Synthese RedOx-responsiver Partikel via *starved-feed* Emulsionspolymerisation zur Herstellung funktionaler Nanoarchitekturen

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie

der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

Dissertation

von

Tamara Winter

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei

Zweitgutachter: Prof. Dr. Markus Biesalski

Darmstadt 2022

Tag der Einreichung: 21. Dezember 2021

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Februar 2022

Tamara Winter: „Synthese RedOx-responsiver Partikel via *starved-feed* Emulsionspolymerisation zur Herstellung funktionaler Nanoarchitekturen“

Dissertationsort: Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2022

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-196711

URI: https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/19671

Tag der mündlichen Prüfung: 18.02.2022

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

https://creativecommons.org/licenses/

Für meine Familie

Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei in der Zeit von September 2016 bis Juli 2020 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

Wissenschaftliche Artikel:

[1] T. Winter, X. Su, T. A. Hatton, M. Gallei
„Ferrocene-Containing Inverse Opals by Melt-Shear Organization of Core/Shell Particles“
Macromolecular Rapid Communications, **2018**, 39 (22), 1800428.

[2] T. Winter, A. Boehm, V. Presser, M. Gallei
„Dye-Loaded Mechanochromic and pH-Responsive Elastomeric Opal Films“
Macromolecular Rapid Communications, **2021**, 42(1), 2000557.

[3] T. Winter, W. Haider, A. Schießer, V. Presser, M. Gallei, A. Schäfer
„Rings and Chains: Synthesis and Characterization of Polyferrocenylmethylene“
Macromolecular Rapid Communications, **2021**, 42(9), 2000738.

[4] T. Winter, M. Bitsch, F. Müller, S. Voskian, T. A. Hatton, K. Jacobs, V. Presser, M. Gallei
„Redox-Responsive 2-Aminoanthraquinone Core-Shell Particles for Structural Colors and Carbon Capture“
ACS Applied Polymer Materials, **2021**, 3(9), 4651-4660.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus Kooperationen:

[5] C. Rüttiger, H. Hübner, S. Schöttner, T. Winter, G. Cherkashinin, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei
„Metallopolymer-Based Block Copolymers for the Preparation of Porous and Redox-Responsive Materials“
ACS Applied Materials & Interfaces, **2018**, 10(4), 4018-4030.

Vorträge:

[6] T. Winter, M. Gallei
„Stimuli-Responsive Inverse Opal Films by Melt-Shear Organization of Tailored Particle Architectures“
256th ACS National Meeting & Exposition 2018 in Boston, MA, USA

Poster:

[7] T. Winter, X. Su, T. A. Hatton, S. Hardt, M. Gallei
"Stimuli-Responsive Inverse Opal Films by Melt-Shear Organization of Tailored Particle Architectures"
256th ACS National Meeting & Exposition **2018** in Boston, MA, USA

[8] T. Winter, S. Hardt, M. Gallei
"Stimuli-Responsive Inverse Opal Films by Melt-Shear Organization of Tailored Particle Architectures",
FiF Workshop November **2018** in Darmstadt, Deutschland

[9] T. Winter, C. Rüttiger, S. Schöttner, X. Su, T. A. Hatton, M. Gallei,
"Metallopolymer Architectures for the Preparation of Redox-Responsive Materials"
Makromolekulares Kolloquium Freiburg **2019** in Freiburg, Deutschland

Danksagung

Obgleich die schriftliche Fertigstellung der Arbeit am Ende bei einem selbst liegt, wäre dieser Schritt sowie die Zeit der Promotion nicht ohne die wissenschaftliche sowie menschliche Unterstützung von vielen Menschen möglich gewesen. Aus diesem Grund möchte ich diese Gelegenheit nutzen, um mich bei all den Menschen zu bedanken, die mir auf diesem Wege zur Seite standen.

Zu aller erst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei sowie Prof. Dr. Matthias Rehahn bedanken, dass sie mir die Möglichkeit gegeben haben, meine Promotion innerhalb ihrer Arbeitsgruppe mit einer spannenden Forschungsthematik durchzuführen.

Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei, der mich bereits in den Vorlesungen für die makromolekulare Chemie begeistern konnte und mich beginnend bei meinen Praktika bis hin zum Ende der Doktorarbeit herausragend betreut hat. Ich möchte dir dafür danken, dass du einem auf der einen Seite stets den wissenschaftlichen Freiraum gegeben hast und auf der anderen Seite mit anregenden Diskussionen unterstützt hast. Weiterhin danke ich dir für die Möglichkeit, meine Daten auf nationalen sowie internationalen Konferenzen vorzustellen, wobei ich dir besonders für die gemeinsame Reise auf die ACS nach Boston danke und die lustige Zeit auf der Konferenz in Saarbrücken. Weiterhin danke ich dir, dass du dich auch bei Kaffeeknappheit kooperativ gezeigt hast und einen nicht auf dem Trockenen sitzen gelassen hast :) Zudem möchte ich dir danken, dass du mir die Möglichkeit gegeben hast, meine Arbeit in Saarbrücken fortzuführen! Ich wünsche dir für die Zukunft viele bereichernde Kooperationen, immer Spaß an der Forschung und stets das Beste.

Bei Herrn Prof. Dr. Biesalski möchte ich mich ausdrücklich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen Praktikanten und Kooperationspartnern, welche zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hierbei danke ich besonders Prof. Dr. Volker Presser und seiner Gruppe für die Unterstützung im Bereich von elektrochemischen Fragestellungen. Weiterhin danke ich der Gruppe um Prof. Dr. T. Alan Hatton sowie der Gruppe um Prof. Dr. Karin Jacobs für die ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Herrn Dr. Christian Dietz möchte ich für die Unterstützung bei den Rasterkraftmikroskopie-Messungen danken.

Auch möchte ich mich ganz herzlich bei Cornelia Gräfing bedanken, dass man mit jedem bürokratischen Anliegen zu dir kommen konnte und du egal wann immer so hilfsbereit warst. Danke!!

Weiterhin gilt mein Dank dem gesamten F-Turm sowie allen anderen Kollegen aus Darmstadt und Saarbrücken für die gemeinsame Zusammenarbeit, das Messen verschiedener Analytiken und die zahlreichen lustigen Momente jenseits von Labor und Wissenschaft. Hierbei möchte ich mich besonders bei Michi, Jonas, Seppel, Rütti, Erik, Steffen, David und Annika bedanken. Danke für die unbeschreibliche Arbeitsatmosphäre – es hat jeden einzelnen Tag Spaß gemacht mit euch zusammen zu arbeiten - die Zeit mit euch ist einfach unvergesslich!!! Danke auch an Martina und Lea, dass ihr immer ein offenes Ohr habt und stets meine Lachmuskeln gestärkt habt – ihr seid klasse! Danke Martina, dass du mich mit der Suche nach dem Schlüssel nicht alleine gelassen hast :D

Ein weiterer Dank geht an Dr. Christian Rüttiger, Dr. Michael Appold und Dr. Steffen Vowinkel für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

An dieser Stelle möchte ich mich besonders bei Michi bedanken. Lustigerweise war es der Chemie LK in der Schule wo wir uns kennengelernt haben, gefolgt von einem gemeinsamen Studium und der Promotion. Ich danke dir für all die Jahre deiner Freundschaft, für die vielen unzähligen lustigen Momente und schönen Erinnerungen und vor allem dafür, dass du egal in welcher Situation immer für mich da bist!! Ich könnte mir keinen besseren besten Freund wünschen – auf viele weitere Jahre - DANKE!

Ebenso möchte ich mich bei Jonas für die unglaublich schöne und witzige Zeit sowohl in der Uni als auch außerhalb bedanken, die vielen leckeren Gerichte, ausgiebigen Gespräche, gemeinsames Tapas essen und unvergesslichen Besuchen im Café Hess sowie vielen weiteren Abenden in Darmstadt (insbesondere morgens oder abends), den Trip nach Cuxhaven und vor allem Peine! Nicht zu vergessen die legendären Freitage im Arbeitskreis mit DER Playlist!

