

# Synthese maßgeschneiderter Partikel zur Kombination mit Präkursoren für die Herstellung poröser Architekturen und schaltbarer Opale

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität des Saarlandes

von

Anna Katharina Boehm, M. Sc.

Saarbrücken

2022

Tag des Kolloquiums: 01. Dezember 2022

Dekan: Prof. Dr. Ludger Santen

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei  
Prof. Dr. Guido Kickelbick

Akademischer Mitarbeiter: Dr. Andreas Rammo

Vorsitz: Prof. Dr. Gregor Jung

*Meiner Familie*



Ich finde es sind die kleinen Dinge,  
alltägliche Taten von gewöhnlichen Leuten,  
die die Dunkelheit auf Abstand halten  
*Gandalf der Graue in Der kleine Hobbit*

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 02.05.2019 bis zum 31.07.2022 am Lehrstuhl für Polymerchemie von Herrn Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei an der Universität des Saarlandes angefertigt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

### **Wissenschaftliche Veröffentlichungen als Erstautorin:**

1. Anna Boehm, Emmanuel Ionescu, Marcus Koch, Markus Gallei\*  
Combining Soft Polysilazanes with Melt-Shear Organization of Core-Shell Particles: On the Road to Polymer-Templated Porous Ceramics  
*Molecules*, **2019**, 24, 35533
2. Tamara Wintert, Anna Boehm<sup>†</sup>, Volker Presser, Markus Gallei\* († geteilte Erstautorenschaft)  
Dye-Loaded Mechanochromic and pH-Responsive Elastomeric Opal Films  
*Macromolecular Rapid Communications*, **2021**, 42, 2000557
3. Anna Boehm, Samantha Husmann, Marie Besch, Oliver Janka, Volker Presser\*, Markus Gallei\*  
Porous Mixed-Metal Oxide Li-Ion Battery Electrodes by Shear-Induced Co-assembly of Precursors and Tailored Polymer Particles  
*ACS Applied Materials and Interfaces*, **2021**, 13, 61166-61179

### **Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus Kooperationen:**

1. Martin Bitsch, Anna Boehm, Alexander Grandjean, Gregor Jung\*, Markus Gallei\*  
Embedding Photoacids into Polymer Opal Structures: Synergistic Effects on Optical and Stimuli-Responsive Features  
*Molecules*, **2021**, 26, 7350
2. Johannes Büscher, Thomas John, Anna K. Boehm, Louis Weber, Christian Wagner, Tobias Kraus, Markus Gallei, Marc Schneider\*  
A precise Nanoparticle Quantification Approach using Microfluidics and Single-Particle Tracking  
*Journal of Drug Delivery Science and Technology*, **2022**, *Revision*

## Danksagung

Zuallererst möchte ich meinem Doktorvater, *Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei*, für die Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe und die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit danken. Vielen Dank für das entgegengebrachte Vertrauen und für die gegebenen Freiheiten, für stetigen Input, Denkanstöße und für ein offenes Ohr.

Nachfolgend danke ich meiner Arbeitsgruppe, sowie ehemaligen KollegInnen aus Darmstädter Zeiten. Dabei sind einige Menschen besonders hervorzuheben:

Ein großer Dank geht an *Julia Kredel*, die immer ein offenes Ohr für meine *Emulsionsprobleme* hatte und mir das ein oder andere Mal mit einer zündenden Idee geholfen hat. Danke auch für einige Wanderungen und schöne Abende in Darmstadt, Frankfurt, Saarbrücken und Siegburg.

Liebe *Hanna Hübner*, Dir danke ich besonders für deine seelische Unterstützung in Saarbrücken. Wir hatten dort wahrscheinlich beide keinen leichten Start, aber du hast es mir definitiv leichter gemacht und warst mit deiner unendlich großen Empathie immer für mich da, wenn ich es brauchte. Für dich messe ich jederzeit wieder so viele DSCs wie du möchtest!

*Frank Hartmann* danke ich für die vielen Abende mit gutem Essen und lustigen Gesprächen, für das gemeinsame Backen und den Kampf gegen unbändige Spritzbeutel.

Außerdem möchte ich *Devid Hero* danken. Auch du hattest immer ein offenes Ohr für mich, hast mir die saarländische Küche nähergebracht und von dir habe ich gelernt, dass sich manche Probleme einfach nur mit einem Hammer lösen lassen.

Meinem Laborpartner *Florian Frieß* danke ich dafür, dass er eine ähnliche Auffassung von Ordnung hat wie ich, für eine einfache Einigung was die Musik angeht und für den *FRammstein*.

*Lea Gemmer* und *Blandine Boßmann* danke für die angenehme Zusammenarbeit an der DSC und der TGA.

Außerdem möchte ich meinen ehemaligen Kommilitonen aus Darmstadt danken. Ohne euch wäre das Studium deutlich langweiliger und anstrengender gewesen. Hier jeden einzelnen aufzuzählen würde wohl zu viel Platz in Anspruch nehmen. Besonders möchte ich aber *Philipp Kukla*, *Jonathan Ritter* und *Jennifer Bareuther* danken. Ihr wart immer für mich da und ich weiß, dass ich auf euch zählen kann. *Philipp* danke ich besonders für seine Geduld dabei, mir PC2 näherzubringen und dafür, dass er mich vor allen Klausuren beruhigen konnte. *Jonathan* danke ich für schöne Konzerte und

seine ehrliche und direkte Art. *Jennifer*, du bist einfach ein Sonnenschein und verbreitest überall gute Laune, die ansteckend ist!

Ich möchte mich nochmal bei *Hanna Hübner* und *Julien König* für die Betreuung des OCF Praktikums bedanken und für unsere wöchentlichen Treffen, die daraus entstanden sind. Ich hoffe unser gemeinsamer Sinn für Kulinarik wird uns zukünftig noch das ein oder andere Mal zusammenführen!

Bei meinem Praktikanten, *Yannic Curto*, bedanke ich mich für die schöne Zeit im Rahmen seines Vertiefungspraktikums.

*Lukas*, dir danke ich für unsere gemeinsame Zeit in Saarbrücken. Dich kennenlernen zu dürfen war das Beste, was mir passieren konnte. Du unterstützt mich bei meinen Zielen, gibst mir neue Blickwinkel und bist immer an meiner Seite. Durch dich habe ich einige neue Seiten an mir entdeckt und ich freue mich darauf, mit dir viele spannende Dinge und Orte zu erleben. Du weißt, ich nehme das Beste aus dem Saarland mit!

Der größte Dank gilt allerdings meinen Eltern, *Iris* und *Christoph*. Ihr habt mir immer den Rücken freigehalten, an mich geglaubt, mich ermutigt meine Ziele zu verfolgen und mir so letztendlich meinen Weg ermöglicht. Ihr wart dabei stets geduldig mit mir und habt mich bedingungslos unterstützt und geliebt.

## Inhalt

Danksagung.....	v
1 Zusammenfassung / Abstract.....	1
2 Abkürzungsverzeichnis.....	2
3 Einleitung.....	4
4 Polymerisation in heterogener Phase.....	7
4.1 Grundlagen der Emulsionspolymerisation.....	8
4.1.1 Semikontinuierliche Emulsionspolymerisation zum Aufbau komplexer Partikelarchitekturen.....	12
4.2 Oberflächenmodifikation von Partikeln .....	15
5 Sol-Gel-Prozesse.....	19
5.1 Anorganische und hybride Kolloide .....	25
6 Kolloidale Kristalle.....	27
6.1 Photonische Materialien .....	28
6.2 Herstellung kolloidaler und photonischer Kristalle.....	34
6.2.1 Extrusion und Schmelze-Scherverfahren .....	36
6.2.2 Inversion von Opalfilmen.....	39
6.3 <i>Stimuli</i> -responsive photonische Materialien.....	41
7 Keramische Materialien.....	46
7.1 Polymer-abgeleitete Keramiken.....	47
7.1.1 SiCN-Keramiken und Polysilazane.....	48
7.2 Metalloxide der Elemente Niob und Titan.....	52
7.2.1 Verbindungen der Elemente Titan und Niob.....	52
7.3 Poröse Keramiken – Einordnung und Strategien zur Herstellung .....	55
7.3.1 Exo- und Endotemplierung .....	55
8 Motivation.....	58

9 Kumulativer Teil.....	60
9.1 Kompositmaterialien zur Herstellung poröser Keramiken.....	60
9.1.1 Herstellung poröser SiCN-Keramiken über präkeramische Komposit-Partikelsysteme.....	61
9.1.2 Gemischte Metalloxide als Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien.....	81
9.2 Polymerbasierte photonische Materialien.....	98
9.2.1 Mechanochrome und pH-responsive Materialien auf Basis elastomerer Opalfilme.....	99
9.2.2 Einarbeitung von Fotosäuren in Opalfilme und Untersuchung synergistischer Effekte	109
10 Zusammenfassung und Ausblick.....	126
11 Abbildungsverzeichnis.....	128
12 Schemataverzeichnis.....	132
13 Tabellenverzeichnis.....	133
14 Literaturverzeichnis.....	134
15 Erklärungen.....	153
15.1 Eidesstattliche Versicherung.....	153
15.2 Übereinstimmungserklärung.....	154

## 1 Zusammenfassung / Abstract

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Herstellung maßgeschneiderter, polymerbasierter CIS-Partikel als Porenbildner und für schaltbare Opale gezeigt werden. Dabei stellte die *starved-feed* Emulsionspolymerisation ein universelles Werkzeug dar, um monodisperse Partikel mit definiertem Durchmesser, sowie einem idealen Kern-Schale-Verhältnis und gezielt eingestellter Monomerzusammensetzung zu synthetisieren.

Für die Entwicklung poröser Keramiken wurden polymere Partikel synthetisiert, die folgend zu nanokompositären Partikeln umgesetzt wurden. Dazu wurde die EP mit der ATRP und der Sol-Gel-Chemie kombiniert, um anorganische Präkursoren und präkeramische Polymere als Schalenmaterial zu etablieren. Durch thermischen Abbau der Kerne wurden einerseits poröse SiCN-Keramiken generiert, andererseits wurden poröse (gemischte) Metalloxide mit definierter Porenstruktur erzeugt, die vielversprechende Kandidaten für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien darstellen.

Im Bereich der schaltbaren Opale wurden Saat-Polymerisationen im *starved-feed* Modus genutzt, um monodisperse CIS-Partikel herzustellen. Diese wurden mittels Extrusion additiviert und durch das Schmelze-Scherverfahren zu Opalen geformt. So wurden photonische, mechanochrome Materialien hergestellt, die zugleich durch den Einbau von Farbstoffen potentiell als Sicherheitsmerkmale eingesetzt werden können. In einem weiteren Projekt konnte gezeigt werden, dass eine Interaktion von Opalgittern mit Fotosäuren möglich ist.

Within the present work, the *starved-feed* emulsion polymerization was used to generate tailored polymer-based CIS-particles for the fabrication of *stimuli*-responsive, photonic opal films and for soft templating of porous materials. For this purpose, different colloids were successfully tailored and synthesized with respect to the intended application.

For the fabrication of ordered porous materials, tailored CIS-particles were synthesized and further converted to nanocomposites using ATRP and sol-gel chemistry. As a result, inorganic precursors and preceramic polymers were established as shell materials for composite particles. Through thermal treatment, it was possible to generate porous SiCN ceramics as well as porous (mixed) metal oxides that are promising candidates for lithium-ion batteries.

In the field of *stimuli*-responsive opal films, starved-feed seeded emulsion polymerization was used to generate monodisperse CIS-particle. After additivation and melt-shear organization, opal films were generated. Thus, photonic and mechanochromic dye-loaded materials were synthesized as potential candidates for anti-counterfeiting materials. On the other hand, the synergistic effect of crystalline opal structure and photo acids was shown.

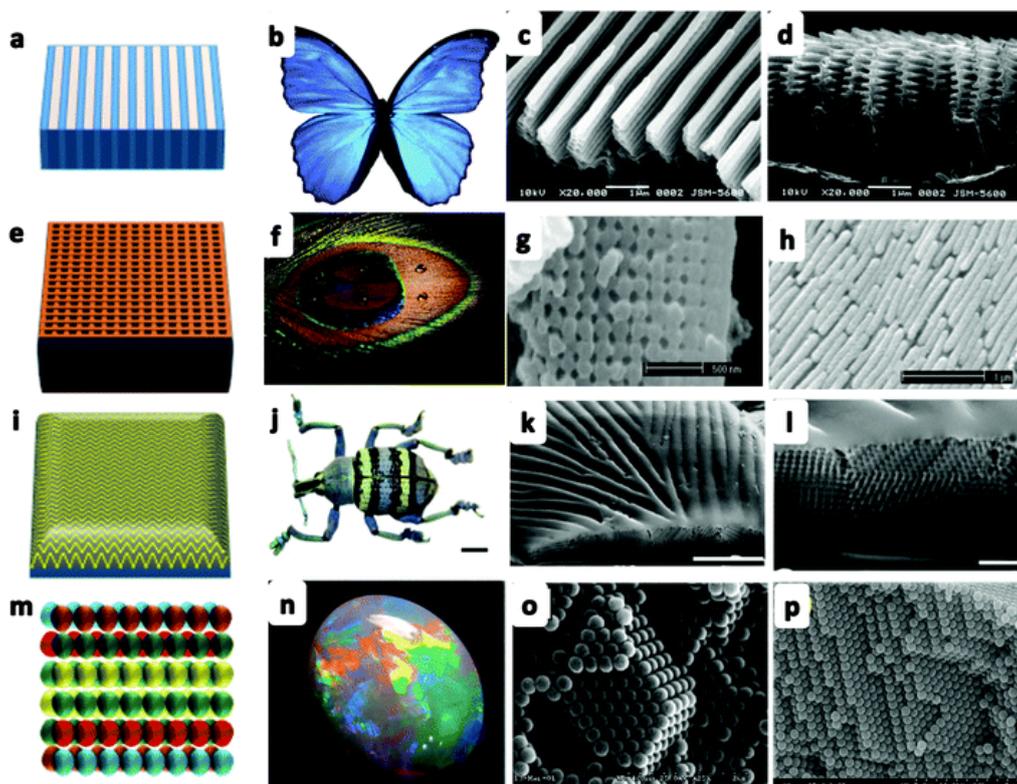
## 2 Abkürzungsverzeichnis

<u>Abkürzung</u>	<u>Bedeutung und Einheit</u>
ALMA	Allylmethacrylat
ATRP	<i>Atom Transfer Radical Polymerization</i>
BBEM	2-(2-Bromoisobutyryloxy)ethylmethacrylat
BDDA	1,4-Butandiodiacrylat
BIOS	<i>Bending induced oscillatory shearing</i>
BuA	Butylacrylat
CIS	<i>Core-interlayer-shell</i>
CMC	<i>Critical micellar concentration</i>
CSP	<i>Core-shell particle</i>
$d$	Schichtdicke / nm
$d_{Kugel}$	Kugel/Partikeldurchmesser / nm
E	Energie / J
EA	Ethylacrylat
EP	Emulsionspolymerisation
ESPT	<i>Excited state proton transfer</i>
$G_{mix}$	Freie Mischungsenthalpie / J
$H_{mix}$	Mischungsenthalpie / J
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
IEP	Isoelektrischer Punkt
IPGMA	Isopropylidenglycerolmethacrylat
$k$	Wellenvektor
$k_B$	BOLTZMANN-Konstante / $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
LCST	<i>Lower critical solution temperature</i>
$m$	Beugungsordnung
MEMO	3-Trimethoxysilylpropylmethacrylat
MMA	Methylmethacrylat
$N$	Polymerisationsgrad

$n$	Brechungsindex
$n_{eff}$	Effektiver Brechungsindex
PBuA	Poly(butylacrylat)
PDC	<i>Polymer derived ceramic</i>
PEA	Poly(ethylacrylat)
PLA	Poly(lactid)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PNiPAAm	Poly( <i>N</i> -isopropylacrylamid)
POM	Poly(oxymethylen)
PS	Polystyrol
PZC	<i>Point of zero charge</i>
$R$	Universelle Gaskonstante / $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
ROP	<i>Ring opening polymerization</i>
$S_{mix}$	Mischungsentropie / $\text{JK}^{-1}$
SBR	<i>Styrene butadiene rubber</i>
SiBC	Siliziumborocarbid
SiBCN	Siliziumborocarbonitrid
SiC	Siliziumcarbide
SiCN	Siliziumcarbonitrid
$T$	Temperatur / °C oder K
$T_g$	Glasübergangstemperatur / °C
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TFEHTS	Tris(2,2,2-trifluorethyl) 8-hydroxypyren-1,3,6-trisulfonat
UCST	<i>Upper critical solution temperature</i>
$\alpha_{111}$	Netzebenenabstand der (111)-Ebene
$\theta$	<i>Einfallswinkel</i>
$\lambda$	Wellenlänge / nm
$\phi$	Volumenanteil
$\chi$	FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter
$\omega$	Frequenz / Hz

### 3 Einleitung

„Eine der Grundregeln des Universums ist, dass nichts perfekt ist. Perfektion gibt es nicht einfach... ohne Unvollkommenheit würden weder Sie noch ich existieren.“, sagte STEPHEN HAWKING über die Perfektion. Und auch DALÍ hat zu diesem Thema eine ähnliche Meinung: „Hab keine Angst vor Perfektion – du wirst sie nie erreichen“. Zu diesem Punkt ließen sich noch etliche Zitate nennen, viele intelligente Menschen haben sich darüber Gedanken gemacht und sind zu dem Schluss gekommen, dass Perfektion nicht existent ist. Dennoch strebt die Menschheit danach. Dies wird vor allem dann deutlich, wenn der Mensch versucht, die Natur nachzuahmen, denn diese zeigt uns vermeintlich perfekte Strukturen. Diese Strukturen können einerseits funktional sein (z. B. Enzyme), aber gleichermaßen auch besonders ästhetische optische Eindrücke hinterlassen. Letzterer Aspekt zeigt sich bspw. durch die *Reflexionsfarben* verschiedener Tiere und Pflanzen. Im Bereich der funktionalen Strukturen können poröse Architekturen genannt werden, die durch ihren Aufbau besonders große Oberflächen bieten oder in Separationsprozessen Anwendung finden. Einige Beispiele für solche, in der Natur vorkommenden Phänomene werden in **Abbildung 1** dargestellt.

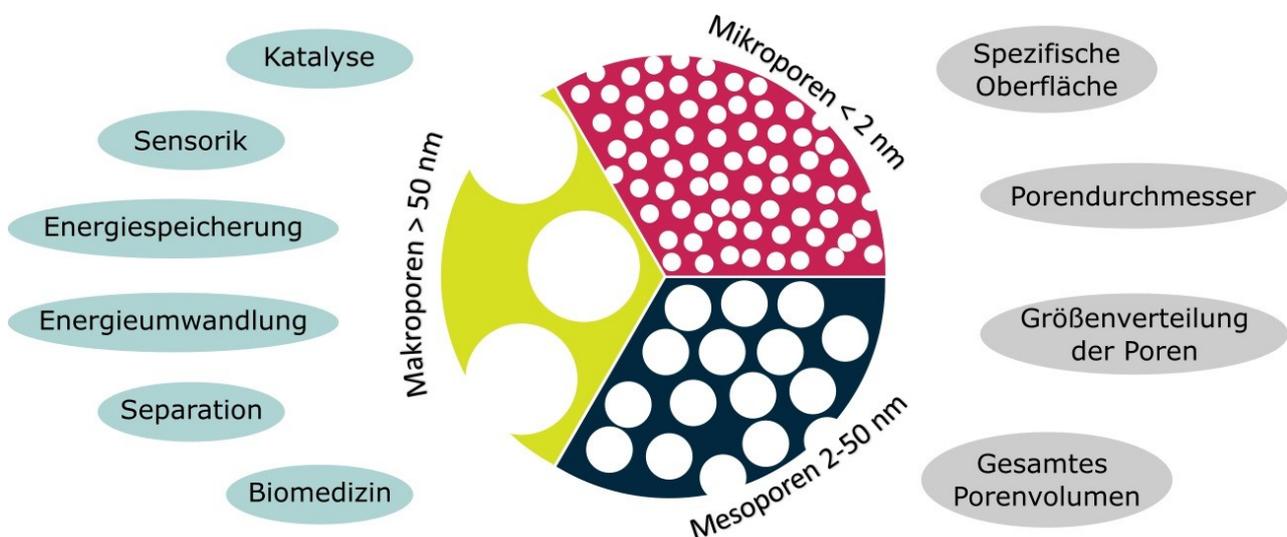


**Abbildung 1:** Strukturfarben, wie sie in der Natur vorkommen, mit zugehörigen Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen zur Aufklärung der jeweiligen Architekturen. a-d<sup>[1-3]</sup>: Blauer Morpho-Falter (*Morpho peleides*) mit einer tannenbaumartigen Struktur. e-h<sup>[3, 4]</sup>: Zylindrische Strukturen der Pfauenfeder. i-l<sup>[5]</sup>: Blauer Rüsselkäfer (*Eupholus magnificus*). m-p<sup>[6-8]</sup>: Kolloidaler Aufbau des Opaledelsteins.<sup>[1]</sup> Die gezeigte Abbildung wurde mit Genehmigung von Royal Society of Chemistry der Literatur entnommen (© RSC 2016).

Durch den Fortschritt in der Wissenschaft konnten die Ursprünge dieser Phänomene aufgeklärt werden. So war es bspw. durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) möglich, den Ursprung von Reflexionsfarben zu bestimmen: er liegt im Vorhandensein regelmäßiger Strukturen, deren Größenordnung im Nanometerbereich anzusiedeln ist (**Abbildung 1**).<sup>[9-11]</sup> Nicht nur die Regelmäßigkeit der Strukturen ist dabei relevant, sondern auch ein sich periodisch wechselnder Brechungsindex. Materialien mit solchen Eigenschaften werden als photonische Materialien bezeichnet.<sup>[12-14]</sup> Neben dieser Materialklasse rücken aber auch poröse Materialien, die ebenfalls in der Natur vorkommen, in das Interesse der Wissenschaft.<sup>[15-19]</sup> So eignen sich poröse Strukturen bspw. für katalytische Zwecke sowie für Transport- oder Separationsprozesse.<sup>[20-24]</sup>

Zur Nachahmung solch komplexer Strukturen in der Größenordnung von 20-300 nm existieren generell zwei zentrale Konzepte: das *Bottom-up*- und das *Top-down*-Verfahren.<sup>[25, 26]</sup> Das *Top-down*-Konzept sieht dabei vor, ein *Bulk*-Material nachträglich zu verändern, um verschiedene Strukturen in ein Material einzubringen. Dies kann bspw. durch Laser- oder (Nano)Lithografie-Verfahren realisiert werden.<sup>[27, 28]</sup> Gegenüberstellend wird nach dem *Bottom-up*-Prinzip durch molekulare Selbstanordnung (*self-assembly*) ein strukturiertes Material erhalten.<sup>[29, 30]</sup> In der Industrie findet vor allem das *Top-down*-Verfahren Anwendung, dennoch sind beide Konzepte in der aktuellen Literatur vertreten, wobei auch Ansätze existieren, beide Konzepte zu kombinieren.<sup>[31, 32]</sup> Verschiedene Ansätze nutzen lithografische Verfahren, um die Strukturen des in **Abbildung 1** dargestellten Morpho-Falters zu rekonstruieren. Diese Methoden werden aber auch genutzt, um Fluidkanäle im Nanometerbereich herzustellen und auch verschiedene Morphologien wie Kugeln, Zylinder oder Würfel können gezielt dargestellt werden.<sup>[33-36]</sup> *Bottom-up*-Konzepte stellen insofern eine Herausforderung dar, als dass Materialien benötigt werden, die sich im Nanometerbereich durch ihren molekularen Aufbau selbstständig strukturieren.<sup>[30, 37, 38]</sup> Hierbei sind in der aktuellen Literatur neben polymerbasierten auch anorganische oder hybride Materialien bekannt. Blockcopolymeren können durch ihre Phasenseparation zahlreiche Nanostrukturen ausbilden, doch auch Partikel bieten eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Bildung interessanter Strukturen im Nanometerbereich.<sup>[39-44]</sup> So wurde bspw. im Jahr 1964 durch SANDERS *et al.* die Struktur für die Erzeugung der Farbreflexe des Opaledelsteins auf eine dichteste Kugelpackung monodisperser Silika-Partikel in einer Matrix aus Kieselgel und Wasser zurückgeführt. Die Farbgebung folgt dem Gesetz von BRAGG und entsteht dann schließlich durch die regelmäßige Anordnung der Silika-Partikel in Kombination mit dem Brechungsindexkontrast zwischen Partikeln und Matrix.<sup>[45]</sup> Somit muss es möglich sein, diese Struktur durch Partikel verschiedenster Art nachzuahmen. Neben den zuletzt genannten Anwendungen von Kolloiden im Alltag stellen sie aber auch ein relevantes Forschungsgebiet dar. Die wichtigste Voraussetzung für die Rekonstruktion von Reflexionsfarben, wie sie der Opaledelstein aufweist, ist die Herstellung monodisperser Partikel.<sup>[46, 47]</sup> Solche monodispersen Partikel zeichnen sich durch eine sehr einheitliche Größenverteilung aus. Der Durchmesser darf dabei nach dem *National Institute of Standards and Technology* eine Abweichung von lediglich 5 % aufweisen.<sup>[48, 49]</sup> Somit ist es möglich,

sogenannte photonische Materialien zu erzeugen.<sup>[50, 51]</sup> Kolloide finden sich allerdings bereits auch in vielen alltäglichen Anwendungen. So bestehen bspw. Dispersionsfarben aus Kolloiden. Nanopartikel sind in Kosmetika oder Coatings enthalten.<sup>[52-56]</sup> Neben diesem Einsatzgebiet für Kolloide, können diese allerdings auch als Template für die Erzeugung von Poren genutzt werden.<sup>[57-59]</sup> Im wissenschaftlichen Bereich werden Poren nach ihrem Durchmesser in Mikro-, Meso- und Makroporen unterschieden (**Abbildung 2**). Während Mikroporen einen Durchmesser unter zwei Nanometern aufweisen, liegt der Porendurchmesser von Mesoporen zwischen zwei und 50 Nanometern, bei Poren mit einem noch größeren Durchmesser handelt es sich um Makroporen.<sup>[60, 61]</sup> Weitere wichtige Messgrößen poröser Strukturen sind die spezifische Oberfläche, die Größenverteilung der Poren und das Porenvolumen.<sup>[62]</sup>

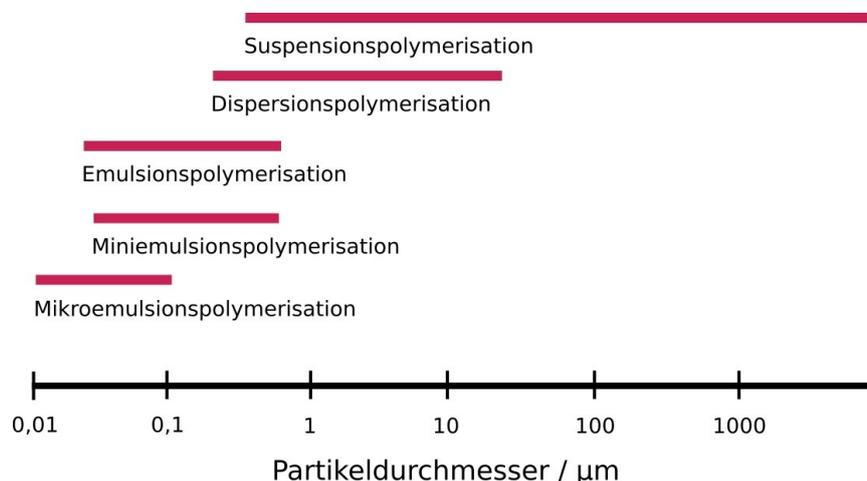


**Abbildung 2:** Darstellung verschiedener poröser Strukturen zur Unterteilung in Mikro-, Meso- und Makroporen, sowie mögliche Einsatzgebiete poröser Materialien (grün hinterlegt) und Parameter zur Charakterisierung poröser Strukturen (grau hinterlegt).

Poröse Strukturen können durch verschiedene Materialien erzeugt werden: neben anorganischen und organischen Systemen sind auch hybride Materialien bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit stellen sowohl photonische, als auch poröse Strukturen relevante Materialien dar. Grundlage für diese Materialien bilden verschiedene Synthesemethoden für partikuläre Systeme, sowie unterschiedliche Verarbeitungsmethoden. Diese Methoden, sowie die theoretischen Hintergründe zu photonischen Materialien und porösen Keramiken werden im Folgenden näher erläutert.

## 4 Polymerisation in heterogener Phase

Polymerisationen können generell in Stufenwachstums- und Kettenwachstumsreaktionen eingeteilt werden. Während im Rahmen des Stufenwachstums von Polymerem Polykondensations- bzw. Polyadditionsmechanismen vorliegen, verlaufen Kettenwachstumsreaktionen über ein aktives Kettenende. Kettenwachstumsreaktionen lassen sich sowohl in homogener als auch in heterogener Phase durchführen.<sup>[63, 64]</sup> Zu den homogenen Prozessen zählen die Lösungspolymerisation, sowie die Polymerisation in Substanz.<sup>[65]</sup> Während für die Verfahren in homogener Phase neben radikalischen auch ionische Routen bekannt sind, beruhen die heterogenen Verfahren zumeist auf radikalischen Mechanismen.<sup>[66-68]</sup> Im Feld der heterogenen Verfahren handelt es sich bei der Emulsions-, sowie Suspensions- und Dispersionspolymerisation um die bekanntesten Vertreter.<sup>[69]</sup> Polymerisationen in heterogener Phase liefern im Gegensatz zu Polymerisationen in homogener Phase sphärische Kolloide, da die Polymerketten von Tensiden oder Schutzkolloiden umschlossen werden.<sup>[69]</sup> Zumeist wird die Herstellung dieser Kolloide erzielt, indem ein hydrophobes Monomer im wässrigen Medium polymerisiert wird (Öl-in-Wasser-Emulsion). Dieses System kann aber auch umgekehrt werden, sodass hydrophile Monomeren in einem organischen Medium polymerisiert werden (Wasser-in-Öl-Emulsion).<sup>[63]</sup> Die zu erreichenden Partikelgrößen sind dabei durch das verwendete Polymerisationsverfahren limitiert (**Abbildung 3**).<sup>[69]</sup>



**Abbildung 3:** Übersicht zu den Partikeldurchmessern, die durch unterschiedliche heterogene Polymerisationsverfahren erzielt werden können. Die Angaben zu den Partikeldurchmessern wurden der Literatur entnommen.<sup>[69]</sup>

Aus **Abbildung 3** wird ersichtlich, dass die Partikeldurchmesser der Kolloide durch unterschiedliche Polymerisationsverfahren stark voneinander abweichen. Ebenso kann durch die Reaktionsführung, sowie die Kinetik der Reaktion die Partikelmorphologie variiert werden. Bei der vorliegenden Arbeit

stellt die Emulsionspolymerisation (EP) ein zentrales Synthesewerkzeug für monodisperse Partikel dar, weswegen dieses Verfahren im Folgenden näher erläutert wird.

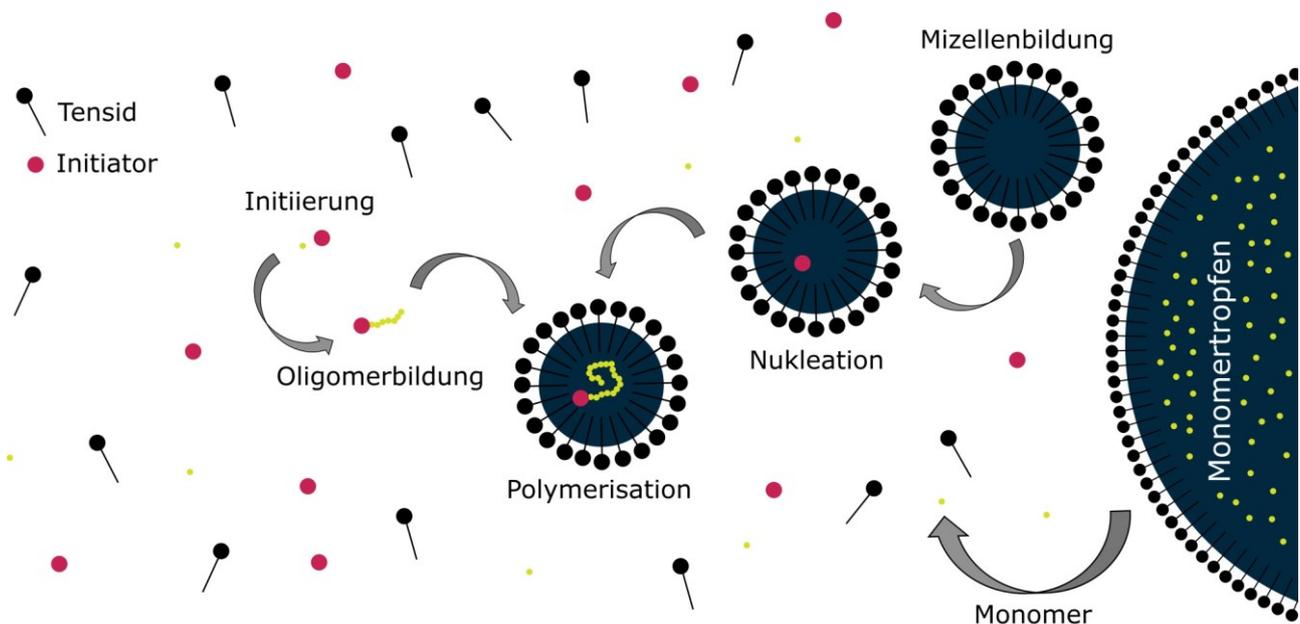
## 4.1 Grundlagen der Emulsionspolymerisation

Wie bereits einleitend erwähnt, eignen sich Polymerisationen in heterogener Phase im Besonderen für die Herstellung von Polymerkolloiden. In den folgenden Kapiteln wird das Verfahren der Emulsionspolymerisation genauer erläutert, da es für diese Arbeit von besonderer Relevanz ist.

Historisch gesehen rückte die Emulsionspolymerisation durch das Bestreben, den Naturkautschuk synthetisch herzustellen, in das Blickfeld von Wissenschaft und Wirtschaft. Dadurch wurden Copolymere aus Styrol und Butadien (*styrene butadiene rubber*, SBR) zum Hauptprodukt in diesem Sektor.<sup>[70, 71]</sup> Da das System der EP Wasser als Reaktionsmedium vorsieht, bietet diese Reaktionsführung eine hervorragende Möglichkeit der Abfuhr, der bei der radikalischen Polymerisation freiwerdenden Reaktionswärme. Somit wird hier der TROMMSDORFF-NORRISH-Effekt (auch als Gel-Effekt bekannt) vermieden, bei dem bei hohen Umsätzen durch die Zunahme der Kettenunbeweglichkeit ein Temperaturanstieg beobachtet werden kann. Dieser Temperaturanstieg begünstigt wiederum den Zerfall des Radikalstarters und führt zum Anstieg der Konzentration reaktiver Moleküle. Im gleichen Zug wird allerdings die Abfuhr der Polymerisationswärme in der freien radikalischen Polymerisation in Lösung durch die steigende Viskosität des Systems gehindert, sodass es zum Verlust der Kontrolle über das System kommt.<sup>[72, 73]</sup> Neben dem Ausbleiben des Gel-Effekts stellt das Reaktionsmedium Wasser ein sehr umweltfreundliches Medium dar.<sup>[74]</sup> Dies macht die EP zu einem wirtschaftlich relevanten Verfahren, was durch die große Produktion von Polymerdispersionen verdeutlicht wird. Polymerdispersionen machen etwa sieben Prozent der weltweiten Polymerproduktion aus, zudem werden jährlich circa 8600 kt Tenside hergestellt, ein Großteil davon wird für Polymerisationen in heterogener Phase eingesetzt.<sup>[75, 76]</sup>

Neben Wasser als Reaktionsmedium bilden ein oder mehrere Monomere sowie die bereits erwähnten Tenside und ein wasserlöslicher Initiator die grundlegenden Bestandteile des klassischen Reaktionssystems der EP. Zu Beginn der Polymerisation wird ein hydrophobes Monomer, mit geringer Tendenz zur Wasserlöslichkeit, durch mechanische Vermischung fein im Reaktionsmedium dispergiert. Dabei wird das Monomer durch die im System vorhandenen Tenside in sogenannten Monomertröpfchen eingelagert, deren Größe zwischen ein und zehn Mikrometer beträgt.<sup>[77]</sup> Die geringe Wasserlöslichkeit ist dabei notwendig, damit das Monomer im Laufe der Polymerisation durch die wässrige Phase diffundieren kann. In Abhängigkeit der Wasserlöslichkeit des verwendeten Monomers liegt auch ein kleiner Teil des Monomers zusammen mit dem wasserlöslichen Initiator in der wässrigen Phase vor. Gleichzeitig bilden die Tensidmoleküle oberhalb der sogenannten kritischen

Mizellenbildungskonzentration (*engl.: critical micelle concentration, cmc*) 4-10 nm große, sphärische Mizellen aus, die jeweils aus ca. 20-100 Tensidmolekülen bestehen. Im direkten Vergleich zur Anzahl der Monomertröpfchen ist die Anzahl der im Reaktionssystem vorliegenden Mizellen deutlich höher. Der hydrophile Kopf des Tensids zeigt dabei nach außen hin zur wässrigen Phase, während der hydrophobe Schwanz ins Innere der Mizelle ragt, sodass dort ein hydrophober Raum entsteht. Durch die im Verlauf der EP stattfindende Einlagerung von Monomermolekülen quellen die Mizellen auf, wobei Durchmesser zwischen 100-700 nm erreicht werden können.<sup>[63, 65, 78, 79]</sup> In **Abbildung 4** ist der Verlauf der EP schematisch dargelegt.



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der Theorien zum Ablauf der Emulsionspolymerisation nach HARKINS, SMITH und EWART sowie FITCH und TSAI. Nach HARKINS, SMITH und EWART diffundiert das Monomer von den Tröpfchen in die Mizellen über, wo die Polymerisation gestartet wird. Nach FITCH und TSAI hingegen findet die Initiierung ebenfalls in der wässrigen Phase statt. Der zunehmend hydrophobe Charakter der Oligomere führt zur Diffusion in die Mizelle, wo die Polymerisation fortgesetzt wird. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[69, 80]</sup>

Die für die EP verwendeten Initiatoren sind wasserlöslich, wie bspw. das bekannte Redox-System bestehend aus Natriumdisulfit und Natriumpersulfat.<sup>[81, 82]</sup> Neben Initiatoren, die durch eine Redox-Reaktion Radikale freisetzen, sind aber auch thermische Zerfallsreaktionen bekannt, um radikalische Spezies für die EP zu generieren. Dabei sind vor allem Azoverbindungen beliebte Radikalstarter für solche Systeme. Der Initiator ist, zusammen mit den beigefügten Tensiden, maßgeblich für die Stabilität der Dispersion verantwortlich. Die ionische Spezies des Initiators sorgt mit wachsender Kettenlänge für eine Oberflächenaktivität und eine Abschirmung der sich bildenden Oligomere. Weiterhin verhindern ionische Tenside die Koagulation der einzelnen Partikel durch elektrostatische Abstoßung.<sup>[77, 83]</sup>

Das in **Abbildung 4** gezeigte Modell der EP beruht auf den Theorien von W. D HARKINS, sowie W. V. SMITH und R. H. EWART. Demnach lässt sich die EP in drei verschiedene Phasen gliedern: Die Nukleationsphase, die Wachstumsphase und die Verarmungsphase, auf die folgend explizit eingegangen werden.

Nach HARKINS, SMITH und EWART wird im Rahmen der sogenannten mizellaren Nukleation zu Beginn der Polymerisation von einer Initiierung, sowohl in der wässrigen Phase als auch in den mit Monomer gequollenen Mizellen ausgegangen. Als Ort der Teilchenbildung wird in diesem Modell allerdings klar die Mizelle angesehen. Radikale aus der wässrigen Phase dringen in die Mizellen ein und polymerisieren das darin enthaltene Monomer. Aufgrund der größeren Anzahl an Mizellen ist ein Polymerisationsstart in den Monomertröpfchen sehr unwahrscheinlich.<sup>[80, 84, 85]</sup>

Neben der Theorie von HARKINS, SMITH und EWART, haben FITCH und TSAI eine weitere Theorie zum Verlauf der EP aufgestellt, bei der durch die Reaktion zwischen Initiator-Radikalen und Monomer in der wässrigen Phase Oligomer-Radikale gebildet werden.<sup>[86, 87]</sup> Diese weisen mit zunehmender Kettenlänge einen größeren hydrophoben Charakter auf und können bei einem kritischen Polymerisationsgrad präzipitieren. Die gebildeten Oligomere tragen, je nach Initiator, verschiedene Funktionalitäten und können sich so untereinander stabilisieren.<sup>[88]</sup> Wie in einem Latexteilchen wird auch hier im Inneren der entstehenden Agglomerate Monomer eingelagert, welches dort fortlaufend polymerisiert werden kann.<sup>[86, 87]</sup> Das Ende der Nukleationsphase ist erreicht, wenn keine leeren Mizellen mehr im System vorhanden sind.

Der Unterschied der beiden Theorien liegt lediglich in der Vorstellung der Nukleationsphase, sodass der Verlauf der EP ab diesem Zeitpunkt analog erfolgt.

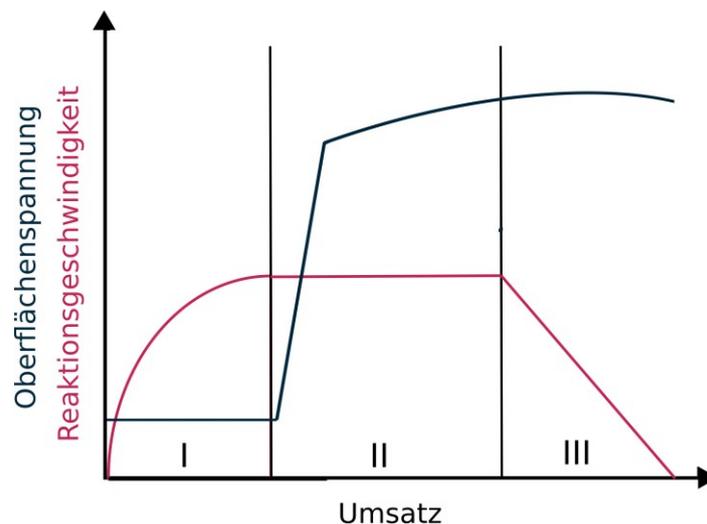
In der sich anschließenden Wachstumsphase werden im Idealfall keine neuen Latexpartikel mehr gebildet. Das Monomer diffundiert lediglich aus den Monomertröpfchen über die wässrige Phase in die Latexpartikel und wird dort polymerisiert. Durch das Aufquellen der Mizellen unter Monomereinlagerung vergrößert sich deren Oberfläche. Zur Stabilisierung der wachsenden Mizellen erfolgt somit die Aufnahme von Tensidmolekülen aus den schrumpfenden Monomertröpfchen und von der Oberfläche des Reaktionssystems. Dadurch steigt die Oberflächenspannung des Systems schlagartig an.<sup>[63, 65, 78]</sup> Die Verläufe der Reaktionsgeschwindigkeit sowie der Oberflächenspannung in Abhängigkeit zum Umsatz der Polymerisation werden in **Abbildung 5** verdeutlicht.

Durch die stetige Diffusion des Monomers in die Latexpartikel und das bestehende Gleichgewicht zwischen Quelldruck und Grenzflächenspannung bleibt dort die Monomerkonzentration konstant. Somit hängt die Polymerisationsgeschwindigkeit nur von der Diffusionsgeschwindigkeit der Monomere ab und ist konstant. Es wird eine Kinetik nullter Ordnung für diese Phase der EP beobachtet. Die Latexpartikel quellen im Laufe der Wachstumsphase immer weiter auf.<sup>[89, 90]</sup>

Da es während der Wachstumsphase weiterhin zum Initiator-Zerfall kommen kann, entstehen stets Radikale im System. Gelangt ein zweites Radikal in eine Mizelle, wird dort das Kettenwachstum

aufgrund der räumlichen Nähe der Radikale sofort durch Rekombination oder Disproportionierung terminiert. Durch erneutes Eindringen eines Radikals in dieselbe Mizelle wird diese wieder gestartet.<sup>[85]</sup> Das Ende der Wachstumsphase wird erreicht, wenn keine Monomertröpfchen mehr vorhanden sind.<sup>[63, 65]</sup>

In der letzten Phase der EP, der Verarmungsphase, wird nur noch das in den Latexpartikeln vorhandene Restmonomer polymerisiert.<sup>[65]</sup> Die Latexpartikel weisen am Ende der Polymerisation, je nach eingesetzter Monomer- und Tensidmenge, Größen von 50-500 nm auf.<sup>[69]</sup> Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt ab, da die Monomerkonzentration in den Latexpartikeln sinkt. Aus diesem Grund wird für industrielle Prozesse die Reaktion oft nach der Wachstumsphase beendet, da die sinkende Polymerisationsgeschwindigkeit in einer schlechten Raum-Zeit-Ausbeute resultiert.<sup>[63, 65]</sup>



**Abbildung 5:** Graphische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit (rot) und der Oberflächenspannung (blau) mit zunehmendem Umsatz im Rahmen der Emulsionspolymerisation. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[65]</sup>

Durch diesen Abschnitt konnte die Emulsionspolymerisation als *Batch*-Prozess erläutert, sowie ihre Relevanz dargestellt werden. Besonders für die großtechnische Herstellung von Polymeren bietet das System einige Vorteile gegenüber anderen Polymerisationsmethoden. Neben der bereits erwähnten Wärmeabfuhr liefert sie gleichzeitig Polymere mit hohen Molekulargewichten bei hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten.<sup>[77, 91]</sup> Weiterhin lassen sich eine Vielzahl an Monomeren durch diese Reaktionsführung polymerisieren, darunter verschiedene Vinylmonomere, Diene, aber auch Acrylate und Methacrylate.<sup>[83, 92-96]</sup> Dadurch werden Polymere, wie bspw. PVC, großtechnisch hergestellt.<sup>[97]</sup> Neben der klassischen Emulsionspolymerisation, besteht die Möglichkeit der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation. Dabei wird auf den Einsatz von Tensiden verzichtet. Die Stabilisierung der Kolloide basiert in diesem Fall auf Oligomeren des zu polymerisierenden Monomers, die durch den ionischen Initiator oder die polare Kopfgruppe einen Tensidcharakter

aufweisen. Für diese Art der Polymerisation eignen sich deswegen, im Gegensatz zum klassischen System mit Tensiden, auch polare Monomere.<sup>[98-100]</sup>

Weiterhin ist bei den Vorteilen der EP die semikontinuierliche bzw. kontinuierliche Prozessführung zur Generierung unterschiedlicher Morphologien zu nennen, welche im folgenden Kapitel näher betrachtet wird. Dabei wird vor allem die Herstellung monodisperser Partikel mit kontrolliertem Partikeldurchmesser dargelegt. Durch ihre sphärische Form folgt das Partikelwachstum einer Kubikwurzel-Funktion, zu Beginn nimmt der Partikeldurchmesser schnell zu, mit fortlaufender Zeit wird das Wachstum langsamer. Aus diesem Grund handelt es sich bei der Herstellung monodisperser Partikel um einen selbstschärfenden Prozess, sodass im *Batch*-Prozess eine enge Größenverteilung der Partikel nur teilweise gegeben ist.<sup>[101-103]</sup> Um die Dispersität der Partikel möglichst gering zu halten und deren Durchmesser gezielt einzustellen, sind deswegen andere Synthesetechniken notwendig, die nachfolgend erläutert werden. Diese dienen neben der Herstellung monodisperser Partikel auch der Generierung komplexer Partikelarchitekturen.

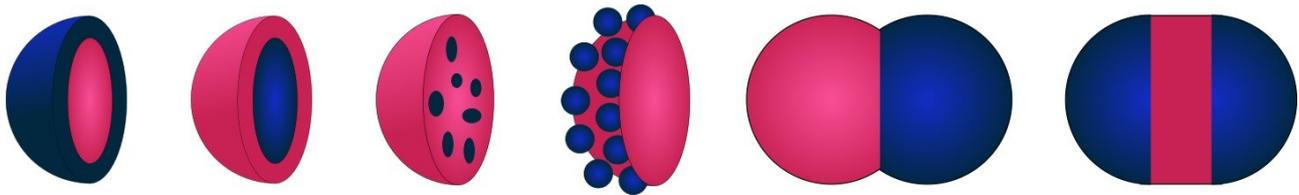
#### 4.1.1 Semikontinuierliche Emulsionspolymerisation zum Aufbau komplexer Partikelarchitekturen

Neben dem zuvor dargestellten *Batch*-Verfahren der EP ist, in Abhängigkeit der Reaktionsführung, sowohl eine Polymerisation im semikontinuierlichen als auch im kontinuierlichen Betrieb möglich.<sup>[78]</sup> Im kontinuierlichen Verfahren werden dem Reaktor alle für die Polymerisation benötigten Komponenten stetig zugeführt. Monomere, die nicht umgesetzt wurden, können abgetrennt und im Kreislauf rückgeführt werden. Häufiger als das kontinuierliche Verfahren wird allerdings ein semikontinuierliches Verfahren durchgeführt. Dabei kann dem Reaktor entweder das Monomer oder eine Emulsion bestehend aus Monomer und einer Seifendispersion kontinuierlich zugeführt werden.<sup>[83]</sup> Wird die Dosierung des Monomers so eingestellt, dass sie langsamer ist als die Polymerisationsgeschwindigkeit, reagiert das zugeführte Monomer direkt ab. Diese Art der Prozessführung wird als *starved-feed*-Verfahren bezeichnet, bei der das Reaktionssystem künstlich in der Verarmungsphase gehalten wird.<sup>[101, 104]</sup> Durch das langsame Zuführen einer Monomeremulsion ist es möglich, auch hydrophile Monomere in das System der *starved-feed* EP einzubringen. Dabei wirkt das hydrophobe Comonomer als Schleppmittel, sodass es, je nach Monomer, möglich ist, bis zu 25 % des hydrophilen Monomers einzusetzen.<sup>[105]</sup> Da es sich bei dem Mechanismus der EP um eine freie radikalische Polymerisation handelt, wird, in Abhängigkeit zu den Copolymerisationsparametern, ein statistischer Einbau der Monomere in die wachsenden Partikel gewährleistet.<sup>[63-65]</sup>

Für eine Reaktionsführung im *starved-feed* Modus ist es weiterhin möglich, eine bereits auspolymerisierte Dispersion einzusetzen und weitere Schichten auf die eingesetzten Partikel aufzupolymerisieren, was allgemein als Saatpolymerisation bezeichnet wird.<sup>[106, 107]</sup> Basierend darauf lassen sich Partikel mit gezielt eingestellten Größen und Morphologien herstellen.<sup>[108, 109]</sup> Die

Einstellung des Partikeldurchmessers wird dabei maßgeblich durch die Seifenmenge in der Vorlage der EP bestimmt, aber auch die Menge und Art des Monomers beeinflusst die Größe der Partikel.

Sowohl für polymerbasierte Kolloide als auch für nanokompositäre Systeme können somit komplexe Morphologien generiert werden, die in **Abbildung 6** dargestellt sind. Ein dabei unterstützendes Werkzeug zur Generierung einiger dieser Morphologien stellt die *starved-feed*-Emulsionspolymerisation dar.



**Abbildung 6:** Darstellung verschiedener komplexer Partikelarchitekturen, die durch die Emulsionspolymerisation hergestellt werden können. Von links nach rechts: Kern-Schale-, inverse Kern-Schale-, Salami-, Himbeer-, Janus- und Sandwich-Partikel. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[110]</sup>

Die Bildung dieser sogenannten *Strukturlatices* ist durch mehrere Faktoren bedingt. Einerseits spielen hier Effekte der Grenzflächenspannungen aufgrund der sphärischen Form der Partikel eine Rolle, aber auch die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln nehmen Einfluss auf die Bildung von *Strukturlatices*.<sup>[111-113]</sup> Der maßgebliche Faktor beruht allerdings auf der Entmischung chemisch unterschiedlicher Polymere, wobei die Phasenseparation sowohl vom Polymerisationsgrad als auch von der Mischungsenthalpie abhängig ist. Dabei neigen unterschiedliche Polymere meist zur Entmischung.<sup>[114, 115]</sup> Der physikochemische Zusammenhang zur freien Mischungsenthalpie  $\Delta G_{mix}$  von Polymeren wird in **Gleichung (1)** dargelegt. Sie setzt sich aus der Mischungsenthalpie  $\Delta H_{mix}$ , der Temperatur  $T$ , sowie der Mischungsentropie  $\Delta S_{mix}$  zusammen.<sup>[115]</sup>

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \cdot \Delta S_{mix} \quad (1)$$

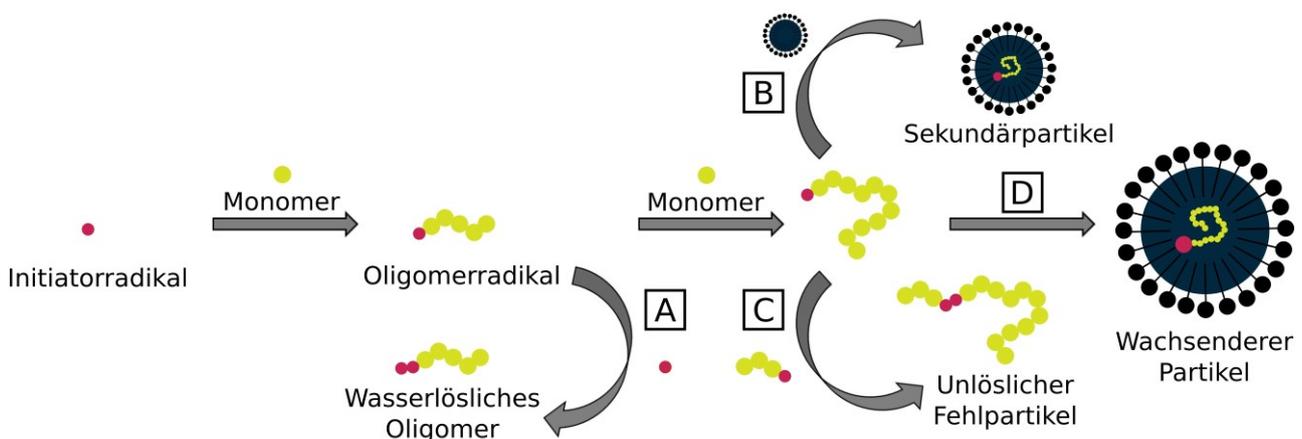
Zur Vereinfachung der Berechnung der freien Mischungsenthalpie wurde das sogenannte *Gittermodell* von P. FLORY und M. L. HUGGINS eingeführt. Dabei werden die Polymerketten in ein imaginäres Gitter gelegt, wobei jede Monomereinheit einen Platz im Gitter einnimmt. Die Mischungsenthalpie  $\Delta H_{mix}$  (**Gleichung (2)**) setzt sich dadurch aus dem Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi$ , der universellen Gaskonstante  $R$ , der Temperatur  $T$  und den Volumenanteilen  $\phi_{1,2}$  zusammen. Der Term der Mischungsentropie  $\Delta S_{mix}$  (**Gleichung (3)**) enthält ebenfalls die Volumenanteile der Polymere, sowie deren Polymerisationsgrade  $N_{1,2}$  und die Boltzmann-Konstante  $k_B$ .<sup>[115]</sup>

$$\Delta H_{mix} = \chi \cdot R \cdot T \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \quad (2)$$

$$\Delta S_{mix} = -k_B \left[ \frac{\phi_1}{N_1} \cdot \ln(\phi_1) + \frac{\phi_2}{N_2} \cdot \ln(\phi_2) \right] \quad (3)$$

Mit zunehmenden Polymerisationsgraden wird dabei die freie Mischungsenthalpie größer, sodass eine Entmischung begünstigt wird, was die Ausbildung der in **Abbildung 6** gezeigten Partikelmorphologien begünstigt.<sup>[115, 116]</sup>

Essentiell für den synthetischen Aufbau komplexer Partikelarchitekturen ist die Vermeidung von Sekundärnukleationen. Diese können im Rahmen der homogenen Nukleation entstehen, wenn ein initiierendes Radikal auf eine leere Mizelle trifft, im gelösten Zustand einen Kettenabbruch eingetht oder die Polymerkette präzipitiert bevor das Radikal einen wachsenden Partikel erreicht.<sup>[117, 118]</sup> Dies wird in **Abbildung 7** schematisch verdeutlicht.



**Abbildung 7:** Schematische Darstellung möglicher Reaktionspfade im System der EP. Zu Beginn werden durch Initiator und Monomer Oligomerradikale gebildet, welche durch (A) einen Kettenabbruch lösliche Oligomere bilden, die in der wässrigen Phase verbleiben. Wachsende Oligomerradikale können bei zu hoher Tensidkonzentration (B) in leere Mizellen eindringen und Sekundärpartikel bilden oder durch (C) Aggregation und Ausfallen unlösliche Fehlpartikel bilden. Bei ideal eingestellten Reaktionsparametern treten Oligomere in wachsende Partikel ein (D).

Um Sekundärnukleationen zu vermeiden und somit die drei zuvor genannten Szenarien zu unterdrücken, ist die Einstellung einiger Parameter des EP-Systems notwendig. Unter diese Parameter fallen vor allem die Radikalkonzentration, die Tensidmenge, die Monomerkonzentration und die Durchmischung der Emulsion. Die Radikalkonzentration, welche abhängig von der Zerfallsrate des Initiators ist, beeinflusst die Zahl aktiver Ketten im System, wohingegen die

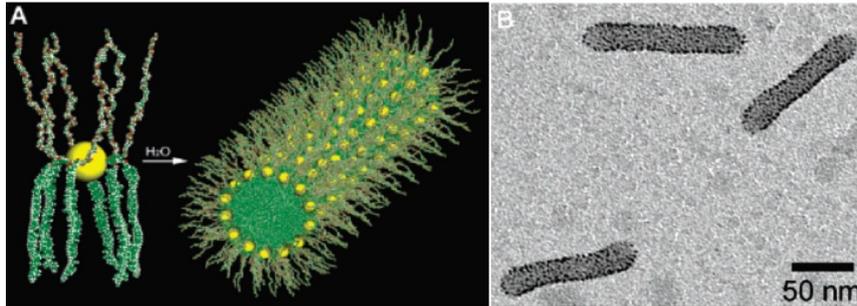
Monomerkonzentration die Kettenwachstumsgeschwindigkeit bestimmt. Letztere kann durch die Dosiergeschwindigkeit aktiv reguliert werden. Die Radikalkonzentration hingegen sollte einen bestimmten Schwellenwert nicht unterschreiten, da das Monomer sonst nicht schnell genug abreagieren kann und im System akkumuliert, wodurch Fehlpartikel bevorzugt entstehen.<sup>[119]</sup> Wie die Monomerkonzentration kann auch die Tensidmenge im System aktiv kontrolliert werden. Der stetige Zusatz von Tensidmolekülen ist dabei essenziell, da wachsende Partikel durch immer mehr Tenside stabilisiert werden müssen. Dabei sollte die Tensidkonzentration in der Dispersion allerdings deutlich unter der CMC liegen, um das Bilden neuer leerer Mizellen zu unterbinden.<sup>[120]</sup>

Für diese Arbeit ist insbesondere der Aufbau von Kern-Schale-Partikeln (*core-shell-particles*, CSP) wichtig. Diese können durch sequentielle Zugabe unterschiedlicher Monomere im *starved-feed*-Modus generiert werden.<sup>[121]</sup> Für ein gleichmäßiges Aufwachsen der Schale auf die Kerne ist eine geringe Grenzflächenspannung zwischen den Kern-Partikeln und dem Schale-bildenden Polymer notwendig. Im Falle einer zu hohen Grenzflächenspannung wird das zweite Polymer an der Ausbreitung auf der Oberfläche der Kerne gehindert. Dies führt folgend entweder zur Ausbildung einer ungleichmäßigen Schale oder es kommt zur Bildung separater Partikel des zweiten Polymers.<sup>[122]</sup> Neben dem Aufbau komplexer Partikelarchitekturen bietet die (*starved-feed*) Emulsionspolymerisation vielfältige Möglichkeiten zur Oberflächenmodifizierung. Das folgende Kapitel stellt einige Möglichkeiten vor, modifizierte Partikeloberflächen für weitere Verfahrensschritte zu optimieren und auszunutzen.

## 4.2 Oberflächenmodifikation von Partikeln

Neben dem Aufbau rein polymerbasierter Partikel sind auch hybride Systeme mit Kombinationen aus organischen und anorganischen Materialien bekannt.<sup>[123-125]</sup> Durch die Emulsionspolymerisation ist es möglich, gezielt Partikel zu designen, deren Oberflächenfunktionalitäten für weitere Reaktionen verwendet werden können. Dabei können die Oberflächen so gestaltet werden, dass die Adhäsion einer weiteren Komponente gewährleistet wird, es bestehen aber auch vielzählige Möglichkeiten, eine zweite Komponente kovalent anzubinden. Solche Modifikationen bieten die Möglichkeit, funktionale Partikel für unterschiedliche Anwendungen zu entwickeln.

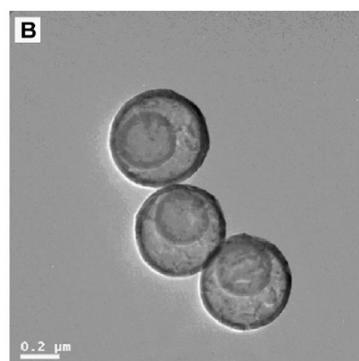
Die Adhäsion zweier Komponenten beruht auf physikalischen Wechselwirkungen, worunter VAN-DER-WAALS-Kräfte, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, sowie ionische Wechselwirkungen fallen. Für eine kovalente Bindung müssen funktionelle Gruppen so eingeführt werden, dass zwei Komponenten gezielt gebunden werden können.



**Abbildung 8:** (Oben) Schematische Darstellung der Ausbildung von Stäbchen durch ein hybrides System aus einem Blockcopolymer und Goldnanopartikeln. (Unten) TEM-Aufnahmen der hergestellten Strukturen. Die Ausbildung dieser Strukturen ist durch die Amphiphilie des verwendeten Blockcopolymers bedingt.<sup>[126]</sup> Die Abbildung wurde mit Genehmigung von ACS Publications der Literatur entnommen (© ACS Publications 2006).

YAMAGUCHI *et al.* zeigten, dass auf hydrophoben, vernetzten Polystyrolpartikel durch *self-assembly* verschiedener Polymerpartikel eine Heterokoagulation durch hydrophobe Wechselwirkungen stattfinden kann.<sup>[127]</sup> ZUBAREV *et al.* synthetisierten ein amphiphiles Blockcopolymer, welches eine einzelne Carboxylgruppe trägt, um Goldnanopartikel zu binden und beobachteten die Ausbildung von Stäbchen (**Abbildung 8**). Diese Selbstanordnung wird durch die Amphiphilie des Blockcopolymers bedingt.<sup>[126]</sup>

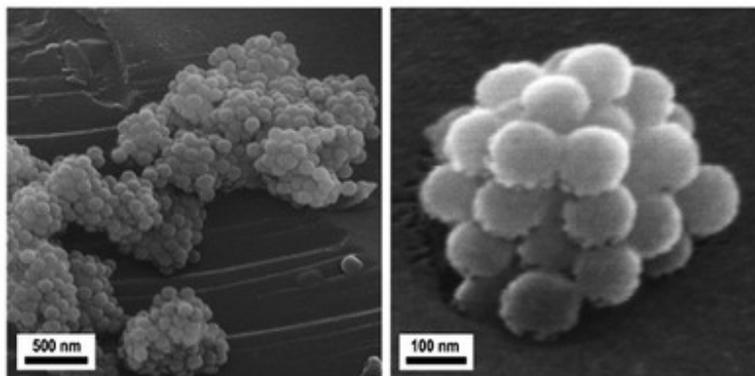
Besonders ionische, beziehungsweise elektrostatische Wechselwirkungen eignen sich für den Aufbau komplexer Partikelarchitekturen. So zeigten FURUSAWA *et al.* verschiedene Partikelmorphologien durch die Adhäsion von positiv geladenen Polymerlatices an die negativ geladene Oberfläche von Silika-Partikeln.<sup>[128]</sup> ZHANG *et al.* generierten in einem mehrstufigen Verfahren doppelwandige Hohlpartikel. Dazu wurden zunächst Polymerpartikel mit Methacrylsäure-Einheiten hergestellt und diese mit Tetraethylorthosilicat (TEOS) verschalt. Es folgte nochmals eine Polymerschicht mit Methacrylsäure-Einheiten und schließlich eine Verschaltung mit Titantetrabutylloxid (TBOT). Eine anschließende Kalzinierung führt dabei zum Abbau der polymeren Schichten und zum Erhalt der anorganischen doppelwandigen Hohlpartikel (**Abbildung 9**).<sup>[129]</sup>



**Abbildung 9:** TEM-Aufnahme doppelwandiger Hohlpartikel, die innen eine Siliziumdioxid- und außen eine Titandioxidschicht aufweisen. Als Template für die Hohlräume dienten polymere Materialien.<sup>[129]</sup> Die Abbildung wurde mit Genehmigung von Elsevier der Literatur entnommen (© Elsevier 2010).

Für kovalente Anbindungen werden reaktive funktionelle Gruppen benötigt, dabei kann es sich bspw. um Hydroxyl-, Amino-, Epoxy- oder auch Carboxylgruppen handeln. Da diese eine gewisse Polarität mit sich bringen, was mit einem hydrophilen Verhalten einhergeht, können solche Monomere im *Batch*-Prozess nicht mittels Emulsionspolymerisation polymerisiert werden, sondern nur im *starved-feed* Verfahren.

WINTER *et al.* konnten durch die Copolymerisation von Butylacrylat und Glycidylmethacrylat Epoxygruppen in die Oberfläche von Kern-Schale-Partikeln einbauen und somit in einer polymeranalogen Umsetzung ein Anthrachinon einbringen, welches Kohlenstoffdioxid speichern kann.<sup>[130]</sup> Ebenfalls durch die Nutzung von Epoxygruppen und Amin-funktionalisierten Silika-Partikel konnten MEHLHASE *et al.* Himbeer-Partikel herstellen. Dafür wurden Partikel mit Vinylphenylglycidylether hergestellt, an deren Oberfläche Silika-Partikel über eine Aminogruppe angebunden wurden (**Abbildung 10**).<sup>[131]</sup>



**Abbildung 10:** REM-Aufnahmen polymerer Kern-Partikel funktionalisiert mit Silika-Partikeln ( $d = 120 \text{ nm}$ ).<sup>[131]</sup> Die Abbildung wurde mit Genehmigung von Royal Society of Chemistry der Literatur entnommen (© RCS 2014).

Im Gegensatz zu den bereits vorgestellten Beispielen ist es auch möglich, Partikel so zu designen, dass von ihrer Oberfläche ausgehend eine Polymerisation gestartet werden kann. Die Gruppe um MASAYOSHI OKUBO konnte Partikel mit Oberflächeninitiatoren herstellen, von denen aus, mittels ATRP Janus-Partikel generiert werden konnten.<sup>[132, 133]</sup>

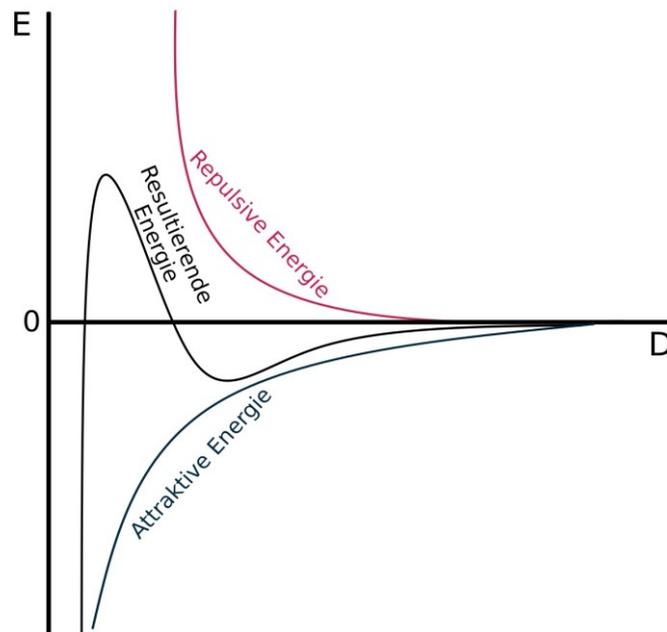
Ein weiteres etabliertes Verfahren für die Herstellung von Nanokomposit-basierten Kolloiden beruht auf der Funktionalisierung monodisperser Silika-Partikel mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO). Die Doppelbindung des MEMO dient dabei als Ausgangspunkt für den Angriff radikalischer Initiatoren in der Emulsionspolymerisation. Dadurch können nanokompositäre Kern-Schale-Partikel (*core-shell-particles*, CSP) mit verschiedenen Monomeren erhalten werden, wobei die Silika-Partikel nach der Synthese mit Flusssäure aus dem Material herausgeätzt werden können, um Hohlräume im Material zu erzeugen.<sup>[105, 134, 135]</sup>

Zusammenfassend zeigt dieses Kapitel, dass es vielfältige Methoden zur Herstellung von Kolloiden gibt, sodass diese in ihrer Architektur und ihrem molekularen Aufbau gezielt gestaltet werden können. Dabei stellt vor allem die Oberflächenmodifikation ein zentrales Werkzeug zur Erzeugung komplexer Strukturen dar. Hybride oder kompositäre organisch-anorganische Systeme stellen in diesem Feld ein großes Forschungsgebiet dar, oft werden hier Polymerisationsmethoden mit Sol-Gel-Prozessen kombiniert. Da im Rahmen dieser Arbeit solche kombinierten Methoden ebenfalls verwendet werden, gibt das folgende Kapitel einen Überblick über die Sol-Gel-Chemie.

## 5 Sol-Gel-Prozesse

Sol-Gel-Reaktionen etablierten sich vor über 170 Jahren als Forschungsgebiet in der Chemie. Seinen Ursprung hat dieses Themenfeld in einer zufälligen Entdeckung; 1846 beobachtete M. EBELMEN die durch Luftfeuchtigkeit induzierte Hydrolyse des Alkoxysilans Tetraethylorthosilikat zu Silika, indem er das TEOS über Monate hinweg stehen ließ bis es glasartig wirkte.<sup>[136, 137]</sup> Durch Sol-Gel-Verfahren werden aus nanopartikulären Dispersionen (Sol) über Polykondensationsreaktionen Netzwerke (Gele) erhalten.<sup>[138, 139]</sup> Diese Netzwerke können aus vernetzbaren organischen Monomeren gebildet werden, vorrangig bezieht sich die Sol-Gel-Chemie aber auf anorganische Materialien.<sup>[140]</sup> Dennoch sind auch Hybridgele, bspw. auf Basis von Polyethylenglykol-Silikat-Netzwerken, bekannt.<sup>[141-143]</sup> Da im Rahmen dieser Arbeit vor allem anorganische Materialien als Präkursoren eingesetzt werden, sollen diese folgend im Vordergrund der Erläuterungen stehen. Anorganische Sol-Gel-Prozesse lassen sich, basierend auf der Wahl des verwendeten Präkursors, in zwei Klassen unterteilen. Einerseits ist es möglich, anorganische Präkursoren wie z. B. Chloride oder Nitrate verschiedener Elemente einzusetzen, auf der anderen Seite dienen Alkoxy-Präkursoren als Ausgangsmaterialien.<sup>[144]</sup> Um 1950 wurden auf Basis von Sol-Gel-Prozessen erstmals neuartige keramische Oxide hergestellt, die über die bis dahin bekannten Pulverrouten nicht zugänglich waren.<sup>[145]</sup> Durch die Flexibilität des Verfahrens erweitert sich seit Anfang der 1980er Jahre das Spektrum für Anwendungen des Sol-Gel-Verfahrens stetig. So wird es mittlerweile insbesondere eingesetzt, um Materialien mit unterschiedlichsten Morphologien zu generieren, wie bspw. dünne Schichten, Fasern und verschiedene Partikelarchitekturen.<sup>[144, 146-149]</sup>

Der Begriff des Sols ist in der Literatur definiert und beschreibt Dispersionen, die kolloidale Teilchen im Größenbereich von 1-1000 nm enthalten.<sup>[150, 151]</sup> Für die Stabilität der Dispersion ist die Dominanz der repulsiven Kräfte zwischen den Solpartikeln entscheidend. Dies wurde Mitte des 20. Jahrhunderts durch B. W. DERJAGIN, L. D. LANDAU, E. J. W. VERWEY und J. T. G. OVERBEEK beschrieben. Die Theorie zur Beschreibung der elektrostatischen Stabilisierung von Solen wurde nach diesen Wissenschaftlern zur DLVO-Theorie benannt. Die Stabilität eines einzelnen Solpartikels ist demnach abhängig von seiner potenziellen Energie ( $E_G$ ), die sich aus drei Anteilen zusammensetzt. Die größten Anteile bilden attraktive und repulsive Kräfte zwischen den Partikeln ( $E_A$  und  $E_R$ ), gefolgt von einem geringeren Energiebetrag, der vom Lösungsmittel abhängig ist ( $E_L$ ) (**Abbildung 11, Gleichung (4)**).<sup>[152-155]</sup>



**Abbildung 11:** Graphische Darstellung der zwischen zwei Partikeln wirkenden Kräfte in einem Sol. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[156]</sup>

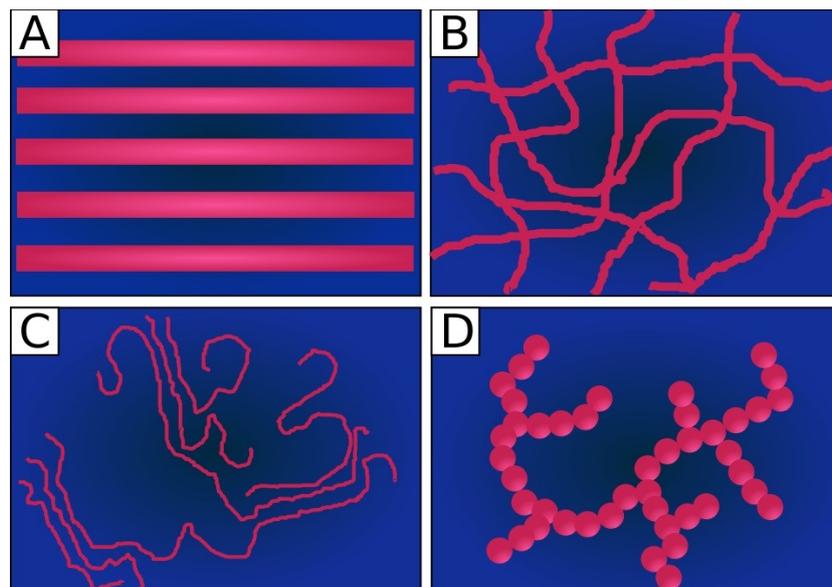
$$E_G = E_R + E_A + E_L \quad (4)$$

Den attraktiven Energiebeitrag bilden VAN-DER-WAALS- und LONDON-Kräfte, welche aus induzierten Dipolen resultieren.<sup>[157]</sup> Durch Ladungsadsorption auf der Partikeloberfläche entsteht dort eine elektrische Doppelschicht. Diese fungiert als Barriere und stellt somit den repulsiven Energiebeitrag dar. Bei ausreichender Stärke dieser Barriere wird bei einer Kollision zweier Teilchen keine Bindung ausgebildet und das Sol ist stabil.<sup>[155]</sup>

Die Ausbildung dieser elektrischen Doppelschicht wird maßgeblich durch das Oberflächenpotenzial der Partikel beeinflusst. Für Sol-Systeme wird deswegen der *point of zero charge* (PZC) definiert, der pH-Wert, bei dem alle Teilchen elektrisch neutral vorliegen. Liegt der pH-Wert über dem PZC, liegen die Sol-Partikel hingegen negativ geladen vor, bei  $\text{pH} < \text{PZC}$  positiv geladen. Somit spielt auch der pH-Wert eine maßgebliche Rolle für die Stabilität eines Sols.<sup>[158-160]</sup> In Abhängigkeit vom  $\text{pK}_s$ -Wert der funktionellen Gruppen auf der Partikeloberfläche steigt die Konzentration der Gegenionen im direkten Umfeld der Partikel. Dabei bildet sich zunächst eine starre Schicht, in der die Gegenionen stark an die Partikeloberfläche gebunden sind, welche als Stern-Schicht bezeichnet wird. Diese Schicht wird durch die äußere Helmholtz-Fläche begrenzt, wobei das Potenzial innerhalb der Stern-Schicht linear abnimmt. Gleichzeitig markiert die äußere Helmholtz-Fläche den Beginn der GOUY-

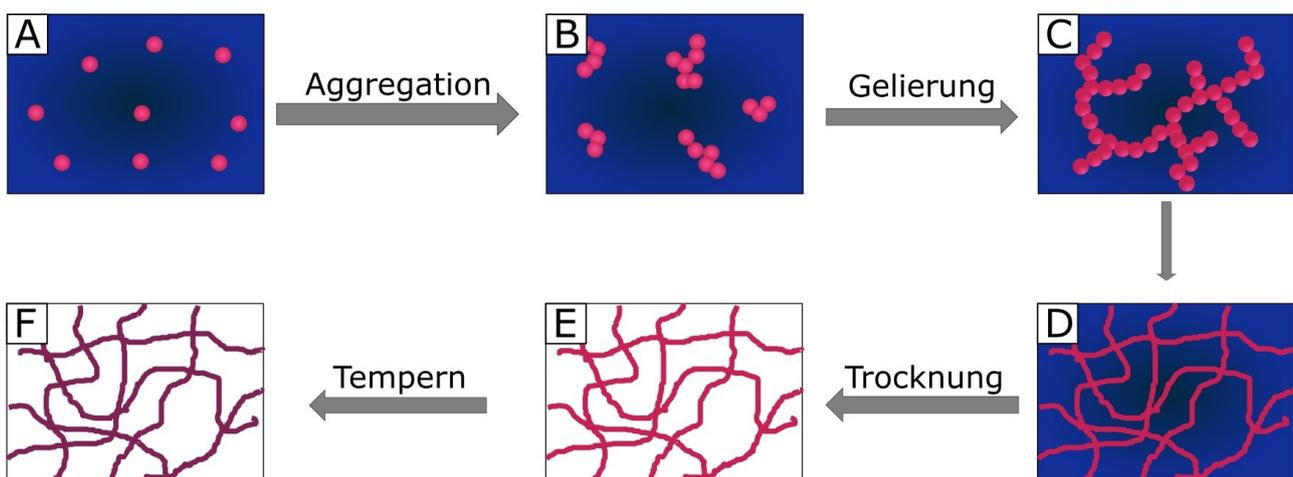
CHAPMANN-Schicht, in der die Ionen hingegen weniger stark fixiert sind. Innerhalb dieser äußeren Schicht fällt das Potenzial exponentiell, es handelt sich um das sogenannte Zetapotenzial.<sup>[161, 162]</sup> Das Zetapotenzial hat einen enormen Einfluss auf die Stabilität des Sols, da es quadratisch in den Term der repulsiven Energie  $E_R$  (**Gleichung 4**) eingeht. Ist das Zetapotenzial zu gering, wird der Beitrag der LONDON-Kräfte erhöht, was zu Aggregation, Koagulation oder Ausflockung führt. Erreicht das Zetapotenzial den Wert Null, wird der isoelektrische Punkt (IEP) erreicht, an welchem die Mobilitätsrate der Partikel ihr Minimum erreicht. Die Gelierungsrate nimmt mit Annäherung an den IEP zu, da das Gleichgewicht zwischen attraktiven und repulsiven Kräften gestört wird.<sup>[163-167]</sup> Dies gilt jedoch nicht uneingeschränkt für alle Sole. Innerhalb wässriger Silika-Systeme bildet sich eine stabilisierende Hydrathülle aus, die der Aggregation am IEP entgegenwirkt.<sup>[168, 169]</sup>

Im Gegensatz zu dem Begriff des Sols, sind Gele in der Literatur weniger explizit definiert. 1941 titulierte P. J. FLORY drei Voraussetzungen für die Bildung von Gelen: 1.) Alle funktionellen Gruppen eines Moleküls sind gleich reaktiv, 2.) alle Reaktionen laufen zwischen A und B ab und 3.) es finden keine intramolekularen Reaktionen statt.<sup>[170]</sup> FLORY definierte weiterhin vier Kategorien von Gelen: geordnete lamellare Strukturen, ungeordnete, kovalent verknüpfte, polymerartige Netzwerke, polymerartige Strukturen, die durch physikalische Wechselwirkungen ausgebildet werden und partikuläre Strukturen. Zur besseren Veranschaulichung sind die vier unterschiedlichen Kategorien in **Abbildung 12** schematisch dargestellt.<sup>[171]</sup>



**Abbildung 12:** Schematische Darstellung verschiedener Gelstrukturen nach Flory: A) lamellare Anordnung, B) Kovalent vernetzte, polymerartige Struktur, C) polymerartige Struktur durch physikalische Wechselwirkungen und D) partikuläre Struktur. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[170, 171]</sup>

Zum heutigen Zeitpunkt sind zudem allgemeinere Definitionen bekannt. So kann ein Gel als ein mindestens zweiphasiges System, bestehend aus einer festen, weitmaschig vernetzten Phase und einer entweder flüssigen oder gasförmigen Phase, die ebendieses Netzwerk ausfüllt, bezeichnet werden.<sup>[140, 172-174]</sup> In Abhängigkeit der Art der Porenfüllung werden Gele in verschiedene Klassen differenziert, z.B. Lyogele, die mit einer flüssigen Phase gefüllt sind, und Xerogele bzw. Aerogele, deren Füllung durch eine gasförmige Phase gegeben ist. Lyogele lassen sich weiterhin in Hydrogele (wässrige flüssige Phase) und Organogele (organische flüssige Phase) differenzieren. Xerogele werden durch die Trocknung von Lyogelen erhalten, die mit erheblichen Strukturänderungen einhergeht. Im Zuge dieser Schrumpfprozesse nimmt die Porosität der Xerogele ab, wohingegen Aerogele hochporöse Festkörper darstellen.<sup>[175-180]</sup> Neben der flüssigen Phase ist auch, wie bereits einleitend erwähnt, die feste Phase variabel, welche sowohl durch ein organisches Polymer als auch durch ein anorganisches Netzwerk ausgebildet werden kann. Dabei laufen irreversible Kondensationsreaktionen ab, die sehr stabile Strukturen ausbilden. Ermöglicht wird dies durch das Arbeiten in (leicht) wässrigen Medien, meist reichen schon geringste Wassermengen im Sol.<sup>[155]</sup> In **Abbildung 13** wird der Ablauf eines Sol-Gel-Prozesses schematisch aufgezeigt und nachfolgend beispielhaft anhand von Alkoxysilanen erläutert, welche zu den am häufigsten vertretenen Materialien im Bereich der Sol-Gel-Chemie zählen.

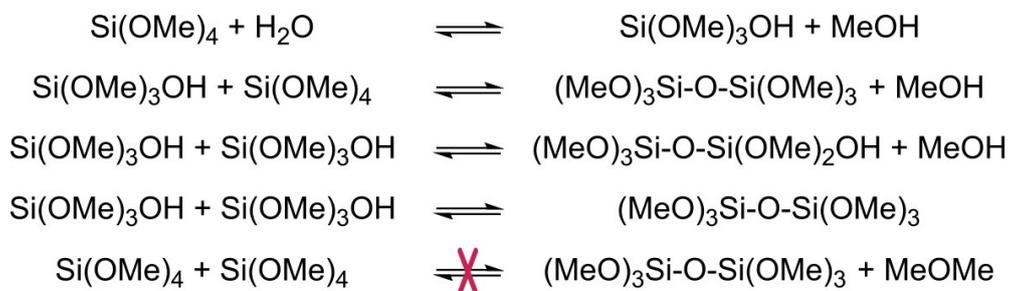


**Abbildung 13:** Schematische Darstellung der Abläufe eines Sol-Gel-Prozesses: Zunächst findet die Aggregation einzelner Partikel im Sol (A) zu Partikel-Clustern (B) statt. Im Zuge weiterer Reaktionen entsteht die finale Gelstruktur (C, D). Durch Trocknung wird das Gel (E) isoliert, welches bspw. durch Tempern in seiner Struktur fixiert werden kann.

Durch die Kondensation entsteht ein Netzwerk bestehend aus Sol-Partikeln. Der Prozess zur Bildung dieses Netzwerkes wird als Gelierung bezeichnet. Das viskose Sol geht dabei in einen viskoelastischen

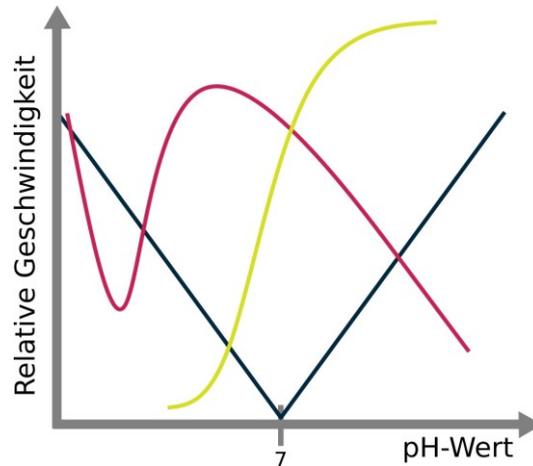
Festkörper über. Generell ist der Sol-Gel-Prozess in vier Teilschritte zu differenzieren: Hydrolyse, Kondensation, Entfernen des Lösungsmittels und Nachprozessierung (vgl. **Abbildung 13**). Da diese Schritte zu unterschiedlichen Zeitpunkten und in beliebiger Anzahl auftreten können, ist die Kontrolle, sowie die Vorhersagbarkeit der finalen Materialeigenschaften erschwert.<sup>[151, 181, 182]</sup>

Am Beispiel der Alkoxysilane bindet dieses im Zuge der Hydrolyse unter Verlust eigener Abgangsgruppen, Hydroxylgruppen, was in **Schema 1** dargestellt ist. Dabei ist die Hydrolysegeschwindigkeit abhängig von zahlreichen Parametern. Vor allem der Substitutionsgrad des Silans (z. B. HO-Si(OR)<sub>3</sub>, (HO)<sub>3</sub>-SiOR) und der damit zusammenhängende pK<sub>s</sub>-Wert spielt eine entscheidende Rolle. Darüber hinaus beeinflusst auch das angesetzte Sol die Hydrolyse. Dabei sind vor allem Parameter wie die Konzentration der hydrolysierbaren Gruppen, der pH-Wert, das eingesetzte Lösungsmittel, sowie das Verhältnis zwischen Wasser und Lösungsmittel zu nennen. Auch die Löslichkeit des Silans selbst spielt eine entscheidene Rolle. Weiterhin wird der Prozess aber auch durch Salzzusätze, die Temperatur und die Durchmischung beeinflusst. Durch die in **Schema 1** aufgezeigte Hydrolyse kommt es zur Aggregation der Teilchen im Sol. Die so entstandene Spezies reagiert in einer nachfolgenden Kondensationsreaktion unter Freisetzung von Wasser oder einem Alkohol.<sup>[151, 155, 181-183]</sup>



**Schema 1:** Mögliche Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen, die im Rahmen eines Sol-Gel-Prozesses ablaufen, als Beispielsubstanz wurde hier Tetramethylsilan gewählt.

Wie in **Schema 1** dargestellt, ist eine Kondensationsreaktion zweier Alkoxysilane unter Abspaltung eines Ethers nicht möglich.<sup>[183]</sup> Hydrolyse und Kondensation können dabei aber auch parallel ablaufen, wobei hier die relativen Geschwindigkeiten vor allem in Abhängigkeit vom pH-Wert des Sols beachtet werden müssen.<sup>[184, 185]</sup> Für Silika-basierte Materialien muss neben Hydrolyse und Kondensation auch deren Auflösung in Abhängigkeit vom pH-Wert in Betracht gezogen werden. Dies wird in **Abbildung 14** graphisch aufgezeigt.



**Abbildung 14:** Darstellung der relativen Geschwindigkeiten der Hydrolyse- (dunkelblau), Kondensations- (rot) und Auflösungsreaktionen (gelb) während des Sol-Gel-Prozesses in Abhängigkeit vom pH-Wert. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[151, 181, 183]</sup>

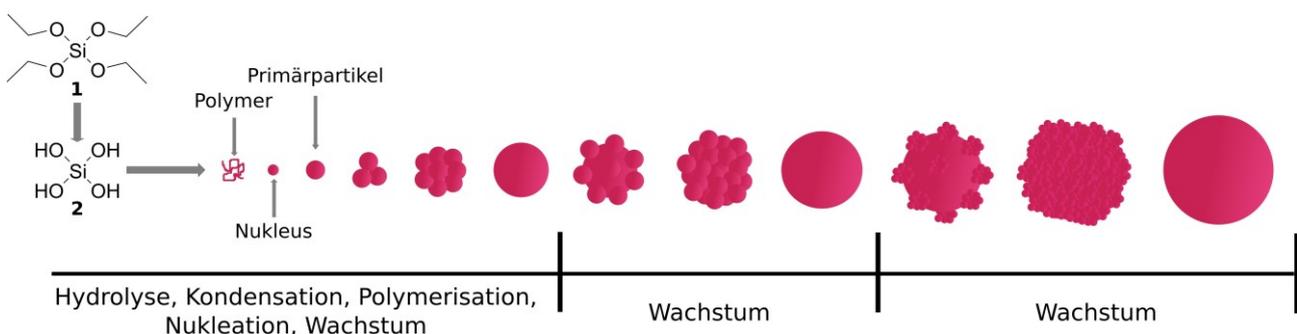
Das durch die Kondensation entstehende Gelgerüst ist mit Lösungsmittel durchsetzt, welches anschließend durch Trocknung der Gele entfernt wird. Unter Normaldruck getrocknete Gele werden als Xerogele bezeichnet. Aufgrund der Tatsache, dass durch das Lösungsmittel in den Zwischenräumen des Gels hohe Kapillarkräfte wirken, schrumpft das Gel bei der Trocknung stark zusammen. Zudem kommt es während der Trocknung zu weiteren Kondensationsreaktionen reaktiver Gruppen, sodass gleichzeitig die Mikrostruktur des Gels verändert wird. Werden hingegen beim Trocknungsprozess erhöhte Drücke und Temperaturen verwendet, kann die im Gel enthaltene Flüssigkeit in einen überkritischen Zustand versetzt werden, sodass keine Kapillarkräfte mehr wirken. Durch diese Art der Trocknung werden sogenannte Aerogele erhalten. Abschließend ist eine Nachbehandlung der getrockneten Gele, z. B. durch Tempern, möglich, wodurch die Struktur der Gele fixiert werden kann (vgl. **Abbildung 13**).<sup>[151, 181, 186-188]</sup>

Neben der Hydrolyse von Organoalkoxysilanen sind auch eine Vielzahl anderer Präkursoren bekannt. Darunter fallen bspw. entsprechende Verbindungen der Elemente Titan, Zirkonium, Niob, Tantal oder Vanadium. Diese lassen sich im Gegensatz zu ihren Oxiden destillativ aufreinigen, wodurch eine hohe Reinheit der hergestellten Materialien gewährleistet wird.<sup>[189-193]</sup> Dies bietet die Grundlage für vielfältige Produktsynthesen mit hervorragenden Formgebungsmöglichkeiten. Da im Rahmen dieser Arbeit vor allem Partikel im Vordergrund stehen, werden im folgenden Kapitel insbesondere die Möglichkeiten zur Herstellung anorganischer Kolloide vorgestellt.

## 5.1 Anorganische und hybride Kolloide

Wie im vorangegangenen Abschnitt aufgezeigt, können durch Sol-Gel-Prozesse unterschiedliche Materialien hergestellt werden, sowohl im Hinblick auf ihre Zusammensetzung als auch hinsichtlich ihrer Form. Insbesondere anorganische Kolloide stellen dabei eine hochinteressante Materialklasse dar. Hierbei sind vor allem deren einzigartige chemische, optische oder elektrische Eigenschaften, meistens gepaart mit hoher Beständigkeit und thermischer Stabilität von großem Interesse.<sup>[194-197]</sup> Die grundlegende Funktionsweise des Sol-Gel-Prozesses wurde bereits erläutert, weswegen an dieser Stelle explizit die Herstellung von Kolloiden im Vordergrund steht.

Wie zuvor beschrieben, liegen die Ursprünge der Sol-Gel-Chemie in der Herstellung von Silika. Dabei werden niedermolekulare Alkoxysilane durch Hydrolyse in Kieselsäure überführt, welche über oligomere Zwischenstufen zu Polykieselsäure kondensiert.<sup>[151, 182, 198]</sup> Im Rahmen dieses Prozesses entstehen, in Abhängigkeit des pH-Werts und der Salzkonzentration im Sol, verschiedene Strukturen. Während bei niedrigen pH-Werten oder basischen pH-Werten in Kombination mit Salzzusätzen polymere Lyogele entstehen, werden bei hohen pH-Werten Kolloidgele in sphärischer Form erhalten. Diese zeichnen sich durch einen höheren Vernetzungsgrad im Vergleich zu den Polymergelen aus.<sup>[199-203]</sup> Überdies sind für die Herstellung monodisperser Kolloide nicht nur der pH-Wert und die Salzkonzentration relevant, vielmehr muss auch das Wachstum der Partikel kontrolliert werden.<sup>[204-206]</sup> Eines der bekanntesten Beispiele für die Herstellung anorganischer Kolloide ist der STÖBER-Prozess, welcher 1968 von W. STÖBER etabliert wurde.<sup>[207]</sup> Bei diesem Prozess wird TEOS zur Herstellung monodisperser Silika-Partikeln genutzt. Die zugrundeliegenden Schritte dieses Prozesses werden in **Abbildung 15** dargestellt.



**Abbildung 15:** Schematische Darstellung der Partikelentstehung durch den STÖBER-Prozess. Zunächst erfolgen Hydrolyse und Kondensation des Monomers TEOS **1** zur Kieselsäure **2** bevor ein Primärpartikel entsteht. Im Anschluss erfolgt ein schrittweises Wachstum bis zum gewünschten Partikeldurchmesser. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[208]</sup>

Dem STÖBER-Prozess liegt ein schrittweises Partikelwachstum zugrunde, sodass Partikeldurchmesser von 30 nm bis zu 2 µm erreicht werden können.<sup>[207, 209]</sup> Die Voraussetzungen für die Herstellung

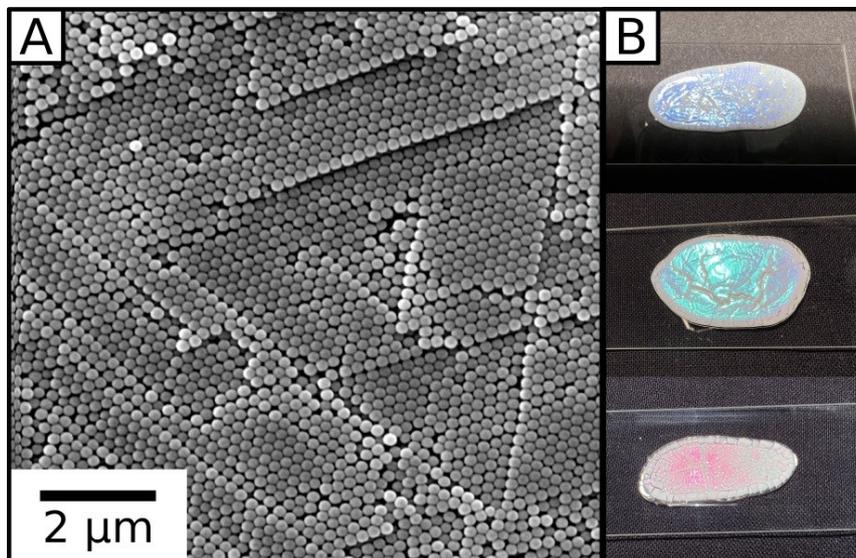
monodisperser Kolloide sind dabei eine frühe Keimbildung, ein langsames Wachstum und die Vermeidung der Bildung sekundärer Keimpartikel im Rahmen des Wachstumsprozesses.<sup>[203-206]</sup>

Die Anforderungen an solch ein Partikelwachstum sind nur für Silika-Partikel bekannt. Ein vergleichbarer Prozess für die Bildung anderer anorganischer Substanzen ist nicht bekannt. Zumeist liegt das an einer hohen Hydrolyserate der Metallalkoxyverbindungen, dies kann bspw. für Verbindungen der Elemente Titan und Niob beobachtet werden.<sup>[210-213]</sup> Nanopartikel, denen diese Elemente zugrunde liegen, können dennoch in *Batch*-Prozessen hergestellt werden. Dabei sind die zu erzielenden Partikeldurchmesser jedoch limitiert. So existieren für die Herstellung von Titandioxid-Partikeln bspw. zahlreiche Veröffentlichungen, die Partikeldurchmesser unterhalb 20 nm erreichen.<sup>[214-216]</sup> EIDEN-ASSMANN *et al.* zeigen in ihrer Arbeit den Einfluss von Salzzusätzen innerhalb der Synthese von Titandioxid-Partikeln. So konnten sie Partikeldurchmesser zwischen 50 nm und 800 nm erzielen, allerdings erfüllen die Größenverteilungen der hergestellten Partikel nicht die Anforderungen für monodisperse Partikel.<sup>[48, 49, 217]</sup> Um gezielte Partikeldurchmesser für Titandioxid einzustellen, werden deswegen oft kompositäre Systeme herangezogen. So können bspw. polymerbasierte oder Silika-Partikel als Templat-Partikel eingesetzt werden.<sup>[218, 219]</sup> Neben einer templatbasierten Route ist es allerdings auch möglich Partikelcluster herzustellen. Dies ist nicht nur für Titan(dioxid) bekannt, sondern auch für andere Verbindungen, bspw. solche des Elements Eisen.<sup>[220-222]</sup>

Durch dieses Kapitel konnte gezeigt werden, dass Sol-Gel-Prozesse sehr vielseitig und von immenser Bedeutung sind. Da viele anorganische Verbindungen interessante Eigenschaften, bspw. optischer oder katalytischer Natur, aufweisen, sind diese Materialien unverzichtbar.

## 6 Kolloidale Kristalle

Monodisperse Kolloide, wie sie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben wurden, können unter bestimmten Bedingungen hochgeordnete, dreidimensionale Strukturen ausbilden, die als kolloidale Kristalle bezeichnet werden. Die ersten Untersuchungen dieses Phänomens wurden Mitte der 1990er Jahre von V. N. ASTRATOV *et al.* vorgenommen.<sup>[223, 224]</sup> Innerhalb des kolloiden Kristalls liegen die sphärischen Partikel als kubisch-flächenzentriertes Gitter (dichteste Kugelpackung) vor, was in **Abbildung 16 A** dargestellt wird.<sup>[225]</sup>

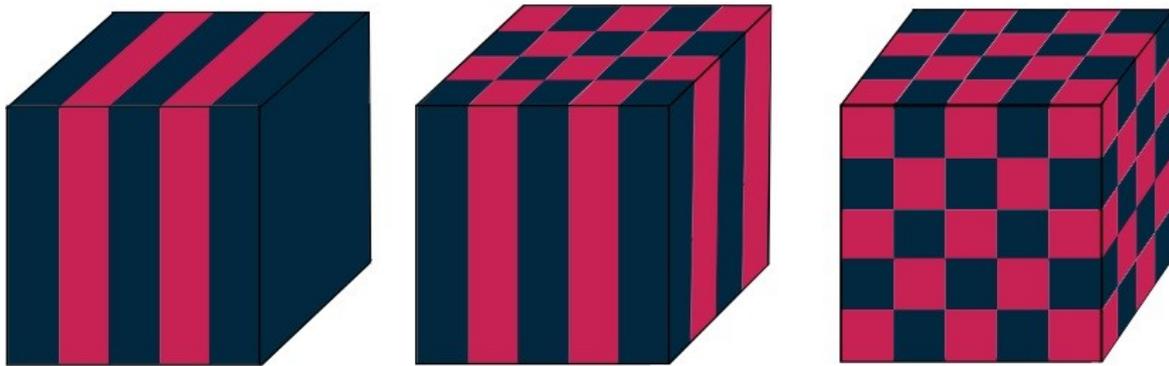


**Abbildung 16:** A: REM-Aufnahme selbst hergestellter monodisperser PS-Partikel, die durch *self-assembly* einen kolloidalen Kristall ausgebildet haben. B: Fotografien eingetrockneter, selbst synthetisierter Dispersionen von Partikeln unterschiedlicher Größe. Die Partikeldurchmesser betragen 190 nm (violett), 240 nm (grün) und 300 nm (rot).

Unter gewissen Umständen kann es sich bei kolloidalen Kristallen gleichzeitig um photonische Kristalle handeln.<sup>[226-228]</sup> Solche photonischen Kristalle zeigen Reflexionsfarben, wie sie auch in **Abbildung 16 B** zu sehen sind.<sup>[229, 230]</sup> Diese Farbgebung ist nicht zu verwechseln mit Farbeindrücken, die durch Absorptionsprozesse entstehen. Vielmehr handelt es sich um physikalische Effekte, die durch Interferenzprozesse zwischen Licht und komplexen Nanostrukturen zustande kommen.<sup>[231]</sup> Solche Effekte lassen sich, wie bereits in der Einleitung erwähnt, oft in der Natur finden, können aber auch synthetisch erzeugt werden.<sup>[232, 233]</sup> Welche Kriterien erfüllt sein müssen, damit es sich bei einem kolloidalen Kristall auch um einen photonischen Kristall handelt, wird im nächsten Abschnitt dargelegt.

## 6.1 Photonische Materialien

Materialien, deren Brechungsindex periodisch variiert, die im Bereich der Lichtwellenlänge örtlich moduliert ist, werden als photonische Materialien bezeichnet. Dabei kann je nach Anzahl der Raumrichtungen mit periodischem Brechungsindex zwischen ein-, zwei- und dreidimensionalen photonischen Materialien unterschieden werden (**Abbildung 17**).<sup>[234-236]</sup>



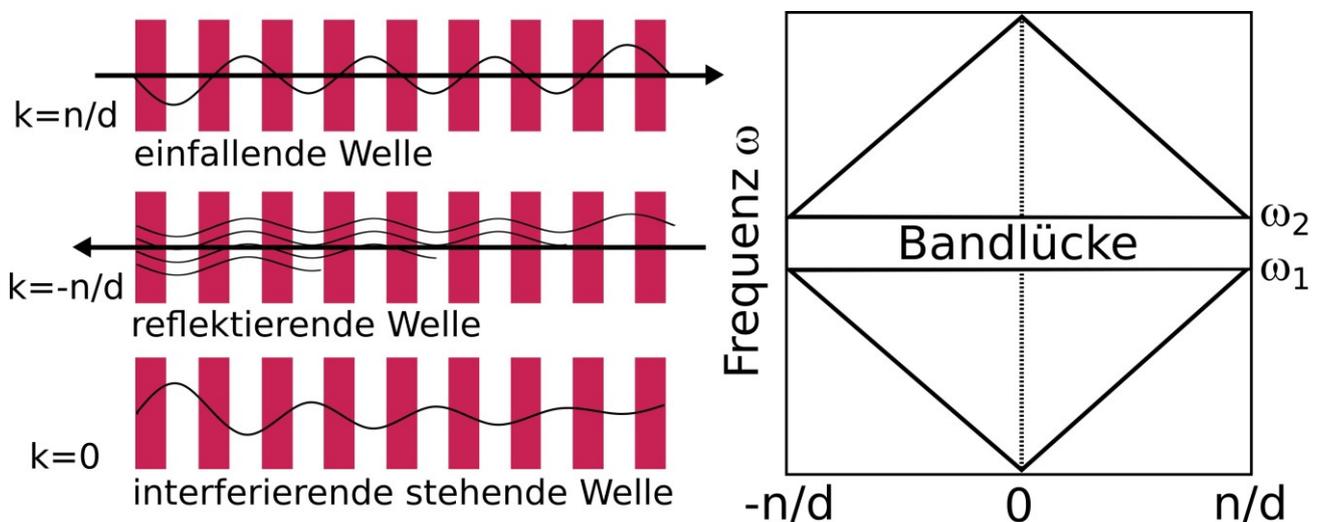
**Abbildung 17:** Schematische Darstellung eindimensionaler, zweidimensionaler und dreidimensionaler photonischer Materialien.

Der Ursprung dieses Forschungsgebietes liegt in den Arbeiten von E. YABLONOVITCH und S. JOHN. Die grundlegende Idee liegt in der Herstellung eines künstlichen Materials, in dem Lichtwellen (Photonen) sich ähnlich verhalten wie Elektronen(wellen) in einem Halbleiter. Dabei soll insbesondere für Photonen eine optische Entsprechung der Bandlücken in Halbleitern erzeugt werden. Bei einem Halbleiter sind Valenz- und Leitungsband durch einen schmalen Energiebereich voneinander abgetrennt. Diese Bandlücke stellt einen für Elektronen verbotenen Bereich dar. Sind unterhalb der Bandlücke alle Energieniveaus durch Elektronen besetzt, kann kein Strom fließen. Falls noch überzählige Elektronen vorhanden sind, müssen sie Energieniveaus über der Bandlücke besetzen. In den Energieniveaus oberhalb der Bandlücke können sich die Elektronen ungehindert bewegen, sodass der Stromfluss ermöglicht wird. Umgekehrt können auch Elektronendefizite in Form von sogenannten Defektelektronen unterhalb der Bandlücke einen Stromfluss erzeugen. Da sich die Anzahl der Elektronen und Defektelektronen ober- bzw. unterhalb der Bandlücke durch Dotieren variieren lässt, eignen sich Halbleiter besonders gut für Schaltkreise und andere elektronische Anwendungen. Durch die Herstellung von Materialien mit diesen Eigenschaften für Photonen statt Elektronen, ist es möglich, viele Anwendungen, die auf dem Prinzip der Übertragung von Elektronen beruhen, zu verbessern. Dies begründet sich in der Übertragung durch Lichtwellen (optische Datenübertragung), welche schneller verläuft als die von Elektronen. Weiterhin beeinflussen sich

Lichtwellen im Gegensatz zu Elektronenwellen gegenseitig kaum. Die Grundlage für halbleitende Materialien und die Ausbildung einer Bandlücke liegt in der Kristallstruktur, also dem Vorliegen von Atomen auf genau definierten Gitterplätzen mit passenden Abständen zueinander. Damit ein optisches Material eine photonische Bandlücke aufweist, muss künstlich eine ähnliche, regelmäßige Struktur induziert werden. Eine Lichtwelle, deren Frequenz in diese optische Bandlücke fällt, könnte sich im Material, unabhängig von ihrer Ausbreitungsrichtung, nicht ausbreiten.<sup>[237-241]</sup>

Eindimensionale photonische Kristalle werden von Schichtsystemen gebildet, zweidimensionale photonische Kristalle von geordneten Säulen oder Kanälen. Dreidimensionale photonische Kristalle erfordern regelmäßige Gitter, wie sie von Atom- oder Molekülkristallen bekannt sind. Für die Wechselwirkung mit Licht müssen die Gitterabstände allerdings auf das etwa 1000-fache vergrößert werden und liegen somit im Bereich von etwa 100-350 Nanometern.<sup>[242-245]</sup>

Die Manipulation elektromagnetischer Wellen wurde bereits von W. L. BRAGG und W. V. R. SNELLIUS mathematisch hergeleitet und beschrieben.<sup>[246-249]</sup> Dies soll an dieser Stelle zunächst anhand eines BRAGG-Spiegels erläutert werden, der eine eindimensionale photonische Struktur (vgl. **Abbildung 17**) darstellt.<sup>[250]</sup> Die Reflexion und Interferenz einer solchen Struktur mit einer einfallenden elektromagnetischen Welle wird schematisch anhand von **Abbildung 18** aufgezeigt.



**Abbildung 18:** Schematische Erklärung der Entstehung einer stehenden Welle durch Reflexion an verschiedenen Stellen und konstruktiver Interferenz innerhalb eines BRAGG-Spiegels (links), die roten und weißen Bereiche stehen für Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes  $n_1$  und  $n_2$ . Rechts: Dispersionsdiagramm der Entstehung einer Bandlücke durch Aufspaltung einer stehenden Welle in zwei Wellen der Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$ . Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[9]</sup>

Die Gesetze von BRAGG und SNELLIUS beschreiben die Beugung elektromagnetischer Wellen nach Reflexion an einer periodischen Struktur mit alternierenden Brechungsindizes  $n_1$  und  $n_2$ . Für den in **Abbildung 18** gezeigten BRAGG-Spiegel gilt bei einfallender Wellenlänge  $\lambda$ , folgender

mathematischer Zusammenhang für die Schichtdicken  $d_1$  und  $d_2$  der Materialien mit ihren zugehörigen Brechungsindices  $n$  und der Beugungsordnung  $m$  (**Gleichung 5**).<sup>[9, 250, 251]</sup>

$$m \cdot \lambda = 2 \cdot (n_1 d_1 + n_2 d_2) \quad (5)$$

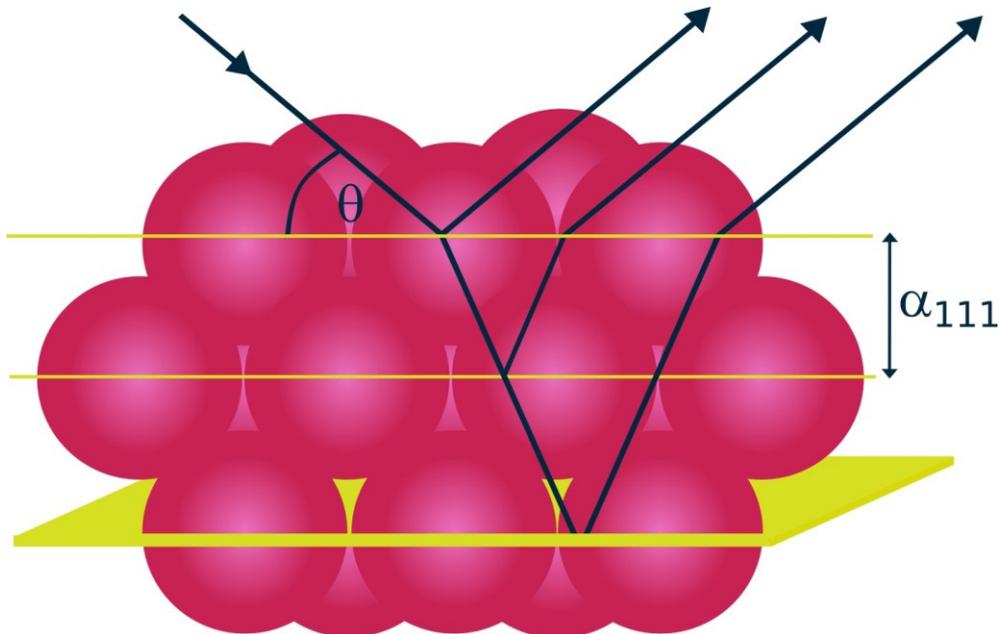
Fällt Licht senkrecht in den BRAGG-Spiegel ein, kann es an jeder Schichtgrenzfläche der unterschiedlichen Materialien teilweise reflektiert werden, wobei die Lichtintensität im Inneren abnimmt, sodass nur die obersten Schichten durchdrungen werden. Nach der Reflexion des Lichts, breitet sich dieses wieder in entgegengesetzter Richtung aus, sodass eine Interferenz mit dem einfallenden Licht erfolgen kann. Ob diese Interferenz konstruktiver oder destruktiver Natur ist, hängt von der Schichtdicke  $d$  und von der Phasenänderung des Lichts nach der Reflexion an den Schichtgrenzflächen ab. Bei Erfüllung der BRAGG-Bedingung (**Gleichung 5**) oder wenn die Wellenlänge des einfallenden Lichts einem Vielfachen der Schichtdicke  $d$  entspricht, liegt eine konstruktive Interferenz vor. Durch diese Interferenz resultiert eine stehende, gedämpfte Welle.<sup>[9, 252]</sup>

Die beschriebene Reflexion des Lichts findet sowohl durch Übergang der Schicht mit dem Brechungsindex  $n_1$  zur Schicht mit dem Brechungsindex  $n_2$  statt, als auch umgekehrt. Daraus ergeben sich zwei mögliche Szenarien zur Ausbildung einer stehenden Welle, wodurch Wellen mit den Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  entstehen. Zwischen diesen Frequenzniveaus wird die Ausbreitung von Photonen verhindert, wodurch ein verbotener Bereich entsteht. Es liegt eine Pseudobandlücke vor, da durch die Eindimensionalität der Struktur die Ausbreitung bestimmter Wellenlängen nur in der Ausbreitungsrichtung des Lichts unterbunden wird.<sup>[9, 49, 253]</sup>

Insbesondere die Herstellung von zwei- und dreidimensionalen photonischen Kristallen ist in der heutigen Forschung von großem Interesse. Dreidimensionale photonische Strukturen weisen symmetrische, periodische Strukturen in alle Raumrichtungen auf. Bei formanisotropen Strukturen konnte dadurch eine vollständige Bandlücke aufgezeigt werden.<sup>[254-258]</sup> Somit wird die Ausbreitung bestimmter Lichtwellenlängen innerhalb dieser Strukturen vollständig verhindert.<sup>[228, 259-261]</sup> Dieses Prinzip birgt ein hohes Potential für die Datenübertragung durch Licht, sodass Prozesse und Berechnungen immens beschleunigt werden können.<sup>[262]</sup> Die Verwendung von photonischen Bauteilen beruht bisher hauptsächlich auf anorganischen Materialien, doch auch Polymere weisen ein hohes Potential für den Einsatz in photonischen Bauteilen auf.<sup>[263-265]</sup>

Die Lage der Bandlücke gibt die Wellenlänge des BRAGG-Peaks vor, welcher bestimmend für die Reflexionsfarbe eines photonischen Kristalls ist.<sup>[266-268]</sup> Seine Intensität wird dabei maßgeblich durch die Anzahl geordneter Schichten dominiert. An ungeordneten Schichten wird Licht in verschiedene Richtungen reflektiert, sodass keine Interferenz möglich ist.<sup>[269-271]</sup> Dreidimensionale photonische Strukturen können, wie in diesem Kapitel einleitend erwähnt, durch die Kristallisation monodisperser

Kolloidpartikel erhalten werden. Hier liegt eine kubisch flächenzentrierte Kugelpackung vor, an deren  $(hkl)$ -Ebenen Brechungs- und Beugungsvorgänge beobachtet werden (**Abbildung 19**). Bei synthetischen Opalstrukturen dominiert die Reflexion an der  $(111)$ -Ebene, welche parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist.<sup>[272-274]</sup>



**Abbildung 19:** Graphische Darstellung eines dreidimensionalen kolloidalen Kristalls mit Netzebenenabständen  $\alpha$  sowie mögliche Beugungs- und Brechungsvorgänge durch einfallendes Licht an der  $(111)$ -Ebene.

Dem Phänomen der Reflexionsfarbe liegt auch im Falle photonischer Kristalle die BRAGG-Gleichung zugrunde, die den Zusammenhang zwischen einfallendem Licht der Wellenlänge  $\lambda$ , dem Einfallswinkel  $\theta$ , der Netzebenenabstand der  $(111)$ -Ebene  $\alpha_{111}$  und dem effektiven Brechungsindex  $n_{eff}$  beschreibt (**Gleichung 6**).<sup>[275, 276]</sup> Dabei wird der effektive Brechungsindex durch **Gleichung 7** bestimmt. Er setzt sich aus den jeweiligen Volumenanteilen  $\phi_i$  der einzelnen Brechungsindices  $n_i$  zusammen.<sup>[277-279]</sup>

$$\lambda_{111} = 2 \cdot n_{eff} \cdot \alpha_{111} \cdot \sin \theta \quad (6)$$

$$n_{eff} = \sum_i \phi_i \cdot n_i \quad (7)$$

Für eine dichteste Kugelpackung kann für den Netzebenenabstand der durch **Gleichung 8** beschriebene Zusammenhang mit dem Kugeldurchmesser  $d_{Kugel}$  beobachtet werden. Innerhalb eines kolloidalen Kristalls entspricht dieser Kugeldurchmesser dem Partikeldurchmesser.<sup>[9]</sup>

$$\alpha_{111} = d_{Kugel} \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} \quad (8)$$

Durch Einsetzen des Ausdrucks von **Gleichung 8** in **Gleichung 6** ergibt sich eine modifizierte BRAGG-Gleichung (**Gleichung 9**), die die reflektierte Wellenlänge in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers und des effektiven Brechungsindex beschreibt. Als Ergebnis wird der BRAGG-Peak erhalten, wodurch die Reflexionsfarbe eines photonischen Kristalls bestimmt werden kann.<sup>[9]</sup> Die Intensität des BRAGG-Peaks wird durch die Ordnung im photonischen Kristall bestimmt, sodass diese die Brillanz der Reflexionsfarbe beeinflusst. Fehlstellen verringern den Ordnungsgrad, sodass die Farbbrillanz abnimmt.<sup>[280, 281]</sup>

$$\lambda_{111} = 2 \cdot d_{Kugel} \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot n_{eff} \cdot \sin \theta \quad (9)$$

Da der Partikeldurchmesser dabei den Netzebenenabstand  $d$  vorgibt, muss dieser in seiner Größe im Bereich von  $\lambda/2$  liegen. Zusätzlich wird dies aber durch den effektiven Brechungsindex beeinflusst. Somit ist der minimal mögliche Partikeldurchmesser um eine violette Reflexionsfarbe zu erzeugen, abhängig vom Material selbst. Eine Übersicht verschiedener materialspezifischer Brechungsindices wird in **Tabelle 1** aufgezeigt.

**Tabelle 1:** Übersicht materialspezifischer Brechungsindices ausgewählter Polymere und anorganischer Verbindungen. Der Brechungsindex von  $\text{TiO}_2$  wird von dessen Kristallstruktur (Anatas/Rutil) und dessen Kristallinität beeinflusst. Die angegebenen Werte sind der Literatur entnommen.

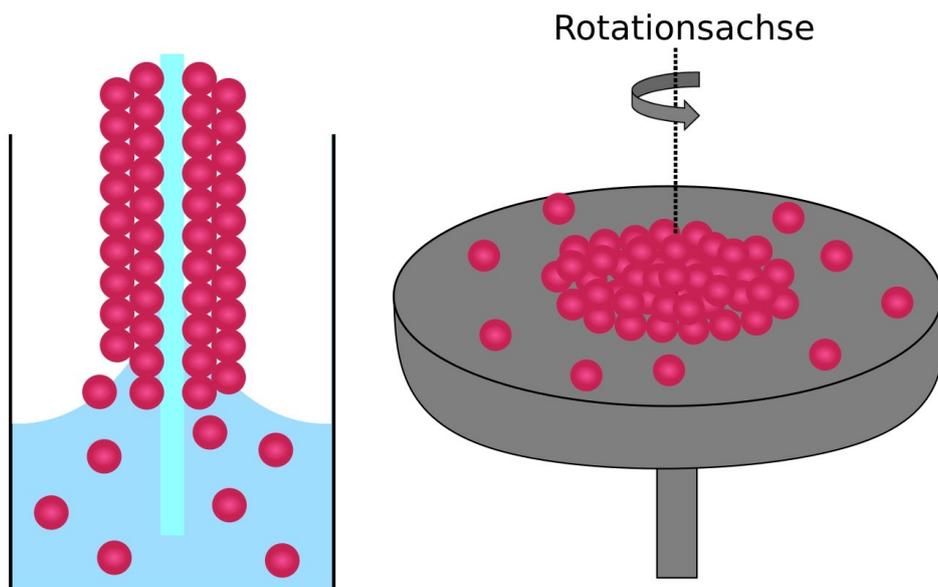
Material	Brechungsindex
PTFE	1,34 <sup>[282]</sup>
PMMA	1,49 <sup>[283]</sup>
PS	1,59 <sup>[284]</sup>
$\text{SiO}_2$	1,45 <sup>[285]</sup>
$\text{TiO}_2$	2,4-2,9 <sup>[286]</sup>

Polymere weisen im Vergleich zu anorganischen Materialien niedrigere Brechungsindices auf. Im Bereich der polymeren Materialien können vergleichsweise hohe Brechungsindices durch aromatische Gruppen (z. B. Polystyrol, PS), funktionelle Gruppen des Elements Schwefel, organometallische Gruppen oder Halogene erreicht werden. Bei den Halogenen stellt das Element Fluor allerdings eine Ausnahme dar, hier werden für Polymere vergleichsweise niedrige Brechungsindices beobachtet.<sup>[287, 288]</sup> Poly(meth)acrylate mit Alkylresten besitzen mit Polymethylmethacrylat (PMMA) vergleichbare Brechungsindices.<sup>[289]</sup> Unter den anorganischen Verbindungen bildet Silika mit einem Brechungsindex von 1,45 eine Ausnahme. Generell weisen anorganische Materialien relativ hohe Brechungsindices auf, was am Beispiel von Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) ersichtlich wird.<sup>[290-293]</sup> Somit sind zur Erzeugung einer grünen Reflexionsfarbe bei PMMA-Partikeln Durchmesser zwischen 220 und 260 nm nötig, während  $\text{TiO}_2$ -Partikel nur Durchmesser zwischen 130 und 160 nm aufweisen müssten. Zur Berechnung wird dabei von einer dichtesten Kugelpackung mit Luft als umgebenden Medium ausgegangen.

Neben winkelabhängigen Reflexionsfarben existieren auch Strukturen, die eine winkelunabhängige Strukturfarbe aufweisen. Bei solchen Strukturen liegt ebenfalls eine morphologische Ordnung im Größenbereich der Nanometerskala vor, allerdings ist diese Ordnung nicht perfekt. Ein in der Natur vorkommendes Beispiel ist der Morpho-Falter, der schillernd blaue Flügel besitzt. Die Farbe dieser Flügel resultiert aus einer tannenbaumartigen Struktur, was in der Einleitung in **Abbildung 1** dargestellt ist. Die Strukturfarbe resultiert aus den wechselnden Schichten innerhalb des Flügels. Die Ordnung wird dabei allerdings durch die Abzweigungen in den tannenbaumartigen Strukturen gestört, sodass sich keine vollständige Bandlücke bilden kann. Im Bereich der synthetisch ausgebildeten Strukturen sind an dieser Stelle sogenannte photonische Gläser zu nennen. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass eine strukturelle Fernordnung vorliegt, jedoch keine Nahordnung. Dies kann bspw. aus einer erhöhten Dispersität der Partikel resultieren. Auch hier bildet sich keine vollständige Bandlücke aus, da die gerichtete Ausbreitung des Lichts nicht in alle drei Raumrichtungen beeinflusst wird. Damit eine dreidimensionale Anordnung von Partikeln eine winkelabhängige Reflexionsfarbe aufweist, muss die Ordnung im kolloidalen Kristall perfekt sein. Durch diesen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass monodisperse Kolloide hervorragende Kandidaten für die Ausbildung dreidimensionaler photonischer Materialien sind. Deswegen soll durch den folgenden Abschnitt aufgezeigt werden, wie kolloidale und photonische Kristalle erzeugt werden können. Je geringer die Dispersität der verwendeten Partikel ist, desto höher ist der Ordnungsgrad im resultierenden Kristall.<sup>[280, 281]</sup> Befinden sich die dreidimensional angeordneten Kolloide in einer kohärenten Matrix, wird dabei von einem sogenannten Opalfilm gesprochen, liegt eine solche Matrix nicht vor, werden die Strukturen als Opalschichten bezeichnet. Die Ausbildung solcher Schichten oder Filme kann auf Basis kolloidaler Selbstorganisation oder gesteuerter kolloidaler Organisation erfolgen und wird im nächsten Kapitel beschrieben.

## 6.2 Herstellung kolloidaler und photonischer Kristalle

Nach der Beschreibung der optischen Eigenschaften photonischer Kristalle, sollen in diesem Abschnitt Strategien zu deren Herstellung präsentiert und diskutiert werden. Im Hinblick auf die Prozessierbarkeit spielen mehrere Faktoren eine Rolle. Darunter zählen vor allem die Kosten und die Möglichkeit zur Skalierbarkeit hin zu großen Maßstäben. Wie bereits in der Einleitung zu dieser Arbeit erwähnt, existieren dahingehend zwei Prinzipien, das *Top-down*- und das *Bottom-up*-Verfahren. Kolloidale Schichten können durch Selbstorganisation ausgebildet oder durch äußere Einwirkung induziert werden. Dies entspricht dem *Bottom-up*-Prinzip und stellt eine preiswerte Methode zur Herstellung photonischer Kristalle dar. Zudem lassen sich diese auch in größerem Maßstab produzieren. Aufgrund des immensen Interesses an photonischen Materialien werden folgend einige Herstellungsprozesse näher erläutert. Die bekanntesten Methoden zur Bildung kolloidaler Kristalle sind die vertikale Abscheidung und das *Spin-Coating*, deren Prinzipien in **Abbildung 20** illustriert sind.

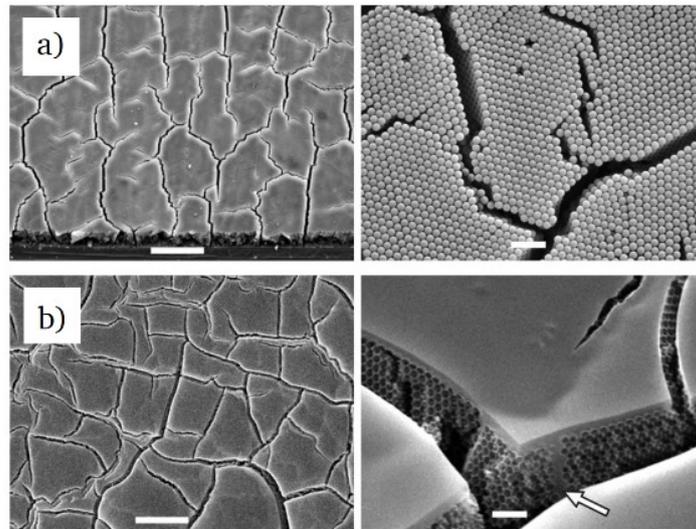


**Abbildung 20:** Schematische Darstellungen der Prozesse der vertikalen Abscheidung (links) und des *Spin-Coatings* (rechts).

Bei der vertikalen Abscheidung wird ein Substrat, meist ein Glaträger, in eine Dispersion getaucht. Durch die Verdampfung des flüssigen Mediums und der damit einhergehenden Volumenänderung und Annäherung der Partikel ordnen sich die in der Dispersion enthaltenen Partikel durch kapillare Kräfte in einem Meniskus entlang des Trägers als Opalschicht an.

Beim *Spin-Coating* wird die Dispersion auf einen Wafer aufgetragen, der anschließend mit hohen Drehzahlen rotiert wird. Durch die dabei wirkenden Scherkräfte werden die Kolloide radial nach außen gedrängt, wobei sie sich zu einer kolloidalen Struktur anordnen.

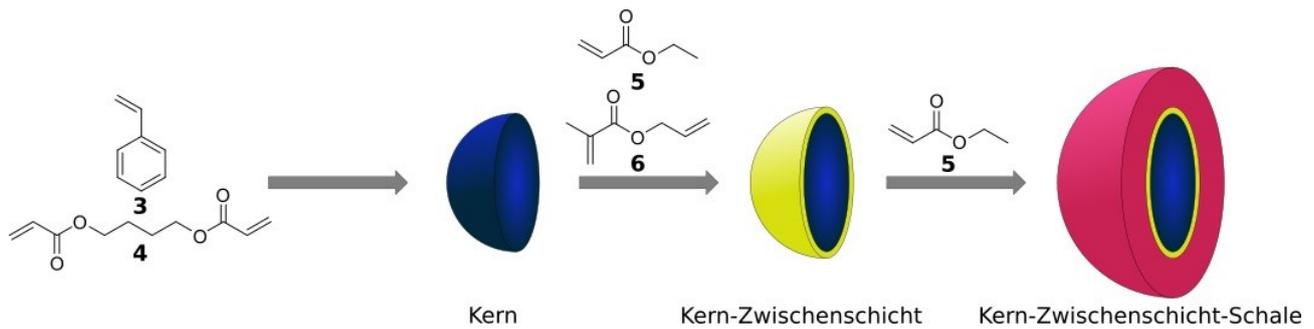
Beide Prozesse liefern Opalschichten, in denen die Partikel nicht durch eine Matrix zusammengehalten werden. Jedoch ist es in einem nachgeschalteten Schritt möglich, die kolloidalen Kristalle mit einer Matrix zu infiltrieren, wie z. B. durch *Spray-Coating*. Der Vorteil beider Methoden liegt insbesondere in dem Erhalt von kolloidalen Strukturen mit einem sehr hohen Ordnungsgrad. Allerdings weisen diese Strukturen auf makroskopischer Ebene oft Risse auf und sind stets auf Substraten wie Glasträgern oder Silizium-Wafern aufgebracht (**Abbildung 21**).



**Abbildung 21:** Entstehung von Rissen bei der Herstellung a) kolloidaler Kristalle und b) Inversopalen durch vertikale Abscheidung. Die links gezeigten Größenbalken entsprechen 10  $\mu\text{m}$ , die rechts gezeigten 1  $\mu\text{m}$ .<sup>[294]</sup> Diese Abbildung wurde mit Genehmigung von National Academy of Sciences der Literatur entnommen (© NAS 2010). *PNAS ist nicht verantwortlich für die Richtigkeit der Übersetzung.*

AIZENBERG *et al.* beugen den Rissen in den entstehenden Strukturen vor, indem sie die vertikale Abscheidung mit einer Lösung des Matrixmaterials durchführen, wobei die resultierenden Strukturen dennoch als trägergebundenes System vorliegen.<sup>[294]</sup>

Diesen Methoden gegenüber stehen solche, bei denen freistehende Materialien erhalten werden. An dieser Stelle ist einerseits der BIOS-Prozess (engl. *bending-induced oscillatory shearing*) zu nennen und andererseits das in Darmstadt entwickelte Schmelze-Scherverfahren, welches die Präparation freistehender und gleichzeitig großflächiger Opalfilme ermöglicht.<sup>[105, 295, 296]</sup> Für beide Verfahren ist der Einsatz von Kern-Schale- bzw. Kern-Zwischenschicht-Schale-Partikeln (*core-interlayer-shell*, CIS) notwendig. Im Allgemeinen handelt es sich dabei um Partikel mit einem vernetzten Kern und einer unernetzten Schale. Die Zwischenschicht dient als Pfropfanker und der kovalenten Verknüpfung zwischen Kern und Schale. Die Herstellung solcher Partikel wird in **Abbildung 22** anhand eines literaturbekannten Systems vorgestellt.



**Abbildung 22:** Darstellung zur Synthese von CIS Partikeln: Die vernetzten Kerne werden in diesem Beispiel durch die Copolymerisation von Styrol **3** und 1,4-Butandioldiacrylat (BDDA) **4** erhalten, in einer weiteren Synthese können die vernetzte Zwischenschicht (Ethylacrylat (EA) **5** und Allylmethacrylat (ALMA) **6**) und die unvernetzte Schale aufpolymerisiert werden. Letztere besteht in diesem Beispiel aus PEA.

Im BIOS-Prozess erfolgt die Filmbildung durch Scherung in einem Kalandersystem, eine Nachordnung erfolgt über beheizbare Walzen. Der Aufbau des Prozesses ist vergleichbar mit dem zum Kalandrieren polymerer Materialien.<sup>[297-299]</sup> Da im Rahmen dieser Arbeit vor allem das Schmelze-Scherverfahren Anwendung findet, wird dieses im anschließenden Abschnitt vorgestellt. Im vorangestellten Arbeitsschritt erfolgt die Additivierung des polymeren Materials durch Extrusion, weswegen dieser Verarbeitungsschritt, sowie die Funktion der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Additive zunächst erläutert wird.

### 6.2.1 Extrusion und Schmelze-Scherverfahren

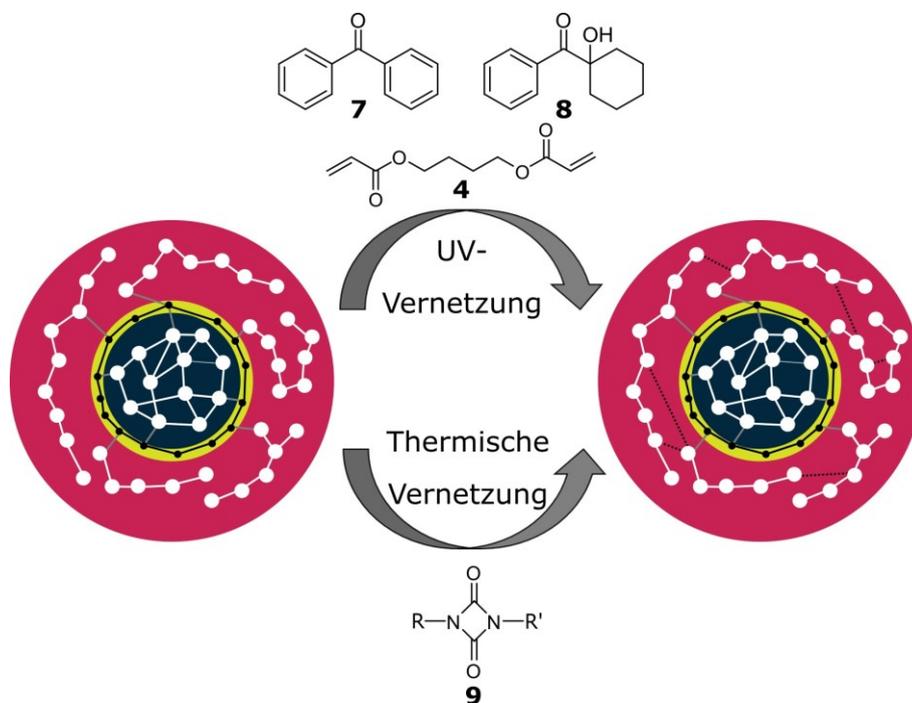
Bei der Extrusion handelt es sich allgemein um einen Prozess, durch den feste, härtbare Massen unter Druck kontinuierlich durch eine formgebende Öffnung (Düse) gepresst werden. Die Förderung durch den Extruder kann dabei auf unterschiedliche Arten erfolgen, am geläufigsten ist der Transport über sogenannte Extruderschnecken. Während der Extrusion erfolgt ein Energieeintrag in das Produkt, der sich aus der Drehung der Extruderschnecken, dem Beheizen des Geräts und dem eventuell injizierten Gas zusammensetzt. Durch das Verfahren der Extrusion werden bspw. Folien, Stränge und Profile erhalten. Neben der Formgebung von Polymeren ermöglicht die Extrusion auch die Additivierung, wobei in diesem Fall von einer reaktiven Extrusion gesprochen wird.<sup>[300-303]</sup> Die gängigsten Additive hierbei sind Weichmacher, Vernetzer und Farbstoffe.<sup>[304, 305]</sup>

Da es im Falle der Additivierung auf eine besonders homogene Verteilung der Additive im Material ankommt, wird für diese Zwecke meist ein sogenannter Doppelschneckenextruder eingesetzt. Bei dieser Art von Extruder liegen zwei Schnecken vor, die sich entweder gleich- oder gegenläufig zueinander bewegen.<sup>[306]</sup> Generell lässt sich der Aufbau eines Extruders über seine Länge hinweg in drei Zonen einteilen: In der Einzugszone wird das Polymer aufgeschmolzen, in der sich anschließenden Kompressionszone wird das Polymer verdichtet, wodurch der für den Austrag

notwendige Druck aufgebaut wird. Die Austragszone sorgt abschließend für einen homogenen Materialstrom. Durch die Düse wird abschließend ein Materialstrang erhalten.<sup>[307, 308]</sup>

Im Rahmen der Prozessierung von CIS-Partikeln können verschiedene Vernetzer in das Material eingebracht werden. Dies ermöglicht eine nachträgliche Vernetzung der Matrix des Opalfilms und dient dessen Stabilität.<sup>[105]</sup> Die Auswirkung der Vernetzung, sowie verschiedene Vernetzungsstrategien werden in **Abbildung 23** aufgezeigt.

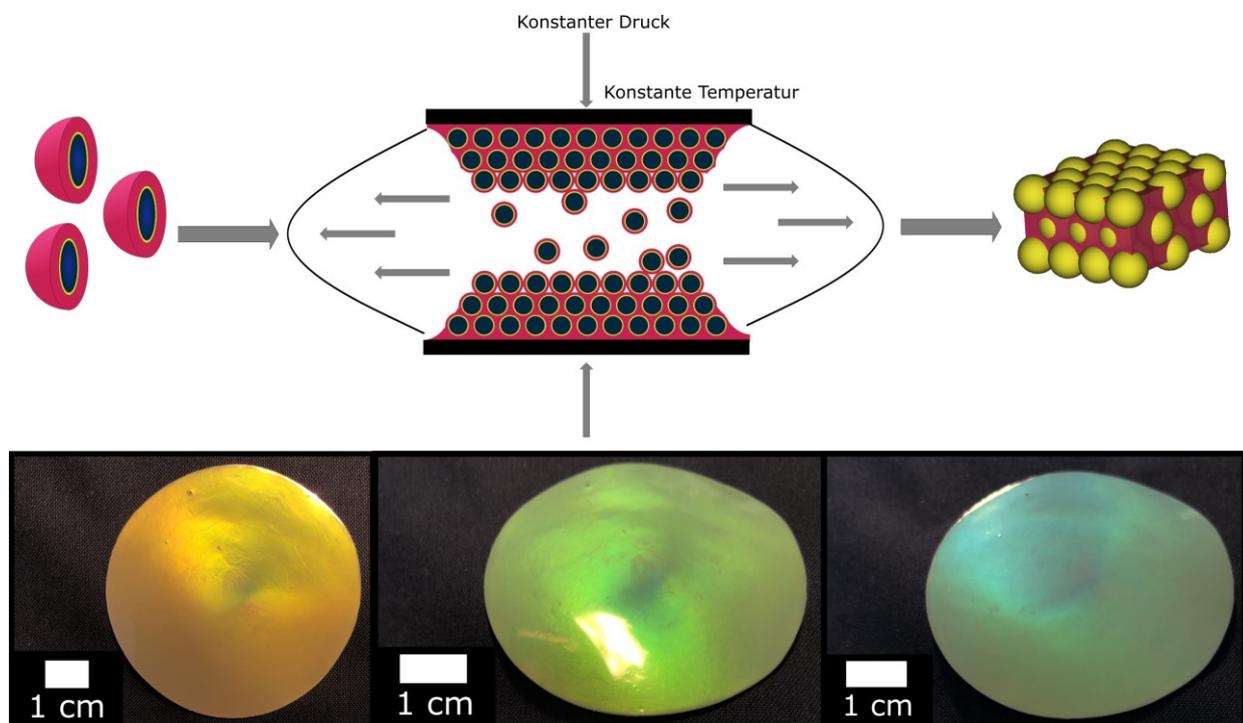
Für die nachträgliche Vernetzung von freistehenden Opalfilmen sind sowohl UV-lichtinduzierte als auch thermische Vernetzungsstrategien möglich.<sup>[105, 268, 309]</sup> Die Kombination der beiden UV-Vernetzer Benzophenon **7** und *Irgacure 184* **8** zusammen mit einem bifunktionellen Monomer (bspw. BDDA **4**) ermöglicht nicht nur die Vernetzung zweier Doppelbindungen, vielmehr können diese Substanzen die Verknüpfung von Polymerketten analog zum Kettenstart einer radikalischen Polymerisation initiieren.<sup>[310]</sup> Für eine thermisch induzierte Vernetzung können bspw. geblockte Di-Isocyanate wie *Crelan EF403* **9** eingesetzt werden. Voraussetzung für eine erfolgreiche thermische Vernetzung über geblockte Di-Isocyanate ist das Vorhandensein von Hydroxylgruppen in der Partikelschale. Dies wird durch den Einsatz verschiedener Comonomere, bspw. 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), gewährleistet.<sup>[311, 312]</sup> Neben diversen Vernetzern wird dem polymeren Material im Rahmen der Extrusion auch Ruß (*Carbon Black*) beigemischt. Der zugesetzte Ruß sorgt für eine besonders hohe Lichtabsorption, was einer intensiven Reflexionsfarbe zuträglich ist.<sup>[309]</sup>



**Abbildung 23:** Schematische Darstellung möglicher Vernetzungsstrategien von CIS-Partikeln. Im Rahmen der UV-Vernetzung wird eine Kombination der UV-Vernetzer Benzophenon **7** und *Irgacure 184* **8** zusammen mit dem bifunktionellen Monomer BDDA **4** eingesetzt während eine thermische Vernetzung bspw. durch geblockte Di-Isocyanate, wie das hier gezeigte *Crelan EF403* **9** ermöglicht werden kann. Die Vernetzung erhöht die Stabilität des vorher unvernetzten Schalenmaterials nach thermischer Prozessierung (Extrusion, Schmelz-Scherverfahren).

Die harten, vernetzten Kerne sind formstabil und werden durch die Extrusion nicht beeinflusst, während die Schale unvernetzt ist und somit im Prozess der Extrusion aufgeschmolzen werden kann.<sup>[313]</sup> Je nach verwendetem Schalenmaterial muss dabei die Temperatur am Extruder an die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) des Schalenmaterials angepasst werden. Allerdings kann die Temperatur nicht beliebig hoch gewählt werden. Einerseits gibt es Limitierungen bezüglich der Degradation der Polymere, andererseits kann durch DSC-Messungen gezeigt werden, dass die eingesetzten Kerne trotz Vernetzung einen Glasübergang aufweisen. Demnach sollte die Verarbeitungstemperatur im Rahmen der Extrusion unter der Glasübergangstemperatur der Kerne liegen.

Bei dem Schmelze-Scherverfahren ist die Verwendung monodisperser Kern-Schale-Partikel essentiell. Hierbei können sowohl rein polymerbasierte als auch kompositäre Systeme verarbeitet werden.<sup>[105]</sup> Das Prinzip dieses Verfahrens wird in **Abbildung 24** aufgezeigt. Im Prozess werden die CSPs unter erhöhtem Druck und bei einer materialabhängigen Temperatur erwärmt, sodass die äußere Schale des Systems zu schmelzen beginnt, was zu einer besseren Fließfähigkeit führt. Durch die Erhöhung des Drucks und die daraus resultierenden Scherkräfte erfolgt die Anordnung der Kerne innerhalb der erweichten Matrix. Die fließfähige Matrix ist dabei ebenfalls in der Lage, die Hohlräume zwischen den Partikeln zu füllen. Durch den radialen Fluss der Schmelze zwischen den Platten einer Presse werden runde kolloidal kristalline Filme erhalten.<sup>[314, 315]</sup>



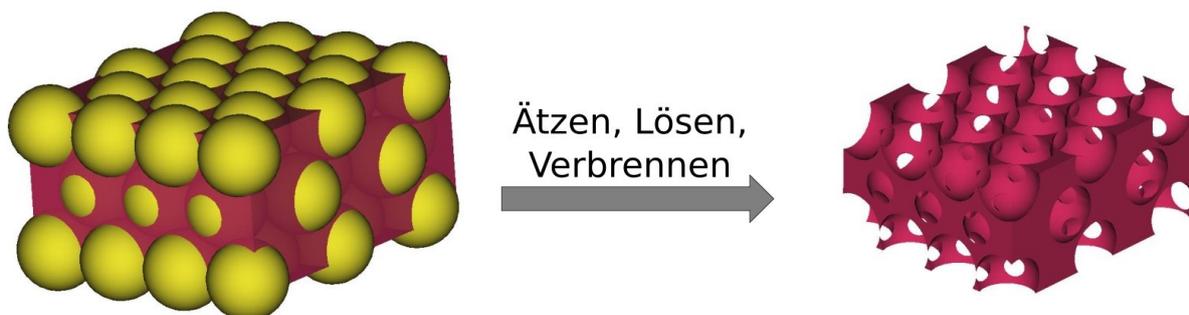
**Abbildung 24:** Oben: Schematische Darstellung des Prinzips des Schmelze-Scherverfahrens: CSPs werden unter erhöhtem Druck und Temperatur zu freistehenden Opalfilmen verpresst. Unten: Fotografien eines durch das Schmelze-Scherverfahren selbst hergestellten Opalfilms aus verschiedenen Winkeln (von links nach rechts: 90°, ca. 60° und ca. 30°). Somit wird die winkelabhängige Reflexionsfarbe dieser Materialien aufgezeigt.

Die erhaltene Filmdicke hängt bei diesem Prozess einerseits vom Pressdruck und andererseits von der Schmelzviskosität des Materials ab. Zusätzlich wird der Durchmesser des Films durch die eingesetzte Polymermenge beeinflusst. Die Anordnung der Partikel zur dichtesten Kugelpackung wird durch den Pressvorgang ausgehend von oben und unten hin zur Mitte induziert. Während über den Querschnitt des entstehenden Films hinweg oben und unten bereits eine geordnete Struktur vorliegt, befindet sich die mittlere Schicht noch im ungeordneten Zustand. Im Laufe des Prozesses wird diese Mittelschicht immer dünner, gegen Ende des Pressvorgangs kommt sie zum Stehen, woraus im mittleren Schichtbereich Fehlstellen in der Kugelpackung resultieren. Dies stellt den Nachteil des Schmelze-Scherverfahrens dar: Resultierend durch die ungeordnete Mittelschicht des Films ist der Ordnungsgrad der Partikel in der Matrix über den Querschnitt hinweg nicht gleichmäßig. Darüber hinaus wird durch den parabolischen Fließverlauf der Schmelze an den Rändern des Films ein höherer Ordnungsgrad erzielt als in der Mitte. Dennoch stellt das Schmelze-Scherverfahren eine kostengünstige Methode zur Herstellung photonischer Kristalle dar. Überdies ist das Verfahren sehr gut skalierbar, sodass großflächige Opalfilme in einem kontinuierlichen Verfahren hergestellt werden können.<sup>[315, 316]</sup>

Nach dem Schmelze-Scherverfahren können die Kerne in Abhängigkeit des eingesetzten Materials und der Anforderungen in der Matrix verbleiben oder selektiv entfernt werden. Im nächsten Abschnitt werden Vor- und Nachteile, sowie Problematiken bei der Entfernung der Kerne dargelegt.

### 6.2.2 Inversion von Opalfilmen

Der Vorteil einer selektiven Entfernung der Kernmaterialien liegt zumeist in der Erhöhung des Brechungsindexkontrasts, der sich daraus ergibt. Nach der Entfernung liegen Poren vor, die mit Luft gefüllt sind, welche einen Brechungsindex von 1,0 aufweist und damit deutlich unter dem Brechungsindex polymerer Materialien oder Silika liegt (vgl. **Tabelle 1**, S. 31).<sup>[227, 317]</sup> Durch das Entfernen der Kerne werden sogenannte Inversopale erhalten (**Abbildung 25**).<sup>[318, 319]</sup>



**Abbildung 25:** Inversion eines Opals zu einem Inversopal. Je nach Material können verschiedene Strategien zur Entfernung der Kerne angewandt werden.