Zudem möchte ich mich bei Steffen (Stefanooooo) bedanken für die jahrelange schöne Zusammenarbeit und die daraus entstandene Freundschaft! Danke, dass du die Kaffeemaschine nie von Espresso auf Kaffee zurückgestellt hast und für etliche Tesafilm-Streifen unter meiner Maus :D Und ja, ich könnte heute noch über die Funkmaus lachen :P

Ganz besonders möchte ich mich auch bei meinen Freundinnen Jessica, Karolina, Naja, Selina, Karola, Madelaine, Martina und Kathi bedanken! Danke für eure Unterstützung und den privaten Ausgleich, danke dass ihr das Leben so bunt, verrückt und liebenswert macht. Ich danke jeder einzelnen von euch für eure unglaublich positive Art, euer offenes Ohr, eure

Überraschungen, die vielen schönen Augenblicke und gemeinsames Lachen! Danke, dass ihr immer an mich geglaubt habt, ich mich zu jeder Zeit auf euch verlassen kann und ihr auf diesem Weg an meiner Seite wart! Hierbei möchte ich mich nochmal bei einem der wichtigsten Menschen bedanken, Jessica: Danke für alles und dass du die beste Freundin bist die ich mir wünschen könnte, ich hätte manchmal nicht gewusst was ich ohne dich gemacht hätte!!!

Ein weiterer Dank geht an das gesamte Team der Linie 9 in Griesheim, in der ich mir ein kleines Taschengeld dazu verdienen konnte :) Ihr seid einfach ein spitze Team und es hat unglaublich viel Spaß gemacht mit euch zusammen zu arbeiten, den Biergarten-Betrieb zu rocken und nachts um eins Nachos à la Anna mit Käse überbacken zu essen! Danke euch!

Mein ganz besonderer Dank geht an die wichtigsten Menschen in meinem Leben: meine Familie! Uschi, Michael, Lana und Sylvi, danke, dass ihr mich auf dem ganzen Weg immer unterstützt und an mich geglaubt habt! Danke, dass ihr seid wie ihr seid, für euren Humor und dass ihr immer für mich da seid - auch in schwierigen Zeiten. Der größte Dank geht von Herzen an meine Mama: Danke für deine Stärke und einfach alles Mama, du bist und bleibst die Beste!! Zudem möchte ich mich bei meiner dazu gewonnenen Familie Sabine, Jürgen, Melina, Carina, Emma und George für eure Unterstützung, die Idylle auf dem Land und all die schöne gemeinsame Zeit mit euch bedanken!! Und natürlich möchte ich mich von Herzen bei meinem Freund Martin bedanken für deinen unentbehrlichen Rückhalt, deinem Vertrauen, deiner Motivation und deinem Humor, der mir selbst in schwierigen Situationen ein Lachen ins Gesicht zaubert – Danke für alles und die gesamte gemeinsame schöne Zeit mit Dir!

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis **ii**

1...... **Einleitung** **1**

2...... **Das Farbenspiel der Strukturfarben** **5**

2.1. Natur-basierte periodische Strukturen 5

2.2. Photonische Kristalle in der modernen Wissenschaft 10

2.3. Wechselwirkung von Licht mit dreidimensionalen, periodischen Opalstrukturen 16

3...... **Synthesestrategien und Selbstanordnungsprozesse von monodispersen Nanopartikeln** **22**

Vielfalt in der Materie der Nanopartikel 22

3.1. Synthese Polymer-basierter Nanopartikel 24

3.1.1. Emulsionspolymerisation 26

3.2. Nanopartikel auf der Basis anorganischer Materialien 41

3.3. Oberflächenfunktionalisierung und Synthese von hybriden Nanopartikeln 45

3.4. Herstellung von dreidimensionalen photonischen Kristallen 48

3.4.1. Schmelze-Scherverfahren zur Herstellung von freistehenden dreidimensionalen kolloidalen photonischen Kristallen 52