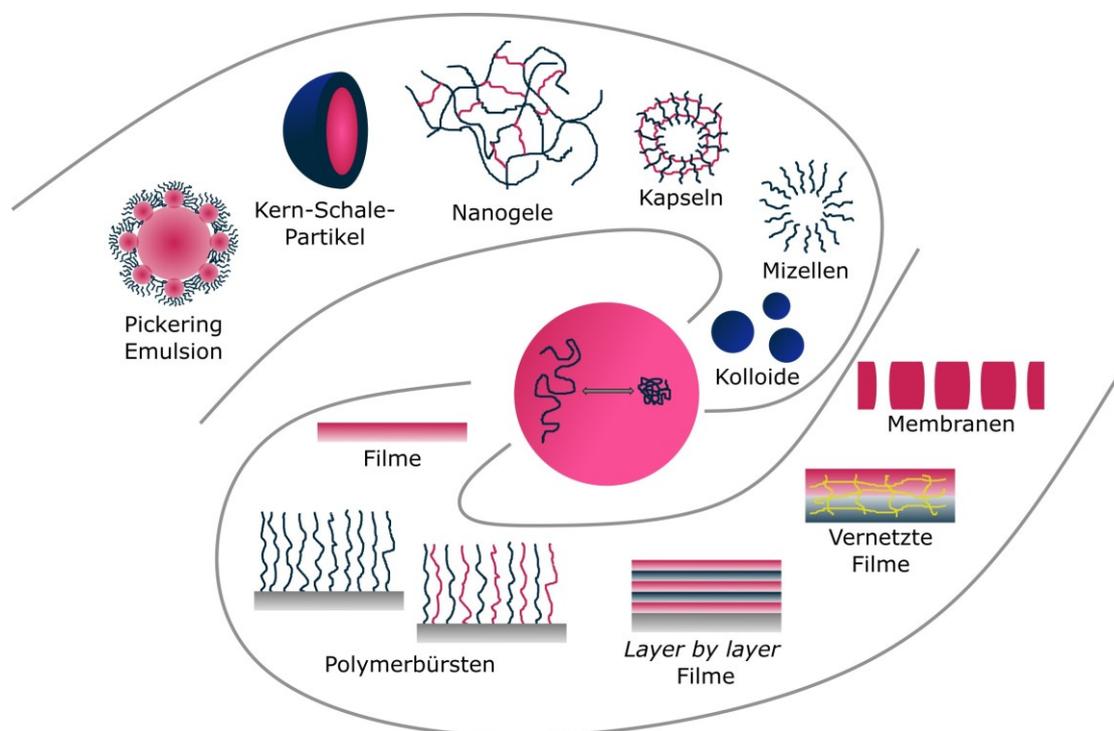
Für die Entfernung der Kerne können unterschiedliche Verfahren angewandt werden. Denkbar sind dabei bspw. die Pyrolyse, das selektive Lösen der Kernmaterialien oder Ätzverfahren. Während sich die Pyrolyse und das selektive Lösen insbesondere bei polymerbasierten Kernen anbieten, eignen sich Ätzverfahren zum Entfernen anorganischer Kernmaterialien.<sup>[135, 320, 321]</sup>

Bei rein polymerbasierten CSPs ist eine thermische Entfernung der Kerne dadurch limitiert, dass die Matrix durch die Pyrolyse der Kerne nicht angegriffen werden darf. Da für die Pyrolyse oft Temperaturen  $> 300\text{ °C}$  von Nöten sind, ist eine partielle Degradation der Matrix nicht auszuschließen. Deswegen eignet sich diese Strategie insbesondere für anorganische Präkursoren- oder präkeramische Materialien. Weiterhin kann es bei der thermischen Behandlung solcher Materialien auch zu Schrumpfprozessen oder zu Rückständen der Polymere kommen.<sup>[322-324]</sup> Im Hinblick auf Rückstände aus der Pyrolyse polymerer Materialien hat der molekulare Aufbau der Monomereinheiten einen wesentlichen Einfluss. Während bspw. Polystyrol oft kohlenstoffhaltige Rückstände hinterlässt, ist für andere Polymere eine vollständige Verbrennung möglich. Zu diesen Polymeren zählen bspw. Poly(meth)acrylate wie PMMA, welches bei Temperaturen über der *Ceiling-Temperatur* ( $180\text{-}220\text{ °C}$  für PMMA<sup>[325]</sup>) durch Depolymerisation abgebaut werden. Aber auch Polylactid (PLA) oder Polyoxymethylen (POM) lassen sich rückstandslos verbrennen.<sup>[326-329]</sup> Beim Lösen der Kerne muss darauf geachtet werden, dass ein Lösungsmittel zum Einsatz kommt, welches selektiv nur das Kernmaterial löst. Dies kann eine Herausforderung sein, da effektive Lösungsmittel für Polymere sehr limitiert sind. Darüber hinaus sind solche Lösungsprozesse sehr langwierig und oft unvollständig, sodass die Opalstruktur nicht gänzlich invertiert wird.<sup>[319, 330, 331]</sup> Deswegen werden zum Erhalt von Inversopalen oft nanokompositäre CIS-Partikel mit Silika-Kernen und einer polymerbasierten Schale eingesetzt. Die Kerne können nach der Filmbildung mit Flusssäure aus dem Film geätzt werden, sodass poröse, hochgeordnete Strukturen erhalten werden, während das polymerbasierte Schalenmaterial durch die Flusssäure nicht beschädigt wird. Bei auf Glaträgern aufgetragenen Opalfilmen wird durch den Einsatz von Flusssäure zudem das Trägermaterial entfernt, wodurch freistehende Materialien erhalten werden.<sup>[134, 135, 332-334]</sup>

Synthetische (Invers)Opale können bspw. als optische Bauteile, Sensoren oder Displays eingesetzt werden.<sup>[253, 309, 335-337]</sup> Opalfilme als solche weisen bei Betrachtung aus einem festen Winkel eine unveränderliche Reflexionsfarbe auf. Vor allem im Bereich der Sensorik besteht allerdings das Interesse, dass diese Farbe durch äußere Reize veränderlich ist. Hierfür muss bei der Betrachtung des Aufbaus eines Opalfilms entweder die Matrix oder die Kerne eine räumliche Veränderung eingehen, um eine Farbänderung hervorzurufen.<sup>[315, 338-340]</sup> Solche strukturell veränderbaren Polymere, die auf einen äußeren Reiz (*Stimulus*) reagieren, werden als *Stimuli-responsive* Polymere bezeichnet.<sup>[341-344]</sup> Aufgrund des immensen Interesses an solchen Materialien, werden die molekularen Prinzipien sowie die prominentesten Vertreter folgend vorgestellt.

## 6.3 Stimuli-responsive photonische Materialien

Bei *Stimuli*-responsiven Polymeren handelt es sich oft um funktionale Materialien. Im Gegensatz zu den klassischen Polymeren wie Polypropylen, Polyethylen oder Polystyrol liegt hier der Fokus darauf, einen strukturgebenden Zweck zu erfüllen oder Wirkmechanismus auszulösen.<sup>[341, 345, 346]</sup> Dabei ist es oft ausreichend, sie *Bulk*-Materialien als Additive zuzusetzen, da selbst geringe Mengen dieser Stoffe ausreichen, um das *Bulk*-Material zu beeinflussen. Als Zusatzstoffe erzeugen sie dabei strukturändernde Effekte wie Verdickung, Ausflockung, Bindung oder zeigen dispergierende, agglomerierende oder absorbierende Eigenschaften.<sup>[347-349]</sup> Solche Polymere sind auch aus dem Alltag nicht mehr wegzudenken. Tabletten, die einen Wirkstoff an einer bestimmten Stelle im Körper freisetzen sollen, beruhen auf funktionalen Polymeren.<sup>[350-352]</sup> Auch gängigen Baumaterialien wie Beton werden funktionale Polymere zugesetzt, um deren Fließfähigkeit zu verbessern.<sup>[353, 354]</sup> Die funktionalen Polymere, die dabei eingesetzt werden, zeichnen sich durch besondere physikalische Effekte aus, die durch intrinsische Eigenschaften hervorgerufen werden. Aufgrund dessen finden sich in solchen Polymeren besondere funktionelle Gruppen, die auf äußere Reize reagieren. Bei diesen äußeren Reizen kann es sich bspw. um Temperatur, Lösungsmittel, pH-Wert, Salzkonzentration, Druck, Licht, Oxidations- oder Reduktionsmittel oder angelegte Felder (elektrisch/magnetisch) handeln.<sup>[344, 346, 355, 356]</sup>



**Abbildung 26:** Übersicht möglicher Polymerarchitekturen und Überstrukturen *Stimuli*-responsiver Polymere. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[355]</sup>

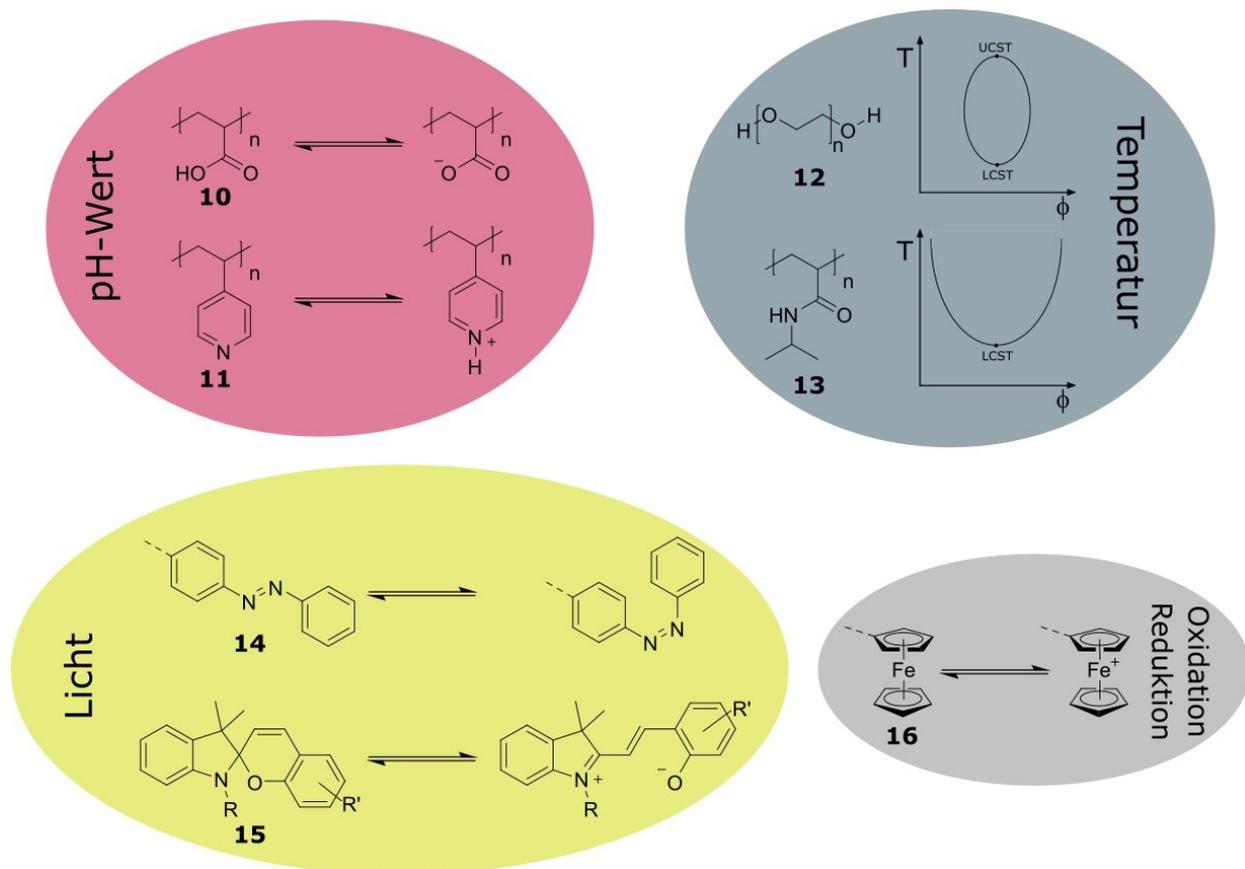
Einige Polymere sind dabei so aufgebaut, dass sie auf mehrere *Stimuli* reagieren können.<sup>[357, 358]</sup> Alle diese äußeren Reize rufen bei dem entsprechenden Polymer eine Konformationsänderung der Ketten hervor. Dies resultiert in einem veränderten Löslichkeits- oder Quellverhalten, Bindungsknüpfungen oder -brüchen oder es kommt zur Bildung bzw. Zerstörung von Überstrukturen (bspw. Mizellen, Vesikel oder Kapseln).<sup>[355]</sup> Einige Beispiele solcher Strukturen sind in **Abbildung 26** gezeigt. Die strukturändernden Eigenschaften können dabei sowohl reversibel schaltbar als auch irreversibel sein. Der molekulare Aufbau des Polymers muss dabei an den *Stimulus* angepasst werden, der eine Reaktion hervorrufen soll.<sup>[346, 359-361]</sup>

Im Bereich der pH-responsiven Polymere müssen funktionelle Gruppen vorliegen, die auf Änderungen des pH-Werts reagieren. Als Monomere eignen sich in diesem Feld bspw. BRØNSTED-Säuren oder -Basen, darunter fallen z. B. (Meth)Acrylsäure oder Vinylpyridine. Die Monomereinheiten liegen, je nach pH-Wert, in einem protonierten oder deprotonierten Zustand vor. Im geladenen Zustand quellen pH-responsive Polymere aufgrund des Polyelektrolyteffekts stark auf.<sup>[362-365]</sup> Im Bereich der lichtresponsiven Polymere handelt es sich bei Azobenzolen und Spiropyranen um die prominentesten Vertreter. Dabei induziert das Licht eine strukturelle Umlagerung innerhalb der funktionellen Gruppen. Bei Azobenzolen lässt sich eine *cis-trans*-Umlagerung beobachten, während Spiropyrane einer Ringöffnung unterliegen.<sup>[366-369]</sup> Die Ringöffnung schaltbarer Spiropyrane geht mit dem Wechsel der geschlossenen, nicht-ionischen zu einer offenen, zwitterionischen Spezies einher, was zusätzlich deren Materialeigenschaften beeinflusst. Dies kann sowohl für Membranen als auch für die Freisetzung kleiner Moleküle genutzt werden.<sup>[370, 371]</sup> Redox-responsive Polymere lassen sich reversibel durch Oxidations- bzw. Reduktionsmittel schalten, dies ist aber auch durch das Anlegen elektrischen Stroms möglich.<sup>[372, 373]</sup> Zu diesen Verbindungen zählen bspw. Nitroxide oder Ferrocen-haltige Polymere, deren Ferroceneinheiten zu Ferrocenium oxidiert werden können. Während Ferrocen im ungeladenen Zustand einen hydrophoben Charakter aufweist, zeigt die geladene Spezies hydrophile Eigenschaften. Darüber hinaus sind Ferrocen-haltige Polymere ebenfalls aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften von Interesse.<sup>[285, 374-377]</sup> Einige Beispiele *Stimuli*-responsiver Polymere sind in **Abbildung 27** aufgezeigt.

Bei Temperatur und Salzkonzentration als externem Reiz wird meist nicht eine einzelne chemische Reaktion innerhalb der funktionellen Gruppe ausgenutzt, sondern das physikochemische Verhalten des Polymers als Gesamtes. Im Falle der Temperatur kann dabei eine kritische Lösungstemperatur ausgenutzt werden. Bei dieser Temperatur wird zwischen oberer und unterer kritischer Lösungstemperatur (Engl. *upper/lower critical solution temperature UCST/ LCST*) unterschieden. Unterhalb einer UCST ist das Polymer unlöslich, es liegt ein zweiphasiges Gemisch vor, bei Überschreiten der UCST ist das Polymer löslich. Bei der LCST hingegen ist es genau gegenteilig. UCST bzw. LCST sind spezifisch für Polymer-Lösungsmittel-Paare und es existieren auch Mischungen, die sowohl eine UCST als auch eine LCST aufweisen.<sup>[378-381]</sup> Das am besten untersuchte Beispiel

thermoresponsiver Polymere ist Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNiPAAm), welches oberhalb von 37 °C in einer wässrigen Lösung präzipitiert.<sup>[382, 383]</sup>

Auch die umgebende Salzkonzentration hat einen Einfluss, der auf den physikochemischen Eigenschaften des Polymers beruht. Einige Polymere fallen bei Zugabe bestimmter Salze aus. Dieser Effekt wurde erstmals bei Proteinen beobachtet und von F. HOFMEISTER untersucht. Demnach haben verschiedene Ionen einen maßgeblichen Einfluss auf die Struktur von Proteinen, der Effekt lässt sich aber auch bei Polymeren beobachten.<sup>[384-388]</sup>

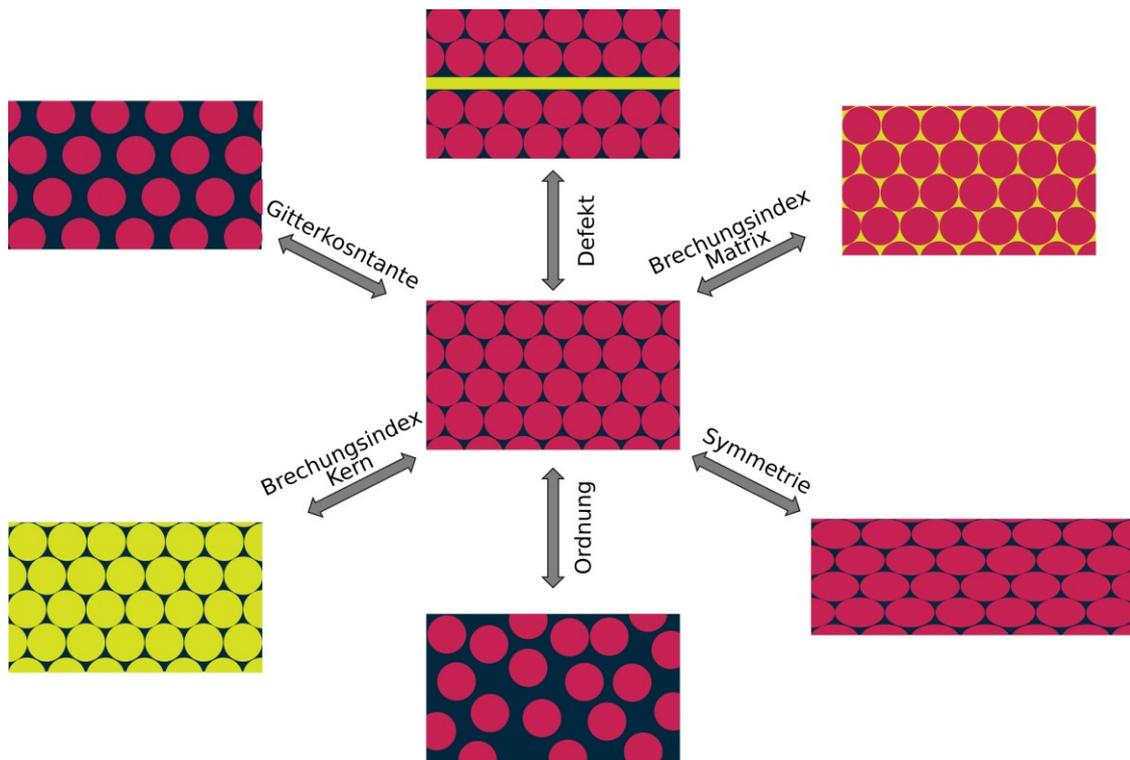


**Abbildung 27:** Strukturformeln einiger *Stimuli*-responsiver Polymere und deren strukturelle Veränderung durch äußere Reize. Während sich Poly(acrylsäure) **10** und Poly(4-vinylpyridin) **11** durch den pH-Wert schalten lassen, handelt es sich bei Poly(ethylenoxid) **12** und PNiPAAm **13** um thermoresponsive Polymere, die in Wasser ein schaltbares Löslichkeitsverhalten zeigen. Bei Azobenzol- **14** und Spiropyranhaltigen Polymeren **15** handelt es sich um Moleküle, die durch Licht schaltbar sind und Ferrocene **16** reagieren auf oxidative und reduktive Prozesse.

Nachdem nun allgemein das Prinzip der Schaltbarkeit *Stimuli*-responsiver Polymere dargelegt wurde, soll im Folgenden näher auf schaltbare photonische Kristalle eingegangen werden. Im Falle der Schaltbarkeit photonischer Kristalle muss sich entweder die Matrix des Opalfilms oder die Kerne so verändern, dass die Parameter der BRAGG-Gleichung (**Gleichung 9**) beeinflusst werden.

$$\lambda_{111} = 2 \cdot d_{Kugel} \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot n_{eff} \cdot \sin \theta \quad (9)$$

Dies wirkt sich maßgeblich auf die Reflexionsfarbe des Materials aus, was optisch detektierbar ist. Für solch eine Änderung kommen verschiedene Parameter in Frage, welche in **Abbildung 28** aufgezeigt werden.



**Abbildung 28:** Möglichkeiten zur Schaltbarkeit von Opalfilmen, um deren optische Eigenschaften zu beeinflussen.

Einerseits ist sowohl eine Schaltbarkeit des Kern- sowie des Matrixmaterials denkbar, auf der anderen Seite können die räumlichen Aspekte der Opalarchitektur beeinflusst werden. So ist eine Änderung des Netzebenenabstands bspw. durch eine Dehnung des Opalfilms oder durch Quellung der Matrix erreichbar.<sup>[338, 340, 389]</sup> Weiterhin kann der BRAGG-Peak durch Änderung der Ordnung oder das Einbringen von Defekten in die Opalstruktur beeinflusst werden. Durch die Ordnung der Kerne in der Matrix wird dabei besonders die Intensität des BRAGG-Peaks beeinflusst und weniger dessen Lage.<sup>[390, 391]</sup> Somit kann eine Minderung oder Zerstörung der Ordnung der Kerne im Opalfilm zu dessen Entfärbung führen. Für die Minderung der Ordnung kommt dabei vor allem mechanischer Stress in Frage, aber auch eine Erweichung der Matrix kann dazu führen, dass die Kerne ihren Ordnungsgrad verlieren. Solche Vorgänge können reversibel sein, wenn die Materialien entsprechende Rückstellkräfte aufweisen.<sup>[392-394]</sup> Durch den gezielten Einbau von Defektstrukturen wird eine

vollständige Ausbildung der Bandlücke verhindert, sodass die Lichtausbreitung gezielt gesteuert werden kann. Dadurch können kolloidale Kristalle mit Defektstrukturen vor allem als Lichtleiter eingesetzt werden.<sup>[246]</sup>

Die Lage des BRAGG-Peaks kann durch Veränderung der Gitterkonstanten oder der Brechungsindices verändert werden. Der Brechungsindex lässt sich bspw. durch das Einbringen verschiedener Lösungsmittel realisieren, dieser Vorgang ist durch erneutes Entfernen des Lösungsmittels reversibel. Diese Art der Schaltbarkeit ermöglicht es auch, photonische Materialien als Sensor für bestimmte Lösungsmittel einzusetzen.<sup>[335, 395]</sup> So zeigen TANG *et al.* eine Möglichkeit zur Detektion von Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol durch den Einsatz verschiedener Kolloide in einem eindimensionalen photonischen Kristall.<sup>[396]</sup> ASHER *et al.* hingegen setzen ein Copolymer mit HEMA ein, um einen Sensor für Ethanol zu generieren.<sup>[397]</sup> Im Falle der Veränderung der Gitterkonstanten sind zwei Szenarien denkbar, einerseits eine Aufweitung des Netzebenenabstands, andererseits eine Verringerung. Während eine Verringerung des Netzebenenabstands, bspw. durch Dehnung des Materials, mit einer Verringerung des BRAGG-Peaks (Blau-Verschiebung zu kleineren Wellenlängen) einhergeht, bewirkt die Quellung der Matrix eine Erhöhung des Reflexionsmaximums (Rot-Verschiebung). Diese Aspekte können dabei reversibel schaltbar sein.<sup>[311, 398-400]</sup> Die in diesem Abschnitt vorgestellten Materialien eignen sich hervorragend als Sensoren oder Sicherheitsmerkmale.<sup>[340, 401-403]</sup>

Neben photonischen Materialien, die unter anderem durch CIS Partikel generiert werden können, ist es auch möglich, nanokompositäre kolloidale Kristalle zu nutzen, um Strukturen mit geordneten Poren zu erhalten. Deswegen werden in den folgenden Kapiteln keramische Materialien und die Relevanz poröser Strukturen erläutert und dargelegt.

## 7 Keramische Materialien

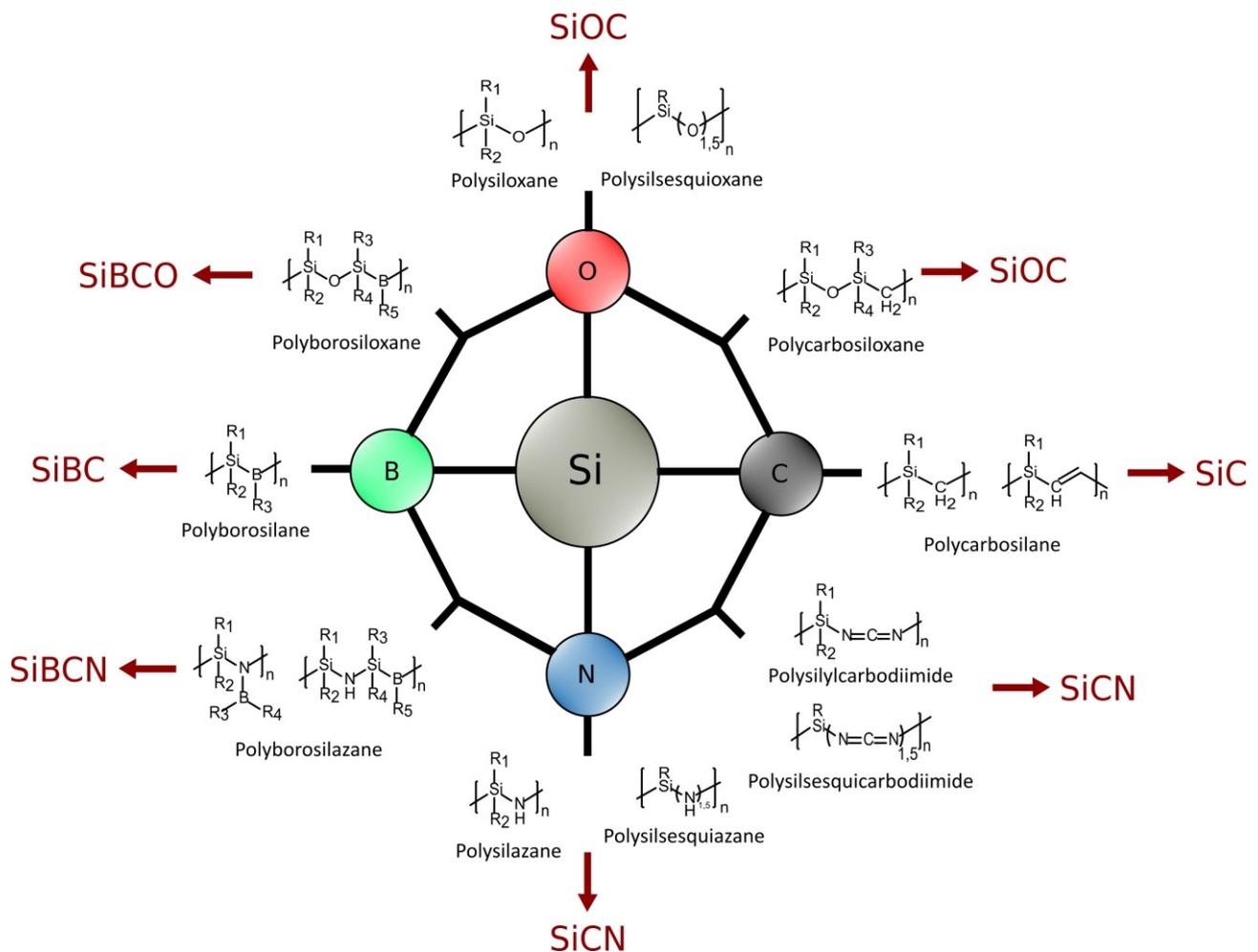
Keramische Werkstoffe werden seit der Frühgeschichte der Menschheitsentwicklung hergestellt und genutzt. Bereits vor mehr als 15 000 Jahren wurden figürliche Keramiken, sowie Nutzgefäße auf formbaren keramischen Massen angefertigt und durch Brennen verfestigt.<sup>[404]</sup>

Zu den keramischen Werkstoffen zählen eine Vielzahl nichtmetallischer und anorganischer Werkstoffe, die sich durch eine große Druckfestigkeit, sowie hohe Temperaturbeständigkeit und chemische Beständigkeit auszeichnen. Viele keramische Stoffe zeichnen sich darüber hinaus dadurch aus, dass ihr elektrischer Widerstand mit zunehmender Temperatur sinkt, weiterhin wirken Keramiken als Isolatoren.<sup>[405, 406]</sup> Keramische Materialien können sowohl einphasig als auch mehrphasig vorliegen, es existieren gänzlich geschlossene Systeme und solche, die zusätzlich Porenräume enthalten. Eine grobe Einteilung keramischer Werkstoffe kann durch die Unterscheidung silikatischer, oxidischer und nichtoxidischer Keramiken erreicht werden.<sup>[407]</sup> Silikatgesteine bildeten dabei das Fundament für die Herstellung erster Werkzeuge, sodass bestimmte Erden und Gesteine geformt und durch thermische Behandlung verfestigt wurden.<sup>[404]</sup> 1968 definierte T. HAASE den Begriff Keramik als „Werkstoffe, die dadurch zustande kommen, dass ein Pulver geformt und die Form durch Einwirkung hoher Temperaturen verfestigt wird“.<sup>[408]</sup> Auch in der heutigen Zeit werden viele kommerziell gebräuchliche Keramiken durch Brennprozesse, auch Sintern genannt, hergestellt. Neben natürlichen Keramik-Quellen wie tonige Erden, können insbesondere oxidische Keramiken über Sol-Gel-Präkursoren erhalten werden (vgl. Kapitel 4).<sup>[409]</sup> Allerdings weisen oxidische Keramiken eine ungenügende mechanische Festigkeit bei hohen Temperaturen auf und wirken gegenüber Metallen korrosiv.<sup>[410]</sup>

Im Hinblick darauf gewinnen auch nichtoxidische keramische Werkstoffe, wie z. B. die Carbide und Nitride von Silizium, eine zunehmend große Bedeutung in der heutigen Wissenschaft. Zwischen den Elementen bestehen starke, kovalente Bindungen und die geringe Beweglichkeit der Atome sorgt für eine hohe kinetische Stabilität. Basierend auf diesen Eigenschaften finden solche Materialien insbesondere Anwendung im Bereich des Maschinenbaus, der Hochtemperaturtechnik und der Elektrotechnik.<sup>[411]</sup> Materialien für diese Anwendungen werden nicht mehr nur durch herkömmliche Sinterprozesse gewonnen, vielmehr werden formbare Präkursoren verwendet, die im Anschluss an den Formungsprozess keramisiert werden können. Als solche Präkursoren dienen oft präkeramische Polymere, die durch ihre vielseitigen Einsatzmöglichkeiten wachsendes Interesse erregen. Die Ursprünge präkeramischer Polymere liegen noch nicht lange zurück. Das erste Mal wurde in den frühen 1960er Jahren eine Keramik durch den Einsatz präkeramischer Polymere gewonnen.

## 7.1 Polymer-abgeleitete Keramiken

In den frühen 1960er Jahren gelang F. AINGER und J. HERBERT sowie P. CHANTRELL und P. POPPER die Herstellung von nichtoxidischen Keramiken durch den Einsatz von molekularen Präkursoren.<sup>[412, 413]</sup> In den 1970er Jahren entwickelten W. VERBEEK, G. WINTER und M. MANSMANN die Umwandlung organischer Polymere auf Siliziumbasis hin zu keramischen Materialien. Keramiken, die durch thermische Behandlung sogenannter präkeramischer Polymere erhalten werden, werden als Polymer-abgeleitete Keramiken (*polymer derived ceramics, PDC*) bezeichnet.<sup>[414]</sup> Nach den ersten Arbeiten von VERBEEK, WINTER und MANSMANN wurde das Feld der PDCs immer weiter erschlossen und auch in der aktuellen Forschung sind die Materialklassen der präkeramischen Polymere und PDCs von großem Interesse.<sup>[415-417]</sup> Zur besseren Übersicht sind in **Abbildung 29** die gängigsten präkeramischen Polymere auf Basis von Silizium illustriert.



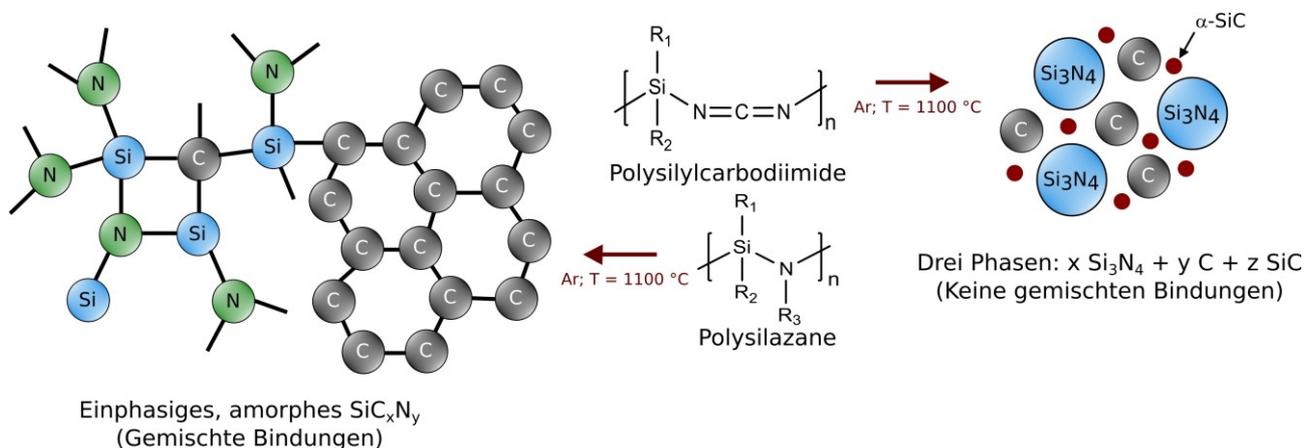
**Abbildung 29:** Übersicht siliziumbasierter präkeramischer Polymere. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[415]</sup>

Im Gegensatz zu herkömmlichen Sinterprozessen, besitzen die PDC-Routen den Vorteil, dass auf den Zusatz von Sinteradditiven verzichtet werden kann, welche später die Hochtemperatureigenschaften

der Keramik negativ beeinflussen könnten.<sup>[418]</sup> Wie aus **Abbildung 29** ersichtlich wird, können durch präkeramische Polymere sowohl binäre (z.B. Siliziumcarbid (SiC)), ternäre (z.B. Siliziumborocarbide (SiBC)) als auch multinäre (z.B. Siliziumborocarbonitrid (SiBCN)) keramische Systeme erhalten werden. Zu den ternären Systemen zählen unter anderem auch Siliziumcarbonitride (SiCN), welche aufgrund der immensen Wichtigkeit in der vorliegenden Arbeit im Folgenden näher behandelt werden. Als Präkursoren für diese Materialien können Polysilazane, Polysilsesquiazane, Polysilylcarbodiimide und Polysilsesquicarbodiimide dienen.<sup>[415]</sup> Zur Herstellung dieser Komponenten wird vor allem die hohe Reaktivität von Silizium-Stickstoff-Bindungen genutzt, um eine Vielzahl maßgeschneiderter präkeramischer Polymere zu erhalten.<sup>[419, 420]</sup>

### 7.1.1 SiCN-Keramiken und Polysilazane

SiCN-Keramiken können mit Hilfe zahlreicher präkeramischer Polymere hergestellt werden. Dabei kann die Mikrostruktur der resultierenden Keramik maßgeblich durch den eingesetzten Präkursor beeinflusst werden. Im Falle von SiCN wird durch ein Polysilylcarbodiimid eine phasenseparierte Mikrostruktur aus amorphem SiN und Kohlenstoff erhalten, während der Einsatz von Polysilazanen zu einer Keramik mit gemischten Bindungen führt (**Abbildung 30**). Die Silizium-Atome werden tetraedrisch von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen umgeben.<sup>[421]</sup>

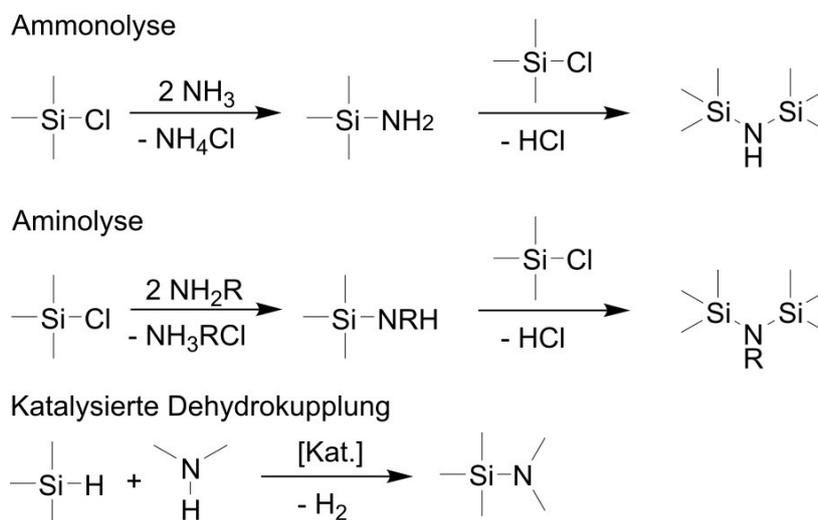


**Abbildung 30:** Darstellung unterschiedlicher Mikrostrukturen von SiCN-Keramiken durch Verwendung verschiedener Präkursoren. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[421]</sup>

Aufgrund der besonderen Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit von SiCN-Keramiken und der flexiblen Möglichkeiten bei deren Generierung wurde in den letzten Jahrzehnten ausgiebig versucht, deren Eigenschaftsprofil zu erweitern. Sie eignen sich dabei bspw. als Katalysatoren oder können als Membranen für Heißfiltrationen eingesetzt werden. Darüber hinaus qualifizieren sich SiCN-

Keramiken auch als Anodenmaterial in Lithiumionen-Batterien.<sup>[422, 423]</sup> Durch die zahlreichen Einsatzmöglichkeiten von SiCN-Keramiken wird ihnen eine immer größer werdende Wichtigkeit beigemessen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Polysilazan zur Herstellung von SiCN-Keramiken eingesetzt. Polysilazane weisen die allgemeine Form  $(R_1R_2-Si-NR_3)$  auf, wobei von Perhydropolysilazanen gesprochen wird, wenn es sich bei  $R_1-R_3$  um Wasserstoffatome handelt, und von Organopolysilazanen, wenn neben Wasserstoffatomen auch organische Reste vorliegen.<sup>[424-426]</sup> Die Synthese von Polysilazanen ist auf mehreren Routen realisierbar, was in **Schema 2** dargelegt wird. Eine Ausgangskomponente können dabei Chlorsilane sein. Die Umsetzung durch Ammonolyse geht dabei auf ein 1964 entwickeltes Verfahren von KRÜGER und ROCHOW zurück. Daneben existieren weiterhin die Möglichkeiten der Aminolyse von Chlorsilanen oder die katalysierte Dehydrokupplung von Hydridosilanen und Aminen.<sup>[427-429]</sup>



**Schema 2:** Reaktionen zur Herstellung von Polysilazanen. Während im Zuge der Ammonolyse und Aminolyse störende Nebenprodukte entstehen, stellt die katalysierte Variante eine elegante Methode dar, um die Bildung störender Nebenprodukte zu umgehen.

Die Vorteile der Ammonolyse und der Aminolyse liegen vor allem in der guten Zugänglichkeit der Edukte, der Nachteil liegt in der Entstehung von Ammoniumchloriden. Die Abtrennung dieser Verbindungen ist sehr aufwendig und oft nicht vollständig möglich, da die Chloride teilweise in den Silazanen löslich sind.<sup>[430, 431]</sup> Der Einbau von Chloriden oder anderen Verunreinigungen in die Struktur des Silazans kann sich dann allerdings negativ auf die Eigenschaften des fertigen Produkts auswirken.<sup>[432-434]</sup> Durch die Ammonolyse von Chlorsilanen können trimere und tetramere lineare und zyklische Silazane erhalten werden.<sup>[424, 435]</sup> Durch die Anwendung von Katalysatoren sind halogenfreie Synthesen von Silazanen möglich, als Nebenprodukt entsteht hier Wasserstoff. Mögliche Katalysatoren für diese Reaktionen stellen dabei starke Basen und Übergangsmetalle, sowie deren Komplexe dar.<sup>[436-439]</sup>

Bei der Synthese von Polysilazanen sind vor allem zyklische Silazane geeignete Edukte. Sie werden durch eine Ringöffnungspolymerisation (ROP) zu linearen Polysilazanen umgesetzt, was zuerst 1965 von ANDRIANOV *et al.* untersucht wurde.<sup>[440]</sup> Die ROP kann dabei anionisch oder kationisch initiiert werden.<sup>[441, 442]</sup> Die Molmassen der hergestellten Polysilazane hängen maßgeblich von der Struktur der eingesetzten zyklischen Verbindungen ab. Während Silazan Sechs- und Achtringe aufgrund ihrer geringen Ringspannung lediglich Oligomere liefern, können durch die hohe Ringspannung von Cyclodisilazanen höhere Molmassen generiert werden.<sup>[443, 444]</sup>

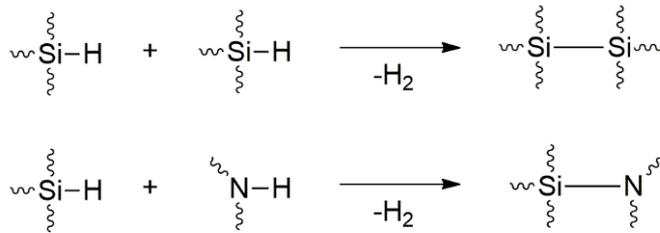
Wie bereits erwähnt, gibt es zahlreiche Anwendungen für Polysilazane und die aus ihnen resultierenden Keramiken, auf die im Folgenden detaillierter eingegangen wird. Ein Vorteil, welchen sich unterschiedliche Bereiche zu Nutzen machen, ist die Fähigkeit von Polysilazanen, kovalente Bindungen mit Hydroxylgruppen einzugehen sowie eine daraus resultierende gute Substrathaftung. Werden somit Polysilazane mit oberflächenimmobilisierten Hydroxylgruppen umgesetzt, entstehen durch die Reaktion des Polysilazans mit Wasser (Luftfeuchtigkeit) siloxanartige Strukturen, welche ausgezeichnete *easy-to-clean*-Eigenschaften aufweisen.<sup>[445-447]</sup> Des Weiteren kann der sogenannten *Anti-Graffiti-Effekt* von Polysilazan-basierten Coatings ausgenutzt werden, um bestimmte Oberflächen zu schützen. Das dafür eingesetzte Coating sorgt dafür, dass Graffiti mit einer speziellen Reinigungslösung einfach von den beschichteten Oberflächen entfernt werden können.<sup>[448]</sup> Darüber hinaus sind Coating-Anwendungen insbesondere hinsichtlich des Schutzes vor Korrosion und für Stähle im Hochtemperaturbereich denkbar.<sup>[449, 450]</sup>

Präkeramische Polymere eignen sich insbesondere für die Generierung von strukturell geformten Keramiken. So können bspw. Fasern oder Komposite generiert werden. Diese komplexen Strukturen sind fast ausschließlich über die PDC-Route zugänglich, da die präkeramischen Polymere viskos und daher erst bei Temperaturen um 100 °C formbar und verarbeitbar sind.<sup>[451-453]</sup> Für die Herstellung von PDCs aus Polysilazanen ist die nachgeschaltete Vernetzung der präkeramischen Polymere vor der Keramisierung entscheidend. Dafür stehen einige mögliche Reaktionen zu Verfügung, was in **Schema 3** aufgezeigt wird. Neben Kupplungsreaktionen sind dabei auch Polymerisationsverfahren, Transaminierungsreaktionen und Hydrosilylierungen möglich. So werden niedermolekulare Komponenten umgewandelt und insgesamt die keramische Ausbeute im Zuge der Pyrolyse erhöht.<sup>[454-457]</sup>

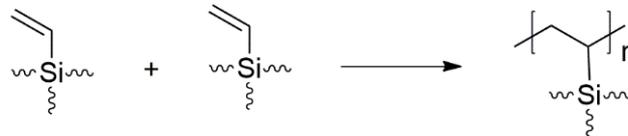
Basierend auf den genannten Verarbeitungseigenschaften stellen MOTZ *et al.* SiCN-Fasern aus einem Polysilazan her. Dafür wird das Material zunächst vernetzt, um einen sogenannten Grünkörper zu erhalten, aus dem anschließend durch Schmelzspinnen Fasern generiert werden, die in einem abschließenden Pyrolyse-Prozess keramische Fasern liefern.<sup>[431]</sup> Neben SiCN-Fasern sind ebenfalls poröse SiCN-Systeme literaturbekannt. RIEDEL *et al.* trugen bspw. dünne Schichten des Polysilazans via *Dip-Coating* auf Aluminiumoxid-Träger, um semipermeable Membranen für die Trennung verschiedener Gase zu präparieren.<sup>[458]</sup> Im Gegensatz zu dieser Arbeit berichten BORDIA *et al.* und KEMPE *et al.* über freistehende poröse SiCN-Filme, die durch polymerbasierte Templatrouten erhalten

werden können.<sup>[459, 460]</sup> Bei Erweiterungen des Eigenschaftsprofils von Siliziumcarbonitriden sind vor allem elektrische und thermische Leitfähigkeit, sowie spezielle katalytische Prozesse denkbare Felder. Für diese Etablierung werden Übergangsmetalle eingesetzt, um durch eine PDC-Route letztlich metallhaltige Keramiken zu generieren. Ein wegweisendes Beispiel hierfür liefern die Arbeiten um KEMPE *et al.*, welche auf diese Weise kupferhaltige Keramiken erhalten, die als selektive Katalysatoren für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen wirken.<sup>[461-464]</sup>

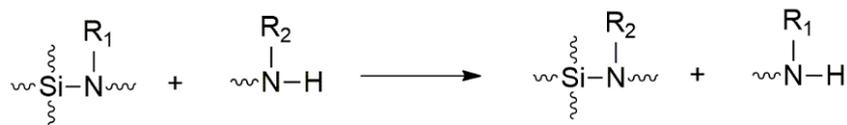
### 1. Dehydrierende Kupplung



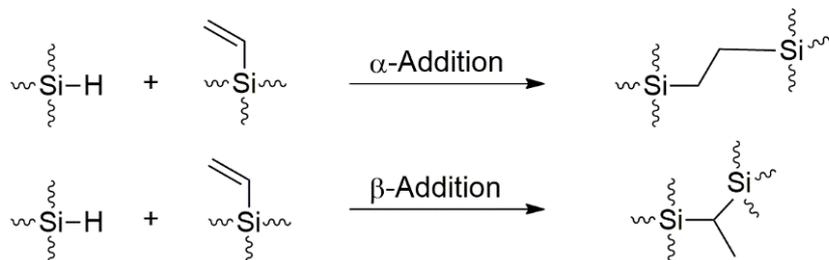
### 2. Polymerisation von Vinylgruppen



### 3. Transaminierung



### 4. Hydrosilylierung



**Schema 3:** Übersicht der Vernetzungsreaktionen von Polysilazanen zur Erhöhung der keramischen Ausbeute nach der Keramisierung. Für die Vernetzung existieren zahlreiche Strategien, zu den wichtigsten zählen dehydrierende Kupplungsreaktionen, Polymerisationen bzw. Vernetzungen über Vinylgruppen, Transaminierungsreaktionen und Hydrosilylierungen.

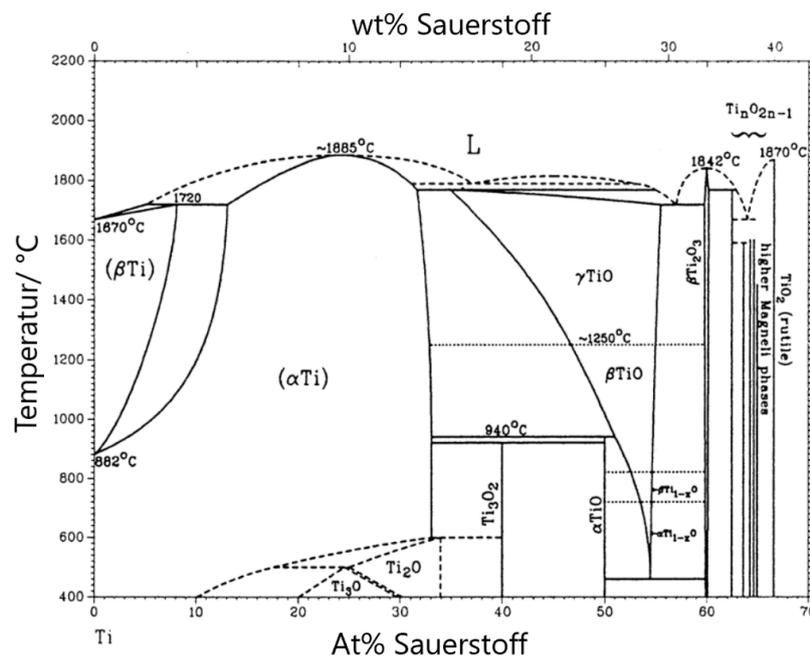
Neben Polysilazanen finden im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls verschiedene Präkursoren auf Basis von Titan und Niob Anwendung zur Generierung von oxidischen Materialien. Im Hinblick darauf wird in den folgenden Kapiteln näher auf die materialspezifischen Eigenschaften dieser Komponenten eingegangen.

## 7.2 Metalloxide der Elemente Niob und Titan

Obwohl oxidische Keramiken gegenüber den nichtoxidischen einige Nachteile hinsichtlich Härte und Stabilität aufweisen, besitzen sie Eigenschaften, die sie unabdingbar für einige Anwendungen machen. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit strukturiert-poröse Oxide der Elemente Titan und Niob hergestellt wurden, werden diese Verbindungen und ihre Eigenschaften in diesem Abschnitt kurz vorgestellt.

### 7.2.1 Verbindungen der Elemente Titan und Niob

Das Element Titan bildet mit Sauerstoff drei verschiedene Oxide mit den Summenformeln  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ , weiterhin sind einige nichtstöchiometrische Oxide bekannt.<sup>[465]</sup> Das Phasendiagramm der beiden Elemente wird in **Abbildung 31** gezeigt.



**Abbildung 31:** Phasendiagramm der Elemente Titan und Sauerstoff.<sup>[466]</sup> Die Abbildung wurde mit Genehmigung von Springer der Literatur entnommen (© Springer 1987).

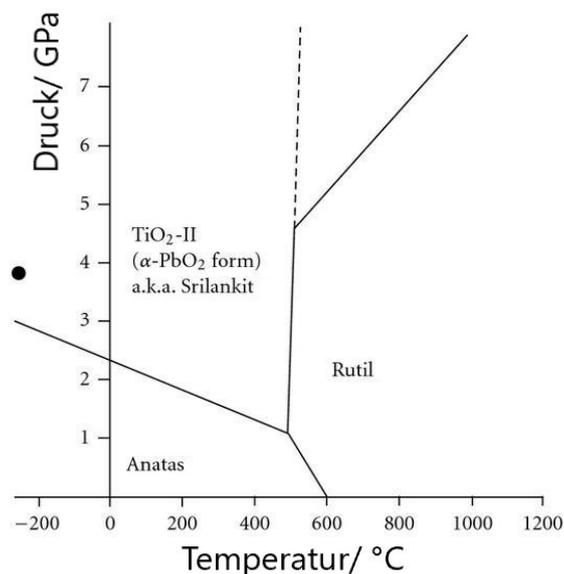
Von den im Phasendiagramm ersichtlichen Strukturen kommt lediglich das Titandioxid in der Natur vor. Dabei weist es die drei Modifikationen Anatas, Rutil und Brookit auf, wobei die Rutil-Struktur am häufigsten auftritt.<sup>[466]</sup> Es besitzt die Raumgruppe  $P4_2/mnm$  mit den Gitterkonstanten  $a = b = 0,459 \text{ nm}$  und  $c = 0,296 \text{ nm}$ .<sup>[467]</sup> Wegen des hohen Brechungsindex ( $n = 2,79$  bei  $454 \text{ nm}$ )

wird Rutil als Weißpigment, z. B. in Farben verwendet und ist weiterhin in verschiedenen Kosmetika enthalten.<sup>[465, 468, 469]</sup>

Die zweithäufigste Modifikation ist Anatas mit der Raumgruppe  $I4_1/amd$  und den Gitterparametern  $a = b = 0,379$  nm und  $c = 0,954$  nm. Anatas wird insbesondere in Solarzellen zur Wasserstoffproduktion verwendet und weist photokatalytische Eigenschaften auf.<sup>[470, 471]</sup>

Die seltenste  $TiO_2$ -Modifikation ist das Brookit, welches die Raumgruppe  $Pbca$  mit den Gitterparametern  $a = 0,917$  nm  $b = 0,545$  nm und  $c = 0,514$  nm aufweist. Über die Brookit-Modifikation ist derzeit in der Literatur keine ausführliche Beschreibung hinsichtlich der Eigenschaften und der entsprechenden Anwendung bekannt.<sup>[472]</sup>

**Abbildung 32** zeigt das Phasendiagramm zu den drei Modifikationen des Titandioxids.



**Abbildung 32:** Phasendiagramm der verschiedenen Titandioxid-Modifikationen.<sup>[473]</sup> Die Abbildung wurde mit Genehmigung von Hindawi der Literatur entnommen (© Hindawi 2009).

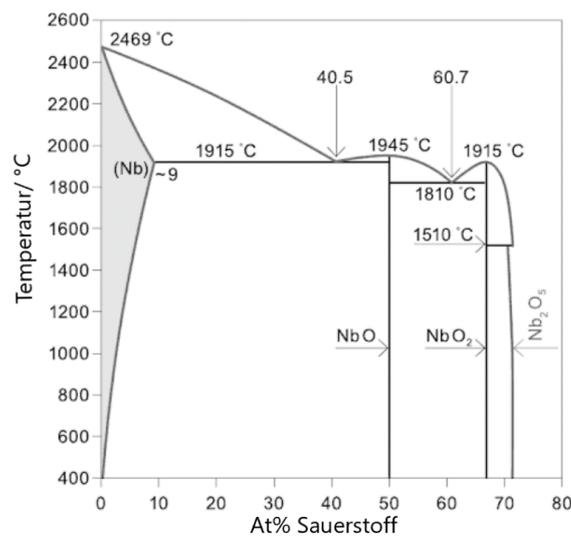
Ähnlich wie das zuvor dargestellte Titan bildet auch das Element Niob mit Sauerstoff mehrere stabile Oxide aus (**Abbildung 33**). Neben  $NbO$ ,  $NbO_2$  und  $Nb_2O_5$  liegen einige nichtstöchiometrische Verbindungen vor.<sup>[474]</sup>

Niob(II)oxid ( $NbO$ ) ist ein grauer Feststoff, der in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$  kristallisiert. Es handelt sich hierbei um eine geordnete Defektstruktur des NaCl-Typs.<sup>[475]</sup> Im Gegensatz zu den anderen Oxiden des Elements Niob weist  $NbO$  elektrisch leitende Eigenschaften auf, weswegen es als Anodenmaterial in Niob-Elektrolytkondensatoren, z. B. in Laptops, eingesetzt wird.<sup>[476]</sup>

Niob(IV)oxid ( $NbO_2$ ) ist ein schwarzblauer Feststoff. Die  $\alpha$ -Modifikation kristallisiert in der Raumgruppe  $I4_1/a$  mit den Gitterparametern  $a = 1,368$  nm und  $c = 0,598$  nm. Die  $\beta$ -Modifikation kristallisiert in der Raumgruppe  $I4_1$  mit den Gitterkonstanten  $a = 0,969$  nm und  $c = 0,599$  nm.<sup>[477]</sup> Bei

Temperaturen unter 500 °C wirkt es reduzierend auf Kohlenstoffdioxid und Schwefel, während es sich unter Luft in die Verbindung Niob(V)oxid umwandelt.<sup>[478]</sup>

Niob(V)oxid ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) ist ein farbloser Feststoff und kann in unterschiedlichen Modifikationen vorliegen. Unterhalb von 700 °C ist die B-Form stabil, oberhalb von 700 °C die H-Form. Daneben existieren einige metastabile Zwischenphasen. B- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  gehört zur Raumgruppe  $B2/b$  und hat die Gitterparameter  $a = 1,273 \text{ nm}$ ,  $b = 0,556 \text{ nm}$  und  $c = 0,488 \text{ nm}$ .<sup>[479, 480]</sup> Diniobpentoxid wird zur Erhöhung des Brechungsindex in verschiedenen optischen Gläsern eingesetzt, wie z. B. in Objektiven von Fotoapparaten und Brillengläsern.<sup>[481, 482]</sup>



**Abbildung 33:** Phasendiagramm der Elemente Niob und Sauerstoff. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der Literatur entnommen (© Jon Wiley & Sons 1991).<sup>[483]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit werden Sol-Gel-Präkursoren zur Herstellung der Oxide eingesetzt. Bei der Überführung in die Oxide beeinflussen viele Faktoren das gefertigte Material. Darunter zählen bspw. der Vernetzungsgrad, der im Laufe des Sol-Gel-Prozesses durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen erzielt wird und die nachgeschaltete thermische Behandlung. Letztere beeinflusst vor allem die Zusammensetzung und die Kristallinität der Probe. Die Zusammensetzung kann dabei durch die Gasatmosphäre gesteuert werden, während die Kristallinität durch das Temperaturprogramm beeinflusst wird. Diese Faktoren sind teilweise schwierig zu bewerten und einzuschätzen, was die Synthese der Materialien erschwert.<sup>[484-489]</sup> Der große Vorteil dieser Sol-Gel-Route liegt allerdings in der Flexibilität, da sich mehrere Präkursoren in einer Reaktion kombinieren lassen.<sup>[490, 491]</sup> So ist es möglich, gemischte Metalloxide zu erhalten, die interessante Eigenschaften aufweisen. Auf diese Weise können bspw. gemischte Oxide der Elemente Titan und Niob aufgrund ihrer elektrochromen Eigenschaften für smarte Fenster genutzt werden. Weiterhin zeigen gemischte Oxide der beiden Metalle interessante elektrochemische und photokatalytische Eigenschaften und sind deshalb von hoher Relevanz.<sup>[492-494]</sup>

## 7.3 Poröse Keramiken – Einordnung und Strategien zur Herstellung

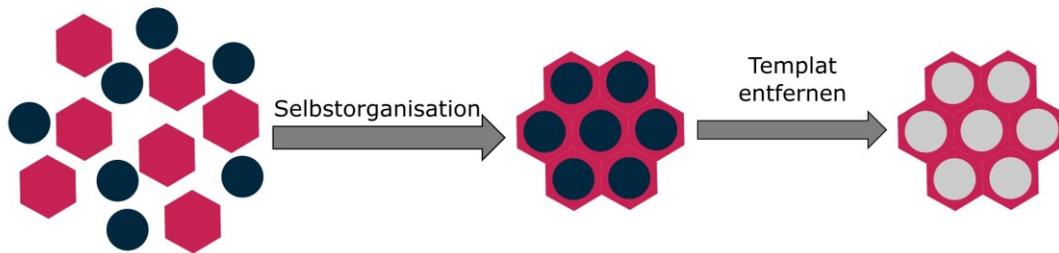
Poröse Strukturen finden aufgrund ihrer Eigenschaften Anwendung in einer Vielzahl von Anwendungen und sind deshalb Gegenstand aktueller Forschungen. Neben der Aufreinigung, bspw. im Rahmen von Separationsprozessen, finden sie auch in den Gebieten der Medizin, Sensorik oder der Katalyse ihren Einsatz.<sup>[495-501]</sup> Dabei ist, wie einleitend erwähnt, eine Unterteilung der Poren in mikroporöse ( $d < 2 \text{ nm}$ ), mesoporöse ( $50 \text{ nm} > d > 2 \text{ nm}$ ) und makroporöse ( $d > 50 \text{ nm}$ ) Systeme vorzunehmen. Weiterhin sind die Größenverteilung, sowie das totale Volumen der Poren und die spezifische Oberfläche des Materials relevante Charakteristika poröser Materialien.<sup>[60-62]</sup>

Für die Generierung einer porösen Struktur sind sowohl *Bottom-up*- als auch *Top-down*-Prozesse denkbar. So könnten im Rahmen eines *Top-down*-Prozesses bspw. Poren durch lithographische Verfahren in ein Material eingebracht werden. *Bottom-up*-Prozesse sehen eine intrinsische Ausbildung der porösen Struktur vor, sodass hier eine Templierung des Materials von Nöten ist.<sup>[502, 503]</sup> Dabei stehen unterschiedliche Templat-Routen zur Verfügung, sodass es zahlreiche Möglichkeiten gibt, solche Herstellungsprozesse nach verschiedenen Kriterien zu unterteilen. Im Folgenden werden dabei zwei der wichtigsten Kriterien zur Templierung poröser Strukturen vorgestellt. Während bei der Exo- und Endotemplierung zwischen den zeitlichen Abläufen der Templierungsprozesse unterschieden wird, variieren bei der harten bzw. weichen Templierung (*hard templating* / *soft templating*) die eingesetzten Templat-Materialien.<sup>[504-506]</sup>

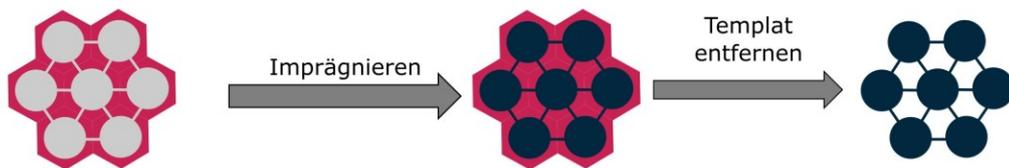
### 7.3.1 Exo- und Endotemplierung

Endo- und Exotemplierungen sind den aus der Biologie stammenden Begriffen von Endo- und Exoskeletten nachempfunden. Der Unterschied zwischen Exo- und Endotemplierung liegt im zeitlichen Ablauf der Ausformung der gewünschten Strukturen (z. B. Poren) im Material. Im Falle der Exotemplierung wird im Vorfeld ein Negativ, eine Art Gerüst, der gewünschten Struktur hergestellt. Dieses kann mit einer geeigneten Vorläuferverbindung imprägniert werden, welche im Anschluss ausgehärtet wird. Abschließend folgt die Entfernung des Negativs. Im speziellen Fall der Generierung eines porösen Systems ist eine starke Vernetzung des Exotemplats unabdingbar. Ohne eine solche Vernetzung verblieben nach der Entfernung des Templats lediglich viele einzelne Partikel mit inverser Porenstruktur. Bei der Endotemplierung hingegen wird das Templat als eigenständige Vorstufe angesehen, die in den sich ausbildenden Festkörper eingebaut wird. Im Prozess findet eine Selbstorganisation statt, nach der das Templat entfernt werden kann.<sup>[507-509]</sup> Diese Prozesse werden schematisch in **Abbildung 34** aufgezeigt.

## Endotemplierung



## Exotemplierung



**Abbildung 34:** Schematische Darstellung der Prinzipien von Exo- und Endo-Templatverfahren zur Bildung poröser Strukturen. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[507]</sup>

Im Gegensatz zur Exotemplierung wird die Struktur des Templates bei der Endotemplierung durch die Selbstanordnung beeinflusst, es muss deswegen kein Verbund im Templat bestehen. Im speziellen Fall der Porenbildung können hier auch isolierte Partikel eingesetzt werden.<sup>[507-509]</sup>

Im Falle der harten und weichen Templierung werden die Templates gemäß ihrer Beschaffenheit unterschieden. Dabei kann allerdings keine eindeutige Zuordnung zur Endo- und Exotemplierung erfolgen, sowohl Endo- als auch Exotemplate können harter und weicher Natur sein. In der Regel werden weiche Templates allerdings der Endotemplierung zugeordnet, während harte Templates mit der Exotemplierung verbunden werden. Im Bereich der Porentemplate existieren deswegen zahlreiche Möglichkeiten zur Bildung poröser Strukturen, wobei die gewünschte Porengröße maßgeblich durch das eingesetzte Templat beeinflusst wird.<sup>[504, 507-510]</sup>

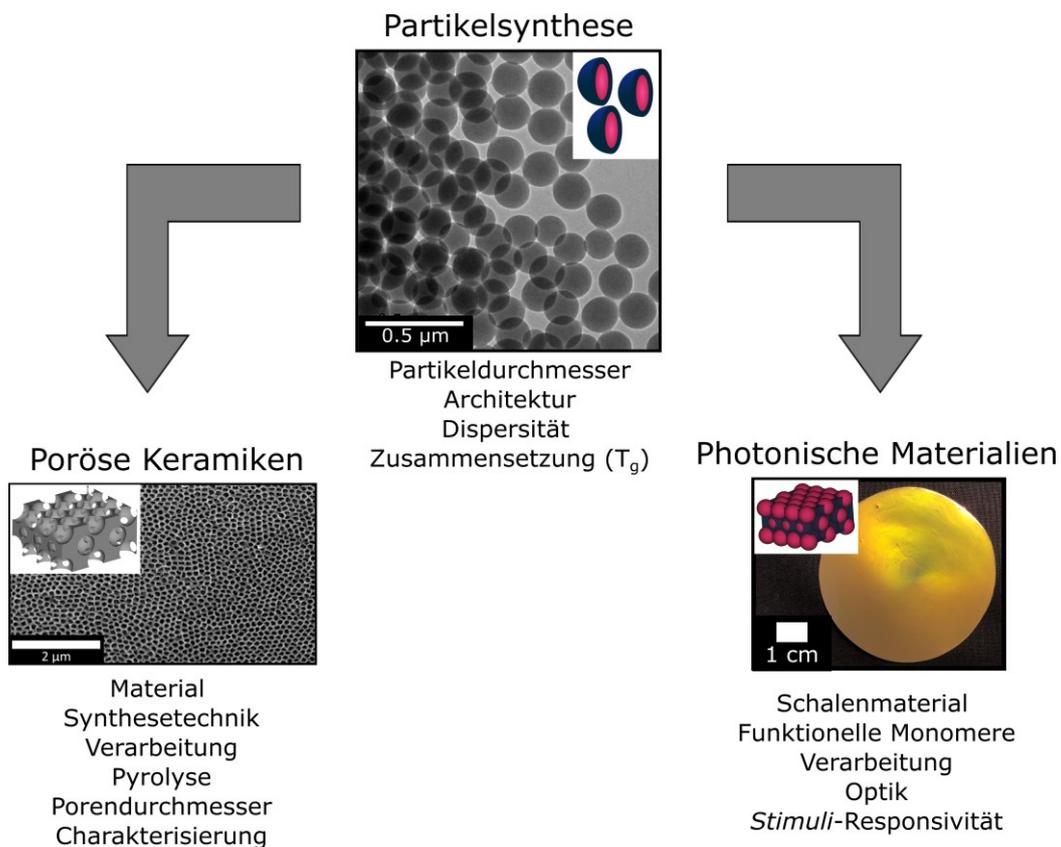
Mikroporen sind bspw. durch den Einsatz sehr kleiner Nanopartikel zu realisieren, weiterhin werden Tetrapropylammoniumionen bei der Herstellung von Zeolithen eingesetzt, um eine mikroporöse Struktur zu generieren.<sup>[511, 512]</sup> Mesoporöse Strukturen können bspw. durch den Einsatz von supramolekularen Tensid-Aggregaten oder Blockcopolymeren erzielt werden.<sup>[513, 514]</sup> So nutzen bspw. ANTONELLI *et al.* Dodecylamin-Aggregate zur Strukturierung von Nioboxid.<sup>[515]</sup> Im Bereich der Templierung durch Blockcopolymeren sind vor allem *Pluronic*s ein häufig eingesetztes Material zur Strukturierung.<sup>[516, 517]</sup> Darüber hinaus können durch die Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren auch komplexe Strukturen erhalten werden. WIESNER *et al.* nutzen dabei ein Terpolymer, bestehend aus einem Polyisopren-, Polystyrol- und einem Polyethylenoxid-Block zur Bildung von Niobnitrid-basierter Gyroid-Strukturen.<sup>[518]</sup> Der Einsatz von Partikeln als Porenbildner ist betreffend der resultierenden Porengröße sehr flexibel, da hier der Partikeldurchmesser den Porendurchmesser vorgibt. Während photonische Inversopale Makroporen aufweisen, können auch

mit kleineren Partikeln meso- oder mikroporöse Materialien hergestellt werden. Je nach Dispersität der Partikel kann auch die Größenverteilung der Poren variieren. Dabei ist nicht nur der ursprüngliche Partikeldurchmesser entscheidend, vielmehr spielt hier auch die Nachbehandlung eine wichtige Rolle. So wird der resultierende Porendurchmesser durch Ätz- oder Lösungsverfahren nicht beeinflusst, während bei einer thermischen Behandlung, die mit dem Abbau des Templats einhergeht, ein Materialschrumpf auch den Porendurchmesser verringert.<sup>[519-521]</sup> Gängige Kolloid-Templates sind Silika- PMMA- oder PS-Partikel. Silika-Partikel sind thermisch stabil, können aber durch Flusssäure entfernt werden, PMMA und PS hingegen können thermisch entfernt werden.<sup>[522]</sup> YANG *et al.* nutzen vernetzte PS-Kerne um poröses Graphen herzustellen, während WANG *et al.* PMMA einsetzen, um poröse Yttrium-stabilisierte Zirkonium-Keramiken zu generieren.<sup>[523, 524]</sup> Diese Eigenschaften zeigen insbesondere die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten von Kolloiden zur Herstellung maßgeschneiderter poröser Materialien.

Im Rahmen dieses Theorieabschnittes konnten die zahlreichen Möglichkeiten zur Partikelsynthese sowie die Relevanz der Herstellung komplexer Partikelarchitekturen aufgezeigt werden. Dies soll als Herausforderung, aber auch zur Motivation dieser Arbeit angesehen werden, die folgend nochmals zusammenfassend und detailliert erläutert wird.

## 8 Motivation

In den letzten Jahrzehnten haben sich nanostrukturierte Materialien zu einem zentralen Interessensfeld für Wissenschaft, Industrie und Technologie entwickelt. Dabei spielt deren maßgeschneidertes Design eine wichtige Rolle. Die vorangegangenen Kapitel konnten die hohe wissenschaftliche und technische Bedeutung photonischer und poröser Keramiken aufzeigen. Weiterhin konnte aufgezeigt werden, dass die *starved-feed*-Emulsionspolymerisation vielseitige Möglichkeiten im Bereich des Partikeldesigns bietet. Dabei stehen insbesondere die Herstellung monodisperser Partikel, besonderer Partikelarchitekturen und das Einbringen spezieller funktioneller Monomere im Vordergrund. Außergewöhnliche Partikelarchitekturen, insbesondere CIS Partikel, stellen wiederum geeignete Kandidaten zur Herstellung zahlreicher Materialien dar. Sie können dreidimensionale photonische Strukturen bilden oder als Template für die Ausbildung regelmäßiger Poren dienen. Aufgrund der vielseitigen Einsatzgebiete monodisperser Partikel aus der *starved-feed*-Emulsionspolymerisation teilt sich diese Arbeit in zwei wesentliche Themenblöcke auf (**Abbildung 35**).



**Abbildung 35:** Monodisperse Partikel aus der *starved-feed* Emulsionspolymerisation und mögliche Anwendungsfelder.

Im ersten Themenblock sollen monodisperse Kolloide genutzt werden, um poröse Keramiken herzustellen. Der zweite Themenblock befasst sich mit der Herstellung *Stimuli*-responsiver

photonischer Materialien auf der Basis von CIS Partikeln. Dabei steht für beide Themenblöcke zunächst die Partikelsynthese im Fokus. Für jedes Vorhaben müssen geeignete Syntheseparameter hinsichtlich der Partikelgröße und -dispersität gefunden werden. Darüber hinaus muss die Partikelarchitektur, sowie die Monomierzusammensetzung an das jeweilige Vorhaben angepasst werden. Das Ziel des ersten Themenblocks besteht in der Herstellung nanokompositärer Kern-Schale-Systeme. Dabei steht vor allem die Verwendung unterschiedlicher anorganischer Matrix-Materialien im Vordergrund. Somit soll durch diese Arbeit erstmals das Schmelze-Scherverfahren für CIS-Materialien mit anorganischen Schalen etabliert werden. Für das *soft-templating* durch polymerbasierte Kolloide müssen deren Oberflächeneigenschaften so gestaltet werden, dass das jeweilige Schalenmaterial kovalent angebunden werden kann. Die Zusammensetzung der Kolloide muss gleichzeitig eine möglichst vollständige Abbaubarkeit aufweisen, damit die Partikel als Porenbildner fungieren. Als Matrix-Material soll einerseits ein Polysilazan verwendet werden, auf der anderen Seite steht der Einsatz von anorganischen Sol-Gel-Präkursoren. Aufgrund der Reaktivitäten und chemischen Eigenschaften der zu verwendenden Materialien ist der Aufbau von CIS-Partikeln alleine durch die *starved-feed* Emulsionspolymerisation nicht möglich. Deswegen müssen Strategien entwickelt werden, um durch kombinierte Synthesetechniken maßgeschneiderte nanokompositäre Partikelsysteme zu etablieren. Nach der Partikelsynthese gilt es, die Partikel zu prozessieren und die so hergestellten Materialien zu evaluieren, um geordnete, poröse Strukturen zu erhalten.

Das Ziel des zweiten Themenblocks besteht in der Herstellung *Stimuli*-responsiver, photonischer Materialien auf der Basis polymerbasierter CIS Partikel. Diese Partikel sollen zu Opalfilmen verarbeitet werden, die auf verschiedene *Stimuli* reagieren. Bei der Partikelsynthese muss hier auf ein Kern-Zwischenschicht-Schale-Verhältnis geachtet werden, das eine Verarbeitung durch Extrusion und Schmelze-Scherverfahren zulässt. Wird der Kern von zu wenig Schale umgeben, lässt sich kein Opalfilm herstellen. Ein zu hoher Schalenanteil hingegen mindert die photonischen Eigenschaften des Materials. Neben dem Kern-Zwischenschicht-Schale-Verhältnis ist auch die Zusammensetzung des Polymers von immenser Bedeutung. Dabei steht der Einbau der responsiven Funktionalitäten in das Schalenmaterial der CIS-Partikel im Vordergrund, gleichzeitig muss aber eine gute thermische Verarbeitbarkeit des Materials erzeugt werden. Dies bedeutet, dass durch die Verwendung unterschiedlicher Monomere die Glasübergangstemperatur der polymeren Schale gezielt eingestellt werden muss. Auf diese Weise sollen einerseits photonische Materialien kreiert werden, die mechanochrome Eigenschaften durch eine reversible Dehnbarkeit aufweisen und gleichzeitig durch den Einbau von Farbstoffen als Sicherheitsmerkmale eingesetzt werden können. Innerhalb eines weiteren Projektes soll die Interaktion von Fotosäuren mit dem Gitter von Opalstrukturen untersucht werden. Beide Projekte des zweiten Themenblocks erfordern zunächst eine optische Evaluation der Opalfilme, im Anschluss müssen gezielt Methoden entwickelt werden, um die Responsivität der generierten Strukturen zu charakterisieren.

## 9 Kumulativer Teil

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse, welche im Rahmen dieser Doktorarbeit generiert werden konnten, vorgestellt. Der kumulative Teil gliedert sich dabei in zwei Themenblöcke, wobei zunächst die Herstellung von Kompositmaterialien und porösen Keramiken präsentiert wird und im darauffolgenden Abschnitt die Verarbeitung monodisperser, polymerbasierter Kern-Schale-Partikel zu Opalfilmen mittels Schmelze-Scherverfahren. Die hier gezeigten Ergebnisse sind in wissenschaftlichen Fachjournalen extern begutachtet und publiziert worden.