3.5. Invertierung von 3D kolloidalen Kristallen zum Erhalt von porösen Inversopalen 57

4...... ***Stimuli*-Responsive Polymere und daraus resultierende Materialien** **60**

4.1. Carbonyl-Verbindungen: Eine eigene und interessante Klasse RedOx-aktiver Materialien 65

4.2. Organische-anorganische Hybride mit RedOx-responsiven Eigenschaften 77

4.3. *Stimuli*-Responsive Polymere und ihre Auswirkung auf kolloidal kristalline Strukturen 85

5...... **Ziel der Arbeit** **89**

6...... **Kumulativer Teil der Dissertation** **91**

6.1. Ferrocen-haltige Inversopalfilme über das Schmelze-Scherverfahren von Kern-Schale-Partikeln 91

6.2. Farbstoff-beladene mechanochrome und pH-responsive elastomere Opalfilme 101

6.3. Ringe und Ketten: Synthese und Charakterisierung von Polyferrocenylmethylen 109

6.4. RedOx-Responsive 2-Aminoanthrachinon Kern-Schale-Partikel für Strukturfarben und die Abscheidung von Kohlenstoffdioxid 116

7...... **Zusammenfassung und Ausblick** **127**

I Abbildungsverzeichnis **132**

II Verzeichnis der Schemata **136**

III Literaturverzeichnis **137**

IV Erklärungen **157**

Abkürzungsverzeichnis

1D, 2D, 3D	ein-, zwei-, dreidimensional
2-AAQ	2-Aminoanthrachinon
a_{111}	Gitterkonstante der (111)-Ebene
α	Periodizität
AFM	*atomic force microscopy*
Ag	Silber
ALD	*atomic layer deposition*
ALMA	Allylmethacrylat
Al_2O_3	Aluminium (III)-oxid
A_M	Gesamtoberfläche an Mizellen pro Volumeneinheit Wasser
$A_{P,c}$	Oberfläche aller Partikel zum Zeitpunkt t_c pro Volumeneinheit Wasser
$a_{P,c}$	Oberfläche eines Partikels zum Zeitpunkt t_c
APTES	(3-Aminopropyl) triethoxysilan
a_s	Oberfläche, die von einem Einheitsbetrag an Emulgator eingenommen wird
ATRP	*atom transfer radical polymerization*
Au	Gold
AQ	Anthrachinon
BDDA	Butandioldiacrylat
BIOS	*bending-induced oscillatory shearing*
BP	Benzophenon
Bpy	2,2'-Bipyridin
BzA	Benzylacrylat
CdSe	Cadmiumselenid
χ	FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter
CIS	*Core-Interlayer-Shell*
CMC	*critical micelle concentration*
CNTs	*carbon nanotubes*
Co	Cobalt

CO_2	Kohlenstoffdioxid
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
Cu	Kupfer
CVD	*chemical vapor deposition*
d	Abstand zweier Schichten oder Durchmesser der dichtest-gepackten Kugeln
ΔG_{Mix}	freie Mischungsenthalpie
ΔH_{Mix}	Mischungsenthalpie
ΔS_{Mix}	Mischungsentropie
δ	Einfallswinkel
DKI	Deutsches Kunststoffinstitut
DLS	*dynamic light scattering*
DANN	Desoxyribonukleinsäure
DSC	*differential scanning calorimetry*
DTAB	Dodecyltrimethylammoniumbromid
DtBBQ	2,6-Di-*tert*-butyl-1,4-benzochinon
ε	Dielektrizitätskonstante
ε_{AA}	Wechselwirkungsenergie zwischen identischen Homopolymeren A
ε_{AB}	Wechselwirkungsenergie zwischen den Homopolymeren A und B
ε_{BB}	Wechselwirkungsenergie zwischen identischen Homopolymeren B
EIRS	*edge-induced rotational shearing*
EISA	e*vaporation-induced self-assemblies*
EMC	*electrochemically modulated complexation*
ESA	*electro-swing adsorption*
et al.	und andere
fcc	*face centered cubic*
Fe	Eisen
Fc	Ferrocen
FMA	Ferrocenylmethacrylat
FMMA	Ferrocenylmethylmethacrylat
Fe_2O_3	Eisen (III)-oxid