Die Basis aller Publikationen bildet die Synthese monodisperser, polymerbasierter Partikel via *starved-feed* Emulsionspolymerisation. Im Hinblick auf die Herstellung der hier produzierten Kompositmaterialien ist vor allem das Design der Partikeloberfläche durch unterschiedliche funktionelle Gruppen entscheidend. Durch Optimierung und Evaluation geeigneter Syntheseparameter können diese direkt im Rahmen der Polymerisation eingebracht werden, sodass die benötigten Kolloide in einem Schritt erhalten werden können. Die Weiterverarbeitung kann anschließend durch diverse Synthesemethoden realisiert werden. Hierbei wurden sowohl präkeramische Polymere als auch Sol-Gel-Präkursoren erstmalig eingesetzt, um abschließend poröse Systeme zu erhalten. Im Rahmen der Herstellung polymerbasierter photonischer Materialien liegt der Fokus auf der Synthese monodisperser Kern-Schale-Partikel mit typischem Aufbau: ein vernetzter Kern mit einer weichen, schmelzbaren Schale. Diese können mittels Schmelze-Scherverfahren zu Opalfilmen verarbeitet werden. Zusätze von Farbstoffen und die Einstellung mechanischer Eigenschaften erzeugen zudem ein *Stimuli*-responsives Verhalten der Materialien.

### 9.1 Kompositmaterialien zur Herstellung poröser Keramiken

In diesem Abschnitt wird die Herstellung poröser Systeme vorgestellt. Diese beruht zunächst auf der Synthese von Materialien, deren Polymerkomponente als Porentemplat dient. Die Fertigung kolloidaler Kristalle wird durch kombinierte Synthesetechniken erreicht. Durch das Schmelze-Scherverfahren können die nanokompositären Kolloide in Filme überführt werden, abschließend folgt die Keramisierung durch thermische Behandlung.

## 9.1.1 Herstellung poröser SiCN-Keramiken über präkeramische Komposit-Partikelsysteme

Diese Arbeit wurde in *Molecules* veröffentlicht:

A. K. Boehm, E. Ionescu, M. Koch, M. Gallei, *Combining Soft Polysilazanes with Melt-Shear Organization of Core-Shell Particles: On the Road to Polymer-Templated Porous Ceramic*, *Molecules*, **2019**, 24 (19), 3553.

Die *Supporting Information* ist online verfügbar unter: DOI: 10.3390/molecules24193553

Publiziert von MDPI (Multidisciplinary Digital Publishing Institute) unter der Open-Access Creative Common CC BY-4.0 Licence.

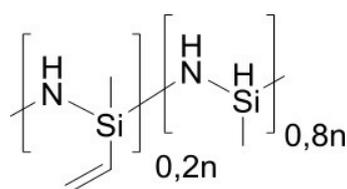
Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 70 %.

### Erläuterung der Beiträge der MitautorInnen

Anna K. Boehm:	Konzept-Entwicklung, Synthese, Material-Verarbeitung, Analytik, Verfassung der Publikation
Markus Gallei:	Konzept-Entwicklung, Methodik
Emanuel Ionescu:	Hilfestellungen zu Arbeiten mit (prä)keramischen Materialien
Marcus Koch:	Analytik

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Herstellung organisch-anorganischer Partikel, welche durch das Schmelze-Scherverfahren zu freistehenden präkeramischen Filmen geformt werden sollten. Durch anschließende thermische Behandlung sollten diese zu porösen Keramiken umgewandelt werden.

Dafür wurden durch die *starved-feed* Emulsionspolymerisation homogene, vernetzte PMMA-Partikel hergestellt, die nach Gefriertrocknung mittels unterschiedlicher Polymerisationsmethoden umgesetzt wurden. Die Umsetzung mit dem präkeramischen Polysilazan *Durazane 1800* **17** (Strukturformel, **Abbildung 36**) erfolgte einerseits durch freie radikalische Polymerisation und andererseits durch radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (ATRP, engl. *Atom Transfer Radical Polymerization*).



**17**

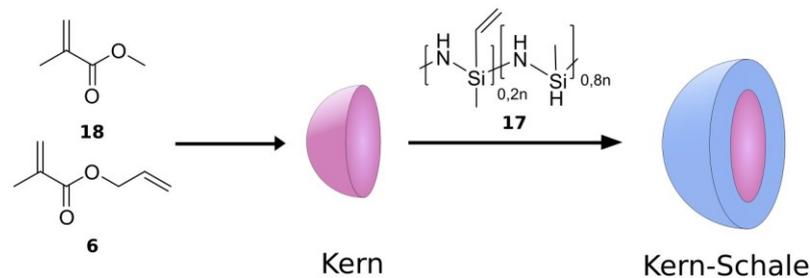
**Abbildung 36:** Strukturformel des präkeramischen Polysilazans *Durazane 1800*.

Die Wahl PMMA-basierter Kolloide ist in ihrer guten thermischen Abbaubarkeit begründet.<sup>[328, 525, 526]</sup>

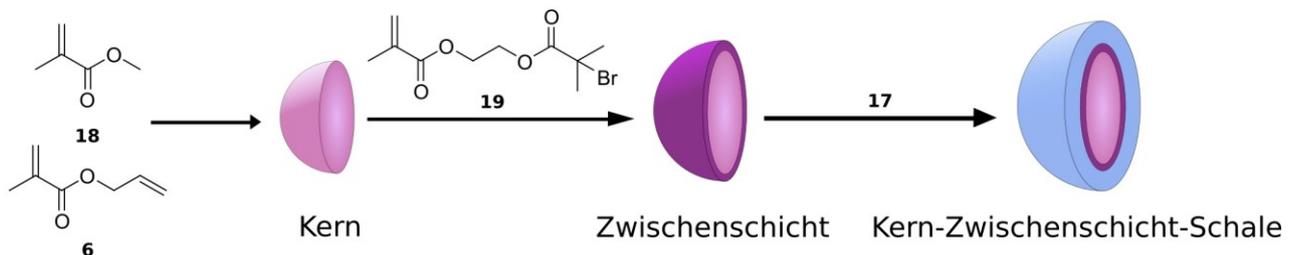
Die Partikelsynthesen, die die Durchführbarkeit unterschiedlicher Synthesestrategien ermöglichen sollen, werden in **Schema 4** gezeigt.

Im Rahmen der Emulsionspolymerisation erfolgt die Vernetzung durch das bifunktionelle Monomer Allylmethacrylat (ALMA), welches sowohl eine vinylische als auch eine allylische Doppelbindung aufweist. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten beider Doppelbindungen,<sup>[527]</sup> verbleiben freie Allyl-Doppelbindungen, die durch einen Radikal-Initiator erneut aktiviert werden können. Dies wurde durch eine freie radikalische Polymerisation des Silazans gewährleistet. Eine Herausforderung stellte anschließend die Isolation der Partikel dar. Durch die Fällung kam es zur Hydrolyse des Polysilazans, sodass dieses wieder von der Partikeloberfläche abgelöst wurde. Demnach musste ein Lösungsmittel mit niedrigem Siedepunkt gewählt werden, welches sich im Vakuum gut entfernen ließ. Durch geschickte Wahl des Lösungsmittels konnten durch diese Syntheseführung CIS-Partikel erhalten werden, die durch das Schmelze-Scherverfahren in präkeramische kolloidale Kristalle überführt werden konnten. Nach thermischer Behandlung wurden entsprechende poröse SiCN-Keramiken erhalten.

#### a) Partikel für eine freie radikalische Polymerisation

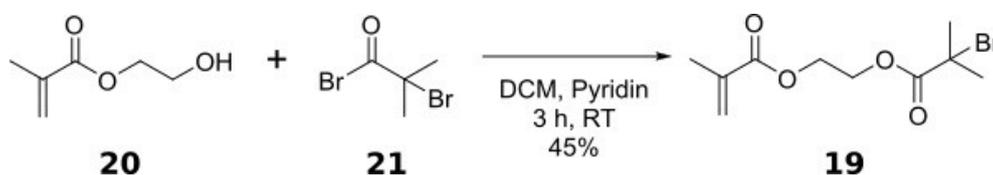


#### b) Partikel für eine ATRP



**Schema 4:** Darstellung der Partikelsynthese für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Routen. a) Durch *starved-feed* Emulsionspolymerisation werden mit ALMA **6** vernetzte PMMA-Kerne hergestellt, die anschließend in einer freien radikalischen Polymerisation mit *Durazane 1800* **17** umgesetzt werden. b) Mittels *starved-feed* EP werden Kern-Zwischenschicht-Partikel generiert, wobei die Zwischenschicht das Inimer BBEM **19** enthält. Dieses kann anschließend in einer ATRP umgesetzt werden. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[528]</sup>

Bei der ATRP handelt es sich um eine kontrollierte radikalische Polymerisation. Die Komponenten im ATRP-System umfassen neben dem Monomer einen Übergangsmetallkomplex, der aus einem Übergangmetallsalz und einem organischen Liganden besteht und als Katalysator fungiert. Dabei ändert er im Zuge eines reversiblen Aktivierungs-Desaktivierungs-Gleichgewichts seine Oxidationsstufe. Weiterhin enthält das System einen Initiator, bei dem es sich in der Regel um ein Alkylhalogenid handelt.<sup>[529-531]</sup> Der Mechanismus der ATRP wurde erstmals 1995 von K. MATYJASZEWSKI beschrieben, wobei für die Metallkomplexe Kupfer ( $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ) und Eisen ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) eingesetzt wurden.<sup>[529]</sup> Fast zeitgleich setzte M. SAWAMOTO hierfür Ruthenium ( $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ ) und Eisen ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) ein.<sup>[532]</sup> Da bei der ATRP die Kettenenden bis zu einem gezielten Abbruch der Reaktion aktiv bleiben, wird dem System, in Anlehnung zur anionischen Polymerisation, ein *quasi-lebender Charakter* zugesprochen.<sup>[533]</sup> Aufgrund der kontrollierbaren Eigenschaften der ATRP wurde für diese Arbeit eine Strategie verfolgt, welche eine höhere Kontrolle über die Vernetzungsdichte gewährleisten sollte. Aus diesem Grund wurden Partikel hergestellt, deren Oberfläche mit einem ATRP-Initiator-Monomer ausgekleidet ist. Dieses Inimer, 2-(2-Bromoisobutyryloxy)ethylmethacrylat (BBEM, **19**), konnte direkt in der Emulsionspolymerisation eingesetzt werden, sodass die fertigen Partikel in einer *One-pot*-Synthese generiert werden konnten. Die Synthese des Inimers erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[534]</sup> über die Umsetzung von HEMA **20** mit 2-Brom-2-methylpropionylbromid **21** und wird in **Schema 5** dargestellt.



**Schema 5:** Reaktion von HEMA **20** mit 2-Brom-2-methylpropionylbromid **21** zum Inimer BBEM **19**.

Die Partikel werden durch Gefriertrocknung aus der Dispersion isoliert, um nachfolgend durch ATRP mit *Durazane 1800* weiter umgesetzt zu werden. Nach Isolation der nanokompositären Partikel, bei der ebenfalls wieder auf die Wahl des Lösungsmittels zu achten war sowie Schmelze-Scheren und thermischer Behandlung, führte auch diese Strategie zum Erhalt geordnet makroporöser SiCN-Keramiken mit gleichmäßigen Porendurchmessern.

Die Qualitätskontrolle der synthetisierten Partikel erfolgte im Rahmen dieser Arbeit sowohl durch dynamische Lichtstreuung als auch durch Transmissionselektronenmikroskopie. Durch beide Methoden konnte aufgezeigt werden, dass monodisperse Partikel hergestellt werden konnten. Die Keramisierung der präkeramischen Materialien wurde zunächst durch thermogravimetrische Analyse untersucht, die poröse Struktur wurde anschließend im Rasterelektronenmikroskop charakterisiert, um abschließend optimale Synthese- und Prozessierungsparameter festzulegen.

Zusammenfassend wurden im Rahmen dieser Arbeit durch beide Synthesestrategien makroporöse SiCN-Keramiken mit geordneten Poren generiert. Der Schalenanteil kann dabei einfach durch die eingesetzte Menge des Polysilazans variiert werden. Dies beeinflusst die keramische Ausbeute, die für die in der Veröffentlichung vorgestellten Systeme im Bereich von 18-54 wt% liegt. Die Porengröße lässt sich durch den Durchmesser der eingesetzten Polymer-Kolloide beeinflussen.

Article

# Combining Soft Polysilazanes with Melt-Shear Organization of Core–Shell Particles: On the Road to Polymer-Templated Porous Ceramics

Anna K. Boehm <sup>1</sup>, Emanuel Ionescu <sup>2</sup>, Marcus Koch <sup>3</sup> and Markus Gallei <sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Chair in Polymer Chemistry, Saarland University, Campus Saarbrücken C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany; annakatharina.boehm@uni-saarland.de

<sup>2</sup> Department of Materials and Earth Sciences, Technische Universität Darmstadt, Otto-Berndt-Str. 3, 64287 Darmstadt, Germany; ionescu@materials.tu-darmstadt.de

<sup>3</sup> INM- Leibniz Institute for New Materials, Campus D2 2, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany; marcus.koch@leibniz-inm.de

\* Correspondence: markus.gallei@uni-saarland.de

Academic Editor: Sergio Navalon

Received: 27 August 2019; Accepted: 29 September 2019; Published: 30 September 2019



**Abstract:** The preparation of ordered macroporous SiCN ceramics has attracted significant interest and is an attractive area for various applications, e.g., in the fields of catalysis, gas adsorption, or membranes. Non-oxidic ceramics, such as SiCN, own a great stability based on the covalent bonds between the containing elements, which leads to interesting properties concerning resistance and stability at high temperature. Their peculiar properties have become more and more important for a manifold of applications, like catalysis or separation processes, at high temperatures. Within this work, a feasible approach for the preparation of ordered porous materials by taking advantage of polymer-derived ceramics is presented. To gain access to free-standing films consisting of porous ceramic materials, the combination of monodisperse organic polymer-based colloids with diameters of 130 nm and 180 nm featuring a processable preceramic polymer is essential. For this purpose, the tailored design of hybrid organic/inorganic particles featuring anchoring sites for a preceramic polymer in the soft shell material is developed. Moreover, polymer-based core particles are used as sacrificial template for the generation of pores, while the preceramic shell polymer can be converted to the ceramic matrix after thermal treatment. Two different routes for the polymer particles, which can be obtained by emulsion polymerization, are followed for covalently linking the preceramic polysilazane Durazane1800 (Merck, Germany): (i) Free radical polymerization and (ii) atom transfer radical polymerization (ATRP) conditions. These hybrid hard core/soft shell particles can be processed via the so-called melt-shear organization for the one-step preparation of free-standing particle films. A major advantage of this technique is the absence of any solvent or dispersion medium, enabling the core particles to merge into ordered particle stacks based on the soft preceramic shell. Subsequent ceramization of the colloidal crystal films leads to core particle degradation and transformation into porous ceramics with ceramic yields of 18–54%.

**Keywords:** polymer particle synthesis; particle processing; polymer chemistry; preceramic materials; melt-shear organization; polymer derived ceramic; core–shell

## 1. Introduction

Polymer-derived ceramics (PDCs) and nanocomposites emerged in the last decades as high-potential materials with unique phase compositions and microstructures, as well as outstanding structural and functional properties [1–8]. Their preparative access from liquid or soluble preceramic

polymers allows the use of various processing/shaping techniques to prepare (nano)powders, fibers, coatings, or monolithic parts. Among those, PDCs with designed micro/meso/macro porosity were developed for various purposes, such as gas separation, catalyst supports, thermal insulation, drug delivery, etc. [9–17]. Especially, macroporous non-oxidic polymer-derived ceramics such as SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and SiCN were developed as robust, high-temperature capable materials [18–24].

Various processing techniques have been used to achieve macroporosity in ceramic materials in general, and in PDCs in particular, e.g., direct foaming, replica methods, as well as the use of porogens (sacrificial fillers) [13,25,26]. As for specific applications, the presence of ordered porosity is required, and several approaches have been used to prepare ordered macroporous PDCs, such as lithography [27], additive manufacturing [28–31], or freeze casting [16,32,33]. Recently, the use of sacrificial fillers to generate ordered porosity in PDCs was proposed. Typically, particulate sacrificial polymeric fillers such as polystyrene (PS) [22,34,35], polymethylmethacrylate (PMMA) [36–38], polyethylene (PE) [39,40], or polyvinyl alcohol (PVA) [41] have been used. Ordered porosity may be achieved by (i) providing a stable colloidal mixture consisting of preceramic polymer and fillers, (ii) slow evaporation of the solvent, which occurs accompanied by a close(st) packed assemblage of the filler particles, and subsequently (iii) thermal treatment leading to ceramization of the preceramic polymer and the burn-out of the filler particles [2,35,42,43].

An alternative preparation of ordered macroporous PDCs considers the melt-shear organization of soft-shell/hard-core hybrid material formulations [44–49]. Within this context, the hard core can consist of a sacrificial material (such as PS, PMMA, etc.), which is removed during the subsequent thermal treatment, whereas the soft shell consists of a preceramic polymer, which is converted into ceramic during the thermal treatment. Compared to other preparation methods, e.g., electrosprayed core-shell nanoparticles, emulsion polymerization provides access to complex particle architectures in one step based on the phenomenon of incompatibility between different polymers [50–53]. The challenge within this context relates to the covalent binding of the preceramic polymer onto the particle surface and the cross-linking and ceramization behavior of the preceramic polymers, which has to be carefully controlled. For the purpose of the melt-shear assembly of the core particles, the preceramic polymer should be soft at the beginning of the process, in order to allow their closest-packed arrangement by core/shell particle merging. However, the polymer should be cured prior to ceramization in order to make it infusible and thus able to maintain the shape during the polymer-to-ceramic conversion.

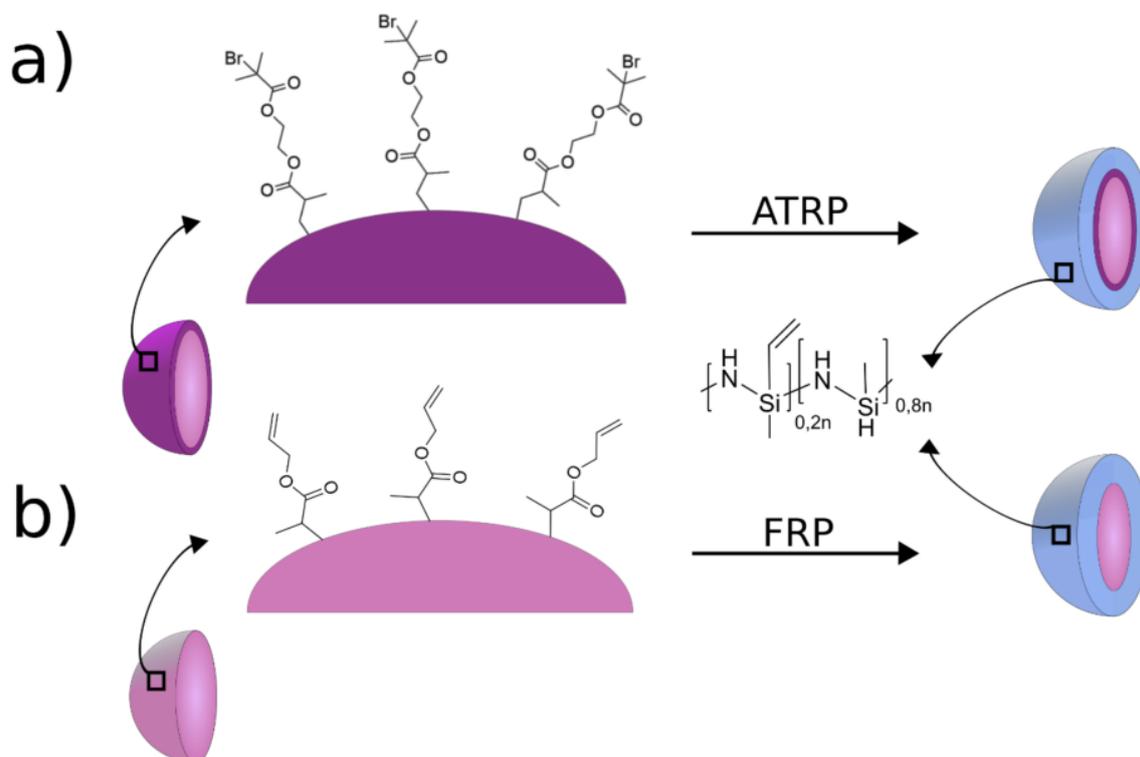
As for polysilazanes, their cross-linking and hardening behavior has been intensively studied in the past [54]. It was shown that the cross-linking of polysilazanes may occur via dehydrocoupling processes (Si–H/Si–H or Si–H/N–H) or, in the case that vinyl (or alkenyl) and Si–H groups are present, via hydrosilylation. Additionally, vinyl (alkenyl) polymerization can be used to cure the polysilazanes [54]. All mentioned methods to cross-link polysilazanes cannot be properly controlled, thus, once the process starts, it occurs until completion, resulting in an infusible, highly cross-linked polysilazane. This is rather disadvantageous when, e.g., the preparation of ceramic fibers is anticipated, which requires that the preceramic polymer is still meltable after the cross-linking step. This was recently achieved by using a tetra-*n*-butylammonium-fluoride-catalyzed Si–H/N–H dehydrocoupling process, which can be controlled very well upon termination with Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [55,56].

Similarly, the melt-shear organization to be used in the present study requires a covalent bond of the preceramic polymer on the surface of the polymer-based cores and a strict control of the cross-linking of the polysilazane. In the present work, vinyl polymerization was used to bind the polysilazane to the surface of monodisperse polymer-based core particles prepared via emulsion polymerization. For further processing of the hybrid core-shell particles through melt-shear organization, it is important to have a meltable, i.e., soft polysilazane shell [45]. Due to these basic prerequisites, the vinyl polymerization should take place in a defined way to prevent a too extensive cross-linking of the polysilazane, which comes with issues during processing. On the other hand, too few cross-linking sites of the soft shell would lead to a detachment of the shell material during extrusion and processing

via melt-shearing [57,58]. In more detail, the second challenge to be considered in the present study relates to the covalent bonding of the polysilazane to the core particles.

Concerning the polymer-based core particles, many monomers are suitable for starved-feed emulsion polymerization leading to monodisperse particles. In our work, we chose colloids mainly based on poly(methyl methacrylate) (MMA) as, in general, these materials feature good degradation behavior with respect to full removal of the sacrificial core materials.

Thus, the first strategy to prepare hybrid core-shell particles was based on free radical polymerization (FRP). Therefore, particles with free C=C double bonds were considered for this step. However, as FRP may lead also to an extensive cross-linking of the polysilazane itself (which is not desired at this stage), a grafting-from strategy was further chosen for building a meltable polysilazane shell around the polymer-based core particles. With an atom transfer radical polymerization (ATRP) initiator on the surface of the particles, it is possible to create a weakly cross-linked polysilazane shell at the particle surface, while extensive cross-linking of the polysilazane itself (like in the case of FRP) is suppressed. The covalent binding between functional groups of a particle surface and a polysilazane has not been reported for the preparation of structured and porous SiCN ceramic materials. Within the present study, we report, for the first time, the covalent binding of the preceramic polysilazane Durazane1800 to the surface of organic template particles, which are accessible via emulsion polymerization. Subsequent surface functionalization protocols comprising FRP and atom transfer radical polymerization (ATRP) for immobilization of the polysilazane shell are depicted in Figure 1. The linkage of the soft shell to the comparably hard core is investigated in more detail, as it is one of the basic prerequisites for the melt-shear organization technique.



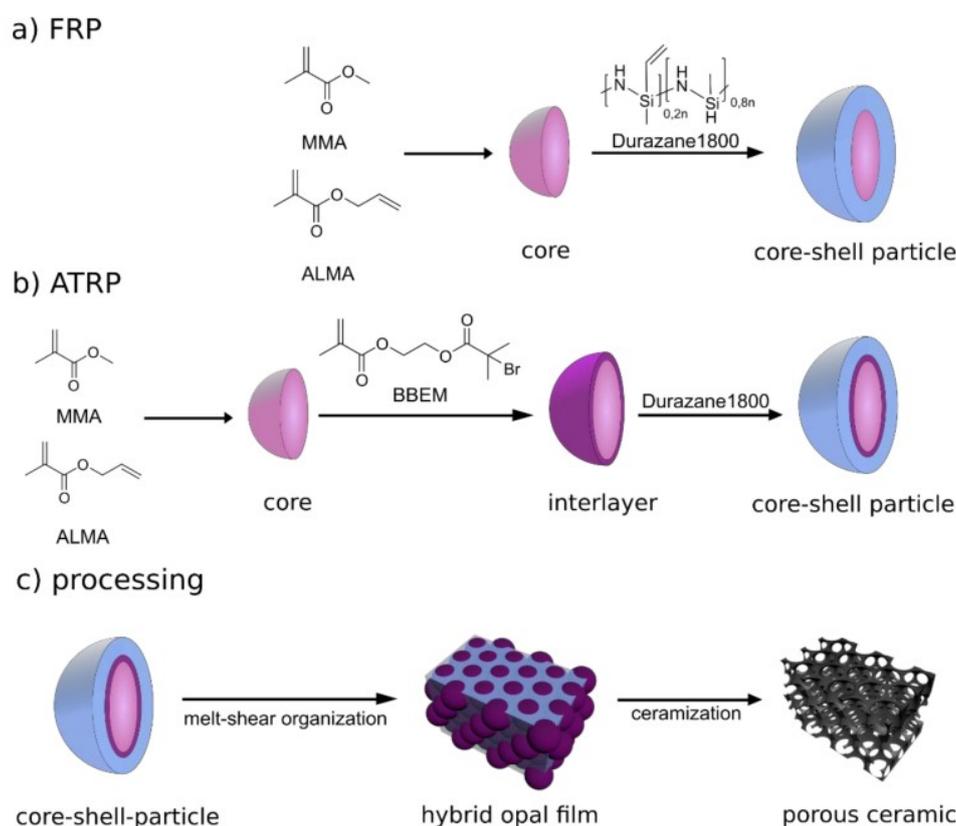
**Figure 1.** Functional groups on the particle surface of synthesized monodisperse colloids for the binding of polysilazane via atom transfer radical polymerization (ATRP) (a) and free radical polymerization (FRP) (b).

For both methods, organic particle cores with defined functional groups for each strategy were prepared via starved-feed emulsion polymerization. This technique allows the synthesis of seed shell architectures, while the shell contains the functional groups for the covalent binding of

the polysilazane. Polysilazane immobilization and application of the melt-shear organization technique yields free-standing preceramic opal films, while ceramization leads to ceramic inverse films with ordered open-porous structures.

## 2. Results and Discussion

In the present work, the preparation of ordered porous SiCN-based ceramic structures was realized upon using a preceramic polysilazane as a precursor and the melt-shear organization of colloidal soft-shell/hard-core hybrid particles (Figure 2).



**Figure 2.** Hybrid organic/inorganic preceramic core–shell particle synthesis via emulsion polymerization and FRP (a)/ATRP (b) and processing (c) into hybrid opal films through melt-shear organization, followed by thermal conversion into highly ordered porous SiCN ceramic.

Monodisperse polymeric particles prepared through the starved-feed emulsion polymerization were used as templates for well-defined pores. The use of simple physical blends consisting of the polymer particles and the commercially available polysilazane did not lead to hybrid opal film morphologies during melt-shearing, which were required to generate the ordered porous ceramic structures. Through this process, there was no homogenous embedding of the particles into the polysilazane as a matrix, emphasizing that a more defined immobilization of the soft shell to the organic core particles is necessary. In detail, for the blend system, the organic particles were observed in the middle of the film, while the viscous polysilazane flowed to the outside of the film. Furthermore, the film was too soft to separate it after application of the melt-shear process and no free-standing material could be obtained.

For that reason, it was necessary to fabricate hybrid core–shell particles with immobilization sites for polymer core and a polysilazane shell in order to impede a core–shell separation during processing. As Durazane1800 is inappropriate for the emulsion polymerization, the combination of the emulsion polymerization with other polymerization techniques was necessary, and grafting strategies were

taken into account. According to this principle, the creation of functional, monodisperse particles, capable for further reactions, such as free radical polymerization (FRP) or ATRP, is essential. This leads to hybrid colloids containing an organic, polymer-based core and an inorganic shell made of a ceramic precursor. These hybrid core–shell particles were suitable to form hybrid opal films using the melt-shear organization due to the monodisperse and cross-linked polymer-based colloid core and the covalently bound and meltable preceramic shell. These circumstances led to pressure-induced self-assembled core-particle stacks, as reported previously for the preparation of elastomeric opal films [43,49,59,60]. Hybrid opal films could be subsequently converted into porous ceramics by a ceramization process, which will be described in the ensuing sections.

As shown in Figure 2, two different types of particles were prepared for both intended polymerization methods, i.e., FRP and ATRP, to post-modify the comparably hard organic core particles with a soft polysilazane shell material. For FRP, accessible double bonds on the surface of the particles were used to bind the polysilazane. In the case of ATRP, the surface of the particles was functionalized with an ATRP inimer, leading to a grafting from linkage of the polysilazane onto the particle surface in a subsequent step.

### 2.1. Preparation of Porous SiCN -Ceramics via Free Radical Polymerization (FRP)

#### 2.1.1. Particle Synthesis via Starved-Feed Emulsion Polymerization

For the preparation of monodisperse colloids, the starved-feed emulsion polymerization technique was used. This convenient type of emulsion polymerization is a semi-continuous process, where the polymerization rate is higher than the addition of the monomer emulsion. This leads to a high control with respect to particle size, composition, and architecture [61–63]. In the case of FRP, cross-linked colloids made of methyl methacrylate and 30% allyl methacrylate, P(MMA-co-ALMA), were used. The advantage of using poly(methacrylates) lies in their good thermal degradation behavior, and has been previously used in our work [47]. The organic core particle as part of the final colloidal crystal structure was considered as the template and could be removed through a thermal degradation.

The synthesized particles were characterized by dynamic light scattering (DLS) (Figure S1) and transmission electron microscopy (TEM) in order to demonstrate their monodispersity and assess their size (Figure 3, Table 1).

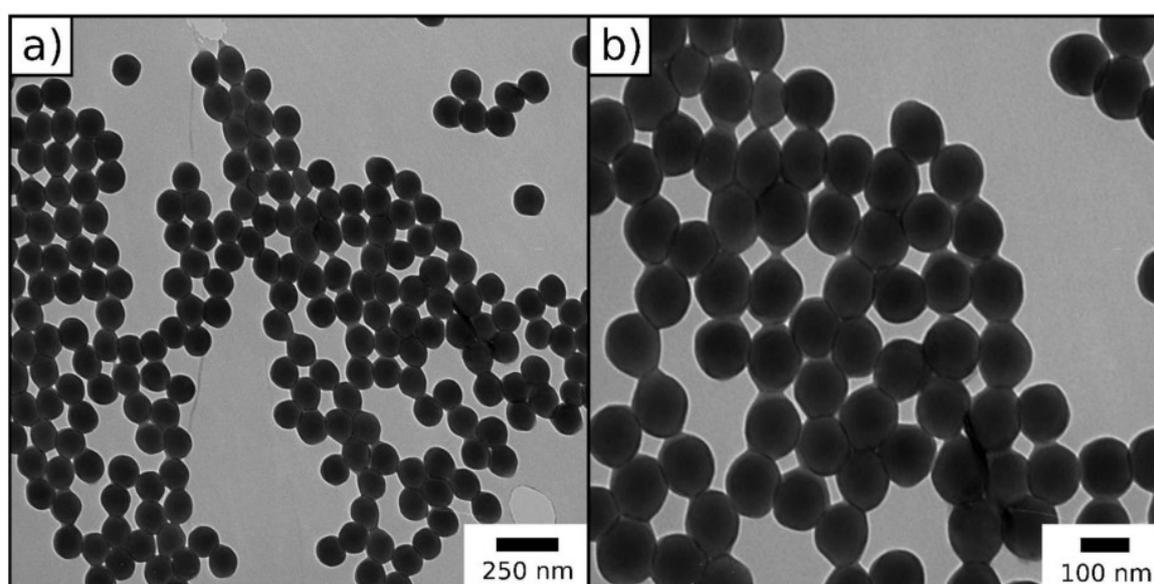


Figure 3. (a,b) Transmission electron microscopy (TEM) images of P(MMA-co-ALMA) particles.

**Table 1.** Average hydrodynamic diameter of particles measured by means of dynamic light scattering (DLS) and average.

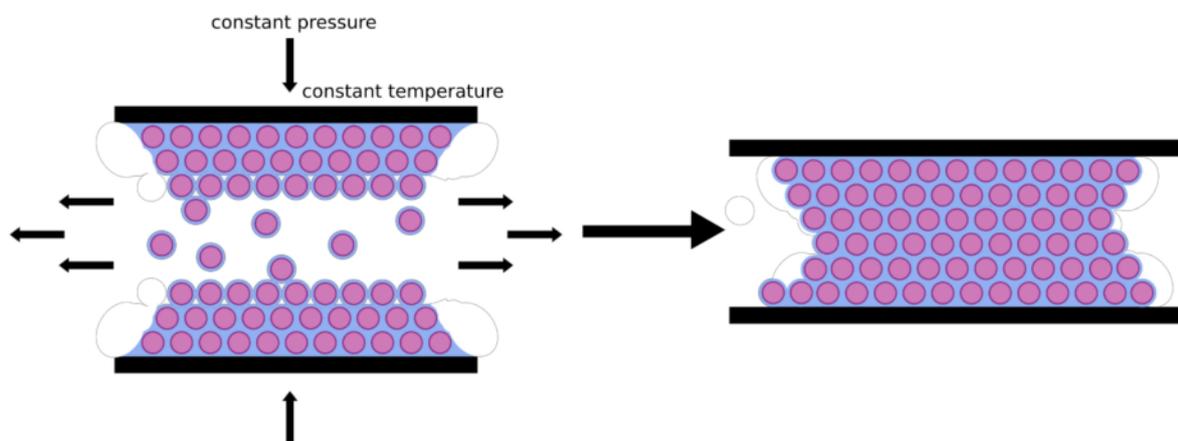
Method	Diameter (nm)	$\bar{D}$
DLS	147.8 $\pm$ 2.1	0.042
TEM	128.9 $\pm$ 1.6	-

Diameters of the dried particles, as determined by TEM. In the case of TEM analysis, 60 particles were measured with respect to their size.

In summary, both DLS and TEM measurements give proof for the successful synthesis of monodisperse particles, which is important for further processing of the particles through melt-shearing. By comparison, DLS measurements in general give a larger diameter for particle systems in contrast to the TEM images, because the hydrodynamic diameter of the particles is determined via DLS, which turns out to be larger compared to the diameter of dried particles.

### 2.1.2. Free Radical Polymerization of Durazane1800 on P(MMA-co-ALMA) Particles

For the free radical polymerization of the allyl groups on the colloid surface with the vinyl groups of the polysilazane, lyophilized particles were dissolved in toluene, and di-tert-butyl peroxide was used as an initiator, as peroxides are suitable for cross-linking of polysilazanes [64–66]. After free radical polymerization at 100 °C, toluene was removed under vacuum. The core-shell particles were transformed into a colloidal crystal using the melt-shear technique (Figure 4) at 160 bar and 160 °C.



**Figure 4.** Fabrication of colloidal crystals by using the melt-shear technique.

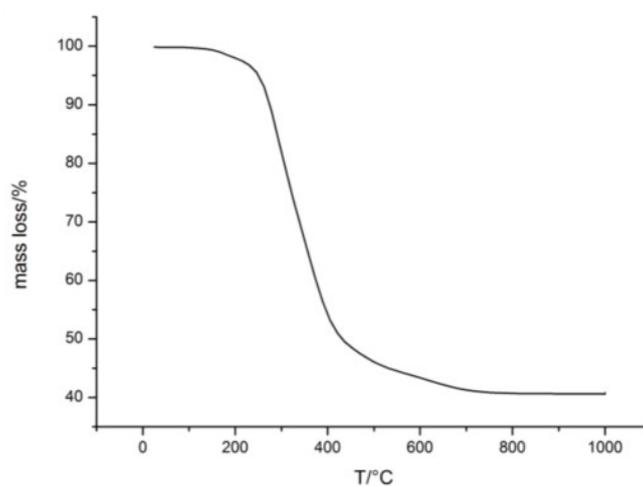
While the cross-linked P(MMA-co-ALMA) cores keep their shape, the soft preceramic shell starts flowing and builds a matrix for the organic core particles. In comparison to other methods leading to colloidal crystals, the melt-shear organization procedure provides access to free-standing particle-based films (see exemplary photograph in Figure 5). The diameter of the obtained films is about 4 cm while ca. 1 g of hybrid core-shell particles is applied for melt-shear processing.

To obtain a porous ceramic from the colloidal crystal, as obtained via the free-radical polymerization strategy for polysilazane immobilization, a small amount of the film (about 15 mg) was thermally treated at 1000 °C in inert gas atmosphere (TGA measurement of the ceramization process in Figure 6).

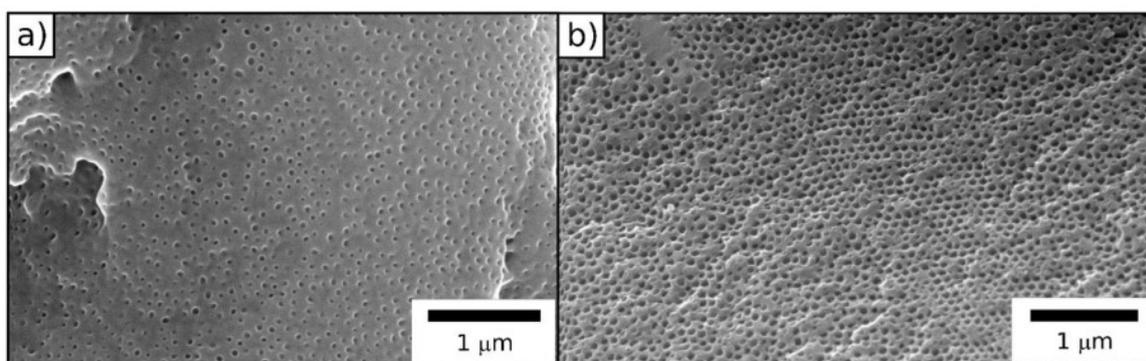
During this process, the polysilazane-based matrix converted into ceramic silicon carbonitride (SiCN), whereas the polymeric core particles degraded, leaving ordered pores (SEM images in Figure 7). Degradation starts at ca. 200 °C, which shows conformity with the literature [67]. The ceramic yield amounts to ca. 41%.



**Figure 5.** Photograph of a free-standing particle-based film processed through melt-shear organization.



**Figure 6.** Mass loss of the colloidal crystal made of particles from FRP during the thermal treatment.



**Figure 7.** SEM photographs of the (a) surface and (b) cross-section of a porous SiCN film after melt-shearing and ceramization of core/shell particles processed by emulsion polymerization and FRP.

SEM images (Figure 7) indicate the successful preparation of an ordered porous ceramic. While the surface is partially sealed, the cross-section is completely porous, and the diameter of the pores is determined to be 60 nm. In comparison to the original particle size, the pores have smaller diameters, which shows the effect of the material shrinkage during the ceramization process.

## 2.2. Preparation of Porous SiCN Ceramics via ATRP

After successful processing of core-shell particles through free radical polymerization, ATRP as another polymerization techniques for the construction of well-defined core-shell particles containing Durazane1800 will be compared. In general, ATRP can be considered to be more defined with respect to

addressable initiator moieties and, hence, for more defined linkages of polysilazane to the organic core material [68,69]. In this case, ATRP was used in order to obtain hybrid core-shell particles (Figure 1).

### 2.2.1. ATRP Inimer Particle Synthesis via Starved-Feed Emulsion Polymerization

For the preparation of monodisperse, the inimer-containing particles starved-feed emulsion polymerization technique was used. The particles consisted of a P(MMA-co-ALMA) core and a thin shell of the ATRP inimer 2-(2-bromoisobutyryloxy)ethyl methacrylate (BBEM). To avoid major secondary nucleation, the monomer emulsion containing the inimer was continuously added to the particle dispersion in starved-feed mode. The synthesized particles were characterized concerning their particle size distribution and size by DLS (Figure S2) and TEM (Figure 8, Table 2). We note that, besides the successful formation of spherical core/shell particles, some secondary nucleation during preparation of the inimer-shell particles occurred, which is due to the fact that the ATRP inimer cannot be fully dissolved in the added monomer/inimer emulsion.

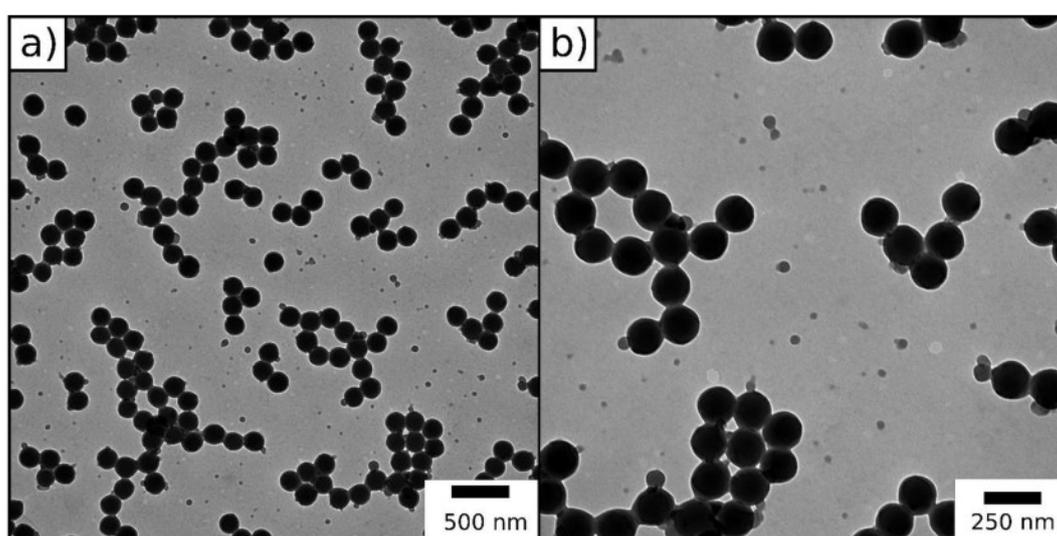


Figure 8. (a,b) TEM images of the inimer-containing particles.

Table 2. Average hydrodynamic diameter of particles measured by means of DLS and average.

Method	Diameter (nm)	$\bar{D}$
DLS	201.2 ± 4.4	0.008
TEM	183.7 ± 6.7	-

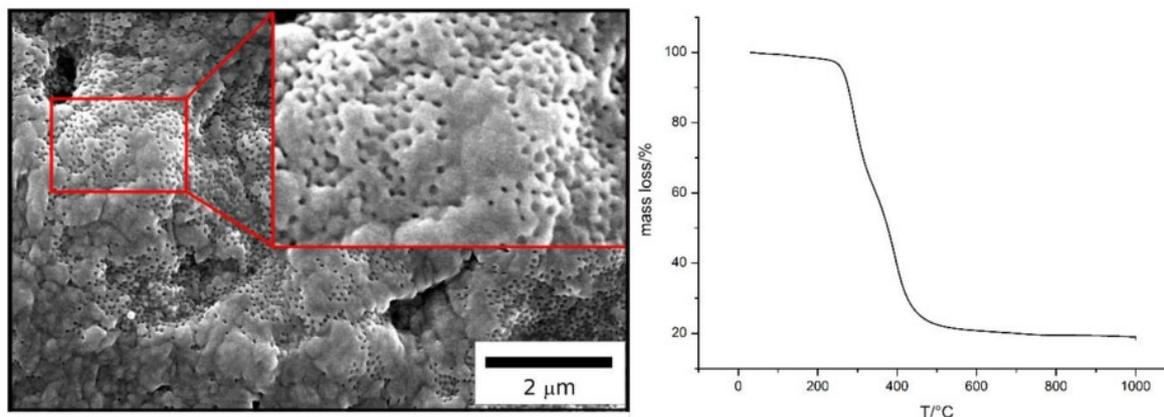
Diameters of the dried particles, as determined by TEM. In the case of TEM analysis, 60 particles were measured with respect to their size.

DLS measurements give proof for the successful synthesis of well-defined ATRP inimer particles. TEM images show a few smaller particles, originated by secondary nucleation during starved-feed emulsion polymerization caused by the intrinsic properties of the inimer BBEM. Nevertheless, in the next section, these novel particles will be used for polysilazane immobilization and particle processing.

### 2.2.2. Grafting from ATRP of Durazane1800 on the Surface of BBEM-Containing Particles

For the ATRP of Durazane1800,  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{PMDETA})\text{Br}]$  was chosen as a ligand due to its high activation rate in ATRP [68,69]. This is necessary because the vinylic groups of Durazane1800 were considered to feature a rather low reactivity. As solvent, anisole was chosen since it is a common solvent for ATRP reactions. However, in order to isolate the particles for intended processing, it was necessary to precipitate them from their dispersion in anisole. The first experiments with this solvent/particle

system did not lead to porous structures. Only through an excess of the polysilazane was a porous structure observed (Figure 9, TGA measurement of the ceramization process and SEM image).



**Figure 9.** SEM photograph of the cross-section of a porous SiCN film after melt-shearing and ceramization of core/shell particles processed by emulsion polymerization and ATRP. Degradation of the polymer cores starts at ca. 200 °C, ceramic yield amounts to 18 %.

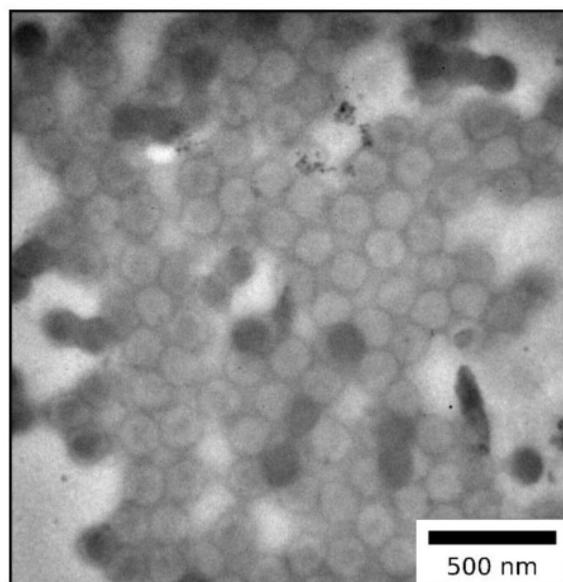
As a result of the excess of the polysilazane, there are thick filled interstices between the pores. This is a result of too much polysilazane matrix material impeding the preparation of the intended open-porous structure after thermal treatment. However, as mentioned above, the addition of more polysilazane for immobilization to the organic cores was necessary for particle processing. This additionally led to a decrease of the degree of order for the particles, which was also reflected by the positions of the final pores within the thermally-treated ceramic film. As a first conclusion here, the amount of polysilazane has to be reduced, while maintaining the capability of melt-shearing. It is assumed that the core–shell ratio was inappropriate. Moreover, it seemed that anisole could not be fully removed during particle precipitation, and the residual solvent causes problems during melt-shearing. To underpin this assumption, the organic solvent was changed from anisole to THF, which features a lower boiling point. Another advantage of THF as solvent is the higher reactivity within the ATRP system because of its higher polarity [70].

As described in the Experimental Section, hybrid core–shell particles featuring a polysilazane shell percentage of 60 wt.% were synthesized using ATRP (TEM image in Figure 10).

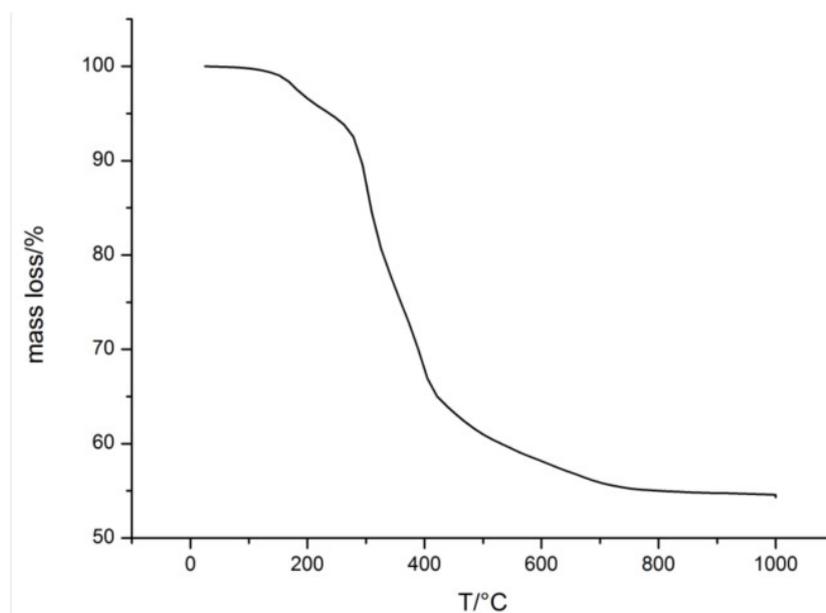
TEM image of the core–shell particles obtained after ATRP in THF revealed that the inimer-containing core-particles feature a closed shell surrounding the pristine organic core particles. In other words, an immobilized polysilazane shell was successfully formed. Analogously to the FRP systems in the previous section, hybrid core–shell particles from emulsion polymerization and ATRP were processed into a colloidal crystal stack through melt-shear organization at 160 bar and 160 °C. In a subsequent step, part of the particle-based hybrid film (about 15 mg) was converted into porous ceramics through thermal treatment (Figure 11, TGA measurement of the ceramization process, SEM images in Figure 12).

Referring to TGA measurement, degradation of the polymer core particles starts at ca. 200 °C. This measurement also shows degradation at 500–700 °C that is assumed to result from non-cross-linked silazane oligomers. The ceramic yield amounts to ca. 54 % which shows good conformity to the applied core-ratio of 60 wt.%.

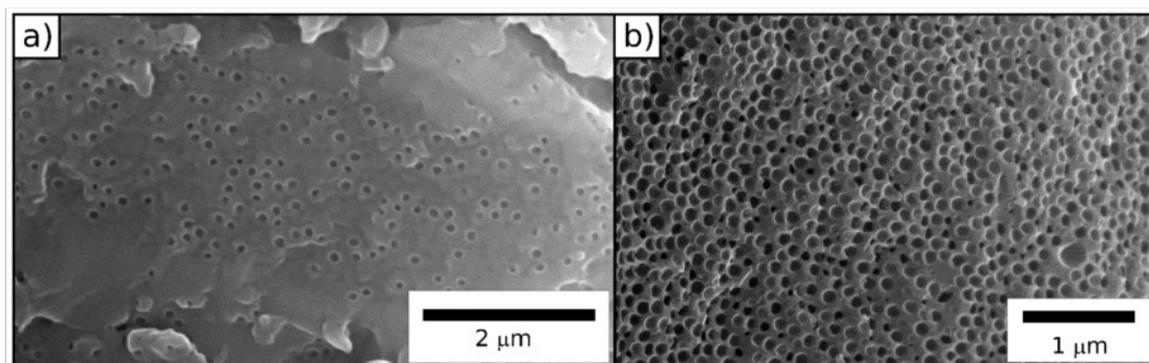
SEM images (Figure 12) of the colloidal crystal films after thermal treatment prove the successful preparation of an ordered porous ceramic. In analogy to the ceramics prepared from hybrid core/shell particles obtained after FRP, the surface was partially closed, while the cross-section showed an open-porous structure. The diameter of the pores was determined to be 98 nm, which was in good agreement with expectations taking the material shrinkage during the ceramization process into account.



**Figure 10.** TEM image of hybrid core-shell particles consisting of inimer-containing particles featuring a Durazane1800 shell.



**Figure 11.** Mass loss of the colloidal crystal made of particles from ATRP during the thermal treatment.



**Figure 12.** SEM photographs of the (a) surface and (b) cross-section of a porous SiCN film after melt-shearing and ceramization of core/shell particles processed by emulsion polymerization and ATRP.



GmbH, Ebersberg, Germany). The films were produced by a pressing process at 160 °C and 160 bar for 3 min.

### 3.6. Characterization

Transmission electron microscopy (TEM) measurements were carried out on a Zeiss EM10 (Zeiss, Oberkochen, Germany) electron microscope operating at 60 kV and a Zeiss EM10CR with an Olympus Megaview 2 camera and the iTEM (build) 1276 for camera control software. The images were obtained with a slow-scan CCD camera from TRS (Tröndle, Moorenweis, Germany) in brightfield mode. For dynamic light scattering (DLS) measurements, a Zetasizer ZS90 equipped with a 4 mW 633 nm He–Ne (Malvern Instruments, Malvern, UK) was used. For a typical determination, three measurements with 15 runs were carried out in water as dispersion medium with a solid content of about 0.12 ppm ( $1.2 \times 10^{-7}$  wt.%). Measurements were performed at 25 °C with an equilibration time of 120 s and a sample volume of about 1–1.5 mL. Automated data acquisition was carried out using a cumulant fit. Scanning electron microscopy (SEM) was performed with a XL30 FEG (FEI/Philips, Hillsboro, OR, USA), with accelerating voltages between 15 and 30 kV. The SEM samples are previously coated with gold for 100 s at 30 mA using a Q300T D (Quorum, Laughton, UK) sputter coater. TGA measurements were conducted with a TGA 2 (Mettler Toledo, Columbus, OH, USA).

## 4. Conclusions

In conclusion, the demonstrated work shows an efficient way to produce SiCN ceramics with ordered macropores. As a precursor for the ceramics, the preceramic polymer Durazane1800 was used while methacrylate-based colloids conducted as pore templates. At first, in order to obtain hybrid organic/inorganic core–shell particles, starved-feed emulsion polymerization was combined with other polymerization techniques, such as free radical polymerization and ATRP. Regarding the melt-shear organization process, it is important to synthesize strongly cross-linked core particles. At the same time, the network based on Durazane1800 is only weakly cross-linked and a too extensive curing of this material was avoided. This leads to a meltable shell, which is also a requirement for melt-shear organization. Melt-shear organization transforms the core–shell particles into free-standing colloidal crystal, while ceramization leads to macroporous SiCN ceramics through degradation of the polymer cores.

Both processes, FRP and ATRP, allow the binding of Durazane1800 on the surface of different monodisperse particles prepared via emulsion polymerization. As it is shown in this work, the synthesized hybrid particles were suitable for melt-shear organization and delivered opal films, which were successfully converted into porous ceramics by thermal removal of the polymer-based core particles.

The present work shows an efficient way to process SiCN ceramics with ordered macropores, which uses a preceramic polymer, i.e., a polysilazane, as precursor for the SiCN ceramic and methacrylate-based colloids conduct as pore templates.

Further work in the field of macroporous SiCN ceramics will be concerning the specific surface areas and mechanical properties, like high temperature or oxidation resistance, of the fabricated materials. In our opinion, as only small amounts of the hybrid material were converted into ceramic material, possible applications for the prepared ceramics lies especially in the field of catalysis. We envisage that thermal treatment of larger particle-based hybrid polymer films can lead to porous ceramics for the preparation of functional porous ceramic membranes for separation processes.

**Supplementary Materials:** The following are available online at XXX: Figure S1: Photography of a film out of organic particles mixed with Durazane1800 and processed by melt-shear organization; Figure S2: DLS measurement of P(MMA-co-ALMA) particles.

**Author Contributions:** Conceptualization: A.K.B. and M.G.; methodology: A.K.B., M.K., and M.G.; validation: A.K.B., M.K., and M.G.; investigation: A.K.B.; writing—original draft preparation: M.G., E.I., and A.K.B.;

writing—review and editing: A.K.B, E.I., M.K., and M.G.; supervision: M.G.; project administration: M.G.; funding acquisition: M.G.

**Funding:** M.G. acknowledges partial support in the frame of the DFG project GA-2169/5-1.

**Acknowledgments:** M.G. acknowledges partial support in the frame of the DFG project GA-2169/5-1. The authors thank Merck KGaA for supplying of Durazane1800, and especially Theresa Lorenz for supporting information about polysilazanes. We acknowledge support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) and Saarland University within the funding programme Open Access Publishing.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflicts of interests.

## References

- Colombo, P.; Mera, G.; Riedel, R.; Soraru, G.D. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 1805–1837. [[CrossRef](#)]
- Mera, G.; Gallei, M.; Bernard, S.; Ionescu, E. Ceramic Nanocomposites from Tailor-Made Pre ceramic Polymers. *Nanomaterials-Basel* **2015**, *5*, 468–540. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Mera, G.; Navrotsky, A.; Sen, S.; Kleebe, H.-J.; Riedel, R. Polymer-derived SiCN and SiOC ceramics—structure and energetics at the nanoscale. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3826–3836. [[CrossRef](#)]
- Riedel, R.; Mera, G.; Hauser, R.; Kloneczynski, A. Silicon-based polymer-derived ceramics: Synthesis properties and applications—a review dedicated to Prof. Dr. Fritz Aldinger on the occasion of his 65th birthday. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2006**, *114*, 425–444. [[CrossRef](#)]
- Ionescu, E.; Bernard, S.; Lucas, R.; Kroll, P.; Ushakov, S.; Navrotsky, A.; Riedel, R. Polymer-Derived Ultra-High Temperature Ceramics (UHTCs) and Related Materials. *Adv. Eng. Mater.* **2019**, *21*. [[CrossRef](#)]
- Ionescu, E.; Kleebe, H.J.; Riedel, R. Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC-NCs): Preparative approaches and properties. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5032–5052. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Stabler, C.; Ionescu, E.; Graczyk-Zajac, M.; Gonzalo-Juan, I.; Riedel, R. Silicon oxycarbide glasses and glass-ceramics: “All-Rounder” materials for advanced structural and functional applications. *J. Am. Ceram. Soc.* **2018**, *101*, 4817–4856. [[CrossRef](#)]
- Weinmann, M.; Ionescu, E.; Riedel, R.; Aldinger, F. Precursor-Derived Ceramics. *Handb. Adv. Ceram. Mater. Appl. Process. Prop. 2nd Ed.* **2013**, 1025–1101. [[CrossRef](#)]
- Lale, A.; Schmidt, M.; Mallmann, M.D.; Bezerra, A.V.A.; Acosta, E.D.; Machado, R.A.F.; Demirci, U.B.; Bernard, S. Polymer-Derived Ceramics with engineered mesoporosity: From design to application in catalysis. *Surf. Coat. Tech.* **2018**, *350*, 569–586. [[CrossRef](#)]
- Bernard, S.; Miele, P. Ordered mesoporous polymer-derived ceramics and their processing into hierarchically porous boron nitride and silicoboron carbonitride monoliths. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1923–1931. [[CrossRef](#)]
- Bernard, S.; Miele, P. Polymer-derived ordered mesoporous silicon-boron-carbon-nitrogen (Si/B/C/N) ceramics. *J. Ceram. Sci. Technol.* **2013**, *4*, 113–122. [[CrossRef](#)]
- Lu, K. Porous and high surface area silicon oxycarbide-based materials—a review. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2015**, *97*, 23–49. [[CrossRef](#)]
- Vakifahmetoglu, C.; Zeydanli, D.; Colombo, P. Porous polymer derived ceramics. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2016**, *106*, 1–30. [[CrossRef](#)]
- Vakifahmetoglu, C.; Zeydanli, D.; Ozalp, V.C.; Borsa, B.A.; Soraru, G.D. Hierarchically porous polymer derived ceramics: A promising platform for multidrug delivery systems. *Mater. Des.* **2018**, *140*, 37–44. [[CrossRef](#)]
- Schumacher, D.; Wilhelm, M.; Rezwan, K. Modified solution based freeze casting process of polysiloxanes to adjust pore morphology and surface functions of SiOC monoliths. *Mater. Des.* **2018**, *160*, 1295–1304. [[CrossRef](#)]
- Zhang, H.; Nunes, P.D.A.; Wilhelm, M.; Rezwan, K. Hierarchically ordered micro/meso/macroporous polymer-derived ceramic monoliths fabricated by freeze-casting. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2016**, *36*, 51–58. [[CrossRef](#)]
- Prenzel, T.; Wilhelm, M.; Rezwan, K. Pyrolyzed polysiloxane membranes with tailorable hydrophobicity, porosity and high specific surface area. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *169*, 160–167. [[CrossRef](#)]
- Jüttke, Y.; Richtera, H.; Voigt, I.; Prasad, R.M.; Bazarjanib, M.S.; Gurlob, A.; Riedel, R. Polymer derived ceramic membranes for gas separation. *Chem. Eng.* **2013**, *32*. [[CrossRef](#)]

19. Konegger, T.; Tsai, C.-C.; Peterlik, H.; Creager, S.E.; Bordia, R.K. Asymmetric polysilazane-derived ceramic structures with multiscalar porosity for membrane applications. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *232*, 196–204. [[CrossRef](#)]
20. Konegger, T.; Williams, L.F.; Bordia, R.K. Planar, polysilazane-derived porous ceramic supports for membrane and catalysis applications. *J. Am. Ceram. Soc.* **2015**, *98*, 3047–3053. [[CrossRef](#)]
21. Colombo, P. Engineering porosity in polymer-derived ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, *28*, 1389–1395. [[CrossRef](#)]
22. Sung, I.-K.; Mitchell, C.M.; Kim, D.-P.; Kenis, P.J.A. Tailored Macroporous SiCN and SiC Structures for High-Temperature Fuel Reforming. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1336–1342. [[CrossRef](#)]
23. Wang, H.; Zheng, S.-y.; Li, X.-d.; Kim, D.-p. Preparation of three-dimensional ordered macroporous SiCN ceramic using sacrificing template method. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *80*, 357–362. [[CrossRef](#)]
24. Xiao, Z.; Wang, A.; Kim, D.-P. 3D macroporous SiCN ceramic patterns tailored by thermally-induced deformation of template. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2853–2857. [[CrossRef](#)]
25. Colombo, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. *Phil. Trans. Math. Phys. Eng. Sci.* **2006**, *364*, 109–124. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Studart, A.R.; Gonzenbach, U.T.; Tervoort, E.; Gauckler, L.J. Processing routes to macroporous ceramics: A review. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89*, 1771–1789. [[CrossRef](#)]
27. Yoon, T.-H.; Hong, L.-Y.; Kim, D.-P. Fabrication of SiC-based Ceramic Microstructures from Preceramic Polymers with Sacrificial Templates and Softlithography Techniques. In *Lithography*; Wang, M., Ed.; Intech Open: London, UK, 2010; pp. 427–446.
28. Colombo, P.; Schmidt, J.; Franchin, G.; Zocca, A.; Gunster, J. Additive manufacturing techniques for fabricating complex ceramic components from preceramic polymers. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **2017**, *96*, 16–23.
29. Schmidt, J.; Colombo, P. Digital light processing of ceramic components from polysiloxanes. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2018**, *38*, 57–66. [[CrossRef](#)]
30. Zocca, A.; Colombo, P.; Gomes, C.M.; Gunster, J. Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities. *J. Am. Ceram. Soc.* **2015**, *98*, 1983–2001. [[CrossRef](#)]
31. Eckel, Z.C.; Zhou, C.Y.; Martin, J.H.; Jacobsen, A.J.; Carter, W.B.; Schaedler, T.A. 3D PRINTING Additive manufacturing of polymer-derived ceramics. *Science* **2016**, *351*, 58–62. [[CrossRef](#)]
32. Naviroj, M.; Miller, S.M.; Colombo, P.; Faber, K.T. Directionally aligned macroporous SiOC via freeze casting of preceramic polymers. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2015**, *35*, 2225–2232. [[CrossRef](#)]
33. Grebenyuk, Y.; Zhang, H.X.; Wilhelm, M.; Rezwani, K.; Dreyer, M.E. Wicking into porous polymer-derived ceramic monoliths fabricated by freeze-casting. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2017**, *37*, 1993–2000. [[CrossRef](#)]
34. Zhang, Z.; Shen, W.; Ye, C.; Luo, Y.; Li, S.; Li, M.; Xu, C.; Song, Y. Large-area, crack-free polysilazane-based photonic crystals. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5300–5303. [[CrossRef](#)]
35. Ewert, J.-K.; Denner, C.; Friedrich, M.; Motz, G.; Kempe, R. Meso-Structuring of SiCN Ceramics by Polystyrene Templates. *Nanomaterials-Basel* **2015**, *5*, 425–435. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
36. Colombo, P.; Bernardo, E.; Bissetto, L. Novel Microcellular Ceramics from a Silicone Resin. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *87*, 152–154. [[CrossRef](#)]
37. Kim, Y.-W.; Kim, S.-H.; Kim, H.-D.; Park, C.B. Processing of closed-cell silicon oxycarbide foams from a preceramic polymer. *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 5647–5652. [[CrossRef](#)]
38. Vakifahmetoglu, C.; Menapace, I.; Hirsch, A.; Bissetto, L.; Hauser, R.; Riedel, R.; Colombo, P. Highly porous macro- and micro-cellular ceramics from a polysilazane precursor. *Ceram. Int.* **2009**, *35*, 3281–3290. [[CrossRef](#)]
39. Wang, C.M.; Wang, J.; Park, C.B.; Kim, Y.W. Processing of porous silicon oxycarbide ceramics from extruded blends of polysiloxane and low-density polyethylene. *J. Ceram. Process. Res.* **2009**, *10*, 238–242. [[CrossRef](#)]
40. Schmalz, T.; Hausherr, J.M.; Mueller, W.; Kraus, T.; Krenkel, W.; Kempe, R.; Motz, G. Analysis of polyethylene-particle filled SiCN precursor and the resulting porous ceramics with emphasis on using micro computed tomography. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2011**, *119*, 477–482. [[CrossRef](#)]
41. Nedunchezian, S.; Sujith, R.; Kumar, R. Processing and characterization of polymer precursor derived silicon oxycarbide ceramic foams and compacts. *J. Adv. Ceram.* **2013**, *2*, 318–324. [[CrossRef](#)]
42. Kaur, S.; Gallei, M.; Ionescu, E. Polymer–Ceramic Nanohybrid Materials. *Adv. Polym. Sci.* **2015**, *267*, 143–185. [[CrossRef](#)]

43. Schäfer, C.G.; Vowinkel, S.; Hellmann, G.P.; Herdt, T.; Contiu, C.; Schneider, J.J.; Gallei, M. A polymer based and template-directed approach towards functional multidimensional microstructured organic/inorganic hybrid materials. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7960–7975. [[CrossRef](#)]
44. Winter, T.; Su, X.; Hatton, T.A.; Gallei, M. Ferrocene-Containing Inverse Opals by Melt-Shear Organization of Core/Shell Particles. *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, 1800428. [[CrossRef](#)]
45. Schäfer, C.G.; Winter, T.; Heidt, S.; Dietz, C.; Ding, T.; Baumberg, J.J.; Gallei, M. Smart polymer inverse-opal photonic crystal films by melt-shear organization for hybrid core-shell architectures. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2204–2214. [[CrossRef](#)]
46. Vowinkel, S.; Schäfer, C.G.; Cherkashinin, G.; Fasel, C.; Roth, F.; Liu, N.; Dietz, C.; Ionescu, E.; Gallei, M. 3D-ordered carbon materials by melt-shear organization for tailor-made hybrid core-shell polymer particle architectures. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 3976–3986. [[CrossRef](#)]
47. Vowinkel, S.; Malz, F.; Rode, K.; Gallei, M. Single-source macroporous hybrid materials by melt-shear organization of core-shell particles. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 11179–11190. [[CrossRef](#)]
48. Vowinkel, S.; Boehm, A.; Schäfer, T.; Gutmann, T.; Ionescu, E.; Gallei, M. Pre-ceramic Core-Shell Particles for the Preparation of Hybrid Colloidal Crystal Films by Melt-Shear Organization and Conversion into Porous Ceramics. *Mater. Des.* **2018**, *160*, 926–935. [[CrossRef](#)]
49. Gallei, M. Functional Polymer Opals and Porous Materials by Shear-Induced Assembly of Tailor-Made Particles. *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, 1700648. [[CrossRef](#)]
50. Wang, K.; Wen, H.-F.; Yu, D.-G.; Yang, Y.; Zhang, D.-F. Electrospayed hydrophilic nanocomposites coated with shellac for colon-specific delayed drug delivery. *Mater. Des.* **2018**, *143*, 248–255. [[CrossRef](#)]
51. Yu, D.-G.; Zheng, X.-L.; Yang, Y.; Li, X.-Y.; Williams, G.R.; Zhao, M. Immediate release of helicid from nanoparticles produced by modified coaxial electrospaying. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *473*, 148–155. [[CrossRef](#)]
52. Yang, Y.-Y.; Zhang, M.; Wang, K.; Yu, D.-G. pH-sensitive polymer nanocoating on hydrophilic composites fabricated using modified coaxial electrospaying. *Mater. Lett.* **2018**, *227*, 93–96. [[CrossRef](#)]
53. Duda, Y.; Vázquez, F. Modeling of composite latex particle morphology by off-lattice Monte Carlo simulation. *Langmuir* **2005**, *21*, 1096–1102. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
54. Kroke, E.; Li, Y.-L.; Konetschny, C.; Lecomte, E.; Fasel, C.; Riedel, R. Silazane derived ceramics and related materials. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2000**, *26*, 97–199. [[CrossRef](#)]
55. Flores, O.; Schmalz, T.; Krenkel, W.; Heymann, L.; Motz, G. Selective cross-linking of oligosilazanes to tailored meltable polysilazanes for the processing of ceramic SiCN fibres. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 15406–15415. [[CrossRef](#)]
56. Furtat, P.; Lenz-Leite, M.; Ionescu, E.; Machado, R.A.F.; Motz, G. Synthesis of fluorine-modified polysilazanes via Si-H bond activation and their application as protective hydrophobic coatings. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 25509–25521. [[CrossRef](#)]
57. Viel, B.; Ruhl, T.; Hellmann, G.P. Reversible Deformation of Opal Elastomers. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5673–5679. [[CrossRef](#)]
58. Schäfer, C.G.; Viel, B.; Hellmann, G.P.; Rehahn, M.; Gallei, M. Thermo-cross-linked Elastomeric Opal Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 10623–10632. [[CrossRef](#)]
59. Schäfer, C.G.; Gallei, M.; Zahn, J.T.; Engelhardt, J.; Hellmann, G.P.; Rehahn, M. Reversible Light-, Thermo-, and Mechano-Responsive Elastomeric Polymer Opal Films. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2309–2318. [[CrossRef](#)]
60. Scheid, D.; Lederle, C.; Vowinkel, S.; Schäfer, C.G.; Stühn, B.; Gallei, M. Redox- and mechano-chromic response of metallopolymer-based elastomeric colloidal crystal films. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2583–2590. [[CrossRef](#)]
61. Ruhl, T.; Hellmann, G.P. Colloidal Crystals in Latex Films: Rubbery Opals. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3502–3505. [[CrossRef](#)]
62. Ruhl, T.; Spahn, P.; Hellmann, G.P. Artificial opals prepared by melt compression. *Polymer* **2003**, *44*, 7625–7634. [[CrossRef](#)]
63. Schäfer, C.G.; Lederle, C.; Zentel, K.; Stühn, B.; Gallei, M. Utilizing stretch-tunable thermochromic elastomeric opal films as novel reversible switchable photonic materials. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1852–1860. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
64. Kojima, A.; Hoshii, S.; Muto, T. Characteristics of polysilazane compound and its application as coating for carbon material. *J. Mater. Sci. Lett.* **2002**, *21*, 757–760. [[CrossRef](#)]

65. Konegger, T.; Patidar, R.; Bordia, R.K. A novel processing approach for free-standing porous non-oxide ceramic supports from polycarbosilane and polysilazane precursors. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2015**, *35*, 2679–2683. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
66. D'Elia, R.; Dusserre, G.; Del Confetto, S.; Eberling-Fux, N.; Descamps, C.; Cutard, T. Cure kinetics of a polysilazane system: Experimental characterization and numerical modelling. *Eur. Polym. J.* **2016**, *76*, 40–52. [[CrossRef](#)]
67. Ferriol, M.; Gentilhomme, A.; Cochez, M.; Oget, N.; Mieloszynski, J. Thermal degradation of poly (methyl methacrylate)(PMMA): Modelling of DTG and TG curves. *Polym. Degrad. Stabil.* **2003**, *79*, 271–281. [[CrossRef](#)]
68. Zoppe, J.O.; Ataman, N.C.; Mocny, P.; Wang, J.; Moraes, J.; Klok, H.A. Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: State-of-the-Art, Opportunities, and Challenges in Surface and Interface Engineering with Polymer Brushes. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 1105–1318. [[CrossRef](#)]
69. Mazurowski, M.; Gallei, M.; Li, J.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M. Redox-Responsive Polymer Brushes Grafted from Polystyrene Nanoparticles by Means of Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8970–8981. [[CrossRef](#)]
70. Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015–4039. [[CrossRef](#)]

**Sample Availability:** Samples of the compounds (particles, colloidal crystals, porous ceramics) are available from the authors.



© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 9.1.2 Gemischte Metalloxide als Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien

Diese Arbeit wurde in *ACS Applied Materials & Interfaces* veröffentlicht:

A. K. Boehm, S. Husmann, M. Besch, O. Janka, V. Presser, M. Gallei, *Porous Mixed-Metal Oxide Li-Ion Battery Electrodes by Shear-Induced Co-assembly of Precursors and Tailored Polymer Particles*, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2021**.

Die Supporting Information ist online verfügbar unter: DOI: 10.1021/acsami.1c19027

Diese Arbeit wurde von *ACS Publications* veröffentlicht und mit Genehmigung übernommen. ©2021

Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 60 %.

### Erläuterung der Beiträge der MitautorInnen

Anna K. Boehm: Konzept-Entwicklung, Synthese, Material-Verarbeitung, Analytik, Verfassung der Publikation

Samantha Husmann: Material-Verarbeitung, Analytik

Marie Besch: Material-Verarbeitung, Analytik

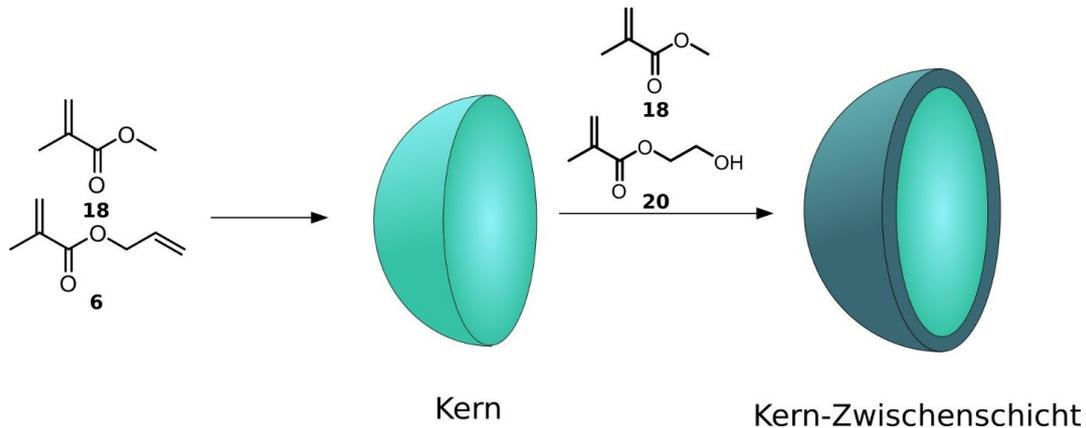
Oliver Janka: Analytik

Volker Presser: Konzept-Entwicklung, Methodik

Markus Gallei: Konzept-Entwicklung, Methodik

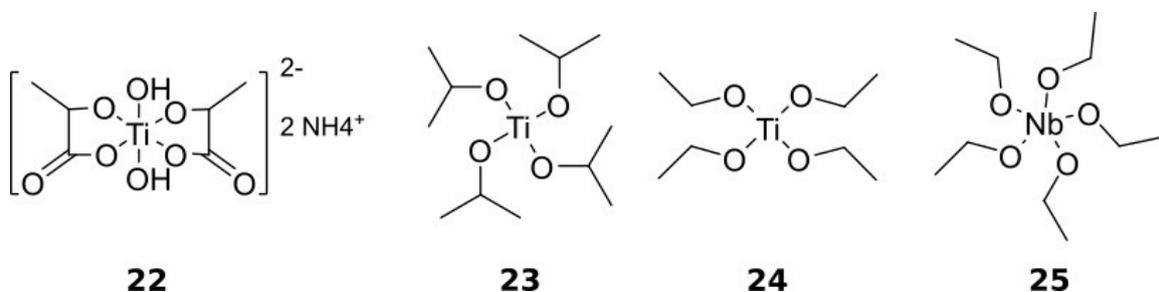
Im Rahmen dieser Arbeit sollten poröse anorganische Materialien hergestellt werden. Grundlage hierfür sind Materialien auf Basis von Polymer-Kolloiden und verschiedener Sol-Gel-Präkursoren; durch anschließende thermische Behandlung sollten die Präkursoren in ihre Oxide überführt werden und gleichzeitig die Kolloide abgebaut werden.

Aufgrund des Anspruchs an die vollständige Zersetzung der polymeren Porentemplate wurden wie in Kapitel 8.1.1 PMMA-basierte Kolloid-Systeme gewählt. Bei diesem Projekt lag der Anspruch der Partikel weiterhin in der Möglichkeit, die Präkursor-Moleküle kovalent an die polymeren Kolloide zu binden, um im Schmelze-Scherverfahren eine hohe Ordnung der Partikel in der anorganischen Matrix zu erreichen. Dazu wurde die Partikeloberfläche mit dem hydrophilen Monomer HEMA ausgekleidet. Die Partikelsynthese konnte trotz der Wasserlöslichkeit des Monomers HEMA als *One-Pot*-Synthese durchgeführt werden, da hier die Comonomere MMA und ALMA als Schleppmittel für HEMA dienen. Somit konnten polymerbasierte Partikel hergestellt werden, auf deren Oberfläche 15 wt% HEMA copolymerisiert wurden. Die Partikelsynthese wird in **Schema 6** gezeigt.



**Schema 6:** Synthese von Kern-Zwischenschicht-Partikeln durch *starved-feed* EP: Der Aufbau von vernetzten Kernen wird durch die Monomere MMA **18** und ALMA **6** gewährleistet, während die Zwischenschicht neben MMA das hydrophile Monomer HEMA **20** enthält, welches die kovalenten Anbindung der Sol-Gel-Präkursoren an die Partikel gewährleisten soll. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[535]</sup>

Die Dispersität der hergestellten Partikel konnte durch Analyse mittels dynamischer Lichtstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie als monodispers beurteilt werden. Nach Gefriertrocknung konnten die Partikel für den folgenden Sol-Gel-Prozess in THF dispergiert werden. Neben der Verwendung verschiedener Sol-Gel-Präkursoren (**Abbildung 37**), wurden Partikel mit unterschiedlichen Durchmessern eingesetzt sowie der Einfluss des pH-Wertes auf den Sol-Gel-Prozess untersucht.



**Abbildung 37:** Strukturformeln der in dieser Arbeit verwendeten Sol-Gel-Präkursoren: Titanbis(ammoniumlactat)dihydroxid **22**, Titanisopropoxid **23**, Titanethoxid **24** und Niobethoxid **25**.

Im Zuge der Variationen des Systems, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, konnte gezeigt werden, dass sich jeder der Präkursoren im Hinblick auf seine Verarbeitbarkeit individuell verhält, was auf dessen Hydrolyserate zurückgeführt wurde. Es zeigte sich, dass Systeme, die auf einem Präkursor mit einer schnellen Hydrolyserate beruhen, höher geordnete Keramiken liefern. Dennoch liefert die gezeigte Route ein universelles Werkzeug, um verschiedenste poröse Keramiken zu fabrizieren. Weiterhin konnte der Porendurchmesser durch den Partikeldurchmesser der eingesetzten Kolloide beeinflusst werden. Als letzter Parameter wurde der Einfluss des pH-Werts

während der Reaktion untersucht. Hierbei zeigte sich, dass ein stark saurer pH-Wert im Bereich von 1-3 die besten Ergebnisse hinsichtlich einer geordneten Porosität liefert.

Zur Untersuchung der porösen Strukturen wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt, weiterhin wurden die Oxide durch Röntgendiffraktometrie und energiedispersive Röntgenspektroskopie charakterisiert.

Nach der Untersuchung der genannten Parameter bestand das Ziel dieser Arbeit weiterhin darin, ein gemischtes Metalloxid zu generieren, welches sich als Elektrodenmaterial für Lithiumionen-Batterien eignet. Hierfür wurden die Präkursoren Niobethoxid **25** und Titanethoxid **24** in einem Verhältnis von 5:1 eingesetzt. Durch anschließende thermische Umwandlung konnte ein poröses Mischoxid erhalten werden, welches als Elektrodenmaterial eingesetzt werden kann. Hierbei erreicht das Material eine Kapazität von 335 mAh/g bei einer Rate von 10 mA/g, nach 1000 Durchgängen bei 250 mA/g liegt die Kapazität immer noch bei 84 %.

# Porous Mixed-Metal Oxide Li-Ion Battery Electrodes by Shear-Induced Co-assembly of Precursors and Tailored Polymer Particles

Anna K. Boehm, Samantha Husmann, Marie Besch, Oliver Janka, Volker Presser,\* and Markus Gallei\*

Cite This: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, 61166–61179

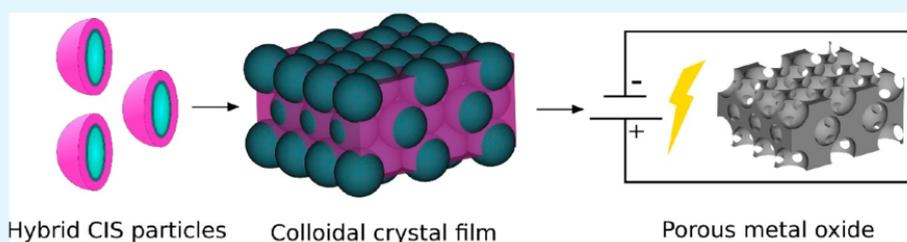
Read Online

ACCESS |

Metrics &amp; More

Article Recommendations

Supporting Information



**ABSTRACT:** Due to their various applications, metal oxides are of high interest for fundamental research and commercial usage. Per applications as catalysts or electrochemical devices, the tailored design of metal oxides featuring a high specific surface area and additional functionalities is of the utmost importance for the performance of the resulting materials. We report a new method for preparing free-standing films consisting of hierarchically porous metal oxides (titanium and niobium based) by combining emulsion polymerization and shear-induced monodisperse particle self-assembly in the presence of sol–gel precursors. After thermal treatment, the resulting porous materials can be used as electrodes in Li-ion batteries. The titanium and niobium sol–gel precursors were partially immobilized to the surface of organic core–interlayer particles featuring hydroxyl groups to obtain hybrid organic–inorganic particles through the melt–shear organization process. Free-standing particle-based films, in analogy to elastomeric opal films and colloidal crystals, can be prepared in a convenient one-step preparation process. After thermal treatment, ordered pores are obtained, while the pristine metal oxide precursor shell can be converted to the (mixed) metal oxide matrix. Heat treatment under CO<sub>2</sub> leads to mixed-TiNb oxide/carbon hybrid materials. The highly porous derivative structure enhances electrolyte permeation. When tested as Li-ion battery electrodes, it shows a specific capacity of 335 mAh·g<sup>-1</sup> at a rate of 10 mA·g<sup>-1</sup>. After 1000 cycles at 250 mA·g<sup>-1</sup>, the electrodes still provided a specific capacity of 191 mAh·g<sup>-1</sup>.

**KEYWORDS:** core–shell particles, emulsion polymerization, sol–gel chemistry, melt–shear organization, porous ceramics, metal oxide, Li-ion battery

## INTRODUCTION

Metal oxides provide tremendous diversity in chemical composition and crystal structure.<sup>1,2</sup> This results in a wide variety of properties leading to various applications such as electrocatalysis, energy storage, and optical devices.<sup>3–8</sup> While metal oxides themselves are already of high interest, this applies even more to hierarchically structured metal oxides. Tailoring the morphology and open space between individual metal oxide particles or within a metal oxide monolith increases the interface and enhances the performance.<sup>9–11</sup>

Introducing a porous structure into a metal oxide can be realized by different methods: most established are hard or soft templating strategies.<sup>12</sup> Soft templating may rely on amphiphilic molecules, such as surfactants or block copolymers.<sup>13–17</sup> In 1995 and 1999, Antonelli et al. reported the formation of ordered porous TiO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectively, by using tetradecyl phosphate or dodecyl amine via a so-called ligand assisted method.<sup>18</sup> The block copolymer group of

Pluronics is often used as a soft template as they are capable of anchoring inorganic precursors.<sup>19,20</sup> The vast majority of soft templating routes are based on sol–gel processes, where a sol–gel precursor forms an inorganic network via polycondensation reactions.<sup>21,22</sup> In combination with spherical particles, sol–gel methods are mainly used for infiltration of colloidal crystals.<sup>23,24</sup> These techniques often require a substrate with suitable surface properties for particle and precursor deposition, like a glass slide or a silica wafer.<sup>25,26</sup> An alternative route for the preparation of particle-templated porous materials is the melt–shear organization technique for hybrid

Received: October 2, 2021  
Accepted: December 1, 2021  
Published: December 16, 2021



soft-shell/hard-core particles followed by removal of the core particles.<sup>26–29</sup> As a result, free-standing organic and hybrid inverse opals and ceramic- and carbon-based porous materials can be obtained.<sup>30</sup>

The core material often consists of an entirely sacrificial organic material removed during thermal treatment within this context. The particle shell can form the matrix material containing carbon or a ceramic precursor for conversion into the corresponding inverse opal upon thermal treatment. Compared to other preparation methods, for example, electro-spray formation of core-shell nanoparticles, starved-feed emulsion polymerization provides access to complex particle architectures in one step.<sup>31,32</sup>

It remains challenging to combine such core-shell particles because of the sol-gel precursors' immobilization at the particle surface. For the self-assembly technique by a melt-shear organization, the precursor shell should be sufficiently soft at the beginning of the process to allow for the shear-induced colloidal crystal formation leading to closest-packed arrangements of the hard core inside the soft precursor matrix. Moreover, the matrix material must be stabilized before thermally induced conversion into the desired materials to keep the shape and order of the resulting pores. At the same time, the degradation and volatilization of the organic precursors must be enabled during the polymer to metal oxide conversion.

Within the present work, thin films consisting of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or TiO<sub>2</sub> and their mixed oxides are produced. While niobium pentoxide can be used in electrochemical conductors, as a waveguide, or as a gas-sensor, titanium dioxide is well-known for its catalysis usage, especially in photocatalytic processes.<sup>33–39</sup> Mixed oxides of titanium and niobium are promising candidates for electrochemical applications, especially for high-performance Li-ion batteries.<sup>40–43</sup> For example, Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub> is a well-documented member of the family of titanium-niobium oxides (TNO), which provides a very high theoretical capacity of 396 mAh·g<sup>-1</sup>.<sup>44</sup>

Tailoring these materials through particle-templated routes leads to ordered porous structures with improved performance. The porous network provides a facile ion transport pathway, for example, during the application as a lithium-ion battery electrode.<sup>45</sup> Yet, most metal oxides cannot be directly used for electrochemical applications; instead, they must be combined, either via composites or hybrids, with a conductive phase, such as carbon. To achieve such characteristics, the thermal treatment of Ti/Nb oxide hybrid polymer particles needs to be initially optimized. While calcination can easily produce oxides, the carbon from the precursor is wholly removed. Even though carbon additives can be further added to electrode preparation, the morphology and size of the opal structures particles (up to a few dozen micrometers) impede percolation, thus good electrical conductivity, especially within the same particle. Postprocessing of the derived opal structure by coating it with carbon can significantly enhance electrode performance.<sup>46</sup> Nevertheless, uniform coating on all particles is not easily achieved; thus, simultaneous synthesis and C hybridization of TNO are highly desired.<sup>47</sup>

Another possible strategy is to capitalize on the carbon already present in the core particles.<sup>48</sup> In the right conditions, the polymer can be carbonized, producing a conductive carbon coating throughout the whole shell material.<sup>49</sup> This can be achieved by annealing, where oxygen atoms from the core polymer and salt precursors can produce the metal oxides or

heat treatment with CO<sub>2</sub>, allowing treatment at higher temperatures while avoiding carbon oxidation.

In the present work, a combination of starved-feed emulsions polymerization and a sol-gel process was combined to fabricate free-standing hybrid opal films. For this purpose, the inorganic sol-gel precursors are covalently immobilized onto the surface of polymethacrylate-based core-interlayer particles featuring hydroxylic groups. The monodisperse core particles should maintain their shape and consist of comparably hard material for subsequent processing of the hybrid core-shell particles through the melt-shear organization. In this work, we used core-interlayer particles consisting of poly(methyl methacrylate) (MMA). PMMA features a good degradation behavior concerning complete removal of the sacrificial core materials, while hydroxylic moieties inside the interlayer are realized using up to 10% (hydroxyethyl)methacrylate (HEMA) monomer. The strategy reported here for the first time is preparing a sol-gel-precursor, enabling sufficient interactions with the monodisperse hard core particles to enable the melt-shear organization process. We also explore the core-to-precursor-shell ratio to form the metal oxide inverse opal structure featuring an interconnected pore structure. The amounts of precursors inside the shell and the influence of the hydrolysis rate by pH value variation are investigated in the film formation process. Finally, the porous mixed metal oxides are investigated concerning their electrochemical performance as Li-ion battery electrodes. The heat treatment parameters were tuned to achieve organized structured porous oxide/carbon hybrids, capitalizing from metal and carbon sources.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Materials.** Methyl methacrylate (MMA, 99%), allyl methacrylate (ALMA, > 99%), and (hydroxyethyl) methacrylate (HEMA, 97%) were purchased from Sigma-Aldrich. The monomers' radical inhibitors were removed for polymerization by passing the monomers through an alumina column (basic, 50–200 μm, Acros Organics). Potassium hydroxide flakes (90% reagent grade), sodium disulfite (for analysis), sodium persulfate (≥98%), and sodium dodecyl sulfate (≥98.5%) were purchased from Sigma-Aldrich. Dowfax 2A1 was obtained by Dow Chemicals. Niobium ethoxide (99.9% metals basis) was purchased from ABCR. Titanium methoxide (TiMe, 95%), titanium isopropoxide (TiP, 98%), titanium ethoxide (5–15% in isopropyl alcohol), and titanium (ammonium lactate) dihydroxide (50 mass % in water) were purchased from ABCR and Sigma-Aldrich. All sol-gel-precursors were used as received, and niobium ethoxide was stored in a glovebox under a nitrogen atmosphere. THF (>99% HPLC grade) and concentrated hydrochloric acid were used for the sol-gel reactions. Deionized water for usage in emulsion polymerization was degassed for 30 min using a constant nitrogen flow. Carbon black (C6S, IMERYS Graphite&Carbon), poly(vinylidene fluoride) (PVDF, Sigma-Aldrich), *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma-Aldrich), 1 M lithium hexafluorophosphate (LiPF<sub>6</sub>) in ethylene carbonate, and dimethyl carbonate (EC:DMC; 1:1 by volume; Sigma-Aldrich) were used as received.

**Material Characterization.** Dynamic light scattering (DLS) measurements of the particles were performed by a Zetasizer ZS90 (Malvern Instruments) equipped with a 4 mW, 632.8 nm He-Ne laser was used. For a typical determination, three measurements with 15 runs were carried out in water as a dispersion medium with a solid content of about 0.12 ppm (1.2 × 10<sup>-7</sup> mass %). Measurements were performed at 25 °C and an angle of 90°. Samples (1.0–1.5 mL) were equilibrated for 120 s. Automated data acquisition was carried out using a cumulant fit. Transmission electron microscopy (TEM) was realized on a Zeiss EM 10 electron microscope at an operating voltage of 60 kV.

To investigate polymer-based particles, diluted dispersions were drop-casted on a nitrocellulose-coated copper grid. For the investigation of hybrid systems, particles were dispersed in THF using ultrasonic treatment. Dispersions were drop-casted on carbon-coated copper grids. TEM images were recorded in bright field mode by a slow-scan charge-coupled device camera obtained from TRS Tröndle. For the determination of particle diameters, 60 particles per each transmission electron micrograph were analyzed by using the software ImageJ. Scanning electron microscopy (SEM) was performed on an XL30 FEG (FEI/Philips) at operating voltages of 15–30 kV. Previously, the samples were coated for 100 s at 30 mA with a gold layer, using a Quorum Q300T D sputter coater. SEM images were analyzed using the open-source software ImageJ. For the determination of pore diameters, 50 pores were measured. Thermal analysis was performed by a TGA 1 from Mettler Toledo with a heating rate of 10 K min<sup>-1</sup>.

The electrode materials were characterized by SEM and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) using a ZEISS-GeminiSEM500 system coupled to an Oxford Instruments EDX detector with an acceleration voltage of 1–3 kV and in-lens secondary electron (SE) detector with 20 μm aperture for imaging and 15 kV and conventional SE detector for spectroscopy. The samples were mounted and analyzed without any conductive sputter coating.

X-ray diffraction (XRD) was conducted with a D8 Discover diffractometer (Bruker AXS) with a copper source (Cu Kα, λ = 1.5406 Å, 40 kV, 40 mA) and Goebel mirror with a point focus of 1.0 mm. Signal was collected using a VANTEC-500 2D detector from 20° to 80° 2θ with a 20° increment and 1000 s per step. For the Rietveld refinement, a powder X-ray diffraction (PXRD) pattern of the pulverized sample was recorded at room temperature on a D8-A25-Advance diffractometer (Bruker, Karlsruhe, Germany) in Bragg–Brentano θ–θ-geometry (goniometer radius 280 mm) with Cu Kα radiation (λ = 154.0596 pm). A 12 μm Ni foil working as K<sub>β</sub> filter and a variable divergence slit were mounted at the primary beam side. A LYNXEYE detector with 192 channels was used at the secondary beam side. The experiment was carried out in a 2θ range of 7° to 120° with a step size of 0.013° and a total scan time of 2 h. The recorded data was evaluated using the Bruker TOPAS 5.0 software,<sup>50</sup> with the observed reflections being treated via single-line fits.

Raman spectra were acquired with a Renishaw inVia Raman microscope with an Nd:YAG laser of 532 nm excitation wavelength at 0.3 mW power with an objective lens of the numeric aperture of 0.75. The spectra were recorded with 10 s acquisition time for five accumulations. Several spectra were collected for each sample.

For nitrogen gas sorption analysis (GSA), an Quadrasorb IQ system from Quantachrome was used. The sample was degassed at 200 °C for 1 h and then 300 °C for 20 h at 100 Pa before being measured at -196 °C. To calculate pore size distribution, the SAEIUS software was used, assuming a 2D-NLDFT heterogeneous surface model and a regularization value of λ = 4.75.<sup>51</sup> The calculated average pore size (d<sub>50</sub>) corresponds to half of the cumulative pore volume. The specific surface area was calculated with Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation within the linear pressure range of 0.05–0.3.

Refractometry was realized using a vis/NIR fiber spectrometer USB 2000, Ocean Optics. A deuterium/tungsten halogen lamp DT mini 2, Ocean Optics, was used for the measurements. Measurements were carried out at normal light incidence (90°).

The refractive index of hybrid colloidal crystal films was measured on a digital refractometer type Abbemat350 (Anton Paar).

**Synthesis of P(MMA-co-ALMA)@P(MMA-co-HEMA) Particles.** The core–interlayer particles were synthesized in a 1 L double-wall vessel equipped with a stirrer, a reflux condenser, and argon feeding at 75 °C. The vessel was then filled with a monomer emulsion of 2.8 g of MMA, 0.4 g of ALMA, 440 g of deionized water, and 0.05 g of sodium dodecyl sulfate (SDS) stirred at 300 rpm. The polymerization was initiated by adding solutions of 0.05 g of sodium disulfite (NaDS), 0.15 g of sodium persulfate (NaPS), and 0.05 g of NaDS in 5 mL of deionized water in this order. After 15 min, a monomer emulsion containing 0.18 g of SDS, 0.21 g of KOH, 0.16 g of Dowfax 2A1, 39.36 g of MMA, 8.65 g of ALMA, and 72.06 g of

deionized water was added continuously with 1 mL min<sup>-1</sup> using a rotary piston pump regio-CPF digital, RH00 (Ismatec). After 30 min, the polymerization of the core material was completed.

The interlayer growth was initiated by adding 0.10 g of NaPS (in 5 mL of deionized water). After 10 min, a monomer emulsion containing 0.02 g of SDS, 0.02 g of Dowfax 2A1, 0.10 g of KOH, 5.92 g of MMA, 0.70 g of HEMA, and 7.66 g of deionized water was added continuously with 1 mL min<sup>-1</sup>. After an additional stirring for 45 min, the final dispersion was cooled to room temperature. For further use, the dispersion was lyophilized. After lyophilization the particles are obtained as a homogeneous fine powder that is well-dispersible in organic solvents for further use in the sol–gel process that is carried out in THF.

**Synthesis of P(MMA-co-ALMA)@P(MMA-co-HEMA)@precursor Particles.** This step was performed with different sol–gel-precursors as well as various amounts of them. In a typical synthesis, 0.5 g of lyophilized core–interlayer particles were dissolved in 20 mL THF. After addition of the sol–gel-precursor and 0.3 mL of hydrochloric acid (37%), the reaction mixture was stirred for 3 h at room temperature. Afterward, THF was removed at 50 °C in an oven overnight to obtain the solid materials.

For pH-dependent experiments, either hydrochloric acid or KOH were added to THF to adjust its pH value. The precursors were then added to the appropriate solutions. After the mixture was stirred for 3 h at room temperature, THF was removed at 50 °C overnight.

**Film Preparation and Thermal Treatment.** For the preparation of P(MMA-co-ALMA)@P(MMA-co-HEMA)@precursor films, the core–interlayer–shell particles were mortared to get homogeneous, white-beige powders. To produce films, 0.8 g of the mortared powders were placed between two steel plates covered by PET foils in a hot press (P200 P/M, Dr. Collin GmbH) at 160 °C. The melt–shear organization was induced by applying a pressure of 160 bar for 3 min to give beige films. The films were oxidized in a muffle furnace (LT 5/11/P330, Nabertherm GmbH) by heating them to 450 °C with a heating rate of 5 K min<sup>-1</sup> and a holding time of 3 h giving white films, either niobium pentoxide or titanium dioxide.

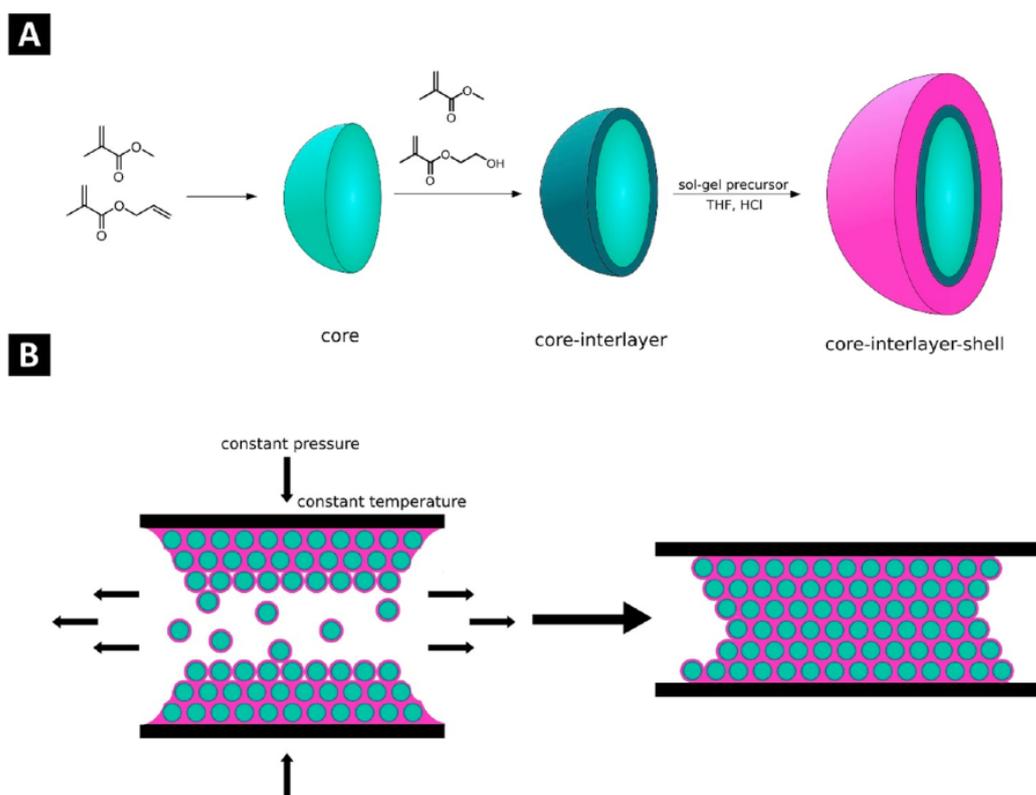
**Thermal Treatment for Electrode Materials.** To optimize the thermal treatment to produce electrode materials, TGA of the polymer-based particles was carried out with a TG 209 F1 Libra system (Netzsch) in either argon, CO<sub>2</sub>, or synthetic air. The heating rate was kept at 5 K min<sup>-1</sup> and gas flow at 20 mL min<sup>-1</sup> with argon as protective gas. Selected treatments were applied for large mass treatment with an infrared furnace (IRF 10, Behr) with a heating rate of 42 K min<sup>-1</sup> and a holding time of 1 h. The gas flow (Ar 5.0, synthetic air 4.0, or CO<sub>2</sub> 4.5) was kept at 50 mL min<sup>-1</sup>. Samples were named according to the heat treatment conditions as presented in Table 1. When treated in the infrared furnace, the label “IR” was added to the sample name.

**Electrode Preparation and Electrochemical Testing.** Electrodes from the oxidized samples were prepared by doctor-blade coating onto Cu foil (MTI corporation). The slurry was prepared with the

**Table 1.** Treatment Conditions of the Ti/Nb Hybrid Polymer Particles<sup>a</sup>

sample	T <sub>1</sub> /T <sub>2</sub> (°C)	holding time (h)	gas of holding time
600C4hCO <sub>2</sub>	600	4	CO <sub>2</sub>
700C2hCO <sub>2</sub>	700	2	CO <sub>2</sub>
900C2hCO <sub>2</sub>	900	2	CO <sub>2</sub>
600C2hCO <sub>2</sub> -7002hAr	600/700	2	CO <sub>2</sub> /argon
700C2hAr-600C2hCO <sub>2</sub>	700/600	2	argon/CO <sub>2</sub>
700C2hAr	700	2	argon
900C2hAr	900	2	argon
700C2hCO <sub>2</sub> IR	700	2	CO <sub>2</sub>

<sup>a</sup>Heating rate: 5 °C min<sup>-1</sup> in TGA; 42 °C min<sup>-1</sup> in IR. Gas flow: 20 mL min<sup>-1</sup> in TGA; 50 mL min<sup>-1</sup> in IR. Protective gas: Argon. Gas of heating step: Ar 20 mL min<sup>-1</sup>



**Figure 1.** (A) Synthesis of core–interlayer–shell particles. The core–interlayer particles were synthesized via starved-feed emulsion polymerization to obtain monodisperse particles with defined particle diameters. For shell synthesis, core–interlayer particles were lyophilized and converted by a sol–gel process. (B) Schematic presentation of melt–shear organization. Dried core–interlayer–shell particles were converted into a free-standing colloidal crystal film using increased pressure and temperature.

active material (700C2hCO<sub>2</sub>IR), carbon black, and PVDF with an 8:1:1 ratio in a DAC150.1 FVZ speed-mixer (Hauschild). The oxidized samples and carbon black were first dry-mixed at 1000 rpm for 2 min. Then, a small volume of NMP was added to produce a thick paste and mixed at 1000 rpm for 2 min followed by 2500 rpm for 2 min. A mixture of 10 mass % of PVDF in NMP was added to the paste and stirred at 800 rpm for 6 min. A small amount of NMP was added and speed-mixed at 800 rpm for 2 min until the right consistency was achieved. The slurry was kept under magnetic stirring overnight and doctor-blade on Cu foil with an automatic coater (MTI Mini Cast Coater MSK-AFA-HC100) with a wet thickness of 200  $\mu\text{m}$ . The coatings were dried at ambient conditions for 1 day and vacuum-dried at 120  $^{\circ}\text{C}$  overnight.

To study the effect of residual carbon of the opal structure, a coating without carbon was made following the same procedure, without the addition of C65. In this case, the active material and PVDF ratio was 8.9:1.1 to keep the same mass ratio. The coated sample was named 700C2hCO<sub>2</sub>IR-C.

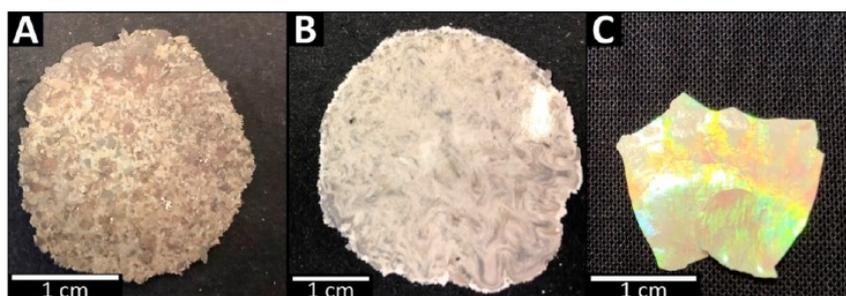
The materials were assembled in a three-electrode setup using polyether ketone (PEEK) cells for the electrochemical characterization.<sup>52,53</sup> Discs of 10 mm diameter were punched from the coating and used as working electrodes (WE). The average active mass loading values of electrodes (80% of electrode mass for 700C2hCO<sub>2</sub>IR and 89% of the electrode mass for 700C2hCO<sub>2</sub>IR-C) were 1.69  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  for 700C2hCO<sub>2</sub>IR and 3.41  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  for 700C2hCO<sub>2</sub>IR-C, respectively. A lithium metal disc of 11 mm diameter was used as the counter electrode (CE) and reference electrode (RE). Glass fiber (GF/D, Whatman) and Celgard 2325 discs of 13 mm diameter were used to separate WE and CE/RE. The Celgard was placed on the CE/RE side. The partially assembled cells with WE and GF/D were dried in a vacuum oven at 120  $^{\circ}\text{C}$  for 12 h

and then transferred to an argon-filled glovebox (MBraun; O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O < 0.1 ppm), where the Celgard and lithium electrode were introduced and the 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC electrolyte backfilled with a syringe.

Cyclic voltammetry (CV) was performed with a potentiostat/galvanostat VMP-300 (Bio-Logic) operated with EC-Lab software. Cyclic voltammograms were recorded at a rate of 0.01  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  for 5 cycles between 1.0 and 2.5 V vs Li/Li<sup>+</sup>. Galvanostatic cycling with potential limitations (GCPL) was done in an Arbin Battery Cycler in a potential range of 1.0 to 2.5 V vs Li/Li<sup>+</sup> at current rates of 10  $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  to 5  $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ . To calculate the specific current and specific capacity, the mass of the active material was used for normalization.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Synthesis and Characterization of P(MMA-co-ALMA)@P(MMA-co-HEMA) Particles.** The synthesis of monodisperse particles is essential for preparing highly ordered porous metal oxide films. The particles must fulfill the following requirements: For the melt–shear organization, a strongly cross-linked core is necessary, while hydroxylic groups are required for the sol–gel precursor’s subsequent covalent binding. Due to oxidation and thermal degradation behavior, PMMA is an attractive sacrificial template.<sup>54</sup> The organic core particle as part of the final colloidal crystal structure can be conveniently removed through thermal degradation serving as the template for porous metal oxides. The core–interlayer–shell particle synthesis is realized through *starved-feed* emulsion polymerization. This technique is commonly used to prepare monodisperse particles, and it allows for the incorporation of



**Figure 2.** Hybrid organic/inorganic colloidal crystal films obtained from melt–shear organization. Film A contains niobium ethoxide, film B contains titanium methoxide, and film C is made from a 1:5 mixture of niobium ethoxide and titanium ethoxide.

hydrophilic monomers, such as HEMA. The particle synthesis is shown in Figure 1.

In detail, the core consists of cross-linked PMMA, while the interlayer contains 10 mass % HEMA for subsequent anchoring of different sol–gel precursors. According to DLS data (Supporting Information, Figure S1A), core particles have a hydrodynamic diameter of  $197.1 \pm 2.3$  nm and  $204.5 \pm 2.7$  nm for core–interlayer particles. Only a thin interlayer is necessary for anchoring the precursors, which is fulfilled concerning DLS data. The monodispersity and size ( $204.5 \pm 4.4$  nm) of the particles were further confirmed by TEM measurements (Supporting Information, Figure S1B,C).

Both DLS and TEM measurements prove the successful and stepwise synthesis of monodisperse particles, which is essential for further processing the particles through melt–shearing. The particle dispersion dried on a glass slide already featured a violet reflection color, proving again the monodispersity of the particles based on their colloidal crystallization capability. Apart from those particles described in the Supporting Information, Figure S1, additionally smaller core–interlayer particles with a hydrodynamic diameter of  $122 \pm 4$  nm were synthesized (Supporting Information, Figure S2).

**Preparation and Oxidation of Hybrid Niobium and Titanium-Containing Colloidal Crystal Films.** The core–interlayer particles were further lyophilized to guarantee their dispersibility in organic solvents for further sol–gel modification to produce hybrid niobium- and titanium containing-particles (Figure 1). To investigate the covalent immobilization of the precursor onto the core–interlayer particles' surface and the final hybrid core–shell morphology, the particles were analyzed by TEM (Supporting Information, Figure S3). The transmission electron micrographs show the sol–gel precursor's successful binding onto the surface of the core–interlayer particles for both precursors. The shell formation does not lead to homogeneous particles. Instead, they are cross-linked to each other and build cluster-like structures. As a model system, core–shell particles without hydroxyl moieties were prepared. These nonfunctional particles did not provide a strong interaction between the particles and the sol–gel precursor. Therefore, the particle mass could not be processed to homogeneous opal films compared to the PHEMA-containing core–interlayer particles, proving the necessity of hydroxyl moieties at the particles' surface.

Further processing of the hybrid particles shown in the Supporting Information, Figure S3, via melt–shear organization (Figure 1) and subsequent thermal treatment show that the synthesized particles are suitable for forming ordered structures. During melt–shear organization at  $160$  °C and  $160$

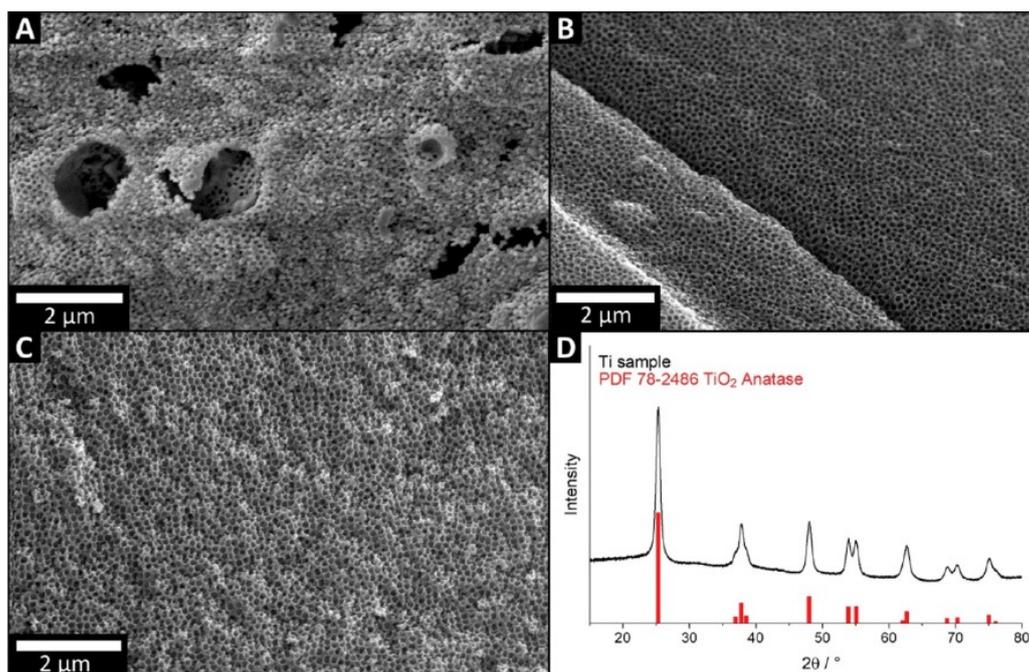
bar, the shell materials of the particles form a homogeneous matrix consisting of the different sol–gel precursors with the embedded core–interlayer particles forming a hexagonal closed-packing of equal spheres.

The films obtained from pure niobium and titanium shown in parts A and B of Figure 2 have a gray color, while the film out of the mixed material (Figure 2C) shows bright and vivid reflection colors attributed to the effective refractive index of the mixed precursor matrix material and the ordered organic core particles. This film was further characterized by UV–vis spectroscopy measurement in reflection mode. As seen in Supporting Information, Figure S4, two maxima can be detected at 530 and 630 nm. The measurement was performed vertically, so the film's unevenness causes different angles to be measured, resulting in different reflection colors and, therefore, peaks at different wavelengths.

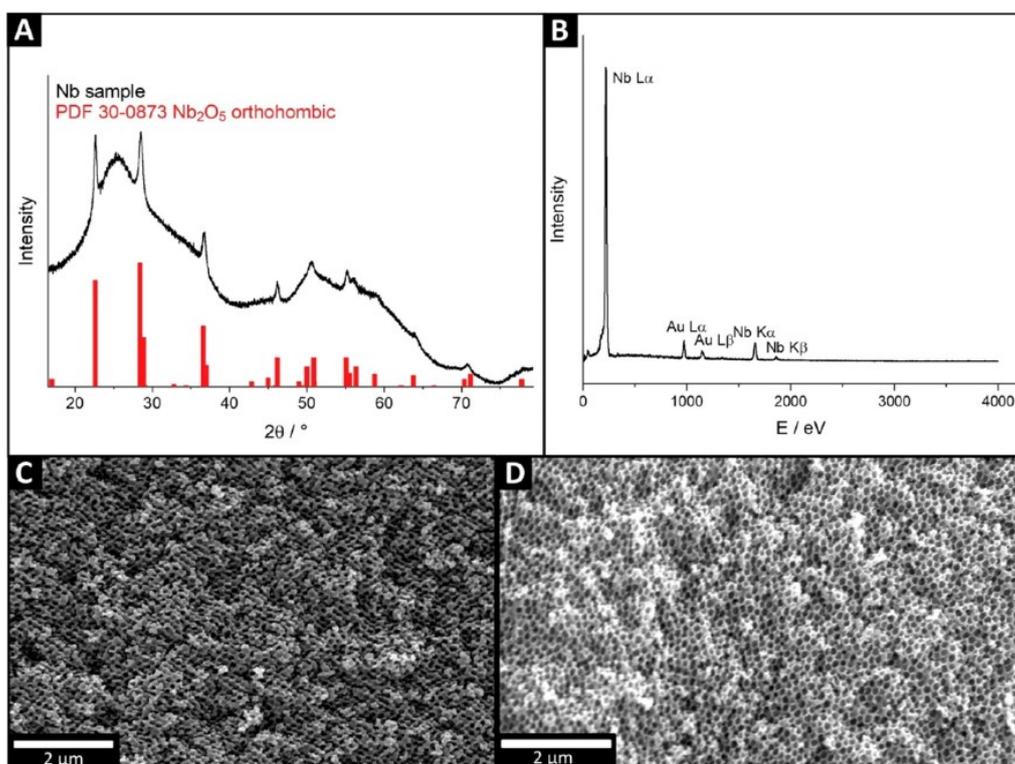
To investigate the contrast between the polymer core–interlayer particles and the precursor shell, the film's refractive index was measured by refractometry. The measurement revealed an effective refractive index of 1.5789 for the whole film. Considering the refractive index of the polymer core–interlayer particles and the volume fractions of core and shell, the refractive index of the mixed precursor was calculated approximately to 1.6340 (see Supporting Information for the exact determination). This result shows that the herein-reported route can fabricate opal films with a high refractive index contrast.

The model materials containing only one sol–gel precursor and the organic core–shell particles were converted into corresponding metal oxides. For this purpose, the colloidal crystal films were exposed to thermal treatment at  $450$  °C under air. Phase diagrams of titanium (respectively niobium) and oxygen show that this temperature will generate the appropriate metal oxides.<sup>55</sup> Based on the sacrificial polymer-based particles, the metal oxides should exhibit ordered porous structures.

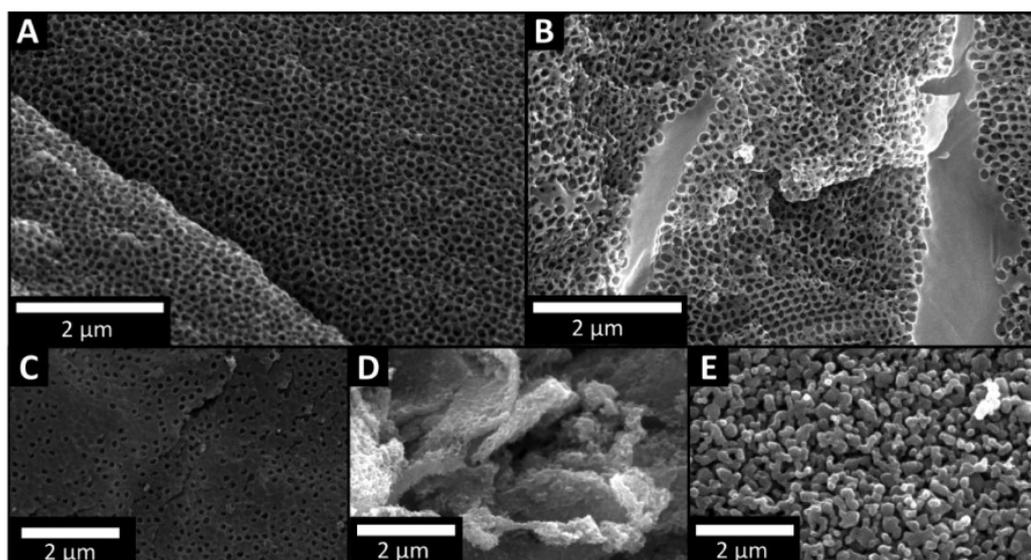
To verify the versatility of the described route, three different titanium dioxide sol–gel precursors were used to give further possibilities for the processing and preparation of highly ordered porous films after thermal treatment. The applied precursors are shown in the Supporting Information, Figure S5. While titanium bis(ammonium lactate dihydroxide) (TiBALD) hydrolyzes only slowly, titanium isopropoxide (TiP) and titanium methoxide (TiMe) feature higher hydrolysis rates.<sup>56–59</sup> In this work, the effect of the hydrolysis rate on the formation of porous titanium dioxide is investigated while all other parameters of the synthesis are kept constant. Identical amounts of the different titanium-containing sol–gel



**Figure 3.** (A–C) Scanning electron micrographs of porous titanium dioxide films prepared with different sol–gel-precursors: (A) TiBALD, (B) TiP, and (C) TiMe. (D) X-ray diffraction pattern of a processed TiP sample (black) compared to anatase (red; PDF 78-2486).



**Figure 4.** (A) X-ray diffractogram of an exemplary niobium sample after thermal treatment in a muffle furnace (black) and from the reference (red, PDF# 30-0873). (B) Energy-dispersive X-ray spectrum of the same sample. (C, D) Scanning electron micrographs of the cross-section of a porous niobium pentoxide film with a shell-ratio of (C) 55 mass % and (D) 70 mass %. The ratios refer to the applied amount of precursor concerning the mass of lyophilized particles.



**Figure 5.** Scanning electron micrographs of porous titanium dioxide films prepared with TiP as a sol-gel-precursor. (A–E) During the sol-gel process, different pH values of 1 (A), 3 (B), 6 (C), 9 (D), and 12 (E) were used.

precursors were used to prepare colloidal crystal films. After melt-shear organization at 160 °C and 160 bar and thermal treatment at 450 °C of the samples, porous films were analyzed by electron microscopy and X-ray diffraction (Figure 3). The results on the pore evolution and final morphology as obtained by using SEM upon the application of different precursor, that is TiP and TiMe, lead to the assumption that the hydrolysis rate of the precursors during particle preparation and processing influences the structure formation.

The reflections in the diffractogram (Figure 3D) can be assigned to the anatase structure (PDF 78-2486). The film prepared with TiBALD does not show an ordered porous structure. The pores present different sizes, and the distances between the pores vary. The structure has locally collapsed during thermal treatment at some spots, and the obtained film shows defects and cracks. Films prepared with TiP and TiMe show a porous structure with well-defined pores concerning form, array, and distances between the pores. Pore diameters are  $112 \pm 6$  nm for the TiMe-film and  $115 \pm 6$  nm for the TiP-film. The distances between the pores are about 30 nm. These results show that precursors with high hydrolysis rates are most suitable for processing porous titanium dioxide via melt-shear organization and oxidation via thermal treatment. However, all the applied precursors are suitable for preparing porous materials, showing that this work's synthesis route is expected to be universally applicable for many different metal alkoxides while taking similar sol-gel precursor properties into account: viscosity and hydrolysis rate.

Further investigations regarding the sol-gel precursors for titanium dioxide concern the core-shell ratio. For this purpose, films with two different shell ratios were prepared using TiMe as a precursor (Supporting Information, Figure S6). While comparing the samples with different core-shell ratios, it can be concluded that both samples lead to a porous structure. The sample with a shell ratio of 55 mass % features a homogeneous array of pores with distances of  $21.4 \pm 3.4$  nm between the pores. The sample with a shell ratio of 70 mass % featured a thicker matrix, the pores are more separated from

each other, and the distances between the pores are inhomogeneous. The distance between the pores is  $72 \pm 17.9$  nm. Consequently, the sample with a shell ratio of 55 mass % is expected to feature a higher number of interconnected pores than the sample with a thicker matrix. The aspect of the core-shell ratio was also investigated for niobium ethoxide to evaluate the comparability of both materials (Figure 4).

After thermal treatment of the niobium-containing film at 450 °C,<sup>60</sup> a white film was obtained. This film is expected to consist of orthorhombic niobium pentoxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , PDF 30-0873), and the corresponding X-ray diffractogram and energy-dispersive X-ray spectrum are shown in Figure 4. The observed reflections match the values from the reference (PDF 30-0873), and the energy-dispersive X-ray spectra show only niobium and gold signals. The signals for gold appear due to sputtering the sample for analysis before scanning electron microscopy measurements. As a result, the thermal treatment of the colloidal crystal films leads to orthorhombic niobium pentoxide with an amorphous phase alongside.

The films were further characterized by scanning electron microscopy (SEM). For this purpose, samples with different core-shell ratios were prepared (Figure 4). To investigate a balanced core-shell ratio after thermal treatment, films were prepared using different niobium ethoxide amounts during the sol-gel process. The scanning electron micrographs in Figure 4 show porous structures. A shell ratio of 55 mass % is not sufficient to form a consistent matrix. As a result, some pores are connected, and the resulting pores are not homogeneous concerning their size and form. The sample with a shell ratio of 70 mass % shows uniform pores and a consistent and homogeneous matrix. The pore diameter averages  $128 \pm 8$  nm, a shrinkage of about 50% compared to the original particle size.

For the niobium-containing system, higher shell ratios result in more homogeneous and consistent structures. The processing of porous films can explain this fact. There is a material loss during the sol-gel process, and through thermal

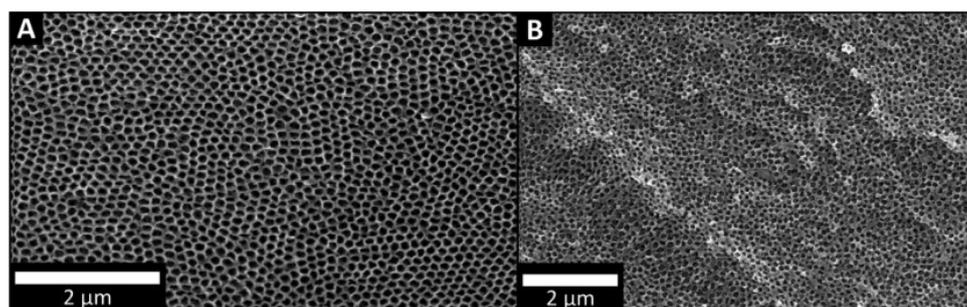


Figure 6. SEM images of porous titanium dioxide films prepared with TiP as a sol–gel-precursor, using core–interlayer particles of (A) 220 nm and (B) 120 nm diameter.

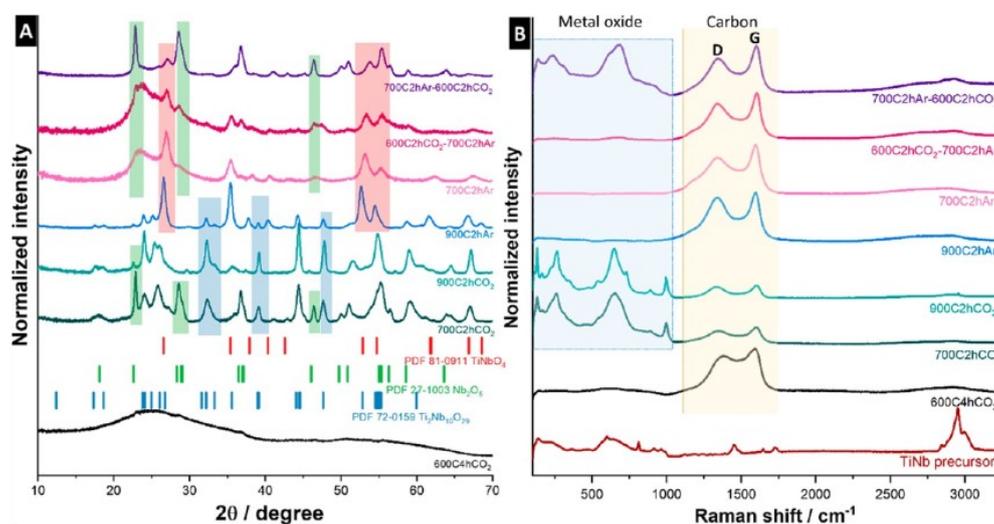


Figure 7. (A) X-ray diffraction patterns and (B) Raman spectra of TiNb hybrid polymer heat-treated at different conditions.

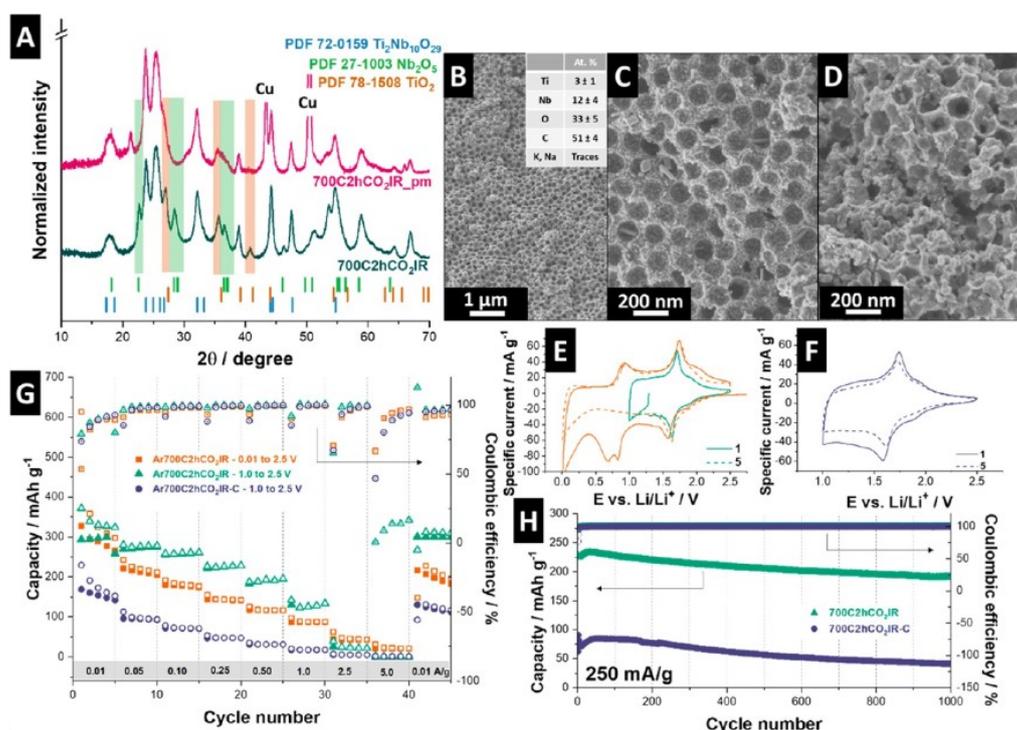
treatment, the material shrinks. The final mass loss is about 70 mass % (Supporting Information, Figure S7), which shows that there is also a mass loss concerning the sol–gel precursor and the degradation of the polymeric particles.

For the usage of niobium ethoxide, a shell amount of about 70 mass % turned out to be necessary to form a consistent matrix of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  after melt–shear organization and subsequent oxidation at 450 °C. Compared to the niobium pentoxide films, smaller amounts of the titanium dioxide precursor are necessary to prepare a highly ordered porous material. Our data show an optimized shell ratio for TiMe of 55 mass %. Compared to the fabrication of niobium ethoxide, this result shows that a balanced core–shell ratio, leading to a homogeneous, highly ordered porous structure, is individual for each sol–gel-precursor. In conclusion to the preparation process, for opal film fabrication, we used different precursor materials featuring different alkoxy moieties. As already stated, the hydrolysis rate and the kind of precursor material will significantly influence the final porous morphology. However, there is no general rule for a universal core–shell ratio suitable for all precursor materials. Yet, for the herein investigated systems, the niobium-containing precursor makes a higher shell ratio necessary to prepare more homogeneous and porous structures, while in the case of the titanium precursor (TiP) a lower shell ratio is necessary.

Besides the amount of the sol–gel precursor used during the process, the pH value also significantly impacts the sol–gel chemistry and the formation of highly ordered porous MO films. For a detailed study, the solvent for the sol–gel process was set to different pH values (pH 1, 3, 6, 9, and 12). For all samples, the same amount of TiP was used, processing of all films concerning melt–shear organization and oxidation were equal. The resulting structures are shown in Figure 5.

The prepared samples on images A and B in Figure 5 show a porous structure. While structure A in Figure 5 shows a consistent porosity, structure B in Figure 5 shows some defects. The structure in Figure 5C is not homogeneous concerning porosity, with only a few pores. Scanning electron micrographs shown in parts D and E of Figure 5 do not show any pores. Therefore, the pH value during sol–gel processing of the particles significantly impacts the resulting porous film's morphology. Assessing the scanning electron micrographs, we see that a pH value of 1 leads to the best results concerning the porosity and homogeneity of the titanium dioxide films. Therefore, we assume that lower pH values affect the system positively concerning the resulting porosity.

To further prove the variability of our hybrid film preparation route, different sizes of the core–interlayer particles were used to produce highly ordered porous titanium dioxide (Figure 6). For these samples, similar amounts of TiP precursor were used during the sol–gel process.



**Figure 8.** (A) XRD pattern of 700C2hCO<sub>2</sub>IR before and after electrochemical testing. SEM images of 700C2hCO<sub>2</sub>IR before (B, C), with inset of atomic composition, and after (D) electrochemical testing. Cyclic voltammograms of (E) 700C2hCO<sub>2</sub>IR and (F) 700C2hCO<sub>2</sub>IR-C at 0.01 mV·s<sup>-1</sup>. (G) Specific capacity of 700C2hCO<sub>2</sub>IR and 700C2hCO<sub>2</sub>IR-C from galvanostatic charge/discharge cycling between 1.0 and 2.5 V vs Li/Li<sup>+</sup> at (G) different rates and (H) long-term stability at 250 mA·g<sup>-1</sup>, with respective Coulombic efficiencies. Open symbols correspond to lithiation and filled symbols to the delithiation process.

To investigate the effect of the core–interlayer particle diameter on forming a porous titanium dioxide film, particles with two different diameters were synthesized in starved-feed emulsion polymerization. The core–interlayer–shell particles were subjected to the described sol–gel chemistry with identical amounts of TiP followed by colloidal crystal film formation via the melt–shear organization technique. Thermal treatment led to highly ordered structures according to the SEM images in Figure 6. While a particle diameter of 220 nm results in pores with a diameter of about 115 nm, the smaller particles ( $d = 120$  nm) lead to pores with about 70 nm diameter. A material shrinkage of about 50% can be determined for TiP during oxidation under thermal treatment regarding these results.

As mentioned before, hybrid materials containing niobium ethoxide as well as titanium ethoxide were synthesized. Besides the vivid reflection color of this material (Figure 2), mixed metal oxides are promising candidates for Li-ion battery applications. The porosity of the material should also improve electrochemical properties due to its high specific surface area. Therefore, the polymer-based core–interlayer particles must be degraded while the mixed precursor matrix must be converted into the correlating mixed oxide. A suitable thermal treatment was found to realize this strategy, and the electrochemical properties were further investigated.

**Thermal Treatment of Ti/Nb Hybrid Polymer Particles for Li-Ion Battery Applications.** To define the best thermal treatment for the Ti/Nb hybrid polymer particles, the sample was initially treated at different conditions in the TGA.

The residues were analyzed by Raman, XRD, and SEM to verify the carbon structure, oxide crystallinity, phase, and morphology. A combination of suitable characteristics for electrochemical applications was targeted for the treated structure: preservation of the opal morphology (for a high surface area), the presence and homogeneity of graphitic carbon (for good electric transport), and crystalline oxide, preferentially single-phase, and Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub> (for high charge storage capacity).

Figure 7A shows the X-ray diffractograms of the material after thermal treatment; for the nomenclature, see Experimental Section (Table 1). The samples were heated under argon and treated with CO<sub>2</sub> or argon during holding time. At 600 °C, it is impossible to crystallize the metal oxides, even at prolonged holding times (600C4hCO<sub>2</sub>). When the temperature increases to 700 and 900 °C, high crystallinity is observed. At 700 °C, a mixture between Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub> is observed, while at 900 °C, mostly Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub> is formed. Regardless of the formation of the desired TNO phase, a temperature of 900 °C led to collapse and loss of the opal structure, as presented in the Supporting Information, Figure S8. In both atmospheres (CO<sub>2</sub> or Ar), it was possible to convert the particles into metal oxide and carbon hybrids simultaneously, as observed by the characteristic D-mode and G-mode carbon bands in Raman spectra from Figure 7B. The core material and the metal shell have many oxygenated groups that can act as an oxygen source during the annealing process.

The X-ray diffractograms in Figure 7A reveal that the inert atmosphere favored the formation of less-oxidized TiNbO<sub>4</sub>

Table 2. Phases Used for the Rietveld Refinement

phase	space group	a (pm)	b (pm)	c (pm)	$\beta$ (deg)	crystallite size (nm)	amount (mass %)	ref
Ti <sub>2</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>21</sub>	C2/m	2063.3(4)	383.2(1)	1558.8(3)	114.07(1)	8(1)	53	74
$\gamma$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pmm2	395.7(1)	4320.6(7)	630.0(1)	90	19(1)	3	75
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P2/m	1954.0(4)	383.5(1)	20.22.2(4)	115.87(1)	6(1)	11	75
TiO <sub>2</sub>	P4 <sub>2</sub> /mmm	466.4(1)	a	300.7(1)	90	12(1)	15	76
T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pbam	628.8(1)	2890.0(6)	393.7(1)	90	6(1)	18	77

rather than Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub>. This treatment also provided superior retention of the original opal structure as the hollow core morphology can still be seen even at 900 °C (900C2hAr), Supporting Information, Figure S8. The sample treated at 700 °C (700C2hAr) shows less crystallinity than the treatment in CO<sub>2</sub>, also observed by the absence of the oxide modes in Raman spectra. A combination of annealing and CO<sub>2</sub> treatment was also evaluated to promote high crystallinity together with carbonization. Nevertheless, this process resulted in the segregation of the oxides, where the excess of Nb led to the preferred formation of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, as observed via XRD and Raman spectroscopy (Figure 7).

The 700C2hCO<sub>2</sub> treatment was selected for further experiments, as it combines carbon, the original porous opal morphology, and the Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub> phase with high crystallinity. The same treatment was done with a large batch in an infrared furnace, with a heating rate of 40 °C·min<sup>-1</sup>. The fast rate led to decreased Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content, favoring the Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub> phase (Figure 8A). To better characterize the 700C2hCO<sub>2</sub>-IR sample in terms of composition, Rietveld refinement was carried out. The obtained diffraction data (Supporting Information, Figure S9) exhibits significant broadening of the reflections, indicating small crystallite sizes of the constituent phases. The Pearson database<sup>61</sup> was used to determine the present phases, which were identified by characteristic indicator reflections. Although this approach could identify five phases, still some intensity was unaccounted for and was treated by single line fits. The respective reflections are marked with an asterisk. The lattice parameters for all present phases were refined, using the respective literature values as starting values. The obtained crystallite sizes are listed in Table 2, along with the lattice parameters and the refined phase contribution. The oxidized structure presents Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub> as a major constituent, representing ca. 53 mass % of the sample, followed by different Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> polymorphs (ca. 32 mass %) and TiO<sub>2</sub> rutile (ca. 15%). The partial formation of single metal oxides rather than mixed metal oxide could be related to some inhomogeneities of the hybrid material upon thermal treatment. Regions of localized concentration in the particle shell can favor the oxide of that respective metal. This is more prominent in the case of Ti-rich regions, as TNO are favored in Nb-rich systems.<sup>62</sup>

The faster heating rate of the IR furnace also showed to preserve the opal morphology better, where highly porous hollow-core particles are observed (Figure 8B,C). The elemental mapping obtained by SEM-EDX (Supporting Information, Figure S10) also shows a homogeneous distribution of Nb, Ti, O, and C within the whole structure. This treatment resulted in a high carbon yield with ca. 17 mass % of carbon content, estimated by the carbon oxidation event in the TGA under synthetic air (Supporting Information, Figure S11). This value is considered to be more representative of the carbon content in the bulk sample, as the content obtained by EDX (51 at% or ca. 30 mass %) relates to the surface composition.

Gas sorption analysis was also performed to evaluate the porosity and specific surface area of the treated material. From the type IV(a) isotherm presented in the Supporting Information, Figure S12A, a mesoporous character of the pore structure is inferred. The strong increase of the adsorbed volume of nitrogen at very low values of the relative pressure align with the simultaneous presence of micropores. Both micropores and (predominantly) mesopores are also seen in the pore size distribution pattern (Supporting Information, Figure S12B).<sup>63</sup> The material presents an average pore size of 4.3 nm and a DFT specific surface area of 110 m<sup>2</sup>/g (134 m<sup>2</sup>/g calculated by BET). Such porosity allows for a good electrolyte permeation within the structure, facilitating ion diffusion.

All the properties presented by the 700C2hCO<sub>2</sub>IR sample make it a promising electrode material, therefore, the sample was tested as an electrode in a Li-ion battery. The material was casted as electrodes by doctor blading. Coatings with (700C2hCO<sub>2</sub>IR) and without (700C2hCO<sub>2</sub>IR-C) carbon additive (10 mass %) were prepared. Parts E and F of Figure 8 show the cyclic voltammetry data at 0.01 mV·s<sup>-1</sup>. The voltammograms have a typical profile of TNO. Typically, the main redox pair at 1.71/1.63 V vs Li/Li<sup>+</sup> (1.74/1.58 V vs Li/Li<sup>+</sup> for 700C2hCO<sub>2</sub>IR-C) is assigned to Nb<sup>5+</sup>/Nb<sup>4+</sup> process,<sup>64</sup> while the smaller shoulder at 1.89/1.87 V vs Li/Li<sup>+</sup> (1.93/1.88 V for 700C2hCO<sub>2</sub>IR-C) is assigned to the Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup> transition. Nevertheless, it is also reported that for some samples, both transitions coincide at this potential range.<sup>64</sup> A broad process at the lower potential region from 1.0 to 1.5 V vs Li/Li<sup>+</sup> is ascribed to the second redox process of Nb<sup>4+</sup>/Nb<sup>3+</sup>. However, this transition is not completely lithiated at this potential range.<sup>65</sup> When the lower potential limit is extended to 0.01 V vs Li/Li<sup>+</sup>, two new reduction processes at 0.83 and 0.69 V vs Li/Li<sup>+</sup>, assigned to the solid electrolyte interface (SEI) formation due to electrolyte decomposition and complete lithiation process, respectively.<sup>66</sup> The corresponding oxidation peak is observed at ca. 0.93 V vs Li/Li<sup>+</sup>.

Further cycling shows a pseudocapacitive behavior at lower potential and a decrease in the current of processes at higher voltage, assigned to irreversible structure changes due to deep lithiation of the material. In the absence of carbon additive, 700C2hCO<sub>2</sub>IR-C presents slightly broader peaks and peak separation, mainly assigned to lower electrical conductivity. The presence of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TiO<sub>2</sub> in the oxidized material cannot be distinguished from TNO in the voltammetric profiles since they present overlapping redox processes. Nevertheless, the overall broadness of the processes and the large capacitive contribution below 1.5 V aligns with the electrochemical profile of T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.<sup>67</sup>

The rate handling performance of both electrodes between 1.0 and 2.5 V vs Li/Li<sup>+</sup> is shown in Figure 8G. The initial discharge capacity from the second cycle at 10 mA·g<sup>-1</sup>, are 335 mAh·g<sup>-1</sup> (371 mAh·g<sup>-1</sup> in the first cycle) and 190 mAh·g<sup>-1</sup> (229 mAh·g<sup>-1</sup> in the first cycle) for 700C2hCO<sub>2</sub>IR and 700C2hCO<sub>2</sub>IR-C, respectively. The pronounced capacity

difference between electrodes prepared with and without carbon additives suggests that part of the electrode material cannot take part in the charge/discharge process without extra carbon. As discussed previously, the material presents a high surface area and porosity, besides a homogeneous distribution of the polymer-derived carbon within the whole structure. Therefore, the electrochemical behavior should not be limited by ion mobility. The difference in the rate handling performance can be due to poor charge transport across TNO particles that is further improved when carbon is implemented in the coating. The carbon reminiscent from heat treatment is mainly provided by the core polymer particles, suggesting that the interconnecting points of the shell film produced through the melt–shear organization have less contact with the carbonaceous material, creating points of increased resistivity.

The initial capacity of 700C2hCO<sub>2</sub>IR represents 84% of the theoretical capacity of Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub>, which corresponds to the highest reported for TNO at this potential range.<sup>65,68</sup> Considering that TNO makes up only 53% of the active material composition, such performance is impressive since both T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TiO<sub>2</sub> provide much lower theoretical capacities (202 and 330 mAh·g<sup>-1</sup>, respectively).<sup>69</sup>

As observed previously in the cyclic voltammetry, when the lower potential limit is extended to 0.01 V vs Li<sup>+</sup>/Li, an initial higher capacity is achieved due to SEI formation. Nevertheless, from the second cycle, the capacity quickly fades. This indicates that complete lithiation of the material may lead to irreversible changes limiting cycling and capacity retention at higher charge/discharge rates. At 100 and 500 mA·g<sup>-1</sup>, 77% and 57% of the initial capacity are retained for 700C2hCO<sub>2</sub>IR, respectively, with 92% recovery of initial capacity after rate handling cycles. At rates above 1 A·g<sup>-1</sup>, the material significantly loses its capacity, indicating a limitation on the kinetics of the charge transfer process. Even though the derived inverse opal structure provides large surface area morphology with initial high capacity, rate capability is lower than observed in other TNO morphologies.<sup>70,71</sup> TNO present a pseudocapacitive behavior where charge-storage at high rates is limited by Li-ion diffusion. Besides carbon hybridization, this is often improved by shortening Li pathways (e.g., by creating nanosized particles).<sup>72,73</sup> This indicates that a good interconnection between the oxidized particles composing the derived-opal structure might be missing.

To further investigate the limited rate handling performance, the electrode was characterized after electrochemical testing. Figure 8A shows that the main Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub> phase is retained, while the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TiO<sub>2</sub> phases vanish. The fact that most of the capacity is retained after rate cycling indicates that both TiO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> do not significantly contribute to the overall capacity of the material. Scanning electron micrographs (Figure 8D) show that the opal morphology is highly affected by electrochemical cycling, where the characteristic hollow core structures are significantly damaged. The collapse of the opal morphology contributes to the loss of the interconnection between the shells and the core-derived carbon, decreasing conductivity and charge transport.

In the absence of activated carbon, the overall capacity of 700C2hCO<sub>2</sub>IR-C is much lower than 700C2hCO<sub>2</sub>IR, indicating that not all material can be electrochemically accessed due to lack of conductivity. Nevertheless, the electrochemical improvement effect of polymer-derived carbon within the opal structure can be verified compared to a similar

structure with no carbon residue. Supporting Information, Figure S13 shows the characterization of the TiNb hybrid polymer treated at 600 °C for 2 h in synthetic air (600C2hAirIR). The material is completely oxidized at this condition, forming mainly Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub> (Supporting Information, Figure S13A), with no remaining carbon, as observed in the Raman spectrum and elemental composition. Due to synthetic air, the lower temperature had to be used to keep the opal structure, as above 600 °C under air, the structure collapses (Supporting Information, Figure S14). This material was coated in the same way as 700C2hCO<sub>2</sub>IR, with a carbon additive (8:1:1 ratio). Initially, the discharge capacity is high (320 mAh·g<sup>-1</sup> at 10 mA·g<sup>-1</sup>), though the Coulombic efficiency is nearly 50%. The capacity rapidly fades with the increase of the rate, reaching the same capacity values of 700C2hCO<sub>2</sub>IR-C at 50 and 100 mA·g<sup>-1</sup> and lower at higher rates. The effect of the polymer-derived carbon is even more pronounced when considering the total electrode mass. In this case, 700C2hCO<sub>2</sub>IR-C reaches 87 and 29 mAh·g<sup>-1</sup> at 100 and 500 mA·g<sup>-1</sup>, respectively. For comparison, 600C2hAirIR reaches 81 and 4 mAh·g<sup>-1</sup>, respectively, at the same rates. While the 700C2hCO<sub>2</sub>IR-C recovered 65% of its initial capacity, the carbon-free 600C2hAirIR had only 22% (discharge) and 41% (charge) recoveries. The long-term stability of 700C2hCO<sub>2</sub> material is presented in Figure 8H. 700C2hCO<sub>2</sub>IR shows excellent stability even at 250 mA·g<sup>-1</sup>, going from 228 to 204 (89%) and 191 mAh·g<sup>-1</sup> (84%) after 500 and 1000 cycles, respectively.

Table S1 (Supporting Information) compares the electrochemical performances of the described material to some of the best reported TNO applied as Li-ion battery electrodes. For most of the described works, the TNO structure is combined as composite or hybridized during synthesis methods with different carbon species. As mentioned, the derived inverse opal structure material presents a very promising capacity and stability when operating in a narrow potential window. Nevertheless, compared to other nanostructures, the rate capability of this material remains limited. The rate handling capability is closely related to charge transport across the whole electrode material. This can be further addressed by improving the carbon coating derived from the core particles, such as increasing the core size for higher carbon content and modifying the core polymer for a higher graphitization degree by decreasing cross-linking.

## CONCLUSIONS

Our work presents a simple but efficient way to prepare different porous metal oxides. The presented route can be used universally for different metal alkoxides by slightly varying the processing parameters. For this purpose, core–interlayer particles were synthesized by starved-feed emulsion polymerization and subsequently coated with an oxidic precursor in a sol–gel process. Covalently binding the sol–gel precursor onto the core–interlayer particles' surface was ensured using HEMA to introduce hydroxylic groups in the interlayer. Hybrid organic/inorganic particles were analyzed by transmission electron microscopy. Oxidation of the film under thermal treatment leads to porous metal oxides. XRD and EDX demonstrated the processing of niobium pentoxide and titanium dioxide through different sol–gel precursors.

The film morphology was investigated through scanning electron microscopy. It is shown that the pore size can be varied by using different core–interlayer particles regarding

their diameter, whereas the resulting pore diameter is about 50–60% smaller than the diameter of the scarifying core–interlayer particles. This results from material shrinkage during thermal treatment; ceramic yields after thermal treatment are about 30%. Furthermore, we investigated the effect of the sol–gel precursor's hydrolysis rate on forming a porous thin film and concluded that a fast hydrolysis rate leads to the best results. Moreover, it was shown that low pH values of about pH = 1–3 lead to a more homogeneous porous architecture than basic pH values. A mixture of titanium and niobium can fabricate opal films with bright reflection colors and a high refractive index contrast.

Thermal treatment of hybrid particles can be tuned to produce mixed metal oxide/carbon materials by capitalizing from the core and shell composition. When tested as LIB electrode, the derived TNO reached 335 mAh·g<sup>-1</sup> at 10 mA·g<sup>-1</sup> and 84% capacity retention after 1000 charge/discharge cycles at 250 mA g<sup>-1</sup>. The polymer-derived carbon produced together with the metal oxide was shown to improve the electrochemical properties of the TNO. Stabilizing the derived opal structure during electrochemical testing needs to be further designed to achieve stable and fast charge transfer.

### ■ ASSOCIATED CONTENT

#### SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.1c19027>.

Additional synthesis data for particles with a smaller diameter, additional DLS data and TEM images of the particles with a smaller diameter, Rietveld refinement, thermogravimetric analysis diagram of niobium containing colloidal crystal film and additional characterizations and electrochemical data of thermally treated mixed Ti/Nb opal structures (PDF)

### ■ AUTHOR INFORMATION

#### Corresponding Authors

**Markus Gallei** – Chair in Polymer Chemistry, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany; *saarene*, Saarland Center for Energy Materials and Sustainability, 66123 Saarbrücken, Germany; [orcid.org/0000-0002-3740-5197](https://orcid.org/0000-0002-3740-5197); Email: [markus.gallei@uni-saarland.de](mailto:markus.gallei@uni-saarland.de)

**Volker Presser** – INM - Leibniz Institute for New Materials, 66123 Saarbrücken, Germany; Department of Materials Science & Engineering, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany; *saarene*, Saarland Center for Energy Materials and Sustainability, 66123 Saarbrücken, Germany; Email: [volker.presser@leibniz-inm.de](mailto:volker.presser@leibniz-inm.de)

#### Authors

**Anna K. Boehm** – Chair in Polymer Chemistry, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany

**Samantha Husmann** – INM - Leibniz Institute for New Materials, 66123 Saarbrücken, Germany

**Marie Besch** – INM - Leibniz Institute for New Materials, 66123 Saarbrücken, Germany; Department of Materials Science & Engineering, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany

**Oliver Janka** – Inorganic Solid State Chemistry, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany; [orcid.org/0000-0002-9480-3888](https://orcid.org/0000-0002-9480-3888)

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acsami.1c19027>

#### Notes

The authors declare no competing financial interest.

### ■ ACKNOWLEDGMENTS

The INM authors thank Eduard Arzt (INM) for his continuing support. The work of M.B. was part of the École Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux (EEIGM) carried out at Saarland University. Instrumentation and technical assistance for this work were provided by the Service Center X-ray Diffraction, with financial support from Saarland University and German Science Foundation (Project Number INST 256/349-1).

### ■ REFERENCES

- (1) Rao, C. N. R. Transition Metal Oxides. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1989**, *40* (1), 291–326.
- (2) Fan, J.; Boettcher, S. W.; Stucky, G. D. Nanoparticle Assembly of Ordered Multicomponent Mesostructured Metal Oxides via a Versatile Sol–Gel Process. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (26), 6391–6396.
- (3) Fierro, J. L. G. *Metal Oxides: Chemistry and Applications*; CRC Press: Boca Raton, FL, 2005.
- (4) Lany, S. Semiconducting Transition Metal Oxides. *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, *27* (28), 283203.
- (5) Poizot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J. Nano-Sized Transition-Metal Oxides as Negative-Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Nature* **2000**, *407* (6803), 496.
- (6) Rao, C. N. R.; Subba Rao, G. V. Electrical Conduction in Metal Oxides. *Phys. Status Solidi A* **1970**, *1* (4), 597–652.
- (7) Yu, X.; Marks, T. J.; Facchetti, A. Metal Oxides for Optoelectronic Applications. *Nat. Mater.* **2016**, *15* (4), 383–396.
- (8) Xu, H. J.; Wang, L.; Zhong, J.; Wang, T.; Cao, J. H.; Wang, Y. Y.; Li, X. Q.; Fei, H. L.; Zhu, J.; Duan, X. D. Ultra-stable and High-rate Lithium Ion Batteries Based on Metal-organic Framework-derived In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocrystals/Hierarchically Porous Nitrogen-doped Carbon Anode. *EEM* **2020**, *3* (2), 177–185.
- (9) Deng, S.; Kurttepli, M.; Cott, D. J.; Bals, S.; Detavernier, C. Porous Nanostructured Metal Oxides Synthesized Through Atomic Layer Deposition on a Carbonaceous Template Followed by Calcination. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (6), 2642–2649.
- (10) Agarwala, S.; Kevin, M.; Wong, A.; Peh, C.; Thavasi, V.; Ho, G. Mesophase Ordering of TiO<sub>2</sub> Film with High Surface Area and Strong Light Harvesting for Dye-Sensitized Solar Cell. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2* (7), 1844–1850.
- (11) Shen, L.; Liu, F.; Chen, G.; Zhou, H.; Le, Z.; Wu, H. B.; Wang, G.; Lu, Y. Encapsulation of SnO<sub>2</sub> Nanocrystals Into Hierarchically Porous Carbon by Melt Infiltration for High-Performance Lithium Storage. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (48), 18706–18710.
- (12) Ren, Y.; Ma, Z.; Bruce, P. G. Ordered Mesoporous Metal Oxides: Synthesis and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (14), 4909–4927.
- (13) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species Into Nanocomposite Biphase Arrays. *Chem. Mater.* **1994**, *6* (8), 1176–1191.
- (14) Förster, S.; Antonietti, M. Amphiphilic Block Copolymers in Structure-Controlled Nanomaterial Hybrids. *Adv. Mater.* **1998**, *10* (3), 195–217.
- (15) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **1992**, *359* (6397), 710–712.
- (16) Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (10), 2813–2826.

- (17) Blin, J. L.; Léonard, A.; Yuan, Z. Y.; Gigot, L.; Vantomme, A.; Cheetham, A. K.; Su, B. L. Hierarchically Mesoporous/Macroporous Metal Oxides Templated from Polyethylene Oxide Surfactant Assemblies. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42* (25), 2872–2875.
- (18) Antonelli, D. M. Synthesis of macro-mesoporous niobium oxide molecular sieves by a ligand-assisted vesicle templating strategy. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *33* (1–3), 209–214.
- (19) Alberius, P. C. A.; Frindell, K. L.; Hayward, R. C.; Kramer, E. J.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F. General Predictive Syntheses of Cubic, Hexagonal, and Lamellar Silica and Titania Mesostructured Thin Films. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (8), 3284–3294.
- (20) Deng, Y.; Wei, J.; Sun, Z.; Zhao, D. Large-Pore Ordered Mesoporous Materials Templated from Non-Pluronic Amphiphilic Block Copolymers. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (9), 4054–4070.
- (21) Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid State Chem.* **1988**, *18* (4), 259–341.
- (22) Roger, C.; Hampden-Smith, M. J. Formation of Porous Metal Oxides via Sol–Gel Type Hydrolysis of Metal Alkoxide Complexes Modified with Organic Templates. *J. Mater. Chem.* **1992**, *2* (10), 1111–1112.
- (23) Hatton, B.; Mishchenko, L.; Davis, S.; Sandhage, K. H.; Aizenberg, J. Assembly of Large-Area, Highly Ordered, Crack-Free Inverse Opal Films. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, *107* (23), 10354–10359.
- (24) Liu, L.; Karuturi, S. K.; Su, L. T.; Tok, A. I. Y. TiO<sub>2</sub> Inverse-Opal Electrode Fabricated by Atomic Layer Deposition for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (1), 209–215.
- (25) Fudouzi, H. Fabricating High-Quality Opal Films with Uniform Structure Over a Large Area. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *275* (1), 277–283.
- (26) Schäfer, C. G.; Winter, T.; Heidt, S.; Dietz, C.; Ding, T.; Baumberg, J. J.; Gallei, M. Smart polymer inverse-opal photonic crystal films by melt–shear organization for hybrid core–shell architectures. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (10), 2204–2214.
- (27) Winter, T.; Su, X.; Hatton, T. A.; Gallei, M. Ferrocene-Containing Inverse Opals by Melt-Shear Organization of Core/Shell Particles. *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39* (22), 1800428.
- (28) Vowinkel, S.; Schäfer, C. G.; Cherkashinin, G.; Fasel, C.; Roth, F.; Liu, N.; Dietz, C.; Ionescu, E.; Gallei, M. 3D-ordered Carbon Materials by Melt-Shear Organization for Tailor-made Hybrid Core–shell Polymer Particle Architectures. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (18), 3976–3986.
- (29) Boehm, A. K.; Ionescu, E.; Koch, M.; Gallei, M. Combining Soft Polysilazanes with Melt-Shear Organization of Core-Shell Particles: On the Road to Polymer-Templated Porous Ceramics. *Molecules* **2019**, *24* (19), 3553.
- (30) Kaur, S.; Gallei, M.; Ionescu, E. Polymer–ceramic nanohybrid materials. *Adv. Polym. Sci.* **2014**, *267*, 143–185.
- (31) Wang, K.; Wen, H.-F.; Yu, D.-G.; Yang, Y.; Zhang, D.-F. Electrospun Hydrophilic Nanocomposites Coated with Shellac for Colon-Specific Delayed Drug Delivery. *Mater. Des.* **2018**, *143*, 248–255.
- (32) Duda, Y.; Vázquez, F. Modeling of Composite Latex Particle Morphology by Off-Lattice Monte Carlo Simulation. *Langmuir* **2005**, *21* (3), 1096–1102.
- (33) Rosenfeld, D.; Sanjines, R.; Levy, F.; Buffat, P.; Demarne, V.; Grisel, A. Structural and Morphological Characterization of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Films Deposited by Reactive Sputtering. *J. Vac. Sci. Technol., A* **1994**, *12* (1), 135–139.
- (34) Kohli, A.; Wang, C.; Akbar, S. Niobium Pentoxide as a Lean-Range Oxygen Sensor. *Sens. Actuators, B* **1999**, *56* (1–2), 121–128.
- (35) Ziolek, M. Niobium-Containing Catalysts—the State of the Art. *Catal. Today* **2003**, *78* (1–4), 47–64.
- (36) Rani, R. A.; Zoolfakar, A. S.; O'Mullane, A. P.; Austin, M. W.; Kalantar-Zadeh, K. Thin Films and Nanostructures of Niobium Pentoxide: Fundamental Properties, Synthesis Methods and Applications. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (38), 15683–15703.
- (37) Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44* (12R), 8269.
- (38) Nakata, K.; Fujishima, A. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Design and Applications. *J. Photochem. Photobiol., C* **2012**, *13* (3), 169–189.
- (39) Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Related Surface Phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63* (12), 515–582.
- (40) Tian, T.; Lu, L. L.; Yin, Y. C.; Li, F.; Zhang, T. W.; Song, Y. H.; Tan, Y. H.; Yao, H. B. Multiscale Designed Niobium Titanium Oxide Anode for Fast Charging Lithium Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (4), 2007419.
- (41) Ulrich, S.; Szyzsko, C.; Jung, S.; Vergoehl, M. Electrochromic Properties of Mixed Oxides Based on Titanium and Niobium for Smart Window Applications. *Surf. Coat. Technol.* **2017**, *314*, 41–44.
- (42) Takashima, T.; Tojo, T.; Inada, R.; Sakurai, Y. Characterization of Mixed Titanium–Niobium Oxide Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub> Annealed in Vacuum as Anode Material for Lithium-Ion Battery. *J. Power Sources* **2015**, *276*, 113–119.
- (43) Griffith, K. J.; Harada, Y.; Egusa, S.; Ribas, R. M.; Monteiro, R. S.; Von Drele, R. B.; Cheetham, A. K.; Cava, R. J.; Grey, C. P.; Goodenough, J. B. Titanium Niobium Oxide: From Discovery to Application in Fast-Charging Lithium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (1), 4–18.
- (44) Lou, S.; Zhao, Y.; Wang, J.; Yin, G.; Du, C.; Sun, X. Ti-Based Oxide Anode Materials for Advanced Electrochemical Energy Storage: Lithium/Sodium Ion Batteries and Hybrid Pseudocapacitors. *Small* **2019**, *15* (52), 1904740.
- (45) Deva, A.; Krs, V.; Robinson, L. D.; Adorf, C. S.; Benes, B.; Glotzer, S. C.; Garcia, R. E. Data driven analytics of porous battery microstructures. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14* (4), 2485–2493.
- (46) Jo, C.; Kim, Y.; Hwang, J.; Shim, J.; Chun, J.; Lee, J. Block Copolymer Directed Ordered Mesostructured TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Multimetallic Oxide Constructed of Nanocrystals as High Power Li-Ion Battery Anodes. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (11), 3508–3514.
- (47) Li, H.; Zhou, H. Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: present and future. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (9), 1201–1217.
- (48) Kim, D.; Quang, N. D.; Hien, T. T.; Chinh, N. D.; Kim, C.; Kim, D. 3D Inverse-opal Structured Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Anode for Fast Li-Ion Storage Capabilities. *Electron. Mater. Lett.* **2017**, *13* (6), 505–511.
- (49) Xu, T.; Nguyen, A.; Rosas, N.; Flores, I.; Chen, C.; Gan, J. B.; Hamdan, A. S.; Gan, Y. X. Effect of Pyrolysis Temperature on the Electrical Property and Photosensitivity of a PAN-PMMA Derived Carbon Fiber. *ChemEngineering* **2019**, *3* (4), 86.
- (50) TOPAS, 5; Bruker AXS Inc.: Karlsruhe (Germany), 2014.
- (51) Jagiello, J.; Olivier, J. P. 2D-NLDFT Adsorption Models for Carbon Slit-Shaped Pores with Surface Energetical Heterogeneity and Geometrical Corrugation. *Carbon* **2013**, *55*, 70–80.
- (52) Weingarh, D.; Zeiger, M.; Jäckel, N.; Aslan, M.; Feng, G.; Presser, V. Graphitization as a universal tool to tailor the potential-dependent capacitance of carbon supercapacitors. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4* (13), 1400316.
- (53) Widmaier, M.; Krüner, B.; Jäckel, N.; Aslan, M.; Fleischmann, S.; Engel, C.; Presser, V. Carbon as quasi-reference electrode in unconventional lithium-salt containing electrolytes for hybrid battery/supercapacitor devices. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (14), A2956–A2964.
- (54) Kashiwagi, T.; Hirata, T.; Brown, J. E. Thermal and Oxidative Degradation of Poly (methyl methacrylate) Molecular Weight. *Macromolecules* **1985**, *18* (2), 131–138.
- (55) Horn, M.; Schwebdtfeger, C. F.; Meagher, E. P. Refinement of the structure of anatase at several temperatures. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1972**, *136* (1–6), 273–281.
- (56) Scheid, D.; Stock, D.; Winter, T.; Gutmann, T.; Dietz, C.; Gallei, M. The Pivotal Step of Nanoparticle Functionalization for the Preparation of Functional and Magnetic Hybrid Opal Films. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (11), 2187–2196.
- (57) Phillips, K. R.; Shirman, T.; Aizenberg, M.; England, G. T.; Vogel, N.; Aizenberg, J. Silica–Titania Hybrids for Structurally

Robust Inverse Opals with Controllable Refractive Index. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (1), 109–116.

(58) Boyd, T. Preparation and Properties of Esters of Poly-orthotitanic Acid. *J. Polym. Sci.* **1951**, *7* (6), 591–602.

(59) Cullinane, N. M.; Chard, S. J.; Price, G. F.; Millward, B. B.; Langlois, G. Organic derivatives of titanium. II. Preparation and properties of some ortho-esters. *J. Appl. Chem.* **1951**, *1* (9), 400–406.

(60) Robbins, S. W.; Beaucage, P. A.; Sai, H.; Tan, K. W.; Werner, J. G.; Sethna, J. P.; DiSalvo, F. J.; Gruner, S. M.; Van Dover, R. B.; Wiesner, U. Block copolymer self-assembly-directed synthesis of mesoporous gyroidal superconductors. *Sci. Adv.* **2016**, *2* (1), No. e1501119.

(61) Villars, P.; Cenzual, K., Eds. *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (release 2019/20)* ASM International: Materials Park, OH, 2019.

(62) Griffith, K. J.; Senyshyn, A.; Grey, C. P. Structural Stability From Crystallographic Shear in  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  Phases: Cation Ordering and Lithiation Behavior of  $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$ . *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (7), 4002–4010.

(63) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069.

(64) Guo, B.; Yu, X.; Sun, X.-G.; Chi, M.; Qiao, Z.-A.; Liu, J.; Hu, Y.-S.; Yang, X.-Q.; Goodenough, J. B.; Dai, S. A Long-Life Lithium-Ion Battery with a Highly Porous  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  Anode for Large-Scale Electrical Energy Storage. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (7), 2220–2226.

(65) Budak, Ö.; Srimuk, P.; Aslan, M.; Shim, H.; Borchardt, L.; Presser, V. Titanium Niobium Oxide  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ /Carbon Hybrid Electrodes Derived by Mechanochemically Synthesized Carbide for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *ChemSusChem* **2021**, *14* (1), 398.

(66) Luo, J.; Peng, J.; Zeng, P.; Wu, Z.; Li, J.; Li, W.; Huang, Y.; Chang, B.; Wang, X.  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  Nano-Particle Decorated Carbon Cloth as Flexible Self-Support Anode Material in Lithium-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2020**, *332*, 135469.

(67) Griffith, K. J.; Forse, A. C.; Griffin, J. M.; Grey, C. P. High-Rate Intercalation Without Nanostructuring in Metastable  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  Bronze Phases. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (28), 8888–8899.

(68) Hu, L.; Luo, L.; Tang, L.; Lin, C.; Li, R.; Chen, Y.  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{2x}\text{O}_{4+5x}$  Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: a Comprehensive Review. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (21), 9799–9815.

(69) Shen, F.; Sun, Z.; He, Q.; Sun, J.; Kaner, R. B.; Shao, Y. Niobium Pentoxide Based Materials for High Rate Rechargeable Electrochemical Energy Storage. *Mater. Horiz.* **2021**, *8* (4), 1130–1152.

(70) Shim, H.; Lim, E.; Fleischmann, S.; Quade, A.; Tolosa, A.; Presser, V. Nanosized titanium niobium oxide/carbon electrodes for lithium-ion energy storage applications. *Sustain. Energy Fuels* **2019**, *3* (7), 1776–1789.

(71) Tolosa, A.; Fleischmann, S.; Grobelsek, I.; Quade, A.; Lim, E.; Presser, V. Binder-Free Hybrid Titanium–Niobium Oxide/Carbon Nanofiber Mats for Lithium-Ion Battery Electrodes. *ChemSusChem* **2018**, *11* (1), 159–170.

(72) Pham-Cong, D.; Kim, J.; Tran, V. T.; Kim, S. J.; Jeong, S.-Y.; Choi, J.-H.; Cho, C. R. Electrochemical Behavior of Interconnected  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  Nanoparticles for High-Power Li-Ion Battery Anodes. *Electrochim. Acta* **2017**, *236*, 451–459.

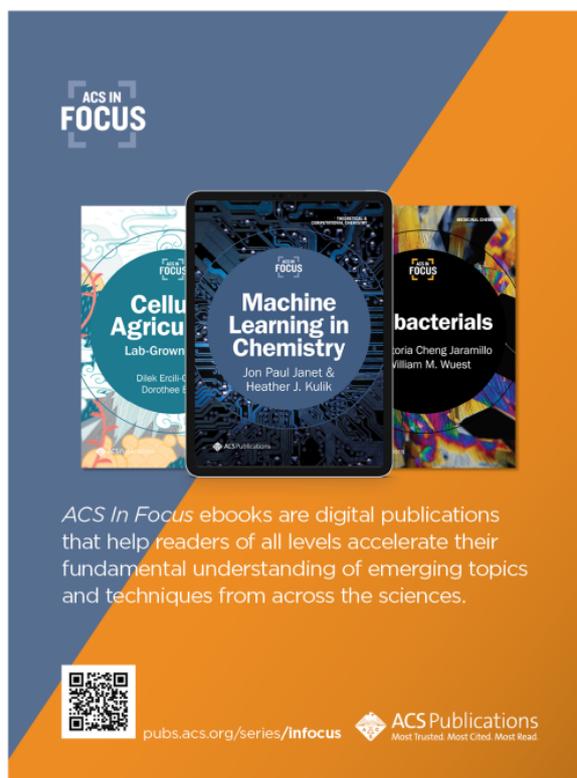
(73) Yuan, T.; Soule, L.; Zhao, B.; Zou, J.; Yang, J.; Liu, M.; Zheng, S. Recent Advances in Titanium Niobium Oxide Anodes for High-Power Lithium-Ion Batteries. *Energy Fuels* **2020**, *34* (11), 13321–13334.

(74) Wadsley, A. Mixed Oxides of Titanium and Niobium. II. The Crystal Structures of the Dimorphic Forms  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ . *Acta Crystallogr.* **1961**, *14* (6), 664–670.

(75) Zvinchuk, R. X-Ray Investigation of Polymorphism in  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . *Kristallografiya* **1958**, *3* (6), 750–753.

(76) Vegard, L., VI. Results of Crystal Analysis. *London Edinburgh Philos. Mag. J. Sci.* **1916**, *32* (187), 65–96.

(77) Kato, K.; Tamura, S. Die Kristallstruktur von  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ . *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1975**, *31* (3), 673–677.



ACS IN FOCUS

Cellu  
Agricu  
Lab-Grown  
Dilek Ercil & Dorothee I

Machine  
Learning in  
Chemistry  
Jon Paul Janet & Heather J. Kulik

bacterials  
Jorja Cheng Jaramillo William M. Wuest

ACS In Focus ebooks are digital publications that help readers of all levels accelerate their fundamental understanding of emerging topics and techniques from across the sciences.

pubs.acs.org/series/infocus

ACS Publications  
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

## 9.2 Polymerbasierte photonische Materialien

Wie in den theoretischen Grundlagen dieser Arbeit beschrieben, stellen photonische Materialien ein hochaktuelles Forschungsfeld dar. Dreidimensionale photonische Kristalle können auf Basis monodisperser kolloidaler Systeme generiert werden. Das für diese Arbeit verwendete Prinzip zur Herstellung solcher Strukturen basiert auf Polymerpartikeln mit einem vernetzten und dadurch formstabilen Kern und einer kovalent angebundenen, fließfähigen Schale. Diese Kombination lässt die Verarbeitung der Materialien durch Extrusion und das Schmelze-Scherverfahren zu. Im Rahmen der Extrusion wird das Polymer additiviert und durch das Schmelze-Scherverfahren werden freistehende Filme erhalten, in denen das fließfähige Schalenmaterial die Matrix für die vernetzten Kern-Partikel bildet. Durch diesen Prozess entstehen sogenannte *Opalfilme*, die sich durch ihre brillanten Reflexionsfarben auszeichnen. Durch geeignete Monomere und den Einsatz von Farbstoffen können verschiedenste weiterführende Eigenschaften in den Opalfilm eingebracht werden, sodass sich Opalfilme bspw. als Sensoren oder Sicherheitsmerkmale einsetzen lassen.

## 9.2.1 Mechanochrome und pH-responsive Materialien auf Basis elastomerer Opalfilme

Diese Arbeit wurde in *Macromolecular Rapid Communications* mit geteilter Erstautorenschaft veröffentlicht:

T. Winter†, A. Boehm†, V. Presser, M. Gallei\*, *Dye-Loaded Mechanochromic and pH-Responsive Elastomeric Opal Films, Macromolecular Rapid Communications* **2021**, 42, 2000557.

Die *Supporting Information* ist online verfügbar unter: DOI: 10.1002/marc.202000557

Diese Arbeit wurde von *John Wiley & Sons* veröffentlicht und mit Genehmigung übernommen.

©2021

Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 35 %.

### **Erläuterung der Beiträge der MitautorInnen**

Anna K. Boehm: Konzept-Entwicklung, Synthese, Material-Verarbeitung, Analytik, Verfassung der Publikation

Tamara Winter: Konzept-Entwicklung, Synthese, Material-Verarbeitung, Analytik, Verfassung der Publikation

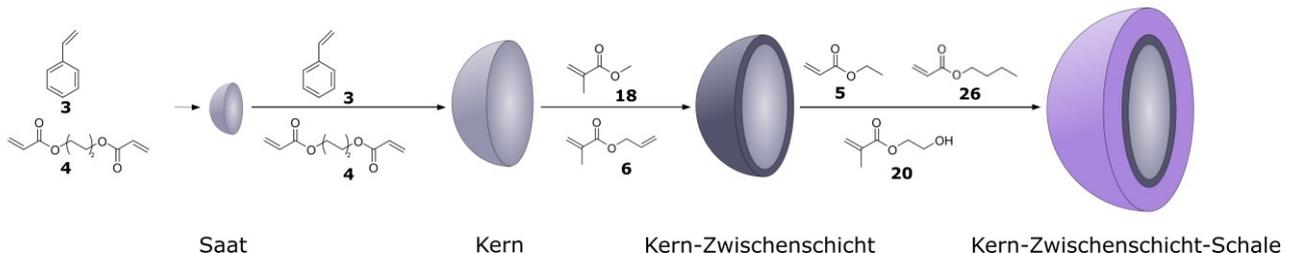
Volker Presser: Konzept-Entwicklung, Methodik

Markus Gallei: Konzept-Entwicklung, Methodik

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Opalfilme hergestellt, die sowohl mechanochrome Eigenschaften aufweisen, als auch auf Feuchtigkeit reagieren.

Um die reversible Mechanochromie zu gewährleisten, ist ein elastomeres Verhalten des Materials notwendig. Nach Dehnung des Materials muss somit eine Rückstellkraft bewirken, dass das Material wieder seinen Ursprungszustand annehmen kann. Das bedeutet, dass das Schalenmaterial im angefertigten Opalfilm nach der Fertigung teilvernetzt werden muss. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit durch ein geblocktes Di-Isocyanat, *Crelan EF*, realisiert. Damit eine Vernetzung im Schalenmaterial möglich ist, müssen Hydroxylgruppen in das Schalenmaterial eingearbeitet werden. Dies wird durch den Einsatz des Monomers HEMA erreicht, welches allerdings durch die hohe Glasübergangstemperatur (80 °C)<sup>[536]</sup> und die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Monomereinheiten schnell eine Brüchigkeit im Material hervorruft. Aufgrund dieser Eigenschaften, muss der HEMA-Gehalt in der Schale möglichst geringgehalten werden, dennoch muss eine ausreichende Vernetzbarkeit gegeben sein. Deswegen wird lediglich ein Anteil von 2 wt% verwendet, um durch Reaktion mit dem Di-Isocyanat eine Vernetzung hervorzurufen. Der Vorteil in der Verwendung eines geblockten Di-Isocyanats liegt darin, dass es erst bei hohen Temperaturen, etwa

190 °C, abreagiert, was eine vorherige Verarbeitung des polymeren Materials durch Extrusion und Schmelze-Scheren ermöglicht. Um gezielt die Glasübergangstemperatur des Schalenmaterials einzustellen, wird eine Mischung aus Ethylacrylat und Butylacrylat gewählt, da die Homopolymere dieser Monomere bei sehr niedrigen Temperaturen (-22 °C für PEA und -56 °C für PBuA)<sup>[537]</sup> vom glasartigen in den viskoelastischen Zustand übergehen. Durch DSC-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass das gemischte Schalenmaterial eine Glasübergangstemperatur von -11 °C aufweist. Da die Homopolymere der verwendeten Monomere Brechungsindices von 1,48 (PEA)<sup>[282]</sup> und 1,47 (PBuA)<sup>[282]</sup> aufweisen, wird für das Kernmaterial vernetztes Polystyrol gewählt. Durch die aromatischen Einheiten weist das Polymer einen höheren Brechungsindex auf ( $n_{PS} = 1,59$ )<sup>[282]</sup> und sorgt somit für einen ausreichenden Brechungsindexkontrast zwischen Kern und Schale, die Grundlage für das Entstehen einer winkelabhängigen Reflexionsfarbe. Die Partikelsynthese wird nachfolgend nochmals schematisch aufgezeigt (**Schema 7**).



**Schema 7:** Synthese der CIS-Partikel via *starved-feed* EP. Zunächst werden die vernetzten Polystyrol-Kerne im 5 L-Reaktor aus Styrol **3** und BDDA **4** hergestellt. Ein Teil dieser Dispersion wird dann im kleineren Maßstab mit einer Schale aus EA **5**, BuA **26** und 2 wt% HEMA **20** versehen. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[538]</sup>

Durch dynamische Lichtstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie konnte nachgewiesen werden, dass sowohl die synthetisierten PS-Partikel als auch die CIS-Partikel monodispers sind. Die weiterführende Verarbeitung der CIS-Partikel erfolgt durch Extrusion und das Schmelze-Scherverfahren. Im Rahmen der Extrusion wird dabei zunächst das geblockte Di-Isocyanat *Crelan EF* eingearbeitet. Durch die Glasübergangstemperatur des Schalenmaterials ist die Extrusion bei Temperaturen möglich, die unterhalb der Vernetzungstemperatur des Di-Isocyanats liegen. Weiterhin werden im Rahmen der Extrusion verschiedene Farbstoffe eingearbeitet, sowie ein lineares Polymer, an welches ein Farbstoff gebunden ist. Die eingearbeiteten Farbstoffe zeigen durch unterschiedliches Einbinden in den Opalfilm verschiedene Verhaltensweisen hinsichtlich des Herauslösen. Während Phenolphthalein sehr leicht aus der Matrix herausgelöst werden kann, wird Kongorot kaum aus der Matrix entfernt und das Kongorot-enthaltende Polymer kann nicht aus der Matrix des Opals herausgelöst werden. Durch die Vernetzung über das geblockte Di-Isocyanat zeigt das Material eine gute Dehnbarkeit, die mit einer Änderung der Reflexionsfarbe durch die Änderung der Netzebenenabstände einhergeht (vgl. **Abbildung 28**). Der Blau-Shift des BRAGG-Peaks des Opalfilms konnte durch Zug-Versuche gezeigt und durch UV-Vis-Spektroskopie nachgewiesen

werden. Durch die Dehnbarkeit des Materials und die eingearbeiteten Farbstoffe, eignen sich die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Materialien vor allem als Sicherheitsmerkmale und Feuchtigkeitssensoren.



# Dye-Loaded Mechanochromic and pH-Responsive Elastomeric Opal Films

Tamara Winter, Anna Boehm, Volker Presser, and Markus Gallei\*

In this work, the preparation and fabrication of elastomeric opal films revealing reversible mechanochromic and pH-responsive features are reported. The core–interlayer–shell (CIS) particles are synthesized via step-wise emulsion polymerization leading to hard core (polystyrene), crosslinked interlayer (poly(methyl methacrylate-co-allyl methacrylate), and soft poly(ethyl acrylate-co-butyl acrylate-co-(2-hydroxyethyl) methacrylate) shell particles featuring a size of  $294.9 \pm 14.8$  nm. This particle architecture enables the application of the melt-shear organization technique leading to elastomeric opal films with orange, respectively, green brilliant reflection colors dependent on the angle of view. Moreover, the hydroxyl moieties as part of the particle shell are advantageously used for subsequent thermally induced crosslinking reactions enabling the preparation of reversibly tunable mechanochromic structural colors based on Bragg's law of diffraction. Additionally, the CIS particles can be loaded upon extrusion or chemically by a postfunctionalization strategy with organic dyes implying pH-responsive features. This convenient protocol for preparing multi-responsive, reversibly stretch-tunable opal films is expected to enable a new material family for anti-counterfeiting applications based on external triggers.

Photonic structural materials have received significant attention, and they have been studied and engineered as candidates for display technologies, sensors, and as anti-counterfeiting

T. Winter  
Ernst-Berl-Institute of Chemical Engineering and  
Macromolecular Chemistry  
Technische Universität Darmstadt  
Alarich-Weiss-Straße 4, Darmstadt 64287, Germany

T. Winter, Prof. V. Presser  
Department of Materials Science and Engineering  
Saarland University  
Campus D2 2, Saarbrücken 66123, Germany

A. Boehm, Prof. M. Gallei  
Chair in Polymer Chemistry  
Saarland University  
Campus Saarbrücken C4 2, Saarbrücken 66123, Germany  
E-mail: markus.gallei@uni-saarland.de

Prof. V. Presser  
INM – Leibniz-Institute for New Materials  
Campus D2 2, Saarbrücken 66123, Germany

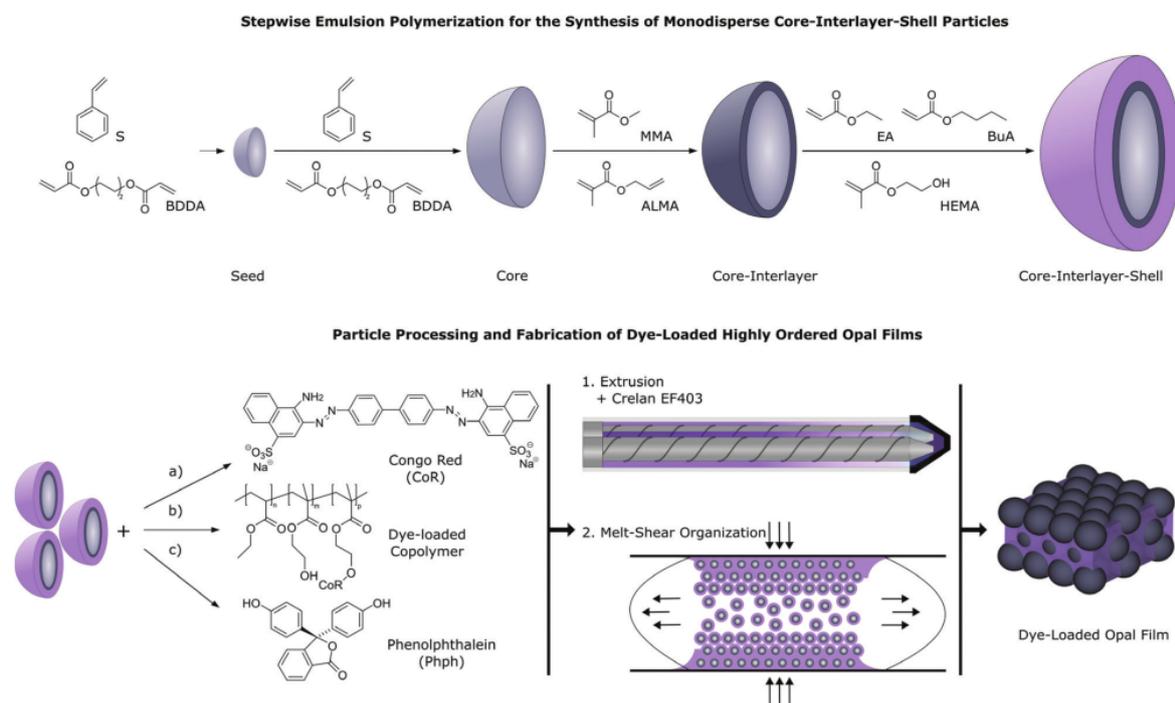
 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/marc.202000557>.

© 2020 The Authors. Macromolecular Rapid Communications published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

DOI: 10.1002/marc.202000557

materials over the last decades.<sup>[1–3]</sup> The most interesting building block for photonic materials is represented by monodisperse colloids, which can be prepared by an inexpensive and convenient bottom-up process, for instance, by the Stöber process (SiO<sub>2</sub>)<sup>[4,5]</sup> or means of emulsion polymerization (organic and/or hybrid particles). As a result, particle-based films from these materials typically feature iridescent reflection colors caused by Bragg diffraction of visible light.<sup>[6–9]</sup> Reviews dealing with self-assembled photonic materials and applications thereof are given by Galisteo-López et al.<sup>[10]</sup> and other authors.<sup>[11–14]</sup> In general, the mechano-responsiveness in soft materials attracted tremendous attention for various sensing applications in the past.<sup>[15–19]</sup> So-called elastomeric polymer opals consist of well-defined (concerning size and form) particles with diameters typically in the range of 200–350 nm embedded in a soft matrix. Such particle-

based films can be fabricated to prepare reversibly stretch-tunable materials showing remarkable color changes due to a variation of the 111 (200) plane spacing of the colloidal crystal structure.<sup>[20–22]</sup> The distance between the underlying spheres can also be triggered and modulated by external triggers such as organic solvents, pH value, light, magnetic field or combinations thereof.<sup>[23–29]</sup> Advances in the field of stimuli-responsive opal materials have been reviewed,<sup>[30,31]</sup> while very recently Chen and Hong reported on the mechanochromism of structural-colored materials.<sup>[32]</sup> In general, the lack of mechanical strength in soft polymer-based opal films and hydrogels can be overcome by subsequent crosslinking strategies of the soft matrix after the film preparation. As a result, excellent optical performance can be combined with a fully reversible mechanochromic behavior<sup>[33–35]</sup> after the particles' precise arrangement in such elastomeric opal films by combinations of melting and shear-ordering methods.<sup>[14,36–38]</sup> Current invisible photonic crystal patterns have been developed successfully to allow images to appear in several different ways, such as selective chemical wetting,<sup>[39]</sup> magnetic field manipulation,<sup>[40]</sup> and mechanical stretching.<sup>[41–43]</sup> With the scalable fabrication of these stimuli-responsive photonic crystals, such materials are well suited for application in chemical sensing and anti-counterfeiting devices, for document authentication, secret information encoding, and a variety of other opportunities.



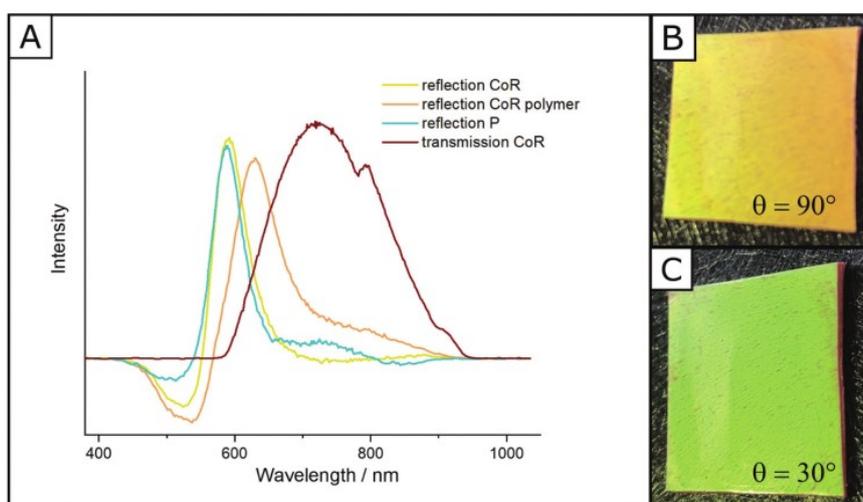
**Scheme 1.** Top: Stepwise synthesis of elastomeric core–interlayer–shell (CIS) particles via starved-feed emulsion polymerization (see text). Bottom: Particle dye loading with different reagents a) pure congo red, b) poly(styrene-*co*-2-(hydroxyethyl) methacrylate) (P(S-*co*-HEMA)) functionalized with congo red, and c) pure phenolphthalein and homogenization. This is followed by a melt-shear organization of the CIS particles to generate a dye-loaded opal film.

In the present study, we present a convenient approach for combining structurally colored elastomeric opal films featuring pH-responsive dyes as part of the soft opal matrix. The hard core/soft shell particles were designed using starved-feed emulsion polymerization, which was tailored for: i) the convenient melt-shear organization, that is, shear-induced ordering of the particles, ii) subsequent thermally induced crosslinking strategies for gaining access to mechanochromic features, and finally, iii) the incorporation of organic dyes or dye-functionalized copolymers as matrix additives. The optical properties were investigated upon the application of external triggers such as mechanical stress and pH-responsiveness. These materials are promising for applications related to security and sensing.

For the fabrication of dye-loaded opal films showing mechanochromic properties, core–interlayer–shell (CIS) particles were prepared by seeded and stepwise emulsion polymerization technique (EP) followed by different processing steps illustrated in **Scheme 1**. To synthesize monodisperse particles, the starved-feed mode for emulsion polymerization is mandatory, as this technique can be used for tailoring the particle shape and size distribution without any secondary particle nucleation. In the first step, pristine crosslinked poly(styrene-*co*-butanediol diacrylate) (P(S-*co*-BDDA)) seeds were synthesized using a batch process followed by the continuous addition of either S and BDDA to obtain hard core particles. We controlled the surfactant amount in the batch process and the monomer content during the starved-feed mode. Thereby, the core particles'

average diameter was adjusted to be  $203.2 \pm 7.8$  nm (according to dynamic light scattering (DLS) data). Thus, permitting final opal films' preparation shows a reflection color in the range of the visible light. Bragg's law of diffraction considers both the size of the particles and the effective refractive index contrast. Crosslinking of the PS cores is needed to avoid particle deformation during extrusion and the melt-shear organization at a temperature of 120 °C. Using BDDA as the crosslinker also offers the possibility of reinitiating the polymerization via free vinylic moieties on the particle surface. Thus, the crosslinked interlayer of  $\approx 5$  nm containing methyl methacrylate (MMA) and allyl methacrylate (ALMA) was introduced. Based on the two different reactive sites of ALMA, subsequent anchoring of the soft polymer shell material was possible.

Our samples' specific particle architecture is an essential prerequisite for keeping the core particle shape and introducing a soft copolymer shell in the next step. Concerning the generation of opal films featuring reversible mechanochromic properties, the resulting glass transition temperature ( $T_g$ ) of the corresponding shell material should be below room temperature. At the same time, the polymer's stability should be given by the covalent linkages of the shell material. The effective refractive index contrast between the core and shell material are key factors to enable structural colors. For this purpose, a combination of ethyl acrylate (EA) and *n*-butyl acrylate (BuA) was used due to their low glass transition temperatures<sup>[44]</sup> of  $T_g(\text{EA}) = -22$  °C and  $T_g(\text{BuA}) = -56$  °C as well as their relatively low refractive indices of  $n(\text{EA}) = 1.48$  and



**Figure 1.** A) UV-vis reflection and transmission spectra of the dye-loaded opal film. B,C) Corresponding photographs from different angles of view.

$n(\text{BuA}) = 1.47$  compared to the PS core particles ( $n(\text{PS}) = 1.59$ ).<sup>[45]</sup> An additional 2 wt% of 2-(hydroxyethyl) methacrylate (HEMA) providing hydroxylic groups for final thermal crosslinking reactions were introduced into the shell material.

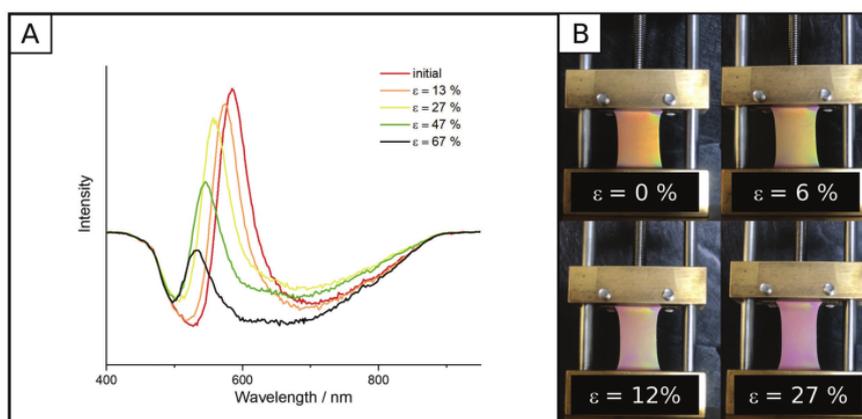
To evaluate the successful preparation of tailored particles with a core-shell architecture, transmission electron microscope (TEM) measurements were carried out after each synthesis step (Figure S2, Supporting Information). From these images, it can be concluded that well-defined CIS particles were prepared starting from  $203.2 \pm 7.8$  nm crosslinked PS cores to  $294.9 \pm 14.8$  nm (both according to DLS data) core-interlayer-shell particles (batch no. 1). The corresponding small standard deviations (<5%) indicate that monodisperse CIS particles were obtained, a key feature for further processing and colloidal self-assembly. By these basic prerequisites, we produced highly ordered 3D opal films after melt-shear organization.

DLS measurements (Figure S3, Supporting Information) of the diluted particle dispersions further confirm these results showing a narrow size distribution as well as an increasing hydrodynamic diameter for the CIS particle synthesis starting from  $203.2 \pm 7.8$  nm crosslinked PS cores to  $294.9 \pm 14.8$  nm CIS particles ( $299.1 \pm 27.3$  nm for batch no. 2), which is also proved by the brilliant reflection color of the dried particle dispersion. All obtained data on particle size were in good agreement with theoretical expectations to monomer consumption and polymer yield (see the Experimental Section). The use of two batches is merely attributed to the polymer amount needed to fabricate several opal films. Before the processing experiments, the CIS particles' thermal properties, especially for the shell material, were verified by using differential scanning calorimetry (DSC) measurements to evaluate both the monomer incorporation and tailoring of the processing parameters depending on the glass transition temperature of the shell material. In Figure S4 (Supporting Information), a glass transition temperature of  $-11.3$  °C ( $-11.4$  °C for batch no. 2) for the final material  $\text{P}(\text{S}_{91}\text{-co-BDDA}_9)\text{-}@\text{P}(\text{MMA}_{90}\text{-co-ALMA}_{10})\text{-}@\text{P}(\text{EA}_{88}\text{-co-BuA}_{10}\text{-co-HEMA}_2)$  is shown, making these elastomeric polymer particles suitable

for the preparation of reversibly stretchable, soft opal films featuring structural colors.

Before analyzing the full optical properties the CIS material was further processed to incorporate different dyes. The lyophilized pure particle mass was mixed with two different dyes, namely, phenolphthalein (P) and congo red (CoR) as well as with a congo red-functionalized copolymer to obtain a homogeneous and processable material. To the three different core/shell particle masses, a blocked oligo isocyanate crosslinker (Crelan EF403) was added before processing in a micro extruder (Experimental Section).

As illustrated in Scheme 1 (bottom), pure congo red (a), a P(EA-co-HEMA) copolymer functionalized with congo red (b), and pure phenolphthalein were selected as dyes. The postfunctionalization of the copolymer with congo red and polymer characterization are described in the Supporting Information. The extrusion strands were subjected to the melt-shear organization technique to prepare the respective dye-loaded opal films. As described in the Introduction, by this method, freestanding photonic crystals were obtained. Within the present study, during the shear-induced self-assembly, the crosslinked PS core particles were arranged into a face-centered cubic lattice surrounded by the dye-loaded soft polymer matrix, which stemmed from the covalently attached shell material, as described in previous literature.<sup>[38,46,47]</sup> To achieve a reversibly tunable mechanochromic response and simultaneously avoid an inelastic behavior of the obtained opal films upon stretching, the opal films were treated at 190 °C. Thereby, we induced a thermal crosslinking reaction between the PHEMA-containing shell material's hydroxyl moieties and the Crelan EF403. In the congo red-loaded opal films, both the amine moieties of the dye and the hydroxy groups of the dye-functionalized PHEMA copolymer will be capable of covalently immobilizing the dye in the shell-forming polymer chains. As a result, the dye's significant leakage is avoided if desired for the application as anti-counterfeiting material.



**Figure 2.** a) Strain-dependent UV–vis reflection spectra of the opal film containing the dye-loaded copolymer of P(EA-co-HEMA) and b) corresponding photographs of the opal film while stretching from  $\epsilon = 0\%$  to  $\epsilon = 27\%$ .

In the following, we investigate the optical properties of the dye-loaded opal films and the mechanochromic response of the herein produced crosslinked films. All original opal films featured almost the same yellow-orange reflection color, which agrees with the corresponding UV–vis measurements showing a Bragg peak at  $\lambda = 588$  nm at an angle of view of  $90^\circ$  (Figure 1).

Two different CIS particle batches were synthesized. The particles' hydrodynamic diameter from batch no. 1 is  $294.9 \pm 14.8$  and  $299.1 \pm 27.3$  nm for batch no. 2 (both according to DLS data). The small redshift of the photonic bandgap from 588 to 630 nm belonging to the dye-containing copolymer aligns with the use of two different particle batches. The reflection colors are induced by the surface parallel (111)-lattice planes of hexagonally arranged PS cores embedded in the matrix of P(EA<sub>88</sub>-co-BuA<sub>10</sub>-co-HEMA<sub>2</sub>) featuring an effective refractive index contrast of  $\Delta n \approx 0.12$  between the core ( $n_{\text{PS}} = 1.59$ ) and shell ( $n_{\text{Copolymer}} \approx 1.47$ ) material. Moreover, the presence of congo red within the opal film was characterized by UV–vis measurements in transmission mode (Figure 1, red curve). To demonstrate the mechanochromic properties, strain-dependent UV–vis measurements were carried out by characterizing the stop-band shift while applying strain up to  $\epsilon = 67\%$ .

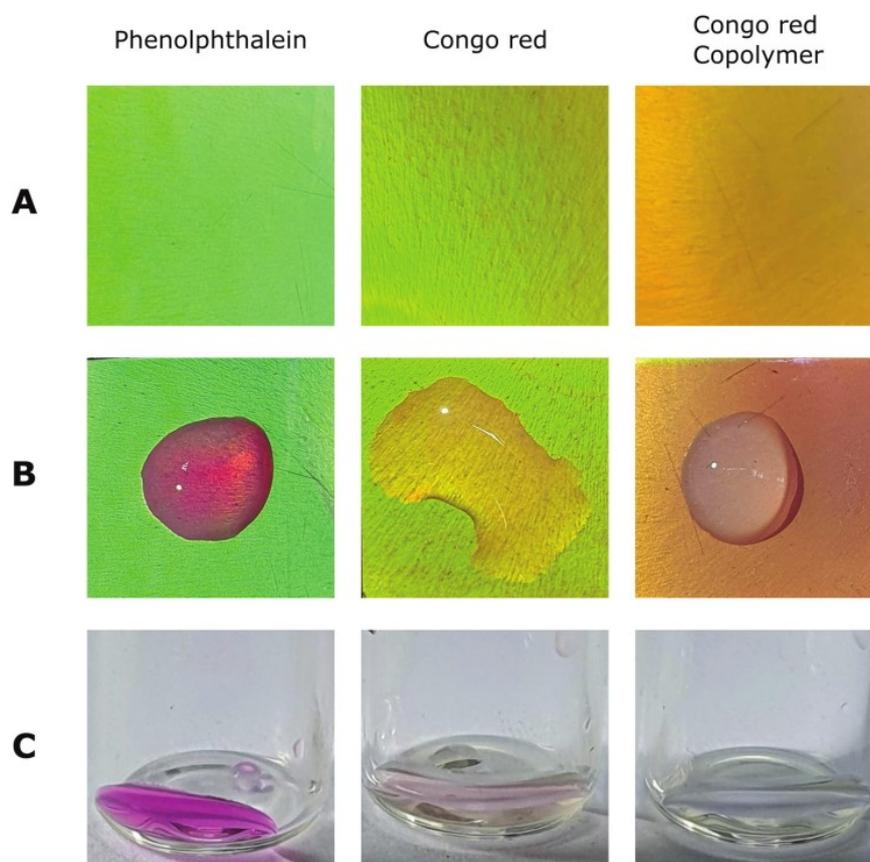
Figure 2 exemplifies this behavior for the opal film containing the congo red functionalized copolymer of P(EA-co-HEMA). All spectra were recorded at an incident angle of  $90^\circ$  in reflection mode using a normal incidence, keeping the light spot constant. Figure 2 shows the reflection spectra and the corresponding photographs from the original opal film compared to the material after stretching.

Furthermore it can be shown that increasing the strain leads to a constant blueshift of the Bragg peak until the reflection color almost wholly disappeared. This behavior can also be seen visually. These results further prove that the intense structural color was more dominant based on the highly ordered particle domains inside the opal film. While stretch-tuning the opal film, the reflection color changed from orange to yellow, over to green, until it disappears (Figure 2B). Moreover, this behavior is fully reversible, and upon relaxation of the opal film to its

initial shape, the pristine reflection color could be observed. Detailed combined mechanical and optical characterization after the application of thermally induced crosslinking protocols has been described in a previous study.<sup>[35]</sup> The other opal film samples, containing pure phenolphthalein and pure congo red, showed a similar optical response, as confirmed by UV–vis data.

Both dyes, congo red and phenolphthalein, could be extracted from the opal film simply by using a sessile drop on top of the film surface. In comparison, opal films featuring the dye-containing copolymer crosslinked inside the opal matrix were not prone to a dye leakage (Figure 3). The extraction of phenolphthalein could be observed immediately after setting the water drop on the opal film surface. However, the extraction of congo red was slower, possibly because of the increased sterical hindrance of the molecule and stronger interaction with the film material.

To further investigate the leakage of the dyes, a piece of each opal film ( $1 \text{ cm}^2$ ) was inserted into 8 mL of water for at least 15 h. Afterwards, the final dye-loaded water residues were characterized by UV–vis measurements to detect whether the dyes were extracted or stayed inside the opal film under these treatments (Figure S5, Supporting Information). As can be concluded from Figure S5 (Supporting Information), pure phenolphthalein, as well as congo red, could be detected in the water-based residues showing absorption bands at 555 nm (phenolphthalein)<sup>[48]</sup> and 510 nm (congo red),<sup>[49]</sup> which is in good agreement with the literature. In contrast, the opal film's residue within the dye-containing copolymer did not show any absorption signal, demonstrating the chemical incorporation of the copolymer inside the opal film matrix. All these observed properties make the materials applicable for different sensor strategies, where the stimuli can either be used separately for a specific kind of safety feature or in combination resulting in a double safety functionality. Furthermore, the mechanochromic behavior of these freestanding opal films can be tailored by several parameters (e.g., core particle size, core–shell ratio, and crosslinking density), and the resulting reflection colors can be controlled. Within the present work, additional features for



**Figure 3.** Photographs of the opal films containing three different dyes: A) initial state, B) with a water droplet for extraction (in case of phenolphthalein: pH = 11), and C) water residues after opal film treatment. Cutouts of the opal films shown in (A) and (B) correspond to piece sizes of 1 cm<sup>2</sup>.

these elastomeric opal films can be conveniently introduced by incorporating organic dye molecules, which again can feature a pH-responsive performance, interesting for optical sensors or the fabrication of double safety anti-counterfeiting materials.

In conclusion, an efficient protocol for the preparation of anti-counterfeiting materials based on elastomeric opal films featuring mechanochromic properties was demonstrated within this work. Stepwise emulsion polymerization led to monodisperse CIS particles consisting of crosslinked PS cores ( $d = 203.2 \pm 7.8$  nm) and a soft shell of P(EA<sub>88</sub>-co-BuA<sub>10</sub>-co-HEMA<sub>2</sub>). Subsequent processing using extrusion enabled the incorporation of two organic dyes, that is, phenolphthalein and congo red, and a dye-containing copolymer as well as a thermal crosslinker (Creilan EF403). According to Bragg's law of diffraction, we used the melt-shear organization technique and subsequent thermal treatment to prepare elastomeric mechanochromic opal films featuring angle-dependent reflection colors. UV-vis measurements allowed for measuring the evaluation of the strain-induced change of the Bragg peak maximum as well as the detection of the different dyes.

Moreover, the extraction behavior was evaluated by setting a water droplet on the surface of the dye-loaded opal films. The extraction duration of the pure dyes, phenolphthalein, and

congo red, depends on the molecule size, polarity and the interaction with the polymer matrix. Thus, the extraction of phenolphthalein was faster than the extraction of congo red. In the case of the dye-loaded copolymer containing opal film, there was no extraction residue since the copolymer is incorporated within the opal film matrix. For that reason, we envision the herein investigated dye-containing and stretchable opal films as promising candidates for anti-counterfeiting and sensing materials.

## Experimental Section

**Synthesis of PS@P(MMA<sub>85</sub>-co-ALMA<sub>15</sub>)@P(EA<sub>88</sub>-co-BuA<sub>10</sub>-co-HEMA<sub>2</sub>) CIS Particles:** The CIS particles were synthesized starting from the polystyrene (PS) core particle dispersion (particle size  $203.2 \pm 7.8$  nm, synthesis see the Supporting Information) in a 250 mL double-wall reactor with a stirrer and a reflux condenser under a nitrogen atmosphere at 75 °C. For this purpose, 27.39 g of the PS core dispersion and 28.17 g deionized water were filled into the reactor and stirred at 300 rpm. The starved-feed emulsion polymerization was initiated by the addition of 0.006 g sodium disulfite (NaDS), 0.069 g sodium persulfate (NaPS), and 0.006 g NaDS (each component was dissolved in 5 g of deionized water). After 15 min reaction time, a monomer emulsion (ME1) consisting of 0.007 g sodium dodecyl sulfate (SDS), 0.014 g Dowfax 2A1, 0.61 g methyl methacrylate (MMA), 0.068 g allyl methacrylate (ALMA), and 3 g



deionized water was continuously added with a flow rate of 0.3 mL min<sup>-1</sup> using a rotary piston pump. After the complete addition of ME1 and an additional 20 min stirring at this temperature, the polymerization was reinitiated by adding 0.011 g NaPS. After an additional 10 min, a second monomer emulsion (ME2) containing 0.057 g SDS, 0.046 g Dowfax 2A1, 0.08 g potassium hydroxide (KOH), 12.69 g ethyl acrylate (EA), 1.44 g butyl acrylate (BuA), 0.29 g 2-(hydroxyethyl) methacrylate (HEMA), and 18.8 g deionized water was added continuously with a flow rate of 0.3 mL min<sup>-1</sup> using a rotary piston pump. After the complete addition of ME2 the reaction was kept at a constant temperature for an additional 45 min, resulting in a solid content of the CIS particle dispersion of 19.24 wt%. The average hydrodynamic diameter of the final CIS particles was 294.9 ± 14.8 nm, determined by DLS. According to the same protocol described above, a second batch (batch no. 2) of PS@P(MMA<sub>85</sub>-co-ALMA<sub>15</sub>)@P(EA<sub>88</sub>-co-BuA<sub>10</sub>-co-HEMA<sub>2</sub>) was synthesized starting with the same PS core particles, as used before. The average hydrodynamic diameter of the final CIS particles of batch no. 2 was 299.1 ± 27.3 nm, as determined by DLS with a solid content of 12.37 wt%.

**Particle Processing and Dye-Loaded Opal Film Preparation:** For the preparation of dye-loaded elastomeric PS@P(MMA<sub>85</sub>-co-ALMA<sub>15</sub>)@P(EA<sub>88</sub>-co-BuA<sub>10</sub>-co-HEMA<sub>2</sub>) opal films, the obtained CIS particles were first lyophilized. In general, three opal films were prepared to contain different kind of dye reagents: a linear P(EA-co-HEMA) copolymer postfunctionalized with congo red (dye no. 1) (the polymer was synthesized by free radical polymerization, see the Supporting Information for specifications), pure congo red (dye no. 2), and pure phenolphthalein (P, dye no. 3). For homogenization of the particle mass, 3.22 g of the precursor powder (batch no. 1 was used for dye no. 1 and batch no. 2 for dye no. 2 and no. 3) was mixed with 0.282 g Crelan EF403 and either 100 mg of the different dye reagents in a micro extruder (HAAKE Minilab II 350, Thermo Scientific) at 120 °C and 130 rpm. For opal film formation, a 1.6 g portion of the elastomeric dye-containing polymer mass was covered with two polyethylene terephthalate (PET) foils (Mylar A75, DuPont) and inserted into a Collin laboratory press P 300 E (Dr. Collin, Ebersberg, Germany). During the melt-shear organization, the particle mass was formed into opal discs of ≈4 cm in diameter at 120 °C, 5 bar, and a holding time of 3 min. For subsequent crosslinking reaction, the obtained freestanding opal films were separated from the PET foils and treated in an oven at 190 °C for at least 10 min.

## Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

## Acknowledgements

T.W. and A.B. contributed equally to this work. This research was partially supported by the DFG project GA2169/5-1. The authors thank Hanna Hübner for TEM measurements. V.P. thanks Eduard Arzt (INM) for his continued support. Correction added on 5th February 2021, after first online publication: Projekt Deal funding statement has been added.

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

## Keywords

elastomeric opals, functional polymers, photonic crystals, self-assembly, stimuli-responsive materials

Received: September 27, 2020

Revised: October 19, 2020

Published online: November 30, 2020

- [1] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 693.
- [2] A. P. Hynninen, J. H. Thijssen, E. C. Vermolen, M. Dijkstra, A. van Blaaderen, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 202.
- [3] R. D. L. Rue, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 74.
- [4] C. Graf, A. V. Blaaderen, *Langmuir* **2002**, *18*, 524.
- [5] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62.
- [6] F. Marlow, Muldarisnur, P. Sharif, R. Brinkmann, C. Mendive, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6212.
- [7] A. Stein, F. Li, N. R. Denny, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 649.
- [8] A. Vlad, A. Frölich, T. Zebrowski, C. A. Dutu, K. Busch, S. Melinte, M. Wegener, I. Huynen, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1164.
- [9] G. von Freymann, V. Kitaev, B. V. Lotsch, G. A. Ozin, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2528.
- [10] J. F. Galisteo-López, M. Ibisate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Pérez, Á. Blanco, C. López, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 30.
- [11] R. J. Martín-Palma, M. Kolle, *Opt. Laser Technol.* **2019**, *109*, 270.
- [12] J. Hou, M. Li, Y. Song, *Nano Today* **2018**, *22*, 132.
- [13] E. S. A. Goerlitzer, R. N. K. Taylor, N. Vogel, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1706654.
- [14] M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, 1700648.
- [15] K. Shanmuganathan, J. R. Capadona, S. J. Rowan, C. Weder, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 165.
- [16] J. R. Kumpfer, S. J. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12866.
- [17] C. M. Kingsbury, P. A. May, D. A. Davis, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8381.
- [18] M. M. Caruso, D. A. Davis, Q. Shen, S. A. Odorn, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5755.
- [19] D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremar, D. Van Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V. Braun, T. J. Martinez, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, *Nature* **2009**, *459*, 68.
- [20] S. A. Asher, J. Holtz, L. Liu, Z. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4997.
- [21] B. Viel, T. Ruhl, G. P. Hellmann, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5673.
- [22] H. Fudouzi, T. Sawada, *Langmuir* **2006**, *22*, 1365.
- [23] L. Duan, B. You, S. Zhou, L. Wu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 687.
- [24] H. Jiang, Y. Zhu, C. Chen, J. Shen, H. Bao, L. Peng, X. Yang, C. Li, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 1051.
- [25] H. Ma, K. Tang, W. Luo, L. Ma, Q. Cui, W. Li, J. Guan, *Nanoscale* **2017**, *9*, 3105.
- [26] D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. G. Schäfer, B. Stühn, M. Gallei, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2583.
- [27] C. G. Schäfer, C. Lederle, K. Zentel, B. Stühn, M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1852.
- [28] C. G. Schäfer, M. Gallei, J. T. Zahn, J. Engelhardt, G. P. Hellmann, M. Rehahn, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2309.
- [29] T. Winter, X. Su, T. A. Hatton, M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, 1800428.
- [30] G. Isapour, M. Lattuada, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1707069.
- [31] Y. Takeoka, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 6059.
- [32] G. Chen, W. Hong, *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8*, 2000984.
- [33] P. Spahn, C. E. Finlayson, W. M. Etah, D. R. E. Snoswell, J. J. Baumberg, G. P. Hellmann, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8893.
- [34] A. M. Schlandler, M. Gallei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 44764.
- [35] C. G. Schäfer, B. Viel, G. P. Hellmann, M. Rehahn, M. Gallei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 10623.
- [36] C. E. Finlayson, P. Spahn, D. R. Snoswell, G. Yates, A. Kontogeorgos, A. I. Haines, G. P. Hellmann, J. J. Baumberg, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1540.



- [37] Q. Zhao, C. E. Finlayson, D. R. E. Snoswell, A. Haines, C. Schäfer, P. Spahn, G. P. Hellmann, A. V. Petukhov, L. Herrmann, P. Burdet, P. A. Midgley, S. Butler, M. Mackley, Q. Guo, J. J. Baumberg, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11661.
- [38] C. E. Finlayson, J. J. Baumberg, *Materials* **2017**, *10*, 688.
- [39] I. B. Burgess, L. Mishchenko, B. D. Hatton, M. Kolle, M. Lončar, J. Aizenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12430.
- [40] H. Hu, J. Tang, H. Zhong, Z. Xi, C. Chen, Q. Chen, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1484.
- [41] S. Ye, Q. Fu, J. Ge, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 6430.
- [42] P. Jiang, D. W. Smith, J. M. Ballato, S. H. Foulger, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 179.
- [43] T. Ding, G. Cao, C. G. Schäfer, Q. Zhao, M. Gallei, S. K. Smoukov, J. J. Baumberg, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 13497.
- [44] L. A. Wood, *J. Polym. Sci.* **1958**, *28*, 319.
- [45] J. Xu, B. Chen, Q. Zhang, B. Guo, *Polymer* **2004**, *45*, 8651.
- [46] C. G. Schäfer, D. A. Smolin, G. P. Hellmann, M. Gallei, *Langmuir* **2013**, *29*, 11275.
- [47] Q. Zhao, C. E. Finlayson, C. G. Schaefer, P. Spahn, M. Gallei, L. Herrmann, A. V. Petukhov, J. J. Baumberg, *Adv. Opt. Mater.* **2016**, *4*, 1494.
- [48] Z. Liu, F. Luo, T. Chen, *Anal. Chim. Acta* **2004**, *510*, 189.
- [49] E. P. Benditt, N. Eriksen, C. Berglund, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1970**, *66*, 1044.

## 9.2.2 Einarbeitung von Fotosäuren in Opalfilme und Untersuchung synergistischer Effekte

Diese Arbeit wurde in *Molecules* veröffentlicht:

M. Bitsch, A. K. Boehm, A. Grandjean, G. Jung, M. Gallei, *Embedding Photoacids into Polymer Opal Surfaces: Synergistic Effects on Optical and Stimuli-Responsive Features*, *Molecules* **2021**, 26(23), 7350, Die *Supporting Information* ist online verfügbar unter: DOI: 10.3390/molecules26237350

Publiziert von MDPI (Multidisciplinary Digital Publishing Institute) unter der Open-Access Creative Common CC BY-4.0 Licence.

Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 20 %.

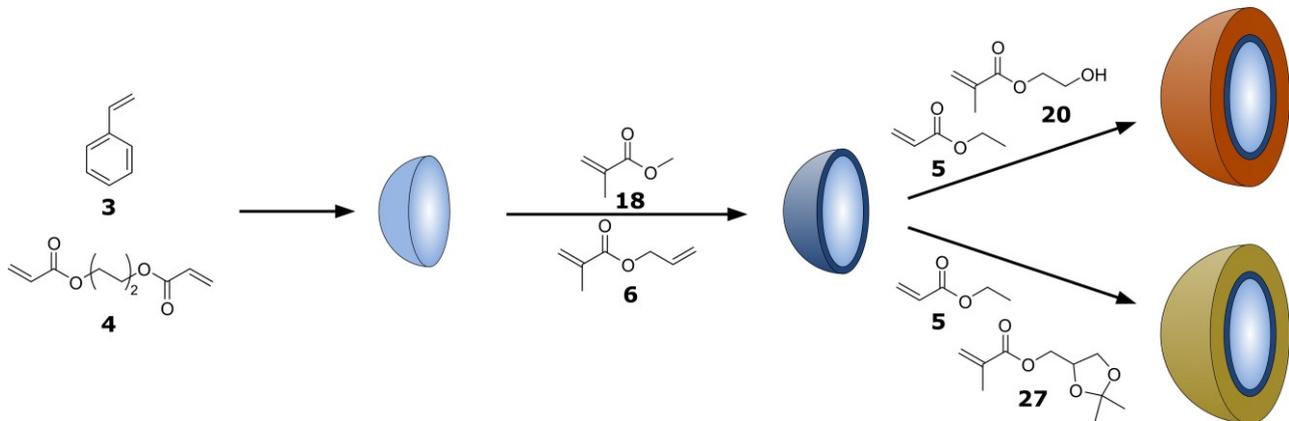
### **Erläuterung der Beiträge der Mitautoren/innen**

Anna K. Boehm:	Konzept-Entwicklung, Synthese, Material-Verarbeitung, Analytik, Verfassung der Publikation
Martin Bitsch:	Konzept-Entwicklung, Synthese, Material-Verarbeitung, Analytik, Verfassung der Publikation
Alexander Grandjean:	Analytik
Gregor Jung:	Konzept-Entwicklung, Methodik
Markus Gallei:	Konzept-Entwicklung, Methodik

Neben den für das menschliche Auge wahrnehmbaren Effekten, das Vorhandensein einer Reflexionsfarbe oder deren Änderung durch physikalische oder chemische *Trigger*, sind auch die physikalischen Vorgänge, die Wechselwirkung mit Licht, von höchstem Interesse. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Wechselwirkungen zwischen einem Opalgitter und einer Fotosäure untersucht. Bei Fotosäuren handelt es sich um Verbindungen, die durch die Absorption von Licht eine Änderung des pKs-Wertes erfahren. Die Stärke der Säure steigt dabei um vier bis zehn logarithmische Einheiten an. Zusammen mit einem geeigneten Akzeptor kann im angeregten Zustand ein Protonentransfer stattfinden (*excited state proton transfer*, ESPT). Durch die gebildete, angeregte Base wird Fluoreszenz emittiert, die im Vergleich zur konjugierten Säure rotverschoben ist.

Die für diese Arbeit verwendete Fotosäure, Tris(2,2,2-trifluorethyl) 8-hydroxypyren-1,3,6-trisulfonat (TFEHTS), ist temperaturempfindlich und unlöslich in Wasser. Somit kann sie weder im Rahmen einer Emulsionspolymerisation noch durch Extrusion in das Polymer eingearbeitet werden. Aufgrund dieser Umstände wurden zunächst die CIS Partikel durch eine *starved-feed* EP hergestellt, anschließend wurde die Dispersion mit einer ethanolischen Lösung der Fotosäure versetzt, gefriergetrocknet und zu einem Opalfilm verpresst. Der Zusatz der fotosäurehaltigen Lösung vor der

Gefriertrocknung ist essentiell, um eine homogene Verteilung der Substanz in der Dispersion zu gewährleisten.



**Schema 8:** Synthese der CIS-Partikel via *starved-feed* EP. Zunächst werden die vernetzten Polystyrol-Kerne im 5 L-Reaktor aus Styrol **3** und BDDA **4** hergestellt. Ein Teil dieser Dispersion wird dann im kleineren Maßstab mit einer Schale aus EA **5** und HEMA **20** bzw. IPGMA **27** versehen. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[539]</sup>

Weiterhin muss für die Verarbeitung der CIS Partikel durch Pressen ohne vorherige Extrusion das Schalenmaterial weich genug sein, um durch reines Verpressen einen hohen Ordnungsgrad zu erzielen. Eine weitere Anforderung an das Schalenmaterial ist das Vorhandensein von Hydroxylgruppen, die hier als Basen für den ESPT fungieren sollen. Im Rahmen dieser Arbeit werden dafür zwei unterschiedliche Routen verfolgt, die auf dem Einsatz verschiedener hydrophiler Monomere beruhen (**Schema 8**).

Als Kernmaterial wurde im Rahmen dieser Arbeit vernetzte PS-Partikel gewählt, da die Schale aus (Meth)Acrylaten mit niedrigem Brechungsindex aufgebaut werden sollte. Neben dem in dieser Dissertation bereits etablierten Monomer HEMA, wird hier Isopropylidenglycerolmethacrylat (IPGMA) eingesetzt, welches nach der Entschützung des Diols zwei Hydroxylgruppen aufweist. Die Dispersität der Partikel wurde nach der Synthese mittels dynamischer Lichtstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Sowohl die Kern-Partikel als auch die aus der Saat-Polymerisation hergestellten CIS-Partikel waren monodispers. Die erfolgreiche Entschützung des Diols konnte durch Infrarotspektroskopie nachgewiesen werden. Mit Glasübergangstemperaturen von  $-5,6\text{ °C}$  (HEMA-haltiges Polymer) und  $-1,5\text{ °C}$  (IPGMA-haltiges Polymer) konnten die gefriergetrockneten Materialien bei  $100\text{ °C}$  zu Opalfilmen mit intensiven Reflexionsfarben verarbeitet werden, was durch UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert werden konnte. Beide Systeme wurden hinsichtlich ihrer Wechselwirkung mit der Fotosäure spektroskopisch untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass ein ESPT im photonischen Material stattfindet.

Article

# Embedding Photoacids into Polymer Opal Structures: Synergistic Effects on Optical and Stimuli-Responsive Features

Martin Bitsch <sup>1</sup>, Anna Katharina Boehm <sup>1</sup>, Alexander Grandjean <sup>2</sup> , Gregor Jung <sup>2,\*</sup> and Markus Gallei <sup>1,3,\*</sup> 

<sup>1</sup> Polymer Chemistry, Saarland University, Campus Saarbrücken C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany; martin.bitsch@uni-saarland.de (M.B.); annakatharina.boehm@uni-saarland.de (A.K.B.)

<sup>2</sup> Biophysical Chemistry, Saarland University, Campus B2 2, 66123 Saarbrücken, Germany; alexander.grandjean@uni-saarland.de

<sup>3</sup> Saarene-Saarland Center for Energy Materials and Sustainability, Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany

\* Correspondence: g.jung@mx.uni-saarland.de (G.J.); markus.gallei@uni-saarland.de (M.G.)

**Abstract:** Opal films with their vivid structural colors represent a field of tremendous interest and obtained materials offer the possibility for many applications, such as optical sensors or anti-counterfeiting materials. A convenient method for the generation of opal structures relies on the tailored design of core-interlayer-shell (CIS) particles. Within the present study, elastomeric opal films were combined with stimuli-responsive photoacids to further influence the optical properties of structurally colored materials. Starting from cross-linked polystyrene (PS) core particles featuring a hydroxy-rich and polar soft shell, opal films were prepared by application of the melt-shear organization technique. The photoacid tris(2,2,2-trifluoroethyl) 8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonate (TFEHTS) could be conveniently incorporated during freeze-drying the particle dispersion and prior to the melt-shear organization. Furthermore, the polar opal matrix featuring hydroxylic moieties enabled excited-state proton transfer (ESPT), which is proved by spectroscopic evaluation. Finally, the influence of the photoacid on the optical properties of the 3-dimensional colloidal crystals were investigated within different experimental conditions. The angle dependence of the emission spectra unambiguously shows the selective suppression of the photoacid's fluorescence in its deprotonated state.

**Keywords:** opal film; melt-shear organization; photoacid; excited-state proton transfer; fluorescence; polymer particle synthesis



**Citation:** Bitsch, M.; Boehm, A.K.; Grandjean, A.; Jung, G.; Gallei, M. Embedding Photoacids into Polymer Opal Structures: Synergistic Effects on Optical and Stimuli-Responsive Features. *Molecules* **2021**, *26*, 7350. <https://doi.org/10.3390/molecules26237350>

Academic Editor: Chris E. Finlayson

Received: 30 October 2021

Accepted: 30 November 2021

Published: 3 December 2021

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



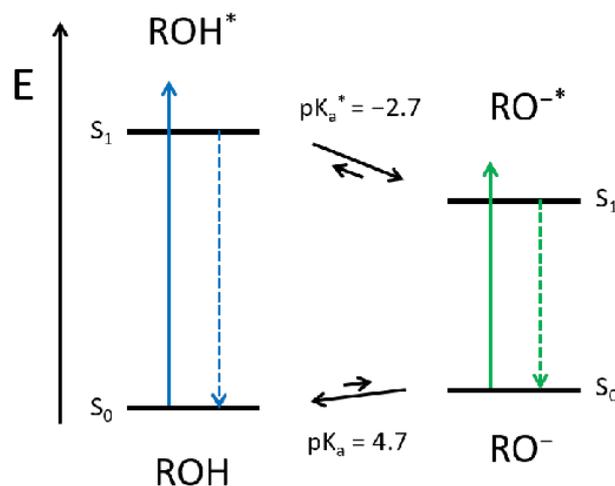
**Copyright:** © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Starting with the early work of Eli Yablonovitch, photonic crystals became more and more popular because of their fascinating optical properties [1–4]. Photonic crystals are an analogue of semiconductors exhibiting a forbidden band gap for electromagnetic waves [5,6]. The basic prerequisites of such materials rely on a periodically differing refractive index within domain sizes that fit the wavelength of visible light [7,8]. Through interference with light, photonic crystals show their angle-dependent and vivid structural colors [9–11]. Since their discovery in the 1980s, many approaches for the fabrication of photonic crystals have been developed, and most of them are based on monodisperse nanoparticles [12–16]. As such, clusters of monodisperse silica particles can be found in natural opal gemstones, and photonic materials based on particles are called opal films [17]. The key feature to produce an opal film lies in the perfect arrangement of the underlying monodisperse particles. As those particles feature the capability of self-assembling into highly ordered structures, methods, such as vertical deposition or spin-coating, provide convenient ways for the opal film fabrication [18–20]. Another way to gain access to free-standing opal films is the so-called melt-shear organization [10,21]. For this method, core-interlayer-shell (CIS) particles with tailored properties are necessary: (i) the core material has to be inherently stable under increased temperature and applied shear forces,

while (ii) the shell has to be soft and meltable. Due to the covalent connection between the shell and core (iii), the core particles assemble inside the shell material under application of moderate temperature (above the glass transition temperature of the shell material) and pressure. As a result of this process, free-standing opal films without any cracks can be fabricated after self-assembly of the monodisperse particles inside the viscoelastic matrix [22,23]. In the present work, we demonstrate the synthesis of CIS particles featuring hydroxylic moieties, which stem from different polar monomers, i.e., 2-(hydroxyethyl) methacrylate (HEMA) or isopropylidene glycerol methacrylate (IPGMA). After particle synthesis by means of emulsion polymerization protocols, the photoacid tris(2,2,2-trifluoroethyl) 8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonate (TFEHTS) is added to the particle dispersion. Finally, freeze-drying and melt-shear organization lead to opal films loaded with the photoacid inside the opal matrix. A previous study focused on opal films comprising the fluorescent monomer rhodamine B methacrylamide, which showed an angle-dependent fluorescence suppression behavior [24]. Moreover, it is known that photoacids can be used for electrostatic self-assembly of cationic dendrimers according to their light induced negative charges, as well as in combination with block copolymers to change their hydrophobic/hydrophilic properties after UV-irradiation, which leads to a higher solubility in water [25,26].

Here, photoacids are fluorophores, which become much more acidic upon electronic excitation. The peculiarity of photoacids compared to other strongly emissive molecules is that a photochemical reaction, i.e., the excited-state proton transfer (ESPT), competes with the radiative decay. Therefore, if the neutral form of the photoacid (ROH) is excited, and a suitable proton acceptor is available, the deprotonated species of the photoacid (RO<sup>-</sup>) is generated in the excited-state. Afterwards, the RO<sup>-</sup> form fluoresces bathochromically, as the negative charge is stabilized through the aromatic system. Back in the ground state, the acidity drops again, and the photoacid becomes reprotonated (see Scheme 1). The reversible proton release (in the excited state) and recapture (in the ground state) is also known as the Förster Cycle [27]. However, solvatochromism and recent spectroscopic experiments highlighted the decisive impact of the surrounding in ESPT [28–33]. In the present case, two possible effects of the matrix as surrounding aroused our interest: (1) Can we exploit the reversible generation of charged molecules to manipulate the material photonic properties? (2) Can we manipulate the kinetics and, subsequently, the thermodynamics of a (photo)chemical reaction just by reversibly modifying the photonic structure?

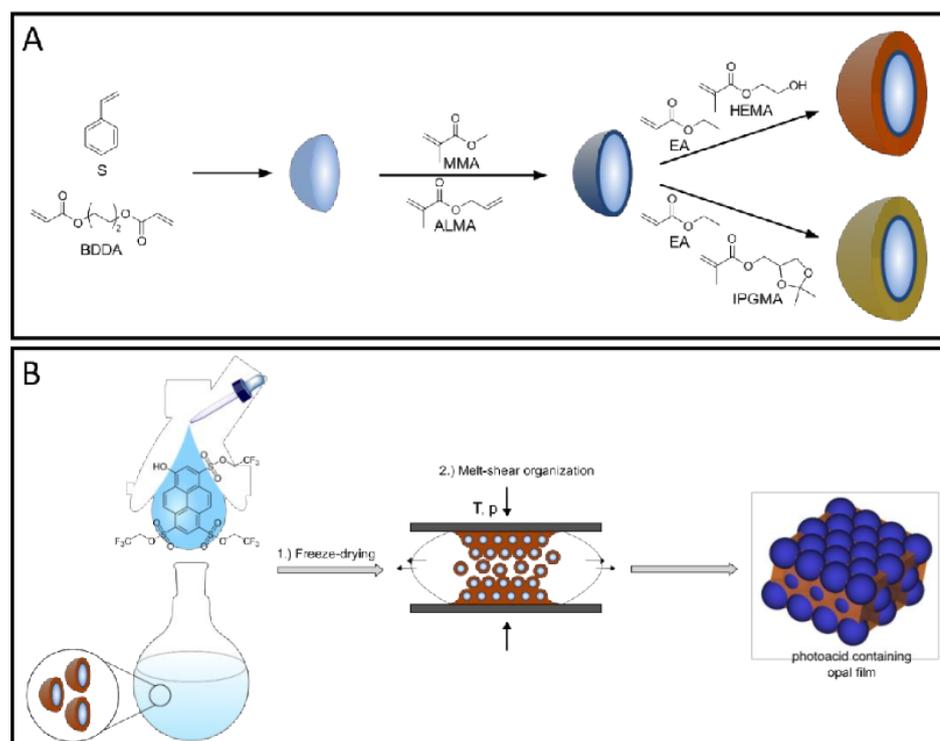


**Scheme 1.** Energetic scheme of the here used photoacid tris(2,2,2-trifluoroethyl) 8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonate (TFEHTS) and its  $pK_a$  values [34]. Solid lines represent absorption, and dashed lines denote fluorescence. The ROH\* and RO<sup>-</sup>\* are the protonated and deprotonated species of the photoacid in the excited state, respectively the  $pK_a^*$  signifies the  $pK_a$  value in the excited state.

The hydroxylic moieties, homogeneously distributed in the opal f lms' matrix should be suitable proton acceptors and enable excited-state proton transfer and, thus, should pave the way for the design of a photoacidic polymeric photonic material (3P-material).

## 2. Results

For the fabrication of photoacid-containing opal f lms, monodisperse particles were synthesized using starved-feed emulsion polymerization (EP), homogenized with the respective photoacid TFEHTS, and subsequently transferred into the melt-shear organization process, as illustrated in Figure 1. For this purpose, it is necessary to synthesize particles with a CIS architecture with a cross-linked core that keeps its shape, even under increased temperature and shear forces during melt-shear organization. For the cross-linking reaction, the polystyrene (PS) core particles were copolymerized with the bifunctional monomer butanediol diacrylate (BDDA) comprising two reactive acrylate moieties. In addition, a soft shell with a low glass transition temperature ( $T_g$ ) is needed so that the polymer chains have sufficient mobility under increased pressure and temperature to form the opal f lm matrix, while the hard-core particles self-assemble into an ordered colloidal crystal structure.



**Figure 1.** (A): Schematic representation of the synthesis of hard core poly(styrene-co-butenediol diacrylate) (P(S-co-BDDA)) and soft shell poly(ethyl acrylate-co-2-(hydroxyethyl) methacrylate) ((P(EA-co-HEMA)) or poly(ethyl acrylate-co-isopropylidenglycerol methacrylate) (P(EA-co-IPGMA))) particles by semi-continuous emulsion polymerization. The interlayer consists of poly(methyl methacrylate-co-allyl methacrylate) (P(MMA-co-ALMA)). (B): Incorporation of the photoacid (tris(2,2,2-trifluoroethyl) 8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonate (TFEHTS)) and subsequent opal f lm preparation using the melt-shear organization technique.

The stepwise synthesis of the illustrated CIS particles was performed via seeded EP technique in a starved-feed mode. The first step comprised the synthesis of cross-linked poly(styrene-co-butenediol diacrylate) (P(S-co-BDDA)) core particles using a batch process, followed by the continuous addition of either S and BDDA, in a starved-feed mode. Thereby, the average diameter of the core particles was adjusted to be  $203.2 \pm 7.8$  nm

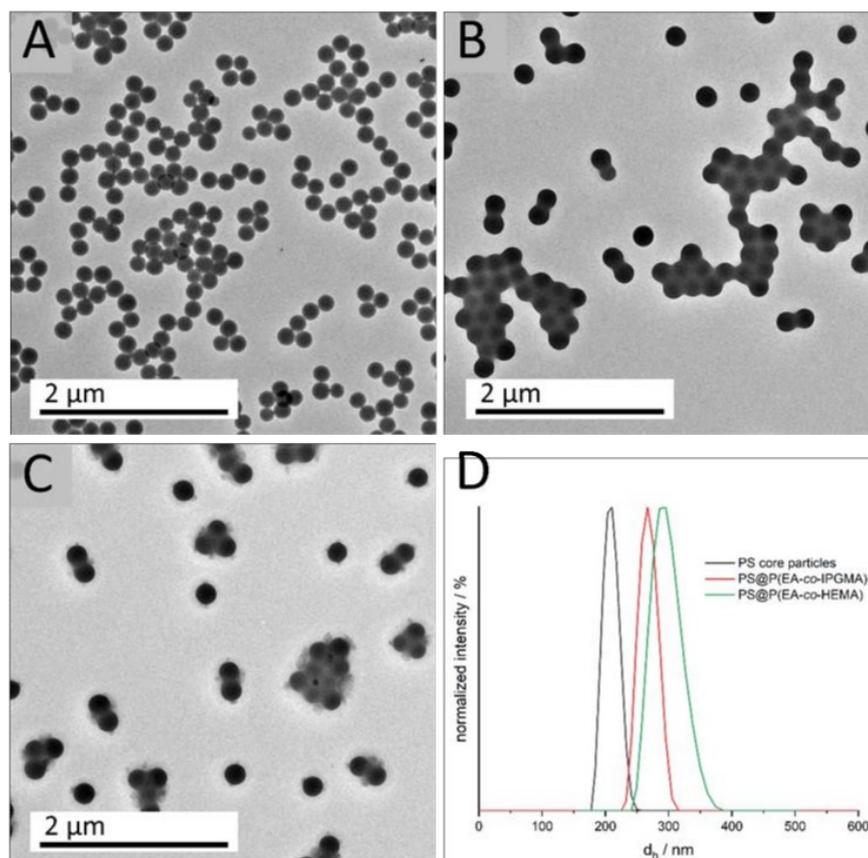
(according to dynamic light scattering (DLS) data). Using BDDA as the cross-linker reagent offers the possibility to reinitiate the polymerization via free vinylic moieties on the core particle surface. Thus, the cross-linked interlayer containing methyl methacrylate (MMA) and allyl methacrylate (ALMA) was introduced. Based on the two different reactive sites of ALMA, subsequent anchoring of the soft polymer shell material was possible. In this regard, it is well known from the literature that covalent grafting of the shell material, provided by an interlayer, is mandatory to prevent the detachment of the polymer chains and, simultaneously, ensure the particles' stability [10,35,36].

Concerning the melt-shear organization process, the so-called shear rate ( $\dot{\eta}$ ) is another important parameter, besides the aforementioned glass transition temperature. In this context, Finlayson et al. demonstrated that, above the  $T_g$ , the poly(ethylacrylate) (PEA) shell shows viscoelastic properties with a corresponding shear rate of  $\dot{\eta} = 10^3\text{--}10^4$  Pa·s at 100 °C, which is important for the ordering process [37]. Moreover, protic polar environments turned out to enhance ESPT [29,30]; therefore, it is necessary to include hydroxylic moieties into the shell material. Furthermore, it can be assumed that, the higher the content of the hydroxylic groups in the copolymer, the higher the corresponding hydrophilicity. Based on these conditions, two strategies were used to obtain free-standing opal films, where a different content of hydroxylic moieties is located within the soft matrix material. On the one hand, 2 wt.% HEMA were introduced into the particle shell by EP, which led to the presence of free hydroxylic moieties inside the matrix material after melt-shear organization. The incorporation of HEMA via emulsion polymerization protocols is already known for additional thermally induced cross-linking reactions [35,38]. On the other hand, since HEMA contains only one hydroxylic group and more than 2 wt.% makes the final opal film brittle, isopropylidenediglycerol methacrylate (IPGMA) with two hydroxylic groups protected by a ketal group was investigated. Based on the defined reaction conditions for the deprotection reaction, the protected polymer can be selectively transferred into two hydroxylic groups after opal film formation, which will be discussed in the subsequent section [39,40]. In addition, the protecting ketal group results in a lower water solubility compared to glycerol monomethacrylate (GMMA), which is beneficial during the emulsion polymerization. This is due to the fact that the more hydrophobic monomer does not enrich in the water phase and, consequently, leads to a more homogeneous growth on the core particles, resulting in an increased amount of IPGMA in the respective copolymer. To evaluate the successful preparation of tailored particles featuring a core-shell architecture, DLS and transmission electron microscope (TEM) measurements were carried out after each synthesis step. Corresponding DLS measurements, as well as TEM images, are given in Figure 2.

DLS measurements of the diluted particle dispersions show a uniform size distribution, as well as an increasing hydrodynamic diameter  $d_h$ , for the CIS particle synthesis, starting from  $203.2 \pm 7.8$  nm for the cross-linked PS core particles to  $268.3 \pm 10.9$  nm (PS@P(EA-co-IPGMA)) and  $296.0 \pm 12.4$  nm PS@P(EA-co-HEMA) for the final CIS particles. Furthermore, the small standard deviations of < 5% is a key feature for further processing and colloidal self-assembly, which is also proved by transmission electron micrographs. All obtained data on particle size were in good agreement with theoretical expectations to monomer consumption and polymer yield (see Experimental Section) and are summarized in Table 1.

**Table 1.** Summary of the average particle diameter after each synthesis step determined by DLS and TEM.

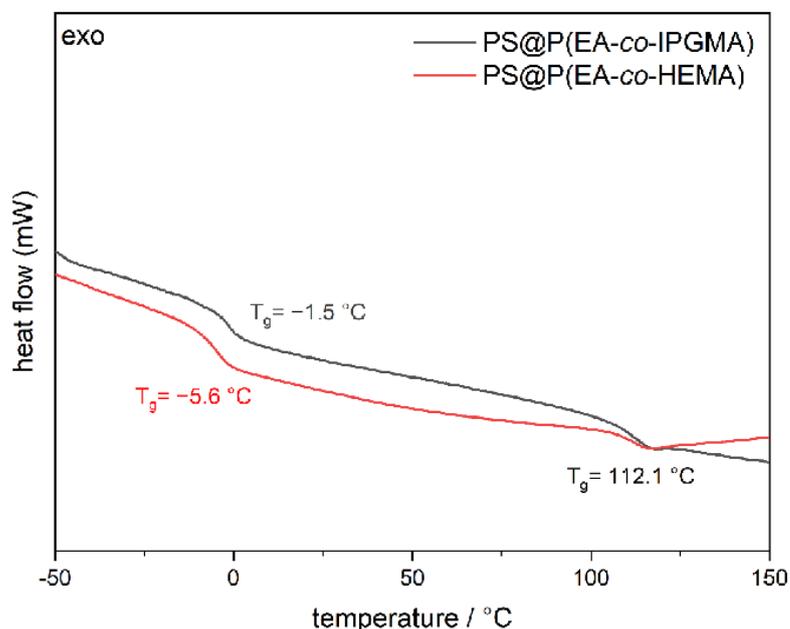
Sample	$d_h$ , DLS/nm	$d_{TEM}$ /nm
PS core particles	$203.2 \pm 7.8$	$198.6 \pm 9.6$
PS@P(EA-co-HEMA)	$296.0 \pm 12.4$	$222.9 \pm 8.3$
PS@P(PEA-co-IPGMA)	$268.3 \pm 10.9$	$223.7 \pm 11.4$



**Figure 2.** TEM images of (A) PS core particles, (B) PS@P(EA-co-IPGMA) particles, (C) PS@P(EA-co-HEMA) particles, and (D) DLS measurements of the core and the final CIS particles.

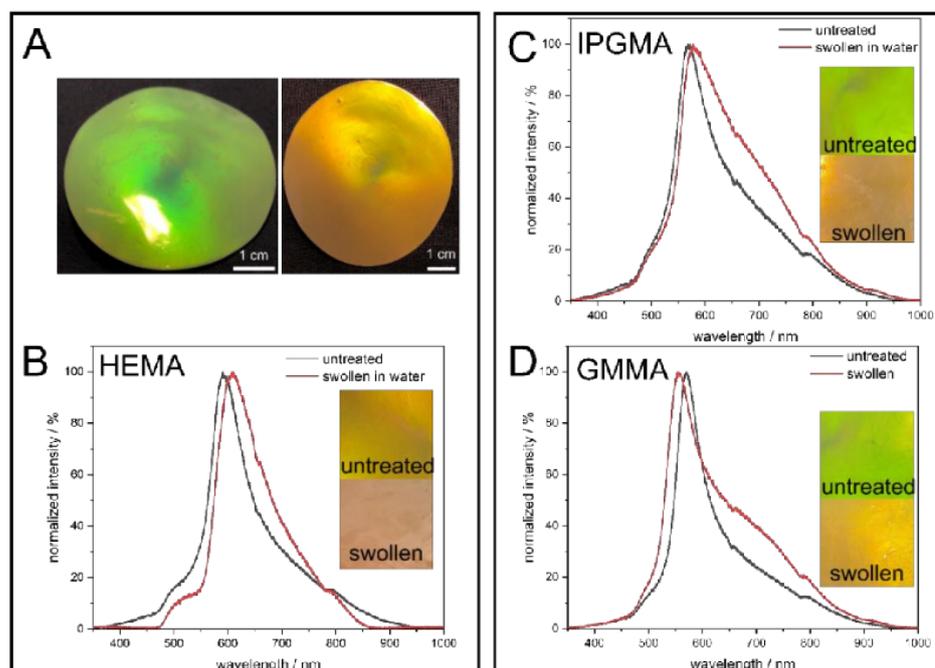
For the calculation of the particle diameter in the dried state (TEM), 50 particles were measured. The small difference regarding the particle diameter, between DLS and TEM investigations, can be attributed to the fact that, in the case of DLS, the particles are characterized in a swollen state, resulting in a higher diameter  $d_h$  due to solvent interactions. Since the particles' shell material is more hydrophilic compared to the cross-linked hydrophobic PS core particles, the hydrodynamic diameter is more distinct. The monodisperse distribution, which is a prerequisite for further processing, can also be concluded from the TEM images. Although the soft polymer shell tends to be influenced by the energy of the electron beam, the TEM images already indicate hexagonal ordering of the respective core shell particles. Considering the particles' diameter with respect to the Bragg's law of diffraction and an angle of view of  $90^\circ$ , a photonic bandgap or, rather, a Bragg-peak between 500–600 nm is expected.

Another parameter of the materials that is of major importance, prior to the processing experiments, is the thermal properties of the CIS particles, especially for the shell material. The final  $T_g$  of the shell material determines the temperature of processing, on the one hand, and evaluates the successful incorporation of both monomers according to polymer consumption, on the other hand. Therefore, the  $T_g$  of the core shell particles was verified by differential scanning calorimetry (DSC) measurements, and the corresponding thermograms are illustrated in Figure 3.



**Figure 3.** Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms of the final PS@P(EA-co-HEMA), as well as PS@P(EA-co-IPGMA) core shell particles.

From Figure 3 it can be concluded that two glass transition temperatures were obtained for each CIS-particle batch, which is in good agreement with expectations from the synthesis protocols. In this regard, the cross-linked PS cores feature a glass transition at  $112.1\text{ }^\circ\text{C}$  since the cross-linking increase the corresponding  $T_g$  of polystyrene. Furthermore, the HEMA-containing particles show a glass transition at  $-5.6\text{ }^\circ\text{C}$  conforming the successful copolymerization P(EA<sub>98</sub>-co-HEMA<sub>2</sub>) since the homopolymers have a  $T_g$  at  $-24\text{ }^\circ\text{C}$  (PEA) [41] and  $106\text{ }^\circ\text{C}$  poly(2-(hydroxyethyl) methacrylate) (PHEMA) [42], respectively. In addition, the P(EA<sub>85</sub>-co-IPGMA<sub>15</sub>) copolymer shell revealed a  $T_g$  at  $-1.5\text{ }^\circ\text{C}$ ; hence, both CIS particle batches comply with the processing conditions for the preparation of photoacid-containing opal films via melt-shear organization. Besides the thermal properties, the respective monomers for the core and shell material were specifically chosen with respect to the effective refractive index to enable the generation of vivid structural colors according to Bragg's law of diffraction. While PS has a refractive index of  $n_{\text{PS}} = 1.58$ , PEA has a relatively low refractive index of  $n_{\text{PEA}} = 1.47$ , resulting in a high refractive index contrast with vivid structural colors shown in previous works [35]. After the successful synthesis of well-defined CIS particles, both particle dispersions were homogeneously mixed with an ethanolic solution of the respective photoacid TFEHTS (final dispersion content 0.1 wt.-%) and subsequently freeze-dried. In the next step, the photoacid-containing particle powders were subjected to the melt-shear organization technique for the preparation of the respective opal films. As described in the introduction, by this method, free-standing photonic crystals can be obtained. Within the present study, during the shear-induced self-assembly, the cross-linked PS core particles were arranged into a random-closed packed structure surrounded by the soft polymer matrix containing the photoacid [37,43]. In order to optimize the brilliance of the colloidal crystal films, the particle dispersion was mixed with an aqueous carbon black solution (final solid content in the opal film 0.1 wt.-%) prior to freeze drying, to generate more scattering centers that subsequently enhance the structural color. Moreover, the opal films were incubated in deionized water to investigate the swelling behavior dependent on the polarity of the particle shell or rather the matrix material. The corresponding photographs under different angles of view, as well as before and after treatment with water, are given in Figure 4.



**Figure 4.** Photographs of (A) the PS@P(EA-co-HEMA) opal films under different angles of view, (B) as well as before and after swelling in water, and (C) the PS@P(EA-co-IPGMA) and (D) PS@P(EA-co-GMMA) opal films before and after swelling in water.

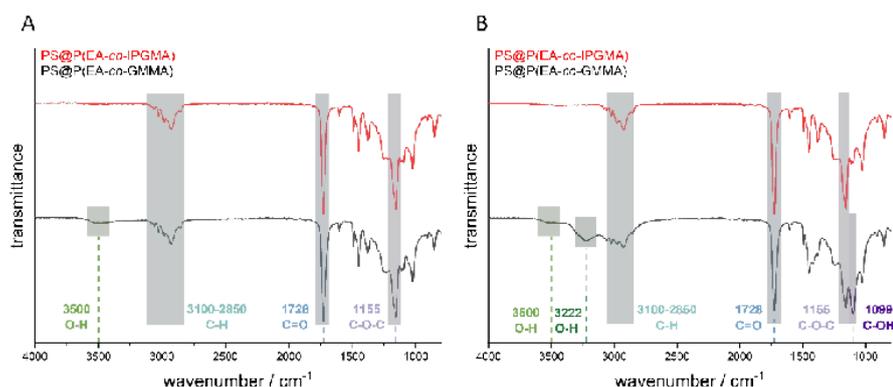
The images in Figure 4 clearly demonstrate the precise control over the particle synthesis since all colloidal crystal films show vivid structural colors due to interaction with visible light. To point out the angle dependency of the structural colors arising from the highly ordered nanostructure, photographs of the PS@P(EA-co-HEMA) opal film were exemplarily taken under different angles of view, showing a blue shift of the Bragg-Peak from red to green when the angle of view is decreased according to Bragg's law of diffraction. At the same time, treating the opal film with water leads to a red shift, which can be seen here in a less pronounced reflection color caused. This behavior can be explained by the fact that the polar hydroxylic groups of PHEMA interact with the water molecules, followed by the swelling of the matrix material and, finally, lead to an increased lattice plane distance. Considering the PS@P(EA-co-IPGMA) opal film, the same behavior is observed, but the PS@P(EA-co-GMMA) opal film shows a shift toward smaller wavelength. This can be explained by the parameters of the Bragg equation (Equation (1)) and the refractive index contrast  $n_{\text{eff}}$  (Equation (2)).

$$\lambda_{111} = 2 \cdot a_{111} \cdot n_{\text{eff}} \cdot \sin(\delta), \quad (1)$$

$$n_{\text{eff}} = \sum \varphi_i \cdot n_i. \quad (2)$$

On one hand, swelling with water leads to an increase in the lattice plane distance  $a_{111}$  shifting the Bragg-peak to a higher wavelength, while, on the other hand, the refractive index of the matrix material changes during swelling, hence the refractive index contrast. Since water has a lower refractive index compared to all components present in the shell material, a higher swelling capability goes along with a higher water content and, thus, a lower  $n_{\text{eff}}$ , shifting the Bragg-Peak to the opposite direction (lower wavelength). Conclusively, it can be said that the PHEMA, poly(isopropylidenglycerol methacrylate) (PIPGMA), and PGMA-containing opal films prepared in this work show a water-responsive swelling behavior.

Prior to the fluorescence spectroscopy measurements, the ketal protected hydroxy groups of the PIPGMA-containing opal film were transferred into the respective hydroxy moieties. For this purpose, the opal film was treated under hydrochloric conditions for at least three hours at 70 °C. The success of the deprotection was verified by ATR-IR spectroscopy investigations before and after treatment with hydrochloric acid (pH = 1). The corresponding ATR-IR spectra of the opal film with and without the photoacid are given in Figure 5.

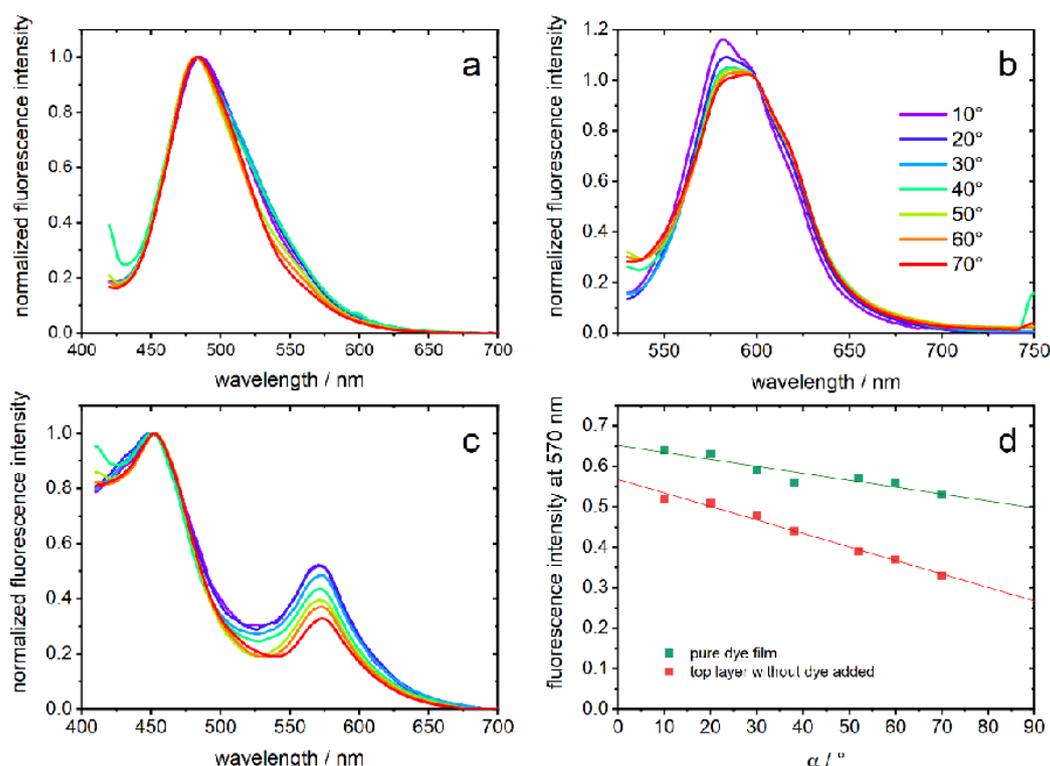


**Figure 5.** ATR-IR measurements of the synthesized opal films (A) with photoacid and (B) without photoacid.

Considering the spectra in Figure 5, the most significant peaks result from the ester group of the polymer. Thereby, the peak at 1728 cm<sup>-1</sup> results from the C=O group and the peak at 1155 cm<sup>-1</sup> from the C-O-C group. Furthermore, the peaks in the range between 3100–2850 cm<sup>-1</sup> can be attributed to the C-H vibration of the CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> groups of the copolymer. In addition, it can be concluded that the sample containing the photoacid did not reveal a significant difference with respect to the shape of the spectrum between the protected PIPGMA and deprotected PGMMA, but a new peak at 3500 cm<sup>-1</sup> became visible. This peak indicates an OH-group which should stem from the deprotection of the corresponding ketal group. Comparing the IR-spectra of the opal film without the photoacid, a more distinct difference was obtained after the deprotection, which can be observed at 3500 cm<sup>-1</sup>, 3222 cm<sup>-1</sup>, 1413 cm<sup>-1</sup>, and 1099 cm<sup>-1</sup>. While the signals at 3500 cm<sup>-1</sup>, 3222 cm<sup>-1</sup>, and 1413 cm<sup>-1</sup> correspond to the O-H group, the signal at a wavenumber of 1099 cm<sup>-1</sup> results from the C-OH group. The signal at 3500 cm<sup>-1</sup> results from the free O-H vibration, which means that there are no hydrogen bonds between the hydroxy groups and the signal at 3222 cm<sup>-1</sup> corresponding to the OH-groups which form hydrogen bonds to other hydroxy groups inside the opal film. This indicates a higher amount of deprotected sites within the opal film without the photoacid because the photoacid-containing opal film revealed only a signal at 3500 cm<sup>-1</sup>, which is caused by the free OH-group; therefore, a lower grade of deprotection is achieved. Furthermore, the signal at 1413 cm<sup>-1</sup> represents the deformation vibration of the hydroxylic group. This, in turn, might be due to the fact that the photoacid affects the deprotection since all remaining parameters were kept constant. Moreover, it has to be mentioned that PEA is the main component (85 wt.-%); hence, a lower deprotection grade only gives a significant O-H-signal at 3500 cm<sup>-1</sup>, while the remaining signals are overlapped by the excess of PEA vibrations.

For fluorescence measurements, the three opal films with embedded chromophore were covered with a top layer of the corresponding film without dye. Thereby, every emitted photon must pass the opal film structure. In Figure 6a–c, normalized emission spectra of the opal films are shown. They were measured depending on  $\alpha$ , which is the angle between film surface and detection pathway. In PGMMA-containing opal-films, a fluorescence maximum of 482–485 nm (depending on the angle,  $\lambda_{exc} = 380$  nm) is detected

and can be assigned to the neutral photoacid (ROH), which is the dominant species in this matrix. The observed emission indicates a rather polar environment on the basis of the known solvatochromism [28]. In contrast, opal f lms comprising HEMA excited with 500 nm show an emission maximum at 581–595 nm, which is expected for the deprotonated form (RO<sup>−</sup>) [28,34]. Excitation with 400 nm shows only a small contribution of ROH (data not shown). Regarding the PIPGMA-containing opal-f lm, two maxima of 452 nm and 572 nm are observed and can be assigned analog to ROH and RO<sup>−</sup>. These hypsochromic shifts can be explained by the more apolar environment compared to the other f lms [28]. It should be noted that no fluorescence was detected without addition of photoacids.

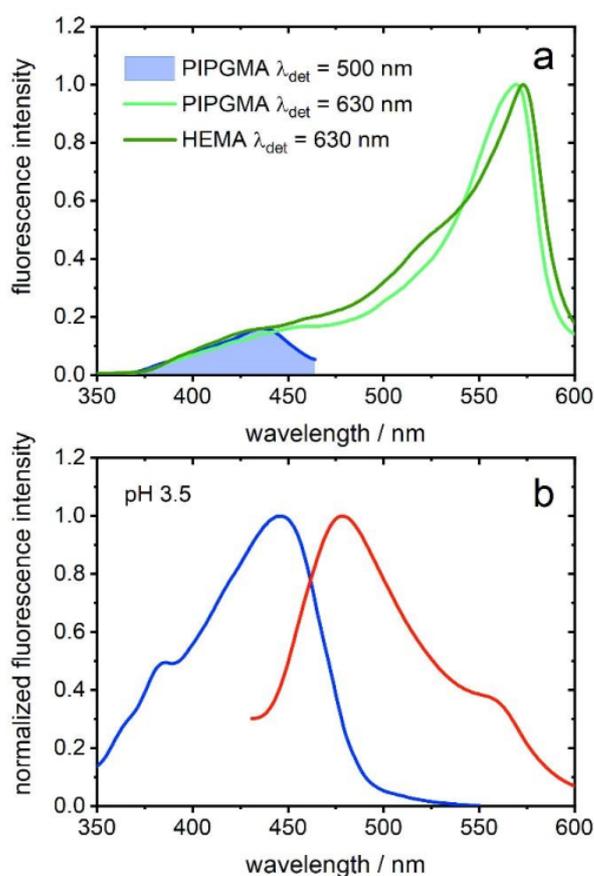


**Figure 6.** Emission spectra of polymer f lms with embedded dye: (a) PGMMA- (λ<sub>exc</sub> = 400 nm), (b) HEMA- (λ<sub>exc</sub> = 500 nm), and (c) PIPGMA-containing opal f lm (λ<sub>exc</sub> = 380 nm) at indicated angles α between f lm surface and detection pathway. (d) The fluorescence intensity at 570 nm from (c) is plotted against α for a PIPGMA-containing opal f lm with and without a top layer of PIPGMA without dye.

Looking at the angle dependencies, a higher angle α results in a decrease of the fluorescence signal between 500–700 nm in all three opal f lms. We interpret this observation, common to all three samples which only share the core particle from the same batch, as the interaction of the opal structure with the emitted light [44,45]. While the impact of the photonic structure in Figure 6a,b leads to a deformation of the emission spectra in the region of the expected optical band gap, PIPGMA appears especially appropriate to study the interplay of the material with the emission of the photoacids: an intensity ratio is inherently insensitive to varying excitation intensity and, thus, more reliable to judge optical effects. To demonstrate, hence, the effect of the photonic material, the fluorescence intensity of PIPGMA-containing opal f lms at 570 nm (Figure 6c) is plotted against α in Figure 6d. For PIPGMA colloidal crystals without a non-fluorescent top layer, the angle dependency seems to be less sensitive and less suppressed than for a PIPGMA-containing opal f lm, covered with an additional non-fluorescent top layer. The linear fits in Figure 6d do not rely on any underlying physical models but quantitatively show the dependence

of the fluorescence from the detection angle. The slope changes from  $-17(\pm 3) \times 10^{-4}$  to  $-33(\pm 2) \times 10^{-4}$  by adding the additional photonic layer without dye. This means that the fluorescence band at 570 nm is angle-dependent suppressed, e.g., by the particle-organization. Probably, fluorescence from dye molecules on the surface, whose emitting photons have no, or only a short, pathway through the structured film, mask the angle dependence. This is excluded by adding the corresponding non-fluorescent top layer.

The remaining question is if the  $\text{RO}^-$  emission band originates from excitation of ROH, e.g., ESPT, or from absorption of  $\text{RO}^-$ . In the case of PHEMA-containing opal films,  $\text{RO}^-$  seems to already be the dominant species in the ground state. The excitation spectra show only a small shoulder at around 450 nm, which likely is traced back to excitation of the ROH species, and a maximum at 565 nm (Figure 7a). PIPGMA-containing opal film shows a similar excitation spectrum (Figure 7a), hinting to observed ESPT. For confirmation, a PGMA-containing opal film was swelled in water (pH 3.5) for 72 h to inject proton acceptors for ESPT in a system with mainly ROH species. As shown in Figure 7b, the emission spectrum of a watered PGMA-containing opal film shows an additional shoulder at around 560 nm, which can be assigned to  $\text{RO}^-$  [34]. On the other hand, the excitation spectrum exclusively shows a band at 447 nm, which is assigned to ROH. Although the extent of emission of the conjugated base of the photoacid is minor, its observation unambiguously points to ESPT [30]. Summarizing, PHEMA- and PIPGMA-containing opal film spectra show evidence for ESPT, which was confirmed for a PGMA-containing film by adding water (pH 3.5) as proton acceptor.



**Figure 7.** (a) Excitation spectra of PIPGMA- and HEMA-containing opal films at indicated detection wavelength  $\lambda_{\text{det}}$ ; (b) excitation ( $\lambda_{\text{det}} = 600$  nm) and emission spectrum ( $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm) of a PGMA-containing opal film swollen in water (pH 3.5) for 72 h.

### 3. Materials and Methods

Ethyl acrylate (EA, 99.5%), 2-(hydroxyethyl) methacrylate (HEMA, 97%), methyl methacrylate (MMA, 99%), allyl methacrylate (ALMA, 98%), butanediol diacrylate (BDDA, 90%), styrene (S,  $\geq 99\%$ ), DL-1,2-isopropylidenglycerol ( $\geq 97\%$ ), and triethylamine and methacryloyl chloride ( $\geq 97\%$ ) were purchased from Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA). Before the emulsion polymerization, the radical inhibitors were removed from the monomers by passing through an alumina column (basic, 50–200  $\mu\text{m}$ ). Potassium hydroxide flakes (90% reagent grade), sodium disulfide (for analysis), sodium persulfate ( $\geq 98\%$ ), Igepal CO-520, and sodium dodecyl sulfate ( $\geq 98.5\%$ ) were purchased from Sigma Aldrich, and Dowfax 2A1, a surfactant having a dual polar sulfonate head group and a non-polar C12 alkyl chain, from Dow Chemicals (Midland, MI, USA). For use in emulsion polymerization, deionized water was degassed by a constant nitrogen flow for at least 30 min. Triethylamine was dried over calcium hydride ( $\text{CaH}_2$ ) and freshly distilled before further use. All other chemicals were purchased from Sigma Aldrich and VWR (Radnor, PA, USA) and used as received, if not otherwise mentioned.

Dynamic light scattering (DLS) measurements of the particle dispersions (solid content of 0.12 ppm,  $1.2 \times 10^{-7}$  wt.-%) were performed with a Zetasizer ZS90 (Malvern Instruments, Malvern, UK) equipped with a 4 mW, 633 nm HeNe Laser. Measurements were carried out at 25 °C at an angle of 90° with a five-fold determination of 15 runs and an equilibration time of 120 s. Automated data acquisition was carried out using a cumulant fit. For the calculations, the z weight average hydrodynamic diameters were used.

Transmission electron microscopy (TEM) was done with a JEOL JEM 2100 electron microscope (Akishima, Präfektur Tokio, Japan) at an operating voltage of 200 kV. To investigate polymer-based particles, diluted dispersions were drop casted on a nitrocellulose coated copper grid. The shown TEM images were recorded in bright field mode by a Gatan Orius SC1000 CCD camera (Gatan, Pleasanton, CA, USA). The control of the camera was computer resisted using Gatan Microscopy Suite software (AMETEK, Inc., Berwyn, PA, USA).

For evaluation of the thermal properties of the synthesized CIS particles, differential scanning calorimetry (DSC) was carried out with a DSC 214 F1 Polyma from Netzsch (Selb, Bavaria, Germany) in a temperature range of  $-80$  to  $+150$  °C and a heating rate of  $10 \text{ K min}^{-1}$  in a nitrogen atmosphere.

Reflection spectra were recorded using a fiber FLAME T VIS NIR ES spectrometer from Ocean Optics (Ostfildern, Germany) combined with a high-powered tungsten halogen lamp HL 2000 HP FHSA (output power 20 W) and a 400  $\mu\text{m}$  premium fiber QP400 2 VIS BX.

Fluorescent spectra were measured with a JASCO FP 6500 spectrofluorometer (JASCO incorporated, Easton, MD, USA) and a custom-made sample holder for the films. The sample holder allowed to adjust the angle  $\alpha$  between film surface and detection pathway between 10° and 70°. If not mentioned otherwise, a top layer without dye was added to the actual film. Microscope cover slips of 170- $\mu\text{m}$  thickness were used as carrier material of the films. Spectra were normalized to the fluorescence maximum of one of the emissive species or shown angles to cope with the varying excitation intensities and for the sake of a better comparability.

UV-vis measurements were carried out using a fiber FLAME T VIS NIR ES spectrometer from Ocean Optics, including a high-powered tungsten halogen lamp HL 2000 HP FHSA (output-power: 20 mW) and a 400  $\mu\text{m}$  premium fiber QP400 2 VIS BX. All spectra were recorded in reflectance.

#### 3.1. Synthesis of Isopropylidenglycerol Methacrylate (IPGMA)

100 mL of dry toluene, 12.1 mL triethylamine, and 10.03 mL DL-1,2-isopropylidenglycerol were transferred into a heated 500 mL round bottom flask under inert gas atmosphere and subsequently cooled to 0 °C. In the next step, 5.95 mL methacryloyl chloride were slowly added within 1 h and stirred over night at room temperature. After filtration, the light-yellow solution was extracted three times with deionized water to remove any

unreacted educt and the organic phase dried with sodium carbonate. Finally, the solvent was evaporated under reduced pressure, giving isopropylidenediglycerol methacrylate as a colorless oil.

### 3.2. Synthesis of Cross-Linked Polystyrene Core Particles

Cross-linked polystyrene (PS) core particles were synthesized in a 5 L double-wall reactor equipped with a stirrer and a reflux condenser under an argon atmosphere at 75 °C. For this purpose, the vessel was filled with a monomer emulsion (ME) of 18 g S, 2 g butanediol diacrylate (BDDA), 1400 g deionized water, and 1.2 g sodium dodecyl sulfate (SDS) and stirred at 300 rpm. The polymerization was subsequently initiated by the addition of 0.18 g sodium disulfide (NaDS), 2.59 g sodium persulfate (NaPS), and 0.18 g NaDS (each component was dissolved in 5 g of deionized water). After a 15-min reaction time, a monomer emulsion (ME1) containing 1.67 g SDS, 2.92 g potassium hydroxide (KOH), 1.6 g Dowfax 2A1, 513 g S, 51.3 g BDDA, and 659 g deionized water was added continuously with a flow rate of 6 mL min<sup>-1</sup> using a rotary piston pump reglo-CPF digital, RH00 (Ismatec, Wertheim, Germany). After complete addition of ME1, the reaction was kept at a constant temperature for an additional 60 min, resulting in a solid content of the particle dispersion of 16.4 wt.-%, respectively. The average hydrodynamic diameter of the cross-linked PS core particles was 203.2 ± 7.8 nm, determined by dynamic light scattering (DLS).

### 3.3. Synthesis of HEMA-Containing CIS Particles

The HEMA-containing CIS particles were synthesized starting from the PS core particle dispersion (particle size 203.2 ± 7.8 nm) in a 250 mL double-wall reactor equipped with a stirrer and a reflux condenser under a nitrogen atmosphere at 75 °C. For this purpose, 27.39 g of the PS core dispersion and 28.17 g deionized water were filled into the reactor and stirred at 280 rpm. The polymerization was initiated by the addition of 0.006 g NaDS, 0.069 g NaPS, and 0.006 g NaDS (each component was dissolved in 5 g of deionized water). After a 15-min reaction time, a monomer emulsion (ME1) consisting of 0.007 g SDS, 0.014 g Dowfax 2A1, 0.61 g methyl methacrylate (MMA), 0.068 g allyl methacrylate (ALMA), and 3 g deionized water was continuously added with a flow rate of 0.2 mL min<sup>-1</sup> using a rotary piston pump. After the complete addition of ME1 and an additional 20 min stirring at this temperature, the polymerization was reinitiated by adding 0.011 g NaPS. After an additional 10 min, a second monomer emulsion (ME2), containing 0.087 g Igepal CO-520, 0.046 g Dowfax 2A1, 0.08 g KOH, 14.1316 g ethyl acrylate (EA), 0.29 g HEMA, and 18.8 g deionized water, was added continuously with a flow rate of 0.2 mL min<sup>-1</sup> using a rotary piston pump. After the complete addition of ME2, the reaction was kept at a constant temperature for an additional 60 min, resulting in a solid content of the CIS particle dispersion of 17.57 wt.-%. The average hydrodynamic diameter of the final CIS particles was 296.0 ± 12.4 nm determined by dynamic light scattering.

### 3.4. Synthesis of IPGMA-Containing CIS Particles

For the synthesis of IPGMA-containing core shell particles, 31.25 g of the PS core particle dispersion and 33.75 g deionized water were placed in a 100 mL double-wall reactor equipped with a stirrer and a reflux condenser under an argon atmosphere and heated up to 85 °C. Then, 7 mg of NaDS and 50 mg of NaPS were added. After a 15-min reaction time, a monomer Emulsion (ME1) consisting of 50 mg KOH, 430 mg EA, 75 mg ALMA, 13 mg Dowfax 2A1, and 6 g of deionized water was continuously added with a flow rate of 0.14 mL min<sup>-1</sup> using a rotary piston pump. After the complete addition of the ME1 and an additional 20 min of stirring at 85 °C, a monomer emulsion (ME2) consisting of 10 mg Triton, 5 mg SDS, 825 mg IPGMA, 4675 mg EA, and 8 g deionized water was continuously added with a flow rate of 0.14 mL min<sup>-1</sup> using a rotary piston pump. After 2 h, 50 mg of NaPS was added to the dispersion. After the complete addition of ME2, the reaction was kept at a constant temperature of 85 °C for an additional 60 min. The average

hydrodynamic diameter of the final CIS particles was  $268.3 \pm 10.9$  nm, determined by dynamic light scattering.

### 3.5. Deprotection of PS@P(EA-co-IPGMA)

The whole opal film was placed in 200 mL beaker. Then, 100 mL of a hydrochloric acid solution (pH = 1) was added and heated up to 70 °C for at least 3 h. After cooling to room temperature, the opal film was washed several times with deionized water and dried at room temperature overnight.

## 4. Conclusions

Within the present manuscript, we investigated an efficient strategy to generate highly ordered and free-standing colloidal crystal films incorporated with a photoacid, which allows for studying photoacidity in photonic materials, for the first time. For the opal film preparation, the melt-shear organization technique was applied using a specific CIS-particle architecture based on cross-linked PS cores and a hydroxyl-containing polymer shell. In this regard, PEA was used for brilliant optical properties, while PHEMA or PGMA imply the corresponding proton acceptor functionalities. The precise control over the starved-feed EP was verified by TEM and DLS, as well as DSC, measurements according to particle size, size distribution, polymer consumption, and thermal properties. In addition, the photoacid was sufficiently incorporated by freeze-drying the respective mixture and transferred into opal films with angle dependent structural colors via melt-shearing. Subsequently, the obtained opal films were investigated by their optical properties according to Bragg's law of diffraction. As a proof of principle, the herein synthesized materials were additionally characterized for the integration of the photoacid and the mutual influence on each other. On the one hand, the provoked ESPT is an elementary chemical reaction which is ideally suited to investigate the influence of quantum optical phenomena on chemistry. On the other hand, the photochemical generation of charged species is foreseen to lead to a swelling of the polymeric material which should alter the optical properties of this soft material. Clearer signatures of the interaction of the optical band structure were observed when the fluorescent layer was covered by an additional photonic layer: Fluorescence spectra revealed an angle dependency in the expected region of 500–700 nm. Furthermore, ESPT was demonstrated in the photonic material. For application and unequivocal manipulation, further optimizations, such as the covalent incorporation and subsequent exposure to polar solvents, are required.

**Author Contributions:** Conceptualization, M.B., A.K.B., A.G., G.J. and M.G.; methodology, M.B., A.K.B. and A.G.; validation M.B., A.K.B., A.G., G.J. and M.G.; investigation, M.B., A.K.B., A.G.; writing—original draft preparation M.B., A.K.B., A.G., G.J. and M.G.; writing—review and editing, M.B., A.K.B., A.G., G.J. and M.G.; supervision, G.J. and M.G.; project administration, G.J. and M.G.; funding acquisition, G.J. and M.G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This work was funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation)—Project-ID 429529648—TRR 306 QuCoLiMa (“Quantum Cooperativity of Light and Matter”).

**Institutional Review Board Statement:** Not applicable.

**Informed Consent Statement:** Not applicable.

**Data Availability Statement:** The data presented in this study are available on request from the corresponding authors.

**Acknowledgments:** Fruitful discussions with Giovanna Morigi (Physics Department, Saarland University) is sincerely acknowledged. We also thank Rudolf Richter and the machine workshop at Physical Chemistry for their continuous support.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

**Sample Availability:** Samples of the compounds are available from the authors.

## References

1. Yablonovitch, E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059. [CrossRef] [PubMed]
2. Yablonovitch, E.; Gmitter, T. Photonic band structure: The face-centered-cubic case. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*, 1950. [CrossRef]
3. Soukoulis, C.M. The history and a review of the modelling and fabrication of photonic crystals. *Nanotechnology* **2002**, *13*, 420. [CrossRef]
4. Troia, B.; Paolicelli, A.; De Leonardis, F.; Passaro, V.M. Photonic crystals for optical sensing: A review. *Adv. Photonic Cryst.* **2013**, *241*–295.
5. Cheng, C.-C.; Scherer, A. *Fabrication of photonic band-gap crystals*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena; American Vacuum Society: New York, NY, USA, 1995; Volume 13, pp. 2696–2700.
6. Notomi, A. Theory of light propagation in strongly modulated photonic crystals: Refractionlike behavior in the vicinity of the photonic band gap. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 10696. [CrossRef]
7. Hynninen, A.-P.; Thijssen, J.H.; Vermolen, E.C.; Dijkstra, M.; Van Blaaderen, A. Self-assembly route for photonic crystals with a bandgap in the visible region. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 202–205. [CrossRef] [PubMed]
8. Koenderink, A.F. Emission and transport of light in photonic crystals. Ph.D. Thesis, Universiteit van Amsterdam, Amsterdam, The Netherlands, University of Twente, Enschede, The Netherlands, June 2003.
9. Schäfer, C.G.; Gallei, M.; Hellmann, G.P.; Biesalski, M.; Rehahn, M. Multi-stimuli-responsive elastomeric opal films: Processing, optics, and applications. *Proc. Nanoeng. Fabr. Prop. Opt. Devices X* **2013**, 8816, 88160V.
10. Gallei, M. Functional Polymer Opals and Porous Materials by Shear-Induced Assembly of Tailor-Made Particles. *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, 1700648. [CrossRef]
11. Winter, T.; Boehm, A.; Presser, V.; Gallei, M. Dye-Loaded Mechanochromic and pH-Responsive Elastomeric Opal Films. *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, 2000557. [CrossRef] [PubMed]
12. Schäfer, C.G.; Lederle, C.; Zentel, K.; Stühn, B.; Gallei, M. Utilizing Stretch-Tunable Thermochromic Elastomeric Opal Films as Novel Reversible Switchable Photonic Materials. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1852–1860. [CrossRef] [PubMed]
13. Reese, C.E.; Guerrero, C.D.; Weissman, J.M.; Lee, K.; Asher, S.A. Synthesis of highly charged, monodisperse polystyrene colloidal particles for the fabrication of photonic crystals. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *232*, 76–80. [CrossRef]
14. Hatton, B.; Mishchenko, L.; Davis, S.; Sandhage, K.H.; Aizenberg, J. Assembly of large-area, highly ordered, crack-free inverse opal films. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 10354–10359. [CrossRef]
15. Yoshioka, S.; Takeoka, Y. Production of colourful pigments consisting of amorphous arrays of silica particles. *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 2209–2215. [CrossRef]
16. Kredel, J.; Dietz, C.; Gallei, M. Fluoropolymer-containing opals and inverse opals by melt-shear organization. *Molecules* **2019**, *24*, 333. [CrossRef]
17. Sanders, J.; Murray, M. Ordered arrangements of spheres of two different sizes in opal. *Nature* **1978**, *275*, 201–203. [CrossRef]
18. Kuleshova, V.L.; Panfiova, E.V.; Prohorov, E.P. Automated device for vertical deposition of colloidal opal films. In Proceedings of the 2018 International Russian Automation Conference (RusAutoCon), Adler, Russia, 9–16 September 2018; pp. 1–5.
19. Zhou, Z.; Zhao, X. Opal and inverse opal fabricated with a flow-controlled vertical deposition method. *Langmuir* **2005**, *21*, 4717–4723. [CrossRef] [PubMed]
20. Ko, Y.G.; Shin, D.H.; Lee, G.S.; Choi, U.S. Fabrication of colloidal crystals on hydrophilic/hydrophobic surface by spin-coating. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2011**, *385*, 188–194. [CrossRef]
21. Boehm, A.K.; Ionescu, E.; Koch, M.; Gallei, M. Combining soft polysilazanes with melt-shear organization of core-shell particles: On the road to polymer-templated porous ceramics. *Molecules* **2019**, *24*, 3553. [CrossRef] [PubMed]
22. Schäfer, C.G.; Smolin, D.A.; Hellmann, G.P.; Gallei, M. Fully reversible shape transition of soft spheres in elastomeric polymer opal films. *Langmuir* **2013**, *29*, 11275–11283. [CrossRef] [PubMed]
23. Winter, T.; Su, X.; Hatton, T.A.; Gallei, M. Ferrocene-Containing inverse opals by melt-shear organization of core/shell particles. *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, 1800428. [CrossRef] [PubMed]
24. Schäfer, C.G.; Gallei, M.; Zahn, J.T.; Engelhardt, J.; Hellmann, G.P.; Rehahn, M. Reversible light-, thermo-, and mechano-responsive elastomeric polymer opal films. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2309–2318. [CrossRef]
25. Zika, A.; Bernhardt, S.; Gröhn, F. Photoresponsive Photoacid-Macroion Nano-Assemblies. *Polymers* **2020**, *12*, 1746. [CrossRef] [PubMed]
26. Wendler, F.; Sittig, M.; Tom, J.C.; Dietzek, B.; Schacher, F.H. Polymeric Photoacids Based on Naphthols—Design Criteria, Photostability, and Light-Mediated Release. *Chem. (Weinheim, Germany)* **2020**, *26*, 2365. [CrossRef] [PubMed]
27. Förster, T. Elektrolytische dissoziation angeregter molekule. *Z. Für Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1950**, *54*, 42–46.
28. Spies, C.; Finkler, B.; Acar, N.; Jung, G. Solvatochromism of pyranine-derived photoacids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 19893–19905. [CrossRef]
29. Spies, C.; Shomer, S.; Finkler, B.; Pines, D.; Pines, E.; Jung, G.; Huppert, D. Solvent dependence of excited-state proton transfer from pyranine-derived photoacids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9104–9114. [CrossRef]
30. Clasen, A.; Wenderoth, S.; Tavernaro, I.; Fleddermann, J.; Kraegeloh, A.; Jung, G. Kinetic and spectroscopic responses of pH-sensitive nanoparticles: Influence of the silica matrix. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 35695–35705. [CrossRef]

31. Grandjean, A.; Pérez Lustres, J.L.; Muth, S.; Maus, D.; Jung, G. Steady-State Spectroscopy to Single Out the Contact Ion Pair in Excited-State Proton Transfer. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 1683–1689. [CrossRef]
32. Grandjean, A.; Perez Lustres, J.L.; Jung, G. Solvent-Controlled Intermolecular Proton-Transfer Follows an Irreversible Eigen-Weller Model from fs to ns. *ChemPhotoChem*. **2021**, *5*, 1–13. [CrossRef]
33. Wierzchowski, J.; Smyk, B. Excited-state proton transfer in 8-azapurines I: A kinetic analysis of 8-azaxanthine fluorescence. *Molecules* **2020**, *25*, 2740. [CrossRef]
34. Finkler, B.; Spies, C.; Vester, M.; Walte, F.; Omlor, K.; Riemann, I.; Zimmer, M.; Stracke, F.; Gerhards, M.; Jung, G. Highly photostable “super”-photoacids for ultrasensitive fluorescence spectroscopy. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, *13*, 548–562. [CrossRef] [PubMed]
35. Schafer, C.G.; Viel, B.; Hellmann, G.P.; Rehahn, M.; Gallei, M. Thermo-cross-linked elastomeric optical films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 10623–10632. [CrossRef]
36. Vowinkel, S.; Paul, S.; Gutmann, T.; Gallei, M. Free-Standing and self-crosslinkable hybrid films by core-shell particle design and processing. *Nanomaterials* **2017**, *7*, 390. [CrossRef] [PubMed]
37. Finlayson, C.E.; Baumberg, J.J. Generating bulk-scale ordered optical materials using shear-assembly in viscoelastic media. *Materials* **2017**, *10*, 688. [CrossRef]
38. Kredel, J.; Schmitt, D.; Schäfer, J.-L.; Biesalski, M.; Gallei, M. Cross-Linking Strategies for Fluorine-Containing Polymer Coatings for Durable Resistant Water-and Oil-Repellency. *Polymers* **2021**, *13*, 723. [CrossRef]
39. Kyeremateng, S.O.; Amado, E.; Kressler, J. Synthesis and characterization of random copolymers of (2, 2-dimethyl-1, 3-dioxolan-4-yl) methyl methacrylate and 2, 3-dihydroxypropyl methacrylate. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 3380–3391. [CrossRef]
40. Jesson, C.P.; Cunningham, V.J.; Smallridge, M.J.; Armes, S.P. Synthesis of High Molecular Weight Poly (glycerol monomethacrylate) via RAFT Emulsion Polymerization of Isopropylidene glycerol Methacrylate. *Macromolecules* **2018**, *51*, 3221–3232. [CrossRef]
41. Fytas, G.; Patkowski, A.; Meier, G.; Dorfmüller, T. Pressure- and temperature-dependent photon correlation study of bulk poly(ethyl acrylate) above the glass transition temperature. *Macromolecules* **1982**, *15*, 870–874. [CrossRef]
42. Fernández-García, M.; Torrado, M.; Martínez, G.; Sanchez-Chaves, M.; Madruga, E. Free radical copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate with butyl methacrylate: Determination of monomer reactivity ratios and glass transition temperatures. *Polymer* **2000**, *41*, 8001–8008. [CrossRef]
43. Zhao, Q.; Finlayson, C.E.; Snoswell, D.R.; Haines, A.; Schäfer, C.; Spahn, P.; Hellmann, G.P.; Petukhov, A.V.; Herrmann, L.; Burdet, P. Large-scale ordering of nanoparticles using viscoelastic shear processing. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1–10. [CrossRef]
44. Megens, M.; Wijnhoven, J.E.; Lagendijk, A.; Vos, W.L. Fluorescence lifetimes and linewidths of dye in photonic crystals. *Phys. Rev. A* **1999**, *59*, 4727. [CrossRef]
45. Blum, C.; Mosk, A.P.; Nikolaev, I.S.; Subramaniam, V.; Vos, W.L. Color control of natural fluorescent proteins by photonic crystals. *Small* **2008**, *4*, 492–496. [CrossRef] [PubMed]

## 10 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten durch die Anwendung der *starved-feed* Emulsionspolymerisation maßgeschneiderte polymerbasierte Partikel für die Herstellung photonischer Opalfilme und als Porenbildner für poröse Keramiken hergestellt werden. Die Arbeit gliedert sich dabei in zwei Themenblöcke. Es wurden im Rahmen jedes Themenblocks und Projekts unterschiedliche Partikel entwickelt, deren Eigenschaften, wie z. B. spezielle funktionelle Gruppen, an die geplante Verarbeitung und Anwendung angepasst werden konnten.

Im ersten Themenblock stand dabei die Entwicklung poröser Keramiken im Vordergrund. Hierbei wurden Partikel entwickelt, die sich zunächst im Rahmen weiterer Syntheseschritte umsetzen ließen und gleichzeitig durch eine hervorragende Abbaubarkeit als Porentemplate wirkten. Weiterhin wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals CIS-Partikel für das Schmelze-Scherverfahren eingesetzt, deren Schale nicht rein polymerbasiert ist. Dadurch war es möglich, Filme zu generieren, die eine anorganische, Präkursor-basierte Matrix aufweisen. Durch gezieltes Design konnten Partikel generiert werden, die in einer oberflächeninitiierten ATRP mit einem präkeramischen Polymer umgesetzt wurden. Durch anschließende thermische Behandlung wurden geordnet-poröse SiCN-Keramiken erzeugt. Der erarbeitete Herstellungsprozess kann vielfältig eingesetzt werden, um die Porengröße, sowie das keramische Material selbst zu variieren.

Durch Kolloide mit oberflächenimmobilisierten Hydroxylgruppen wurden durch den gezielten Einsatz von Sol-Gel-Präkursoren nanokompositäre Materialien erzeugt, die durch das Schmelze-Scherverfahren zu Partikel-basierten Filmen verarbeitet werden konnten. Durch thermische Behandlung konnten (gemischte) Metalloxide erzeugt werden. Die entwickelte Syntheseroute zeigt durch ihre Flexibilität zur Erzeugung zahlreicher Materialien ein hohes Potential für die Herstellung von Metalloxiden mit maßgeschneiderten Eigenschaften für potentielle Anwendungen wie Katalyse, Separationsprozesse oder Elektrochemie. Im Rahmen dieser Arbeit konnte zunächst gezeigt werden, dass gemischte Oxide der Elemente Niob und Titan ausgezeichnete Kandidaten für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien darstellen, durch den Einsatz anderer Präkursoren können aber zukünftig noch weitere Anwendungsfelder erschlossen werden. Dabei wären beispielweise Tantalnitrid-basierte Verbindungen für katalytische Prozesse denkbar. Hierfür können die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten porösen Metalloxide durch Ammonolyse in ihre Nitride überführt werden.

Im zweiten Themenblock dieser Arbeit stand die Herstellung polymerbasierter CIS-Partikel für *Stimuli-responsive* photonische Materialien im Vordergrund. Hier wurde gezeigt, dass die *starved-feed* Emulsionspolymerisation ein universelles Werkzeug darstellt, um monodisperse Partikel mit definiertem Durchmesser, sowie einem idealen Kern-Schale-Verhältnis und gezielt eingestellter Monomerzusammensetzung zu synthetisieren. Auf diese Weise wurden zunächst mechanochrome Materialien kreiert, die zugleich durch den Einbau von Farbstoffen als Sicherheitsmerkmale

eingesetzt werden könnten. In einem weiteren Projekt konnte erstmals gezeigt werden, dass eine Interaktion von Opalgittern mit Fotosäuren möglich ist. Hierfür wurden CIS-Partikel mit oberflächenimmobilisierten Hydroxylgruppen synthetisiert, um einen Protonentransport im Material zu gewährleisten. Im Rahmen dieses Projektes wurde die Fotosäure zunächst durch homogenes Mischen in das Material eingebracht, denkbar wäre hier aber für künftige Projekte die Synthese neuartiger Monomere, die als Funktionalität eine Fotosäure tragen. Dadurch könnte ein noch besser Protonentransfer im Opalfilm gewährleistet werden. Gerade im Bereich der *Stimuli*-responsiven photonischen Materialien stehen noch viele interessante Syntheserouten offen. Besonders relevant ist hier der Einbau verschiedener neuer Monomere für die Emulsionspolymerisation. Darunter fallen bspw. Amine oder Säuren, durch die pH-responsive Eigenschaften erzielt werden können oder zwitterionische Monomere, die innerhalb eines Inversopals einen *Antifouling*-Effekt hervorrufen können. Somit könnten zahlreiche neue Anwendungen im Bereich der Sensorik oder für Separationsprozesse erschlossen werden. Anhand zahlreicher Beispiele konnte bereits gezeigt werden, dass die Emulsionspolymerisation im Bereich des Partikeldesigns vielfältige Möglichkeiten bietet, sodass die Realisierung der Synthesen neuer, funktioneller Polymere möglich ist.

Zusammenfassend konnte dargelegt werden, dass polymerbasierte Partikel ein hervorragendes Mittel darstellen, um sowohl poröse als auch photonische Materialien herzustellen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die *starved-feed* Emulsionspolymerisation für die Synthese maßgeschneiderter Kolloide ein großartiges Werkzeug darstellt. Durch diese Reaktionsführung kann der Partikeldurchmesser, sowie die Dispersität der Partikel ideal eingestellt werden, darüber hinaus dient sie dazu, funktionelle Monomere zuverlässig zu polymerisieren. Je nach Anwendungsbedarf können die intrinsischen Eigenschaften der Polymere gezielt gesteuert werden, wobei auch komplexe Polymerarchitekturen generiert werden können. Zu diesen Polymerarchitekturen zählen auch Kern-Schale bzw. Kern-Zwischenschicht-Schale-Partikel, deren Herstellung von enormer Wichtigkeit für diese Arbeit war. Weiterhin können monodisperse Partikel aufgrund ihrer hohen Homogenität in Größe und Zusammensetzung in verschiedenen Gebieten eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass monodisperse Partikel aus der *starved-feed* Emulsionspolymerisation als Kalibrationsmaterial für ein gänzlich neues Verfahren zur Quantifizierung von Partikeln in einer Dispersion dienen können. Hierfür wurden Partikel mit einem Fluoreszenz-Label eingesetzt. Neben den interessanten filmbildenden Eigenschaften der in dieser Arbeit gezeigten CIS-Systeme, können durch monodisperse Partikel weitere Anwendungsgebiete in der Analytik erschlossen werden.

## 11 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1:** Strukturfarben, wie sie in der Natur vorkommen, mit zugehörigen Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen zur Aufklärung der jeweiligen Architekturen. a-d<sup>[1-3]</sup>: Blauer Morpho-Falter (Morpho peleides) mit einer tannenbaumartigen Struktur. e-h<sup>[3, 4]</sup>: Zylindrische Strukturen der Pfauenfeder. i-l<sup>[5]</sup>: Blauer Rüsselkäfer (Eupholus magnificus). m-p<sup>[6-8]</sup>: Kolloidaler Aufbau des Opaledelsteins.<sup>[1]</sup> Die gezeigte Abbildung wurde mit Genehmigung von Royal Society of Chemistry der Literatur entnommen (© RSC 2016)..... 4
- Abbildung 2:** Darstellung verschiedener poröser Strukturen zur Unterteilung in Mikro-, Meso- und Makroporen, sowie mögliche Einsatzgebiete poröser Materialien (grün hinterlegt) und Parameter zur Charakterisierung poröser Strukturen (grau hinterlegt)..... 6
- Abbildung 3:** Übersicht zu den Partikeldurchmessern, die durch unterschiedliche heterogene Polymerisationsverfahren erzielt werden können. Die Angaben zu den Partikeldurchmessern wurden der Literatur entnommen.<sup>[69]</sup> ..... 7
- Abbildung 4:** Schematische Darstellung der Theorien zum Ablauf der Emulsionspolymerisation nach HARKINS, SMITH und EWART sowie FITCH und TSAI. Nach HARKINS, SMITH und EWART diffundiert das Monomer von den Tröpfchen in die Mizellen über, wo die Polymerisation gestartet wird. Nach FITCH und TSAI hingegen findet die Initiierung ebenfalls in der wässrigen Phase statt. Der zunehmend hydrophobe Charakter der Oligomere führt zur Diffusion in die Mizelle, wo die Polymerisation fortgesetzt wird. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[69, 80]</sup> ..... 9
- Abbildung 5:** Graphische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit (rot) und der Oberflächenspannung (blau) mit zunehmendem Umsatz im Rahmen der Emulsionspolymerisation. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[65]</sup> ..... 11
- Abbildung 6:** Darstellung verschiedener komplexer Partikelarchitekturen, die durch die Emulsionspolymerisation hergestellt werden können. Von links nach rechts: Kern-Schale-, inverse Kern-Schale, Salami-, Himbeer-, Janus- und Sandwich-Partikel. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[110]</sup> ..... 13
- Abbildung 7:** Schematische Darstellung möglicher Reaktionspfade im System der EP. Zu Beginn werden durch Initiator und Monomer Oligomerradikale gebildet, welche durch (A) einen Kettenabbruch lösliche Oligomere bilden, die in der wässrigen Phase verbleiben. Wachsende Oligomerradikale können bei zu hoher Tensidkonzentration (B) in leere Mizellen eindringen und Sekundärpartikel bilden oder durch (C) Aggregation und Ausfallen unlösliche Fehlpartikel bilden. Bei ideal eingestellten Reaktionsparametern treten Oligomere in wachsende Partikel ein (D). ..... 14
- Abbildung 8:** (Oben) Schematische Darstellung der Ausbildung von Stäbchen durch ein hybrides System aus einem Blockcopolymer und Goldnanopartikeln. (Unten) TEM-Aufnahmen der

- hergestellten Strukturen. Die Ausbildung dieser Strukturen ist durch die Amphiphilie des verwendeten Blockcopolymers bedingt.<sup>[126]</sup> Die Abbildung wurde mit Genehmigung von ACS Publications der Literatur entnommen (© ACS Publications 2006).....16
- Abbildung 9:** TEM-Aufnahme doppelwandiger Hohlpartikel, die innen eine Siliziumdioxid- und außen eine Titandioxidschicht aufweisen. Als Template für die Hohlräume dienten polymere Materialien.<sup>[129]</sup> Die Abbildung wurde mit Genehmigung von Elsevier der Literatur entnommen (© Elsevier 2010). .....16
- Abbildung 10:** REM-Aufnahmen polymerer Kern-Partikel funktionalisiert mit Silika-Partikeln ( $d = 120 \text{ nm}$ ).<sup>[131]</sup> Die Abbildung wurde mit Genehmigung von Royal Society of Chemistry der Literatur entnommen(© RCS 2014).....17
- Abbildung 11:** Graphische Darstellung der zwischen zwei Partikeln wirkenden Kräfte in einem Sol. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[156]</sup> .....20
- Abbildung 12:** Schematische Darstellung verschiedener Gelstrukturen nach Flory: A) lamellare Anordnung, B) Kovalent vernetzte, polymerartige Struktur, C) polymerartige Struktur durch physikalische Wechselwirkungen und D) partikuläre Struktur. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[170, 171]</sup> .....21
- Abbildung 13:** Schematische Darstellung der Abläufe eines Sol-Gel-Prozesses: Zunächst findet die Aggregation einzelner Partikel im Sol (A) zu Partikel-Clustern (B) statt. Im Zuge weiterer Reaktionen entsteht die finale Gelstruktur (C, D). Durch Trocknung wird das Gel (E) isoliert, welches bspw. durch Tempern in seiner Struktur fixiert werden kann. ....22
- Abbildung 14:** Darstellung der relativen Geschwindigkeiten der Hydrolyse- (dunkelblau), Kondensations- (rot) und Auflösungsreaktionen (gelb) während des Sol-Gel-Prozesses in Abhängigkeit vom pH-Wert. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[151, 181, 183]</sup> .....24
- Abbildung 15:** Schematische Darstellung der Partikelentstehung durch den STÖBER-Prozess. Zunächst erfolgen Hydrolyse und Kondensation des Monomers TEOS **1** zur Kieselsäure **2** bevor ein Primärpartikel entsteht. Im Anschluss erfolgt ein schrittweises Wachstum bis zum gewünschten Partikeldurchmesser. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[208]</sup> .....25
- Abbildung 16:** A: REM-Aufnahme selbst hergestellter monodisperser PS-Partikel, die durch *self-assembly* einen kolloidalen Kristall ausgebildet haben. B: Fotografien eingetrockneter, selbst synthetisierter Dispersionen von Partikeln unterschiedlicher Größe. Die Partikeldurchmesser betragen 190 nm (violett), 240 nm (grün) und 300 nm (rot). .....27
- Abbildung 17:** Schematische Darstellung eindimensionaler, zweidimensionaler und dreidimensionaler photonischer Materialien.....28
- Abbildung 18:** Schematische Erklärung der Entstehung einer stehenden Welle durch Reflexion an verschiedenen Stellen und konstruktiver Interferenz innerhalb eines BRAGG-Spiegels (links), die roten

und weißen Bereiche stehen für Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindices  $n_1$  und  $n_2$ . Rechts: Dispersionsdiagramm der Entstehung einer Bandlücke durch Aufspaltung einer stehenden Welle in zwei Wellen der Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$ . Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[9]</sup>.....29

**Abbildung 19:** Graphische Darstellung eines dreidimensionalen kolloidalen Kristalls mit Netzebenenabständen  $\alpha$  sowie mögliche Beugungs- und Brechungsvorgänge durch einfallendes Licht an der (111)-Ebene.....31

**Abbildung 20:** Schematische Darstellungen der Prozesse der vertikalen Abscheidung (links) und des *Spin-Coatings* (rechts).....34

**Abbildung 21:** Entstehung von Rissen bei der Herstellung a) kolloidaler Kristalle und b) Inversopalen durch vertikale Abscheidung. Die links gezeigten Größenbalken entsprechen 10  $\mu\text{m}$ , die rechts gezeigten 1  $\mu\text{m}$ .<sup>[294]</sup> Diese Abbildung wurde mit Genehmigung von National Academy of Sciences der Literatur entnommen (© NAS 2010). *PNAS ist nicht verantwortlich für die Richtigkeit der Übersetzung.* .....35

**Abbildung 22:** Darstellung zur Synthese von CIS Partikeln: Die vernetzten Kerne werden in diesem Beispiel durch die Copolymerisation von Styrol **3** und 1,4-Butandioldiacrylat (BDDA) **4** erhalten, in einer weiteren Synthese können die vernetzte Zwischenschicht (Ethylacrylat (EA) **5** und Allylmethacrylat (ALMA) **6**) und die unvernetzte Schale aufpolymerisiert werden. Letztere besteht in diesem Beispiel aus PEA.....36

**Abbildung 23:** Schematische Darstellung möglicher Vernetzungsstrategien von CIS-Partikeln. Im Rahmen der UV-Vernetzung wird eine Kombination der UV-Vernetzer Benzophenon **7** und *Irgacure 184* **8** zusammen mit dem bifunktionalen Monomer BDDA **4** eingesetzt während eine thermische Vernetzung bspw. durch geblockte Di-Isocyanate, wie das hier gezeigte *Crelan EF403* **9** ermöglicht werden kann. Die Vernetzung erhöht die Stabilität des vorher unvernetzten Schalenmaterials nach thermischer Prozessierung (Extrusion, Schmelze-Scherverfahren).....37

**Abbildung 24:** Oben: Schematische Darstellung des Prinzips des Schmelze-Scherverfahrens: CSPs werden unter erhöhtem Druck und Temperatur zu freistehenden Opalfilmen verpresst. Unten: Fotografien eines durch das Schmelze-Scherverfahrens selbst hergestellten Opalfilms aus verschiedenen Winkeln (von links nach rechts: 90°, ca. 60° und ca. 30°). Somit wird die winkelabhängige Reflexionsfarbe dieser Materialien aufgezeigt.....38

**Abbildung 25:** Inversion eines Opals zu einem Inversopal. Je nach Material können verschiedene Strategien zur Entfernung der Kerne angewandt werden. ....39

**Abbildung 26:** Übersicht möglicher Polymerarchitekturen und Überstrukturen *Stimuli*-responsiver Polymere. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[355]</sup> .....41

**Abbildung 27:** Strukturformeln einiger *Stimuli*-responsiver Polymere und deren strukturelle Veränderung durch äußere Reize. Während sich Poly(acrylsäure) **10** und Poly(4-vinylpyridin) **11** durch

den pH-Wert schalten lassen, handelt es sich bei Poly(ethylenoxid) **12** und PNiPAAm **13** um thermoresponsive Polymere, die in Wasser ein schaltbares Löslichkeitsverhalten zeigen. Bei Azobenzol- **14** und Spiropyranhaltigen Polymeren **15** handelt es sich um Moleküle, die durch Licht schaltbar sind und Ferrocene **16** reagieren auf oxidative und reduktive Prozesse.....43

**Abbildung 28:** Möglichkeiten zur Schaltbarkeit von Opalfilmen, um deren optische Eigenschaften zu beeinflussen.....44

**Abbildung 29:** Übersicht siliziumbasierter präkeramischer Polymere. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[415]</sup> .....47

**Abbildung 30:** Darstellung unterschiedlicher Mikrostrukturen von SiCN-Keramiken durch Verwendung verschiedener Präkursoren. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[421]</sup> .....48

**Abbildung 31:** Phasendiagramm der Elemente Titan und Sauerstoff.<sup>[466]</sup> Die Abbildung wurde mit Genehmigung von Springer der Literatur entnommen (© Springer 1987). .....52

**Abbildung 32:** Phasendiagramm der verschiedenen Titandioxid-Modifikationen.<sup>[473]</sup> Die Abbildung wurde mit Genehmigung von Hindawi der Literatur entnommen (© Hindawi 2009). .....53

**Abbildung 33:** Phasendiagramm der Elemente Niob und Sauerstoff. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der Literatur entnommen (© Jon Wiley & Sons 1991).<sup>[483]</sup> .....54

**Abbildung 34:** Schematische Darstellung der Prinzipien von Exo- und Endo-Templatverfahren zur Bildung poröser Strukturen. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[507]</sup> .....56

**Abbildung 35:** Monodisperse Partikel aus der *starved-feed* Emulsionspolymerisation und mögliche Anwendungsfelder.....58

**Abbildung 36:** Strukturformel des präkeramischen Polysilazans *Durazane 1800*.....61

**Abbildung 37:** Strukturformeln der in dieser Arbeit verwendeten Sol-Gel-Präkursoren: Titanbis(ammoniumlactat)dihydroxid **22**, Titanisopropoxid **23**, Titanethoxid **24** und Niobethoxid **25**. .....82

## 12 Schemataverzeichnis

<b>Schema 1:</b> Mögliche Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen, die im Rahmen eines Sol-Gel-Prozesses ablaufen, als Beispielsubstanz wurde hier Tetramethylsilan gewählt. ....	23
<b>Schema 2:</b> Reaktionen zur Herstellung von Polysilazanen. Während im Zuge der Ammonolyse und Aminolyse störende Nebenprodukte entstehen, stellt die katalysierte Variante eine elegante Methode dar, um die Bildung störender Nebenprodukte zu umgehen. ....	49
<b>Schema 3:</b> Übersicht der Vernetzungsreaktionen von Polysilazanen zur Erhöhung der keramischen Ausbeute nach der Keramisierung. Für die Vernetzung existieren zahlreiche Strategien, zu den wichtigsten zählen dehydrierende Kupplungsreaktionen, Polymerisationen bzw. Vernetzungen über Vinylgruppen, Transaminierungsreaktionen und Hydrosylierungen. ....	51
<b>Schema 4:</b> Darstellung der Partikelsynthese für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Routen. a) Durch <i>starved-feed</i> Emulsionspolymerisation werden mit ALMA <b>6</b> vernetzte PMMA-Kerne hergestellt, die anschließend in einer freien radikalischen Polymerisation mit <i>Durazane1800</i> <b>17</b> umgesetzt werden. b) Mittels <i>starved-feed</i> EP werden Kern-Zwischenschicht-Partikel generiert, wobei die Zwischenschicht das Inimer BBEM <b>19</b> enthält. Dieses kann anschließend in einer ATRP umgesetzt werden. Abbildung in Anlehnung an die Literatur. <sup>[528]</sup> .....	62
<b>Schema 5:</b> Reaktion von HEMA <b>20</b> mit 2-Brom-2-methylpropionylbromid <b>21</b> zum Inimer BBEM <b>19</b> . ....	63
<b>Schema 6:</b> Synthese von Kern-Zwischenschicht-Partikeln durch <i>starved-feed</i> EP: Der Aufbau von vernetzten Kernen wird durch die Monomere MMA <b>18</b> und ALMA <b>6</b> gewährleistet, während die Zwischenschicht neben MMA das hydrophile Monomer HEMA <b>20</b> enthält, welches die kovalente Anbindung der Sol-Gel-Präkursoren an die Partikel gewährleisten soll. Abbildung in Anlehnung an die Literatur. <sup>[535]</sup> .....	82
<b>Schema 7:</b> Synthese der CIS-Partikel via <i>starved-feed</i> EP. Zunächst werden die vernetzten Polystyrol-Kerne im 5 L-Reaktor aus Styrol <b>3</b> und BDDA <b>4</b> hergestellt. Ein Teil dieser Dispersion wird dann im kleineren Maßstab mit einer Schale aus EA <b>5</b> , BuA <b>26</b> und 2 wt% HEMA <b>20</b> versehen. Abbildung in Anlehnung an die Literatur. <sup>[538]</sup> .....	100
<b>Schema 8:</b> Synthese der CIS-Partikel via <i>starved-feed</i> EP. Zunächst werden die vernetzten Polystyrol-Kerne im 5 L-Reaktor aus Styrol <b>3</b> und BDDA <b>4</b> hergestellt. Ein Teil dieser Dispersion wird dann im kleineren Maßstab mit einer Schale aus EA <b>5</b> und HEMA <b>20</b> bzw. IPGMA <b>27</b> versehen. Abbildung in Anlehnung an die Literatur. <sup>[539]</sup> .....	110

## 13 Tabellenverzeichnis

**Tabelle 1:** Übersicht materialspezifischer Brechungsindices ausgewählter Polymere und anorganischer Verbindungen. Der Brechungsindex von  $\text{TiO}_2$  wird von dessen Kristallstruktur (Anatas/Rutil) und dessen Kristallinität beeinflusst. Die angegebenen Werte sind der Literatur entnommen. ....32

## 14 Literaturverzeichnis

- [1] H. Inan, M. Poyraz, F. Inci, M. A. Lifson, M. Baday, B. T. Cunningham, U. Demirci, *Chemical society reviews* **2017**, *46*, 366-388.
- [2] S. Kinoshita, S. Yoshioka, K. Kawagoe, *Proceedings of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences* **2002**, *269*, 1417-1421.
- [3] K. Liu, L. Jiang, *Nano Today* **2011**, *6*, 155-175.
- [4] J. Zi, X. Yu, Y. Li, X. Hu, C. Xu, X. Wang, X. Liu, R. Fu, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2003**, *100*, 12576-12578.
- [5] C. Pouya, D. Stavenga, P. Vukusic, *Optics Express* **2011**, *19*, 11355-11364.
- [6] F. Marlow, P. Sharifi, R. Brinkmann, C. Mendive, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 6212-6233.
- [7] Y. Zhao, X. Zhao, Z. Gu, *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 2970-2988.
- [8] I. Mukherjee, G. Hajisalem, R. Gordon, *Optics express* **2011**, *19*, 22462-22469.
- [9] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade, *Photonic crystals*, Princeton university press, **2011**.
- [10] M. Kolle, *Photonic structures inspired by nature*, Springer Science & Business Media, **2011**.
- [11] P. Vukusic, J. Sambles, *Nature* **2003**, *424*, 852.
- [12] R. Meade, A. Rappe, K. Brommer, J. Joannopoulos, *JOSA B* **1993**, *10*, 328-332.
- [13] V. Berger, *Optical Materials* **1999**, *11*, 131-142.
- [14] P. Vukusic, J. R. Sambles, *Nature* **2003**, *424*, 852-855.
- [15] M. E. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813-821.
- [16] K. Ishizaki, S. Komarneni, M. Nanko, *Porous Materials: Process technology and applications, Vol. 4*, Springer science & business media, **2013**.
- [17] S. Kitagawa, *Accounts of Chemical Research* **2017**, *50*, 514-516.
- [18] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 2633-2656.
- [19] M. Hartmann, W. Schwieger, *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 3311-3312.
- [20] C. Perego, R. Millini, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 3956-3976.
- [21] C. M. Parlett, K. Wilson, A. F. Lee, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 3876-3893.
- [22] X. Zhao, X. Y. Bao, W. Guo, F. Y. Lee, *Materials Today* **2006**, *9*, 32-39.
- [23] K. Nakanishi, N. Tanaka, *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 863-873.
- [24] P. Nugent, Y. Belmabkhout, S. D. Burd, A. J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, *Nature* **2013**, *495*, 80-84.
- [25] M. Thomas, F. McGarry, *IEEE Software* **1994**, *11*, 12-13.
- [26] A. Biswas, I. S. Bayer, A. S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, F. Faupel, *Advances in colloid and interface science* **2012**, *170*, 2-27.
- [27] W. B. Jung, S. Jang, S. Y. Cho, H. J. Jeon, H. T. Jung, *Advanced Materials* **2020**, *32*, 1907101.

- [28] C. Liu, B. Qian, X. Liu, L. Tong, J. Qiu, *RSC advances* **2018**, *8*, 16344-16348.
- [29] S. Zhang, *Materials Today* **2003**, *6*, 20-27.
- [30] M. Shimomura, T. Sawadaishi, *Current opinion in colloid & interface science* **2001**, *6*, 11-16.
- [31] G. Molnár, S. Cobo, J. A. Real, F. Carcenac, E. Daran, C. Vieu, A. Bousseksou, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2163-2167.
- [32] Y. Wang, D. Lu, F. Wang, D. Zhang, J. Zhong, B. Liang, X. Gui, L. Sun, *Carbon* **2020**, *161*, 563-569.
- [33] S. Zhang, Y. Chen, *Scientific Reports* **2015**, *5*, 1-10.
- [34] S. Zhang, Y. Chen, B. Lu, J. Liu, J. Shao, C. Xu, *Nanoscale* **2016**, *8*, 9118-9127.
- [35] L. J. Guo, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2004**, *37*, R123.
- [36] X. Fu, J. Cai, X. Zhang, W.-D. Li, H. Ge, Y. Hu, *Advanced drug delivery reviews* **2018**, *132*, 169-187.
- [37] X. Zhao, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 9439-9449.
- [38] C. M. Lieber, *MRS bulletin* **2003**, *28*, 486-491.
- [39] M. Li, C. K. Ober, *Materials Today* **2006**, *9*, 30-39.
- [40] M. Olvera de la Cruz, *The Journal of chemical physics* **1989**, *90*, 1995-2002.
- [41] R. D. Groot, T. J. Madden, D. J. Tildesley, *The Journal of chemical physics* **1999**, *110*, 9739-9749.
- [42] J. Y. Park, R. C. Advincula, *Soft Matter* **2011**, *7*, 9829-9843.
- [43] Y. Yin, D. Talapin, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 2484-2487.
- [44] J. Zhang, Y. Li, X. Zhang, B. Yang, *Advanced materials* **2010**, *22*, 4249-4269.
- [45] J. Sanders, *Nature* **1964**, *204*, 1151-1153.
- [46] J. F. Galisteo-López, M. Ibisate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Pérez, Á. Blanco, C. López, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 30-69.
- [47] A. Chiappini, A. Chiasera, S. Berneschi, C. Armellini, A. Carpentiero, M. Mazzola, E. Moser, S. Varas, G. C. Righini, M. Ferrari, *Journal of sol-gel science and technology* **2011**, *60*, 408-425.
- [48] X. Xu, S. A. Asher, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 7940-7945.
- [49] L. Gonzalez-Urbina, K. Baert, B. Kolaric, J. Perez-Moreno, K. Clays, *Chemical reviews* **2012**, *112*, 2268-2285.
- [50] C. E. Reese, C. D. Guerrero, J. M. Weissman, K. Lee, S. A. Asher, *Journal of colloid and interface science* **2000**, *232*, 76-80.
- [51] S.-H. Kim, S. Y. Lee, S.-M. Yang, G.-R. Yi, *NPG Asia Materials* **2011**, *3*, 25-33.
- [52] H. Budunoglu, A. Yildirim, M. Bayindir, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 9671-9677.
- [53] E. A. Hauser, *Journal of Chemical Education* **1941**, *18*, 590.
- [54] I. K. Ogemdi, *Colloid and Surface Science* **2019**, *4*, 24.
- [55] U. S. Schubert, *Vol. 298*, Springer, **2020**, pp. 1609-1610.
- [56] L. Xu, Y. Zhou, S. Amin, *Polymer Colloids* **2019**, *9*, 399.
- [57] S. A. Johnson, P. J. Ollivier, T. E. Mallouk, *Science* **1999**, *283*, 963-965.
- [58] O. D. Velev, A. M. Lenhoff, *Current opinion in colloid & interface science* **2000**, *5*, 56-63.
- [59] K. M. Kulinowski, P. Jiang, H. Vaswani, V. L. Colvin, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 833-838.

- [60] D. H. Everett, *Pure and Applied Chemistry* **1972**, 31, 577-638.
- [61] L. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure and Applied Chemistry* **2001**, 73, 381-394.
- [62] A. Lale, M. Schmidt, M. D. Mallmann, A. V. A. Bezerra, E. D. Acosta, R. A. F. Machado, U. B. Demirci, S. Bernard, *Surface and Coatings Technology* **2018**, 350, 569-586.
- [63] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, R. Mülhaupt, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer, **2014**.
- [64] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Springer, **2003**.
- [65] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, John Wiley & Sons, **2014**.
- [66] M. Antonietti, K. Tauer, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, 204, 207-219.
- [67] M. Morton, *Anionic polymerization: principles and practice*, Elsevier, **2012**.
- [68] K. Matyjaszewski, A. H. Müller, *Controlled and living polymerizations: from mechanisms to applications*, John Wiley & Sons, **2009**.
- [69] R. Arshady, *Colloid and polymer science* **1992**, 270, 717-732.
- [70] F. Schork, W. Ray, *Journal of applied polymer science* **1987**, 34, 1259-1276.
- [71] P. A. Lovell, F. J. Schork, *Biomacromolecules* **2020**, 21, 4396-4441.
- [72] N. Friis, A. Hamielec, ACS Publications, **1976**.
- [73] M. Nomura, H. Tobita, K. Suzuki, *Polymer particles* **2005**, 1-128.
- [74] G. L. Shoaf, *Chemical engineering & technology* **2010**, 33, 1788-1796.
- [75] K. Tauer, *SURFACTANT SCIENCE SERIES* **2001**, 429-454.
- [76] A. M. Fernandez, U. Held, A. Willing, W. H. Breuer, *Progress in organic coatings* **2005**, 53, 246-255.
- [77] J. W. Vanderhoff, in *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, Vol. 72, Wiley Online Library, **1985**, pp. 161-198.
- [78] C. Chern, *Progress in polymer science* **2006**, 31, 443-486.
- [79] J. Ugelstad, M. El-Aasser, J. Vanderhoff, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1973**, 11, 503-513.
- [80] W. D. Harkins, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, 69, 1428-1444.
- [81] R. Winschel, Staats-und Universitätsbibliothek Hamburg Carl von Ossietzky **2004**.
- [82] J. M. Asua, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, 42, 1025-1041.
- [83] C. D. Anderson, E. S. Daniels, *Emulsion polymerisation and latex applications*, Vol. 14, iSmithers Rapra Publishing, **2003**.
- [84] W. D. Harkins, *Journal of polymer science* **1950**, 5, 217-251.
- [85] W. V. Smith, R. H. Ewart, *The journal of chemical physics* **1948**, 16, 592-599.
- [86] R. M. Fitch, C. h. Tsai, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1970**, 8, 703-710.
- [87] R. M. Fitch, R. C. Watson, *Journal of Colloid and Interface Science* **1979**, 68, 14-20.
- [88] A. Guyot, K. Tauer, *Polymer Synthesis* **1994**, 43-65.
- [89] Q. Wang, S. Fu, T. Yu, *Progress in polymer science* **1994**, 19, 703-753.
- [90] J. O'toole, *Journal of Applied Polymer Science* **1965**, 9, 1291-1297.
- [91] R. Zimehl, G. Lagaly, J. Ahrens, *Colloid and polymer science* **1990**, 268, 924-933.

- [92] A. M. van Herk, *Chemistry and technology of emulsion polymerisation*, John Wiley & Sons, **2013**.
- [93] U. S. Satpathy, A. S. Dunn, *British polymer journal* **1988**, *20*, 521-524.
- [94] V. Stannett, A. Klein, M. Litt, *British Polymer Journal* **1975**, *7*, 139-154.
- [95] J. Ugelstad, P. Mørk, *British Polymer Journal* **1970**, *2*, 31-39.
- [96] B. Zhang, S. Feng, *International Journal of Modelling, Identification and Control* **2010**, *11*, 262-273.
- [97] D. Braun, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 578-586.
- [98] T. Tanrisever, O. Okay, I. Ç. Sönmezoğlu, *Journal of applied polymer science* **1996**, *61*, 485-493.
- [99] M. S. D. Juang, I. M. Krieger, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1976**, *14*, 2089-2107.
- [100] Z. Song, G. W. Poehlein, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1990**, *28*, 2359-2392.
- [101] J. T. G. Overbeek, *Advances in Colloid and Interface Science* **1982**, *15*, 251-277.
- [102] J. Gardon, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1968**, *6*, 623-641.
- [103] P. J. Feeney, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *Macromolecules* **1984**, *17*, 2520-2529.
- [104] S. Sajjadi, *AIChE journal* **2009**, *55*, 3191-3205.
- [105] M. Gallei, *Macromolecular Rapid Communications* **2018**, *39*, 1700648.
- [106] B. S. Hawkett, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1980**, *76*, 1323-1343.
- [107] S. E. Shim, Y. J. Cha, J. M. Byun, S. Choe, *Journal of applied polymer science* **1999**, *71*, 2259-2269.
- [108] I. Cho, K. W. Lee, *Journal of applied polymer science* **1985**, *30*, 1903-1926.
- [109] C. Tang, C. Zhang, J. Liu, X. Qu, J. Li, Z. Yang, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5114-5120.
- [110] Y. Duda, F. Vázquez, *Langmuir* **2005**, *21*, 1096-1102.
- [111] V. Dahirel, M. Jardat, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2010**, *15*, 2-7.
- [112] X. Cao, W. Li, T. Ma, H. Dong, *RSC advances* **2015**, *5*, 79969-79975.
- [113] B. Schuler, R. Baumstark, S. Kirsch, A. Pfau, M. Sandor, A. Zosel, *Progress in organic coatings* **2000**, *40*, 139-150.
- [114] C. C. Han, A. Z. Akcasu, *Annual Review of Physical Chemistry* **1992**, *43*, 61-90.
- [115] M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer physics, Vol. 23*, Oxford university press New York, **2003**.
- [116] D. C. Sundberg, Y. G. Durant, *Polymer Reaction Engineering* **2003**, *11*, 379-432.
- [117] C. J. Ferguson, G. T. Russell, R. G. Gilbert, *Polymer* **2002**, *43*, 4557-4570.
- [118] E. M. Coen, R. G. Gilbert, B. R. Morrison, H. Leube, S. Peach, *Polymer* **1998**, *39*, 7099-7112.
- [119] A. N. M. B. El-hoshoudy, *Recent research in polymerization* **2018**, *1*.
- [120] B. R. Morrison, I. A. Maxwell, R. G. Gilbert, D. H. Napper, ACS Publications, **1992**.
- [121] J.-z. Ma, Y.-h. Liu, Y. Bao, J.-l. Liu, J. Zhang, *Advances in colloid and interface science* **2013**, *197*, 118-131.

- [122] M. J. Devon, J. L. Gardon, G. Roberts, A. Rudin, *Journal of applied polymer science* **1990**, *39*, 2119-2128.
- [123] K. Shiba, M. Ogawa, *The Chemical Record* **2018**, *18*, 950-968.
- [124] B. Charleux, F. D'Agosto, G. Delaittre, *Hybrid latex particles* **2010**, 125-183.
- [125] R. F. Teixeira, S. A. Bon, *Hybrid latex particles* **2010**, 19-52.
- [126] E. R. Zubarev, J. Xu, A. Sayyad, J. D. Gibson, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 15098-15099.
- [127] K. Yamaguchi, M. Ito, T. Taniguchi, S. Kawaguchi, K. Nagai, *Colloid and Polymer Science* **2004**, *282*, 366-372.
- [128] K. Furusawa, C. Anzai, *Colloids and surfaces* **1992**, *63*, 103-111.
- [129] H. Zhang, X. Zhang, X. Yang, *Journal of colloid and interface science* **2010**, *348*, 431-440.
- [130] T. Winter, M. Bitsch, F. Müller, S. Voskian, T. A. Hatton, K. Jacobs, V. Presser, M. Gallei, *ACS Applied Polymer Materials* **2021**, *3*, 4651-4660.
- [131] S. Mehlhase, C. Schäfer, J. Morsbach, L. Schmidt, R. Klein, H. Frey, M. Gallei, *RSC advances* **2014**, *4*, 41348-41352.
- [132] T. Tanaka, M. Okayama, Y. Kitayama, Y. Kagawa, M. Okubo, *Langmuir* **2010**, *26*, 7843-7847.
- [133] H. Ahmad, N. Saito, Y. Kagawa, M. Okubo, *Langmuir* **2008**, *24*, 688-691.
- [134] D. Scheid, G. Cherkashinin, E. Ionescu, M. Gallei, *Langmuir* **2014**, *30*, 1204-1209.
- [135] J. Kredel, C. Dietz, M. Gallei, *Molecules* **2019**, *24*, 333.
- [136] J. Ebelmen, *Liebigs Ann. Chem* **1846**, *57*, 319-355.
- [137] H. Schmidt, *Journal of sol-gel science and technology* **2006**, *40*, 115-130.
- [138] J. Livage, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1997**, *2*, 132-138.
- [139] L. Klein, *Annual Review of Materials Science* **1985**, *15*, 227-248.
- [140] L. Rogovina, V. Vasil'Ev, E. Braudo, *Polymer Science Series C* **2008**, *50*, 85-92.
- [141] A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schrodin, *Advanced materials* **2000**, *12*, 1403-1419.
- [142] J. Wen, G. L. Wilkes, *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 1667-1681.
- [143] T. Ogoshi, Y. Chujo, *Composite Interfaces* **2005**, *11*, 539-566.
- [144] R. J. Corriu, D. Leclercq, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *35*, 1420-1436.
- [145] R. Roy, *Journal of the American Ceramic Society* **1956**, *39*, 145-146.
- [146] Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova, *Journal of the University of Chemical technology and Metallurgy* **2008**, *43*, 181-192.
- [147] M. Parashar, V. K. Shukla, R. Singh, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2020**, *31*, 3729-3749.
- [148] G. J. Owens, R. K. Singh, F. Foroutan, M. Alqaysi, C.-M. Han, C. Mahapatra, H.-W. Kim, J. C. Knowles, *Progress in materials science* **2016**, *77*, 1-79.
- [149] P. Nyamukamba, O. Okoh, H. Mungondori, R. Taziwa, S. Zinya, *titanium dioxide-material for a sustainable environment* **2018**, *10*.
- [150] B. Ben-Nissan, A. H. Choi, **2006**.

- [151] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic press, **2013**.
- [152] B. Derjaguin, L. Landau, *Progress in Surface Science* **1993**, *43*, 30-59.
- [153] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, J. T. G. Overbeek, **1999**.
- [154] J. Lyklema, H. Van Leeuwen, M. Minor, *Advances in colloid and interface science* **1999**, *83*, 33-69.
- [155] H. K. Schmidt, *Chemie in unserer Zeit* **2001**, *35*, 176-184.
- [156] G. Wierink, J. Tiitinen, K. Heiskanen, in *Seventh International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries (CSIRO, Melbourne, Australia, 2009)*, **2009**.
- [157] F. London, *Transactions of the Faraday Society* **1937**, *33*, 8b-26.
- [158] M. Kosmulski, *Journal of colloid and interface science* **2004**, *275*, 214-224.
- [159] K. Ellouzi, A. Elyahyaoui, S. Bouhlassa, *Pharm. Lett.* **2016**, *8*, 237-245.
- [160] M. Kosmulski, *Surface charging and points of zero charge*, CRC press, **2009**.
- [161] C. Beale, A. Altana, S. Hamacher, A. Yakushenko, D. Mayer, B. Wolfrum, A. Offenhäusser.
- [162] S. Aderyani, S. A. Shah, A. Masoudi, M. J. Green, J. L. Lutkenhaus, H. Ardebili, *ACS nano* **2020**, *14*, 5314-5323.
- [163] Y.-X. Yu, J.-Z. Wu, G.-H. Gao, *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2004**, *12*, 688-695.
- [164] R. J. Hunter, *Zeta potential in colloid science: principles and applications, Vol. 2*, Academic press, **2013**.
- [165] S. Salgin, U. Salgin, S. Bahadir, *Int. J. Electrochem. Sci* **2012**, *7*, 12404-12414.
- [166] M. Ahmadi, A. Habibi, P. Pourafshary, S. Ayatollahi, in *SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, OnePetro*, **2011**.
- [167] M. Ahmadi, A. Habibi, P. Pourafshary, S. Ayatollahi, *SPE Journal* **2013**, *18*, 534-544.
- [168] G. V. Franks, *Journal of colloid and interface science* **2002**, *249*, 44-51.
- [169] J. A. A. Júnior, J. B. Baldo, *New Journal of Glass and Ceramics* **2014**, *4*, 29.
- [170] P. J. Flory, *Journal of the American Chemical Society* **1941**, *63*, 3083-3090.
- [171] P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Cornell university press, **1953**.
- [172] K. Nishinari, in *Gels: Structures, properties, and functions*, Springer, **2009**, pp. 87-94.
- [173] K. Almdal, J. Dyre, S. Hvidt, O. Kramer, *Polymer gels and networks* **1993**, *1*, 5-17.
- [174] K. Almdal, J. Dyre, S. Hvidt, O. Kramer, in *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia, Vol. 76*, Wiley Online Library, **1993**, pp. 49-51.
- [175] I. Weymuth, W. Caseri, *Smart Inorganic Polymers: Synthesis, Properties, and Emerging Applications in Materials and Life Sciences* **2019**, 317-335.
- [176] K. Okada, in *Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Third Edition*, CRC Press, **2015**, pp. 7707-7718.
- [177] S. Naskar, A. Freytag, J. Deutsch, N. Wendt, P. Behrens, A. Köckritz, N. C. Bigall, *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 9208-9217.
- [178] S. Sepeur, *Nanotechnology: technical basics and applications*, Vincentz Network GmbH & Co KG, **2008**.
- [179] N. K. Mujawar, S. L. Ghatage, V. C. Yeligar, *Int J Pharm* **2014**, *4*.

- [180] S. A. A. un Nabi, M. A. Sheraz, S. Ahmed, N. Mustaan, I. Ahmad, *RADS Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* **2016**, 4, 40-48.
- [181] J. D. Wright, N. A. Sommerdijk, *Sol-gel materials: chemistry and applications*, CRC press, **2018**.
- [182] K. R. Iler, *Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica* **1979**.
- [183] J. M. Zeigler, F. Fearon, in *International Topical Workshop Advances in Silicon-Based Polymer Science (1987: Makaha, Hawaii)*, American Chemical Society, **1990**.
- [184] A. Fidalgo, M. E. Rosa, L. M. Ilharco, *Chemistry of materials* **2003**, 15, 2186-2192.
- [185] A. Fidalgo, L. M. Ilharco, *Chemistry—A European Journal* **2004**, 10, 392-398.
- [186] T. Shimizu, K. Kanamori, K. Nakanishi, *Chemistry—A European Journal* **2017**, 23, 5176-5187.
- [187] L. Durães, M. Ochoa, N. Rocha, R. Patrício, N. Duarte, V. Redondo, A. Portugal, *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2012**, 12, 6828-6834.
- [188] A. C. Pierre, G. M. Pajonk, *Chemical Reviews* **2002**, 102, 4243-4266.
- [189] H. Schmidbaur, J. Rott, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1990**, 45, 961-966.
- [190] S.-h. YANG, Y.-m. CHEN, H.-p. YANG, Y.-y. LIU, M.-t. TANG, G.-z. QIU, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2008**, 18, 196-201.
- [191] A. Pomogailo, V. Savostyanov, *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics* **1985**, 25, 375-479.
- [192] A. D. Pomogailo, in *Macromolecular Symposia, Vol. 131*, Wiley Online Library, **1998**, pp. 115-125.
- [193] G. I. Dzhardimalieva, S. I. Pomogailo, N. D. Golubeva, A. D. Pomogailo, in *Macromolecular Symposia, Vol. 304*, Wiley Online Library, **2011**, pp. 101-108.
- [194] V. Bakunin, A. Y. Suslov, G. Kuzmina, O. Parenago, A. Topchiev, *Journal of Nanoparticle Research* **2004**, 6, 273-284.
- [195] H. Althues, J. Henle, S. Kaskel, *Chemical Society Reviews* **2007**, 36, 1454-1465.
- [196] P. Pandey, M. Dahiya, *J Crit Rev* **2016**, 3, 18-26.
- [197] Z. Wu, S. Yang, W. Wu, *Nanoscale* **2016**, 8, 1237-1259.
- [198] A. F. Holleman, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, **2019**.
- [199] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'connor, *Chemical reviews* **2004**, 104, 3893-3946.
- [200] L. L. Hench, G. Orcel, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1986**, 82, 1-10.
- [201] D. t. Schaefer, K. Keefer, *Physical review letters* **1984**, 53, 1383.
- [202] S. Sakka, K. Kamiya, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1982**, 48, 31-46.
- [203] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *Journal of the american chemical society* **1950**, 72, 4847-4854.
- [204] G. Bogush, C. Zukoski Iv, *Journal of Colloid and Interface Science* **1991**, 142, 1-18.
- [205] G. Bogush, C. Zukoski Iv, *Journal of colloid and interface science* **1991**, 142, 19-34.
- [206] A. Van Blaaderen, J. Van Geest, A. Vrij, *Journal of colloid and interface science* **1992**, 154, 481-501.
- [207] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Journal of colloid and interface science* **1968**, 26, 62-69.
- [208] V. Masalov, N. Sukhinina, E. Kudrenko, G. Emelchenko, *Nanotechnology* **2011**, 22, 275718.
- [209] P. P. Ghimire, M. Jaroniec, *Journal of Colloid and Interface Science* **2021**, 584, 838-865.

- [210] T. Boyd, *Journal of Polymer Science* **1951**, 7, 591-602.
- [211] N. Cullinane, S. Chard, G. Price, B. Millward, G. Langlois, *Journal of Applied Chemistry* **1951**, 1, 400-406.
- [212] N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, M. I. Yanovskaya, *The chemistry of metal alkoxides*, Springer Science & Business Media, **2006**.
- [213] H. Okamura, H. K. Bowen, *Ceramics international* **1986**, 12, 161-171.
- [214] G. Oskam, A. Nellore, R. L. Penn, P. C. Searson, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 1734-1738.
- [215] T. Peng, D. Zhao, K. Dai, W. Shi, K. Hirao, *The journal of physical chemistry B* **2005**, 109, 4947-4952.
- [216] M. A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, H. Elham, A. Zeininezhad, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* **2008**, 43, 460-467.
- [217] S. Eiden-Assmann, J. Widoniak, G. Maret, *Chemistry of Materials* **2004**, 16, 6-11.
- [218] P. Wang, D. Chen, F.-Q. Tang, *Langmuir* **2006**, 22, 4832-4835.
- [219] X.-C. Guo, P. Dong, *Langmuir* **1999**, 15, 5535-5540.
- [220] M. E. Simonsen, E. G. Søgaard, *Journal of sol-gel science and technology* **2010**, 53, 485-497.
- [221] S. Sharma, K. Sivalingam, F. Neese, G. K. Chan, *Nature chemistry* **2014**, 6, 927-933.
- [222] J.-P. Jolivet, C. Chanéac, E. Tronc, *Chemical communications* **2004**, 481-483.
- [223] V. Astratov, V. Bogomolov, A. Kaplyanskii, A. Prokofiev, L. Samoilovich, S. Samoilovich, Y. A. Vlasov, *Il Nuovo Cimento D* **1995**, 17, 1349-1354.
- [224] V. Astratov, Y. A. Vlasov, O. Karimov, A. Kaplyanskii, Y. G. Musikhin, N. Bert, V. Bogomolov, A. Prokofiev, *Physics Letters A* **1996**, 222, 349-353.
- [225] H. Fudouzi, *Journal of colloid and interface science* **2004**, 275, 277-283.
- [226] Y. Zhao, L. Shang, Y. Cheng, Z. Gu, *Accounts of chemical research* **2014**, 47, 3632-3642.
- [227] V. L. Colvin, *Mrs Bulletin* **2001**, 26, 637-641.
- [228] Y.-H. Ye, F. LeBlanc, A. Haché, V.-V. Truong, *Applied Physics Letters* **2001**, 78, 52-54.
- [229] H. Gu, Y. Zhao, Y. Cheng, Z. Xie, F. Rong, J. Li, B. Wang, D. Fu, Z. Gu, *Small* **2013**, 9, 2266-2271.
- [230] J. Hou, M. Li, Y. Song, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, 57, 2544-2553.
- [231] C. Fenzl, T. Hirsch, O. S. Wolfbeis, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53, 3318-3335.
- [232] J. P. Vigneron, P. Simonis, *Physica B: Condensed Matter* **2012**, 407, 4032-4036.
- [233] H. Kim, J. Ge, J. Kim, S.-e. Choi, H. Lee, H. Lee, W. Park, Y. Yin, S. Kwon, *Nature Photonics* **2009**, 3, 534-540.
- [234] J. D. Joannopoulos, R. Meade, J. N. Winn, *Molding the flow of light* **1995**.
- [235] A. C. Edrington, A. M. Urbas, P. DeRege, C. X. Chen, T. M. Swager, N. Hadjichristidis, M. Xenidou, L. J. Fetters, J. D. Joannopoulos, Y. Fink, *Advanced Materials* **2001**, 13, 421-425.
- [236] A. Birner, R. B. Wehrspohn, U. M. Gösele, K. Busch, *Advanced Materials* **2001**, 13, 377-388.
- [237] E. Yablonovitch, T. Gmitter, K.-M. Leung, *Physical review letters* **1991**, 67, 2295.
- [238] E. Yablonovitch, *Physical review letters* **1987**, 58, 2059.
- [239] E. Yablonovitch, *JOSA B* **1993**, 10, 283-295.

- [240] K. Busch, S. John, *Physical Review E* **1998**, *58*, 3896.
- [241] S. John, T. Quang, *Physical Review A* **1994**, *50*, 1764.
- [242] R. M. Almeida, S. Portal, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2003**, *7*, 151-157.
- [243] F. Xia, H. Wang, D. Xiao, M. Dubey, A. Ramasubramaniam, *Nature Photonics* **2014**, *8*, 899-907.
- [244] J. Zhang, Z. Sun, B. Yang, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2009**, *14*, 103-114.
- [245] H.-Y. Lee, T. Yao, *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 819-830.
- [246] J. Ge, Y. Yin, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 1492-1522.
- [247] G. Mayonado, S. M. Mian, V. Robbiano, F. Cacialli, in *2015 Conference on Laboratory Instruction Beyond the First Year of College*, **2015**, pp. 60-63.
- [248] A. Lonergan, C. Hu, C. O'Dwyer, *Physical Review Materials* **2020**, *4*, 065201.
- [249] G. Wedler, H.-J. Freund, *Lehrbuch der physikalischen Chemie, Vol. 1*, John Wiley & Sons, **2012**.
- [250] L. R. Brovelli, U. Keller, *Optics communications* **1995**, *116*, 343-350.
- [251] M. E. Calvo, O. S. Sobrado, G. Lozano, H. Míguez, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 3144-3148.
- [252] D. Felbacq, B. Guizal, F. Zolla, *Optics communications* **1998**, *152*, 119-126.
- [253] E. Armstrong, C. O'Dwyer, *Journal of materials chemistry C* **2015**, *3*, 6109-6143.
- [254] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan, *Nature* **1997**, *386*, 143-149.
- [255] G. von Freymann, V. Kitaev, B. V. Lotsch, G. A. Ozin, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 2528-2554.
- [256] P. A. Rundquist, P. Photinos, S. Jagannathan, S. A. Asher, *The Journal of chemical physics* **1989**, *91*, 4932-4941.
- [257] I. Hosein, M. Ghebrebrhan, J. Joannopoulos, C. Liddell, *Langmuir* **2010**, *26*, 2151-2159.
- [258] V. I. Kopp, P. V. Shibaev, R. Bose, A. Z. Genack, in *Photonic Bandgap Materials and Devices, Vol. 4655*, SPIE, **2002**, pp. 141-149.
- [259] A. Moroz, *Physical Review Letters* **1999**, *83*, 5274.
- [260] R. Biswas, M. Sigalas, G. Subramania, K.-M. Ho, *Physical Review B* **1998**, *57*, 3701.
- [261] Z.-Y. Li, B.-Y. Gu, G.-Z. Yang, *Physical Review Letters* **1998**, *81*, 2574.
- [262] A. Tekin, A. Tuncer Durak, C. Piechurski, D. Kaliszan, F. Aylin Sungur, F. Robertsén, P. Gschwandtner, *Partnership for Advanced Computing in Europe, Available online at www.praceri.eu* **2021**.
- [263] M. A. Uddin, H. Chan, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **2008**, *10*, 1.
- [264] G. Yu, A. J. Heeger, *Synthetic Metals* **1997**, *85*, 1183-1186.
- [265] Y. Gao, Z. Tang, *small* **2011**, *7*, 2133-2146.
- [266] E. A. Sulyanova, A. Shabalin, A. V. Zozulya, J.-M. Meijer, D. Dzhigaev, O. Gorobtsov, R. P. Kurta, S. Lazarev, U. Lorenz, A. Singer, *Langmuir* **2015**, *31*, 5274-5283.
- [267] A. Brown, H. Suit, *Radiotherapy and Oncology* **2004**, *73*, 265-268.
- [268] B. Viel, T. Ruhl, G. P. Hellmann, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 5673-5679.
- [269] D. Chrzan, P. Dutta, *Journal of applied physics* **1986**, *59*, 1504-1507.

- [270] S. Förster, A. Timmann, C. Schellbach, A. Frömsdorf, A. Kornowski, H. Weller, S. V. Roth, P. Lindner, *Nature materials* **2007**, *6*, 888-893.
- [271] E. Palacios-Lidón, B. H. Juárez, E. Castillo-Martínez, C. López, *Journal of applied physics* **2005**, *97*, 063502.
- [272] R. D. Meade, K. D. Brommer, A. M. Rappe, J. Joannopoulos, *Physical Review B* **1991**, *44*, 10961.
- [273] E. Pavarini, L. Andreani, C. Soci, M. Galli, F. Marabelli, D. Comoretto, *Physical Review B* **2005**, *72*, 045102.
- [274] J. H. Moon, S. Yang, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 547-574.
- [275] C. Lopez, L. Vazquez, F. Meseguer, R. Mayoral, M. Ocana, H. Miguez, *Superlattices and microstructures* **1997**, *22*, 399-404.
- [276] P. Fish, *Physics Education* **1971**, *6*, 7.
- [277] P. Hiltner, Y. Papir, I. Krieger, *The Journal of Physical Chemistry* **1971**, *75*, 1881-1886.
- [278] I. D. Hosein, C. M. Liddell, *Langmuir* **2007**, *23*, 2892-2897.
- [279] J. Galisteo-López, M. Galli, M. Patrini, A. Balestreri, L. Andreani, C. López, *Physical Review B* **2006**, *73*, 125103.
- [280] P. K. Bommineni, N. R. Varela-Rosales, M. Klement, M. Engel, *Physical review letters* **2019**, *122*, 128005.
- [281] P. J. Santos, T. C. Cheung, R. J. Macfarlane, *Nano letters* **2019**, *19*, 5774-5780.
- [282] J. Xu, B. Chen, Q. Zhang, B. Guo, *Polymer* **2004**, *45*, 8651-8659.
- [283] M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S. G. Romanov, C. Sotomayor Torres, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 1499-1503.
- [284] L. Bombalski, H. Dong, J. Listak, K. Matyjaszewsk, M. R. Bockstaller, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 4486-4490.
- [285] T. Winter, X. Su, T. A. Hatton, M. Gallei, *Macromolecular Rapid Communications* **2018**, *39*, 1800428.
- [286] X. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1205-1209.
- [287] J.-g. Liu, M. Ueda, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 8907-8919.
- [288] E. K. Macdonald, M. P. Shaver, *Polymer International* **2015**, *64*, 6-14.
- [289] A. R. Katritzky, S. Sild, M. Karelson, *Journal of chemical information and computer sciences* **1998**, *38*, 1171-1176.
- [290] J.-Q. Xi, J. K. Kim, E. F. Schubert, *Nano Letters* **2005**, *5*, 1385-1387.
- [291] F. Guillemot, A. Brunet-Bruneau, E. Bourgeat-Lami, T. Gacoin, E. Barthel, J.-P. Boilot, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 2822-2828.
- [292] C. Lü, B. Yang, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 2884-2901.
- [293] E. Zanchetta, G. Della Giustina, A. Gandin, V. Auzelyte, G. Brusatin, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2021**, 1-11.
- [294] B. Hatton, L. Mishchenko, S. Davis, K. H. Sandhage, J. Aizenberg, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2010**, *107*, 10354-10359.
- [295] Q. Zhao, C. E. Finlayson, C. G. Schaefer, P. Spahn, M. Gallei, L. Herrmann, A. V. Petukhov, J. J. Baumberg, *Advanced Optical Materials* **2016**, *4*, 1494-1500.

- [296] Q. Zhao, C. E. Finlayson, D. R. Snoswell, A. Haines, C. Schäfer, P. Spahn, G. P. Hellmann, A. V. Petukhov, L. Herrmann, P. Burdet, *Nature communications* **2016**, *7*, 1-10.
- [297] C. E. Finlayson, J. J. Baumberg, *Materials* **2017**, *10*, 688.
- [298] H. Li, P. Wu, G. Zhao, J. Guo, C. Wang, *Journal of Colloid and Interface Science* **2021**, *584*, 145-153.
- [299] G. Rosetta, M. Butters, J. J. Tomes, J. Little, M. D. Gunn, C. E. Finlayson, in *Photonic and Phononic Properties of Engineered Nanostructures X, Vol. 11289*, International Society for Optics and Photonics, **2020**, p. 112890B.
- [300] W. Keim, *Kunststoffe: Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*, John Wiley & Sons, **2012**.
- [301] M. A. Repka, S. Shah, J. Lu, S. Maddineni, J. Morott, K. Patwardhan, N. N. Mohammed, *Expert opinion on drug delivery* **2012**, *9*, 105-125.
- [302] M. Alam, J. Kaur, H. Khaira, K. Gupta, *Critical reviews in food science and nutrition* **2016**, *56*, 445-473.
- [303] G. J. Rokey, B. Plattner, E. M. d. Souza, *Revista Brasileira de Zootecnia* **2010**, *39*, 510-518.
- [304] G. D. Goh, Y. L. Yap, H. Tan, S. L. Sing, G. L. Goh, W. Y. Yeong, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2020**, *45*, 113-133.
- [305] M. Bolgar, J. Hubball, J. Groeger, S. Meronek, *Handbook for the chemical analysis of plastic and polymer additives*, CRC Press, **2007**.
- [306] A. Limper, *Verfahrenstechnik der Thermoplastextrusion*, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, **2012**.
- [307] B. Zitzmann, *Chemie Ingenieur Technik* **1970**, *42*, 41-44.
- [308] J. Lindt, *Polymer Engineering & Science* **1981**, *21*, 1162-1166.
- [309] C. G. Schäfer, M. Gallei, J. T. Zahn, J. Engelhardt, G. t. P. Hellmann, M. Rehahn, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 2309-2318.
- [310] C. G. Schäfer, C. Lederle, K. Zentel, B. Stühn, M. Gallei, *Macromolecular rapid communications* **2014**, *35*, 1852-1860.
- [311] C. G. Schäfer, B. Viel, G. P. Hellmann, M. Rehahn, M. Gallei, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 10623-10632.
- [312] D. A. Wicks, Z. W. Wicks Jr, *Progress in Organic Coatings* **1999**, *36*, 148-172.
- [313] C. G. Schäfer, D. A. Smolin, G. P. Hellmann, M. Gallei, *Langmuir* **2013**, *29*, 11275-11283.
- [314] C. Schäfer, T. Winter, S. Heidt, C. Dietz, T. Ding, J. Baumberg, M. Gallei, *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3*, 2204-2214.
- [315] C. G. Schäfer, **2016**.
- [316] T. Ruhl, Technische Universität **2003**.
- [317] N. Johnson, D. McComb, A. Richel, B. Treble, R. De La Rue, *Synthetic Metals* **2001**, *116*, 469-473.
- [318] F. Meseguer, A. Blanco, H. Miguez, F. Garcia-Santamaria, M. Ibisate, C. Lopez, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, *202*, 281-290.
- [319] A. Stein, F. Li, N. R. Denny, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 649-666.
- [320] G. I. Waterhouse, M. R. Waterland, *Polyhedron* **2007**, *26*, 356-368.

- [321] J. Wang, Q. Li, W. Knoll, U. Jonas, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 15606-15607.
- [322] S. Vowinkel, A. Boehm, T. Schaefer, T. Gutmann, E. Ionescu, M. Gallei, *Materials & Design* **2018**, *160*, 926-935.
- [323] W. L. Hawkins, in *Polymer Degradation and Stabilization*, Springer, **1984**, pp. 3-34.
- [324] K. Pielichowski, J. Njuguna, *Thermal degradation of polymeric materials*, iSmithers Rapra Publishing, **2005**.
- [325] Z.-L. Xie, A. Jeličić, F.-P. Wang, P. Rabu, A. Friedrich, S. Beuermann, A. Taubert, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 9543-9549.
- [326] J. Fu, Q. Xu, J. Chen, Z. Chen, X. Huang, X. Tang, *Chemical communications* **2010**, *46*, 6563-6565.
- [327] C. Schäfer, S. Vowinkel, G. Hellmann, T. Herdt, C. Contiu, J. Schneider, M. Gallei, *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 7960-7975.
- [328] M. Ferriol, A. Gentilhomme, M. Cochez, N. Oget, J. Mieloszynski, *Polymer degradation and stability* **2003**, *79*, 271-281.
- [329] C. Vovelle, J.-L. Delfau, M. Reuillon, J. Bransier, N. Laraqui, *Combustion Science and Technology* **1987**, *53*, 187-201.
- [330] A. Stein, R. C. Schroden, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2001**, *5*, 553-564.
- [331] Z.-F. Liu, T. Ding, G. Zhang, K. Song, K. Clays, C.-H. Tung, *Langmuir* **2008**, *24*, 10519-10523.
- [332] T. Kohoutek, J. Orava, T. Sawada, H. Fudouzi, *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, *353*, 454-458.
- [333] J. W. Kim, J. S. Lee, S. H. Kim, *Advanced Materials Interfaces* **2018**, *5*, 1701658.
- [334] D. P. Puzzo, A. C. Arsenault, I. Manners, G. A. Ozin, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 943-947.
- [335] J. Li, T. Zheng, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2008**, *131*, 190-195.
- [336] H. Fudouzi, in *Photonic Crystals and Photonic Crystal Fibers for Sensing Applications, Vol. 6005*, International Society for Optics and Photonics, **2005**, p. 600506.
- [337] I. Rodriguez, P. Atienzar, F. Ramiro-Manzano, F. Meseguer, A. Corma, H. Garcia, *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications* **2005**, *3*, 148-154.
- [338] Y. Takeoka, *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 6059-6074.
- [339] G. Isapour, M. Lattuada, *Advanced Materials* **2018**, *30*, 1707069.
- [340] A. Chiappini, L. T. N. Tran, P. M. Trejo-García, L. Zur, A. Lukowiak, M. Ferrari, G. C. Righini, *Micromachines* **2020**, *11*, 290.
- [341] F. Liu, M. W. Urban, *Progress in polymer science* **2010**, *35*, 3-23.
- [342] J.-K. Chen, C.-J. Chang, *Materials* **2014**, *7*, 805-875.
- [343] B. Jeong, A. Gutowska, *Trends in biotechnology* **2002**, *20*, 305-311.
- [344] D. Roy, J. N. Cambre, B. S. Sumerlin, *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 278-301.
- [345] M. Wei, Y. Gao, X. Li, M. J. Serpe, *Polymer Chemistry* **2017**, *8*, 127-143.
- [346] P. Theato, B. S. Sumerlin, R. K. O'Reilly, T. H. Epps III, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 7055-7056.

- [347] R. T. Shafraneck, S. C. Millik, P. T. Smith, C.-U. Lee, A. J. Boydston, A. Nelson, *Progress in Polymer Science* **2019**, *93*, 36-67.
- [348] K. Auepattana-Aumrung, T. Phakkeeree, D. Crespy, *Journal of Applied Polymer Science* **2022**, *139*, 51730.
- [349] A. Boydston, B. Cao, A. Nelson, R. Ono, A. Saha, J. Schwartz, C. Thrasher, *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, 20621-20645.
- [350] D. Schmaljohann, *Advanced drug delivery reviews* **2006**, *58*, 1655-1670.
- [351] P. Bawa, V. Pillay, Y. E. Choonara, L. C. Du Toit, *Biomedical materials* **2009**, *4*, 022001.
- [352] A. S. Hoffman, *Advanced drug delivery reviews* **2013**, *65*, 10-16.
- [353] Y. Guo, B. Ma, Z. Zhi, H. Tan, M. Liu, S. Jian, Y. Guo, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2017**, *535*, 139-148.
- [354] A. M. Alhalawani, D. J. Curran, D. Boyd, M. R. Towler, *Journal of Polymer Engineering* **2016**, *36*, 221-237.
- [355] M. A. C. Stuart, W. T. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, *Nature materials* **2010**, *9*, 101-113.
- [356] M. Huo, J. Yuan, L. Tao, Y. Wei, *Polymer Chemistry* **2014**, *5*, 1519-1528.
- [357] S. Guragain, B. P. Bastakoti, V. Malgras, K. Nakashima, Y. Yamauchi, *Chemistry—A European Journal* **2015**, *21*, 13164-13174.
- [358] P. J. Roth, A. B. Lowe, *Polymer Chemistry* **2017**, *8*, 10-11.
- [359] S. Shahi, H. Roghani-Mamaqani, S. Talebi, H. Mardani, *Polymer Chemistry* **2022**.
- [360] Y. Shi, Z. Chen, *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, *6*, 11817-11834.
- [361] Y. Ma, X. Fu, Y. Shen, W. Fu, Z. Li, *Macromolecules* **2014**, *47*, 4684-4689.
- [362] G. Kocak, C. Tuncer, V. Bütün, *Polymer Chemistry* **2017**, *8*, 144-176.
- [363] S. Dai, P. Ravi, K. C. Tam, *Soft Matter* **2008**, *4*, 435-449.
- [364] H. Yang, Q. Zheng, R. Cheng, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, *407*, 1-8.
- [365] R. A. Siegel, *Responsive Gels: Volume Transitions I* **1993**, 233-267.
- [366] F. D. Jochum, L. Zur Borg, P. J. Roth, P. Theato, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7854-7862.
- [367] F. D. Jochum, P. Theato, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 6717-6719.
- [368] F. D. Jochum, P. Theato, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 7468-7483.
- [369] S. Son, E. Shin, B.-S. Kim, *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 628-634.
- [370] A. Higuchi, A. Hamamura, Y. Shindo, H. Kitamura, B. O. Yoon, T. Mori, T. Uyama, A. Umezawa, *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1770-1774.
- [371] B. I. Ipe, S. Mahima, K. G. Thomas, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 7174-7175.
- [372] X. Zhang, L. Han, M. Liu, K. Wang, L. Tao, Q. Wan, Y. Wei, *Materials Chemistry Frontiers* **2017**, *1*, 807-822.
- [373] J. Wu, L. Wang, H. Yu, R. U. Khan, M. Haroon, *Journal of Organometallic Chemistry* **2017**, *828*, 38-51.
- [374] M. Gallei, C. Rüttiger, *Chemistry—A European Journal* **2018**, *24*, 10006-10021.

- [375] M. Gallei, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2014**, 215, 699-704.
- [376] S. Schöttner, R. Hossain, C. Rüttiger, M. Gallei, *Polymers* **2017**, 9, 491.
- [377] M. Khodeir, B. Ernould, J. Brassinne, S. Ghiassinejad, H. Jia, S. Antoun, C. Friebe, U. S. Schubert, Z. Kochovski, Y. Lu, *Soft Matter* **2019**, 15, 6418-6426.
- [378] E. Clark, J. Lipson, *Polymer* **2012**, 53, 536-545.
- [379] T. Ougizawa, T. Inoue, *Polymer journal* **1986**, 18, 521-527.
- [380] H. Y. Tian, J. J. Yan, D. Wang, C. Gu, Y. Z. You, X. S. Chen, *Macromolecular rapid communications* **2011**, 32, 660-664.
- [381] E. E. Dormidontova, *Macromolecules* **2004**, 37, 7747-7761.
- [382] A. Gandhi, A. Paul, S. O. Sen, K. K. Sen, *asian journal of pharmaceutical sciences* **2015**, 10, 99-107.
- [383] V. P. Gilcreest, W. M. Carroll, Y. A. Rochev, I. Blute, K. A. Dawson, A. V. Gorelov, *Langmuir* **2004**, 20, 10138-10145.
- [384] F. Gambinossi, E. Defnet, J. K. Ferri, S. E. Mylon, *Colloids and Interface Science Communications* **2015**, 9, 9-11.
- [385] J. Heyda, J. Dzubiella, *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, 118, 10979-10988.
- [386] L. Li, J.-H. Ryu, S. Thayumanavan, *Langmuir* **2013**, 29, 50-55.
- [387] Y. Zhang, P. S. Cremer, *Current opinion in chemical biology* **2006**, 10, 658-663.
- [388] M. Cacace, E. Landau, J. Ramsden, *Quarterly reviews of biophysics* **1997**, 30, 241-277.
- [389] C. I. Aguirre, E. Reguera, A. Stein, *Advanced Functional Materials* **2010**, 20, 2565-2578.
- [390] L. Wang, Q. Yan, X. Zhao, *Langmuir* **2006**, 22, 3481-3484.
- [391] D. L. Chan, E. Lidorikis, J. Joannopoulos, *Physical Review E* **2005**, 71, 056602.
- [392] J. Kredel, M. Gallei, *Polymers* **2019**, 11, 2114.
- [393] V. Astratov, A. Adawi, S. Fricker, M. Skolnick, D. Whittaker, P. Pusey, *Physical Review B* **2002**, 66, 165215.
- [394] Z.-Y. Li, Z.-Q. Zhang, *Physical Review B* **2000**, 62, 1516.
- [395] C.-Y. Kuo, S.-Y. Lu, S. Chen, M. Bernards, S. Jiang, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2007**, 124, 452-458.
- [396] D. Kou, W. Ma, S. Zhang, B. Tang, *ACS Applied Polymer Materials* **2019**, 2, 2-11.
- [397] X. Xu, A. V. Goponenko, S. A. Asher, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 3113-3119.
- [398] E. Graugnard, S. Dunham, J. King, D. Lorang, S. Jain, C. Summers, *Applied Physics Letters* **2007**, 91, 111101.
- [399] J. Wang, Y. Han, *Journal of colloid and interface science* **2011**, 353, 498-505.
- [400] M. Honda, T. Seki, Y. Takeoka, *Advanced Materials* **2009**, 21, 1801-1804.
- [401] M. Pan, L. Wang, S. Dou, J. Zhao, H. Xu, B. Wang, L. Zhang, X. Li, L. Pan, Y. Li, *Crystals* **2019**, 9, 417.
- [402] W. Hong, Z. Yuan, X. Chen, *Small* **2020**, 16, 1907626.
- [403] Q. Zhong, H. Xu, H. Ding, L. Bai, Z. Mu, Z. Xie, Y. Zhao, Z. Gu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, 433, 59-63.

- [404] L. Michalowsky, *Neue keramische Werkstoffe*, John Wiley & Sons, **2009**.
- [405] E. Hornbogen, G. Eggeler, E. Werner, *Keramische Zeitschrift* **2021**, 4, 5.
- [406] D. Munz, T. Fett, *Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe: Versagensablauf, Werkstoffauswahl, Dimensionierung, Vol. 8*, Springer-Verlag, **2013**.
- [407] J. Götze, M. Göbbels, *Einführung in die Angewandte Mineralogie*, Springer, **2017**.
- [408] H. Salmang, H. Scholze, R. Telle, *Keramik*, Springer, **1982**.
- [409] R. Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1956**, 39, 145-146.
- [410] C. Lehnert, *Technische Universität Bergakademie Freiberg* **2007**.
- [411] D. M. P. Mingos, A. J. Bard, P. Day, M. Herrmann, G. Petzow, R. Weissenbacher, M. Wilhelm, *High Performance Non-Oxide Ceramics I*, Springer Berlin Heidelberg, **2002**.
- [412] F. Ainger, J. Herbert, in *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION, Vol. 71*, WILEY-VCH VERLAG GMBH MUHLENSTRASSE 33-34, D-13187 BERLIN, GERMANY, **1959**, pp. 653-653.
- [413] P. Chantrell, P. Popper, *Special ceramics* **1965**, 67.
- [414] G. D. Winter, W. D. Verbeek, M. D. Mansmann, Google Patents, **1974**.
- [415] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G. D. Soraru, *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, 93, 1805-1837.
- [416] E. Ionescu, G. Mera, R. Riedel, in *Nanotechnology: Concepts, Methodologies, Tools, and Applications*, IGI Global, **2014**, pp. 1108-1139.
- [417] S. Fu, M. Zhu, Y. Zhu, *Journal of advanced ceramics* **2019**, 8, 457-478.
- [418] S. Wiederhorn, B. Hockey, D. Cranmer, R. Yeckley, *Journal of materials science* **1993**, 28, 445-453.
- [419] Y. D. Blum, K. B. Schwartz, R. M. Laine, *Journal of materials science* **1989**, 24, 1707-1718.
- [420] P. Greil, *Advanced engineering materials* **2000**, 2, 339-348.
- [421] G. Mera, A. Navrotsky, S. Sen, H.-J. Kleebe, R. Riedel, *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, 1, 3826-3836.
- [422] L. M. Reinold, M. Graczyk-Zajac, Y. Gao, G. Mera, R. Riedel, *Journal of power sources* **2013**, 236, 224-229.
- [423] M. Graczyk-Zajac, G. Mera, J. Kaspar, R. Riedel, *Journal of the European Ceramic Society* **2010**, 30, 3235-3243.
- [424] T. Isoda, H. Kaya, H. Nishii, O. Funayama, T. Suzuki, Y. Tashiro, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **1992**, 2, 151-160.
- [425] O. Funayama, Y. Tashiro, A. Kamo, M. Okumura, T. Isoda, *Journal of materials science* **1994**, 29, 4883-4888.
- [426] S. D. Atluri, **2016**.
- [427] E. Larsson, L. Bjellerup, *Journal of the American Chemical Society* **1953**, 75, 995-997.
- [428] E. Abel, R. Bush, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1964**, 26, 1685-1691.
- [429] D. M. Narsavage, L. V. Interrante, P. S. Marchetti, G. E. Maciel, *Chemistry of Materials* **1991**, 3, 721-730.
- [430] A. Barysheva, G. Mochalov, S. Suvorov, *Russian Journal of Applied Chemistry* **2021**, 94, 1226-1231.

- [431] O. Flores, T. Schmalz, W. Krenkel, L. Heymann, G. Motz, *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 15406-15415.
- [432] Y. Lei, Y. Wang, Y. Song, *Ceramics International* **2013**, *39*, 6847-6851.
- [433] M. I. Haider, T. J. Clark, *MRS Online Proceedings Library* **1986**, *73*, 413-418.
- [434] S. Dönmez Karadal, Middle East Technical University **2011**.
- [435] C. R. Krüger, E. G. Rochow, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1964**, *2*, 3179-3189.
- [436] D. Seyferth, G. H. Wiseman, *Journal of the American Ceramic Society* **1984**, *67*, C-132-C-133.
- [437] L. H. Sommer, J. D. Citron, *The Journal of Organic Chemistry* **1967**, *32*, 2470-2472.
- [438] Y. Blum, R. Laine, *Organometallics* **1986**, *5*, 2081-2086.
- [439] H. Q. Liu, J. F. Harrod, *Organometallics* **1992**, *11*, 822-827.
- [440] K. Andrianov, B. Ismailov, A. Kononov, G. Kotrelev, *Journal of Organometallic Chemistry* **1965**, *3*, 129-137.
- [441] C. J. Teng, W. P. Weber, G. Cai, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5126-5130.
- [442] A. K. Sutar, T. Maharana, S. Dutta, C.-T. Chen, C.-C. Lin, *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 1724-1746.
- [443] M. Zoeckler, R. Laine, *The Journal of Organic Chemistry* **1983**, *48*, 2539-2543.
- [444] D. Seyferth, J. M. Schwark, R. M. Stewart, *Organometallics* **1989**, *8*, 1980-1986.
- [445] H. Van den Rul, D. Dewulf, J. Bosmans, *SS 2014· COLOGN* **2014**, 143.
- [446] R. Riedel, I.-W. Chen, *Ceramics Science and Technology, Volume 1: Structures*, John Wiley & Sons, **2008**.
- [447] K. Okamura, *Composites* **1987**, *18*, 107-120.
- [448] S. Rossi, F. Deflorian, M. Fedel, *Surface Engineering* **2019**, *35*, 343-350.
- [449] L. Neckel Jr, A. G. Weiss, G. Motz, D. Hotza, M. C. Fredel, in *Advanced Materials Research, Vol. 975*, Trans Tech Publ, **2014**, pp. 149-153.
- [450] C. Sun, D. Wang, C. Xu, W. Chen, Z. Zhang, *High Performance Polymers* **2022**, 09540083211069041.
- [451] W. Dressler, R. Riedel, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **1997**, *15*, 13-47.
- [452] B. Mainzer, C. Lin, R. Jemmali, M. Frieß, R. Riedel, D. Koch, *Journal of the European Ceramic Society* **2019**, *39*, 212-221.
- [453] L. Wang, N. Wang, S. Shi, K. Wang, B. Lu, *Additive Manufacturing* **2022**, 102845.
- [454] R. d'Elia, G. Dusserre, S. Del Confetto, N. Eberling-Fux, C. Descamps, T. Cutard, *European Polymer Journal* **2016**, *76*, 40-52.
- [455] R. Chavez, E. Ionescu, C. Balan, C. Fasel, R. Riedel, *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *119*, 794-802.
- [456] N. Choong Kwet Yive, R. Corriu, D. Leclercq, P. Mutin, A. Vioux, *Chemistry of materials* **1992**, *4*, 141-146.
- [457] M. Peuckert, T. Vaahs, M. Brück, *Advanced Materials* **1990**, *2*, 398-404.

- [458] Y. Jüttke, H. Richtera, I. Voigta, R. M. Prasadb, M. S. Bazarjanib, A. Gurlob, R. Riedelb, *Chem. Eng* **2013**, 32.
- [459] J.-K. Ewert, C. Denner, M. Friedrich, G. Motz, R. Kempe, *Nanomaterials* **2015**, 5, 425-435.
- [460] T. Konegger, R. Patidar, R. K. Bordia, *Journal of the European Ceramic Society* **2015**, 35, 2679-2683.
- [461] G. Glatz, T. Schmalz, T. Kraus, F. Haarmann, G. Motz, R. Kempe, *Chemistry—A European Journal* **2010**, 16, 4231-4238.
- [462] R. Hauser, A. Francis, R. Theismann, R. Riedel, *Journal of materials science* **2008**, 43, 4042-4049.
- [463] T. Schmalz, T. Kraus, M. Günthner, C. Liebscher, U. Glatzel, R. Kempe, G. Motz, *Carbon* **2011**, 49, 3065-3072.
- [464] M. Zaheer, T. Schmalz, G. Motz, R. Kempe, *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, 5102-5116.
- [465] C. Janiak, E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter De Gruyter, **2011**.
- [466] J. Murray, H. Wriedt, *Journal of Phase Equilibria* **1987**, 8, 148-165.
- [467] S. Abrahams, J. Bernstein, *The Journal of Chemical Physics* **1971**, 55, 3206-3211.
- [468] J. Rams, A. Tejada, J. Cabrera, *Journal of Applied Physics* **1997**, 82, 994-997.
- [469] S.-F. Hung, S.-F. Roan, T.-L. Chang, H.-B. King, I.-Z. Chen, *journal of food and drug analysis* **2016**, 24, 83-89.
- [470] B. O'regan, M. Grätzel, *nature* **1991**, 353, 737-740.
- [471] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr, *Chemical reviews* **1995**, 95, 735-758.
- [472] E. Meagher, G. A. Lager, *The Canadian Mineralogist* **1979**, 17, 77-85.
- [473] X. Nie, S. Zhuo, G. Maeng, K. Sohlberg, *International Journal of Photoenergy* **2009**, 2009.
- [474] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, in *Chemische Transportreaktionen*, de Gruyter, **2011**.
- [475] C. Janiak, T. Klapötke, H. Meyer, E. Riedel, de Gruyter, Berlin, **2012**.
- [476] C. Nico, L. Rino, M. Matos, R. Monteiro, F. M. Costa, T. Monteiro, M. P. Graça, *Journal of the European Ceramic Society* **2013**, 33, 3077-3083.
- [477] H.-J. Schweizer, R. Gruehn, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1982**, 37, 1361-1368.
- [478] C. K. Gupta, A. Suri, *Extractive metallurgy of niobium*, Routledge, **2017**.
- [479] W. Mertin, S. Andersson, R. Gruehn, *Journal of Solid State Chemistry* **1970**, 1, 419-424.
- [480] H. Schäfer, R. Gruehn, F. Schulte, *Angewandte Chemie* **1966**, 78, 28-41.
- [481] A. Masuno, H. Inoue, *Applied physics express* **2010**, 3, 102601.
- [482] T. Tian, L. L. Lu, Y. C. Yin, F. Li, T. W. Zhang, Y. H. Song, Y. H. Tan, H. B. Yao, *Advanced Functional Materials* **2021**, 31, 2007419.
- [483] R. W. Cahn, Wiley Online Library, **1991**.
- [484] F. Babonneau, *Polyhedron* **1994**, 13, 1123-1130.
- [485] A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepf, *Materials Horizons* **2016**, 3, 91-112.
- [486] A. Vioux, *Chemistry of Materials* **1997**, 9, 2292-2299.
- [487] D. A. Ward, E. I. Ko, *Industrial & engineering chemistry research* **1995**, 34, 421-433.

- [488] L. Lau, N. Ibrahim, H. Baqiah, *Applied Surface Science* **2015**, *345*, 355-359.
- [489] A. V. Vinogradov, V. V. Vinogradov, *RSC advances* **2014**, *4*, 45903-45919.
- [490] G. Frenzer, W. F. Maier, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2006**, *36*, 281-331.
- [491] H. c. Lu, L. E. Burkhart, G. L. Schrader, *Journal of the American Ceramic Society* **1991**, *74*, 968-972.
- [492] A. Wadsley, *Acta Crystallographica* **1961**, *14*, 660-664.
- [493] S. Ulrich, C. Szyszko, S. Jung, M. Vergöhl, *Surface and Coatings Technology* **2017**, *314*, 41-44.
- [494] G. Saupe, Y. Zhao, J. Bang, N. Yesu, G. Carballo, R. Ordonez, T. Bubphamala, *Microchemical Journal* **2005**, *81*, 156-162.
- [495] X. Zhao, F. Su, Q. Yan, W. Guo, X. Y. Bao, L. Lv, Z. Zhou, *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 637-648.
- [496] J. Trinidad, I. Marco, G. Arruebarrena, J. Wendt, D. Letzig, E. Sáenz de Argandoña, R. Goodall, *Advanced Engineering Materials* **2014**, *16*, 241-247.
- [497] Z. Pan, J. Ding, *Interface focus* **2012**, *2*, 366-377.
- [498] A. Gil, S. Korili, M. Vicente, *Catalysis Reviews* **2008**, *50*, 153-221.
- [499] Y.-Z. Chen, R. Zhang, L. Jiao, H.-L. Jiang, *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, *362*, 1-23.
- [500] M. Dubinin, *Advances in Colloid and Interface Science* **1968**, *2*, 217-235.
- [501] W. Li, X. Jin, X. Han, Y. Li, W. Wang, T. Lin, Z. Zhu, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2021**, *13*, 19211-19220.
- [502] V. Arole, S. Munde, *J. Mater. Sci* **2014**, *1*, 89-93.
- [503] C. Moreno, M. Vilas-Varela, B. Kretz, A. Garcia-Lekue, M. V. Costache, M. Paradinas, M. Panighel, G. Ceballos, S. O. Valenzuela, D. Peña, *Science* **2018**, *360*, 199-203.
- [504] E. C. Hammel, O.-R. Ighodaro, O. I. Okoli, *Ceramics International* **2014**, *40*, 15351-15370.
- [505] C. Vakifahmetoglu, D. Zeydanli, P. Colombo, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2016**, *106*, 1-30.
- [506] S. Förster, *Colloid Chemistry I* **2003**, 1-28.
- [507] F. Schüth, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 3604-3622.
- [508] P. Colombo, C. Vakifahmetoglu, S. Costacurta, *Journal of materials science* **2010**, *45*, 5425-5455.
- [509] P. Pramod, K. G. Thomas, M. V. George, *Chemistry–An Asian Journal* **2009**, *4*, 806-823.
- [510] W. Knoll, A. M. Caminade, K. Char, H. Duran, C. L. Feng, A. Gitsas, D. H. Kim, A. Lau, T. D. Lazzara, J. P. Majoral, *Small* **2011**, *7*, 1384-1391.
- [511] P. B. Venuto, *Microporous Materials* **1994**, *2*, 297-411.
- [512] R. Gougeon, L. Delmotte, D. Le Nouen, Z. Gabelica, *Microporous and mesoporous materials* **1998**, *26*, 143-151.
- [513] G. J. de AA Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2003**, *8*, 109-126.
- [514] L. Liu, G. yong Zhang, J. xiang Dong, *Tenside Surfactants Detergents* **2004**, *41*, 62-66.
- [515] D. Antonelli, *Microporous and mesoporous materials* **1999**, *33*, 209-214.
- [516] S. Tanaka, N. Nakatani, A. Doi, Y. Miyake, *Carbon* **2011**, *49*, 3184-3189.

- [517] M. Kruk, *Accounts of chemical research* **2012**, *45*, 1678-1687.
- [518] S. W. Robbins, P. A. Beaucage, H. Sai, K. W. Tan, J. G. Werner, J. P. Sethna, F. J. DiSalvo, S. M. Gruner, R. B. Van Dover, U. Wiesner, *Science advances* **2016**, *2*, e1501119.
- [519] A. B. D. Nandiyanto, N. Hagura, F. Iskandar, K. Okuyama, *Acta Materialia* **2010**, *58*, 282-289.
- [520] F. Tang, H. Fudouzi, T. Uchikoshi, Y. Sakka, *Journal of the European Ceramic Society* **2004**, *24*, 341-344.
- [521] S. Dutta, K. C.-W. Wu, T. Kimura, *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 6918-6928.
- [522] G. W. Nyce, J. R. Hayes, A. V. Hamza, J. H. Satcher, *Chemistry of materials* **2007**, *19*, 344-346.
- [523] D. Fan, Y. Liu, J. He, Y. Zhou, Y. Yang, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 1396-1402.
- [524] R. Liu, C.-a. Wang, *Journal of the European Ceramic Society* **2013**, *33*, 1859-1865.
- [525] T. Kashiwagi, T. Hirata, J. E. Brown, *Macromolecules* **1985**, *18*, 131-138.
- [526] K. Smolders, J. Baeyens, *Waste Management* **2004**, *24*, 849-857.
- [527] A. Matsumoto, S. Asai, H. Aota, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, *201*, 2735-2741.
- [528] A. K. Boehm, E. Ionescu, M. Koch, M. Gallei, *Molecules* **2019**, *24*, 3553.
- [529] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 5614-5615.
- [530] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015-4039.
- [531] H. Sinn, W. Kaminsky, in *Advances in organometallic chemistry, Vol. 18*, Elsevier, **1980**, pp. 99-149.
- [532] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721-1723.
- [533] V. Percec, B. Barboiu, H.-J. Kim, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 305-316.
- [534] K. Matyjaszewski, S. G. Gaynor, A. Kulfan, M. Podwika, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5192-5194.
- [535] A. K. Boehm, S. Husmann, M. Besch, O. Janka, V. Presser, M. Gallei, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2021**.
- [536] S. Morita, *Frontiers in chemistry* **2014**, *2*, 10.
- [537] L. A. Wood, *Journal of Polymer Science* **1958**, *28*, 319-330.
- [538] T. Winter, A. Boehm, V. Presser, M. Gallei, *Macromolecular Rapid Communications* **2021**, *42*, 2000557.
- [539] M. Bitsch, A. K. Boehm, A. Grandjean, G. Jung, M. Gallei, *Molecules* **2021**, *26*, 7350.

## 15 Erklärungen

### 15.1 Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Ich erkläre darüber hinaus mit meiner Unterschrift, dass ich

- Keine im Merkblatt „Hinweise zur Vermeidung von Plagiaten“ der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät beschriebene Form des Plagiats begangen habe,
- Alle Methoden, Daten und Arbeitsabläufe wahrheitsgetreu dokumentiert habe und
- Keine Daten manipuliert habe

---

Ort, Datum

---

Anna Katharina Boehm

---

## 15.2 Übereinstimmungserklärung

Erklärung nach §8 (1) Nr. 6 der Promotionsordnung

Hiermit versichere ich, dass die eingereichte gedruckte Version der Dissertation mit der elektronischen Fassung bei Abgabe übereinstimmt.

---

Ort, Datum

---

Anna Katharina Boehm