Fe_3O_4	Eisen (II, III)-oxid
FRP	freie radikalische Polymerisation
FTA	Ferrocenylmethyltriazolmethacrylat
GMA	Glycidylmethacrylat
GPC	Gelpermeationschromatographie
GPMS	(3-Glycidyloxypropyl) trimethoxysilan
GSH	Glutathion
$HAuCl_4$	Tetrachlorogoldsäure
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
HF	Flusssäure
hkl	MILLER'SCHE Indizes
$[I]_0$	eingesetzte Initiatorkonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$
IL	*ionic liquid*
ITO	*indium tin oxide*
k	Wellenvektor
k_B	BOLTZMANN-Konstante
λ	Wellenlänge
L-B-L	l*ayer-by-layer*
LCST	l*ower critical solution temperature*
Li	Lithium
LiTFSI	Lithium(bis(trifluormethansulfonylimid))
LUMO	l*owest unoccupied molecular orbital*
m	Beugungsordnung
MALDI	*matrix-assisted laser desorption ionization*
MEMO	3-(Trimethoxysilyl) propylmethacrylat
MOFs	*metal-organic frameworks*
MWCNTs	m*ulti-walled carbon nanotubes*
μ	*Rate des Volumenwachstums pro Partikel*
N	Anzahl an periodischen Schichten
$NaBH_4$	Natriumborhydrid

Nb_2O_5	Niob(V)-oxid
*n*BuA	*n*-Butylacrylat
*n*BuMA	*n*-Butylmethacrylat
$n_{eff.}$	effektiver Brechungsindexkontrast
NFHMA	Nonafluorohexylmethacrylat
$N_{ges.}$	Gesamte Anzahl an Partikeln
NH_3	Ammoniak
NH_4F	Ammoniumfluorid
Ni	Nickel
η_i	Brechungsindex von Material i
$Ni(cod)_2$	Bis(1,5-cyclooctadien) nickel(0)
NMP	*N*-methyl-2-pyrollidon
NMP	*nitroxide-mediated polymerization*
NMR	*nuclear magnetic resonance*
N_O	Obere Grenze der Partikelanzahl nach SMITH und EWART
η_s	Brechungsindex des Substrates s
N_U	Untere Grenze der Partikelanzahl nach SMITH und EWART
ω_m	mittlere Frequenz
P14AQ	Poly(1,4-anthrachinon)
P2VP	Poly(2-vinylpyridin)
PAQS	Polyanthrachinonylsulfid
Pd	Palladium
PDAAQ	Polydiaminoanthrachinon
PDEGMEMA	Poly(diethylenglycolmethylethermethacrylat)
PDMAEMA	Poly(*N,N'*-dimethylaminoethylmethacrylat)
PEA	Polyethylacrylat
PEG	Polyethylenglykol
PEO	Polyethylenoxid
per se	an sich

PET	Polyethylenterephthalat
PFcA	Polyferrocenylacrylat
PFcMA	Poly(2-(methacryloyloxy) ethyl ferrocencarboxylat)
PFM	Polyferrocenylmethylen
PFS	Poly(1,1'-dimethylsilaferrocenophan)
PGMA	Polyglycidylmethacrylat
ϕ	Volumenanteil
ρ_w	Geschwindigkeit der Entstehung von Radikalen in der wässrigen Phase
PI	Polyisopren
PNiPAM	Poly(*N*-isopropylacrylamid)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PNPs	*polymer-based nanoparticles*
PNVCL	Poly(*N*-vinylcaprolactam)
PPS	Poly(*p*-phenylsulfid)
PS	Polystyrol
Pt	Platin
PTMA	Poly(TEMPO-methacrylat)
PVAQ	Poly(2-vinylanthrachinon)
PVFc	Polyvinylferrocen
Q	Chinon
R	Reflexionsvermögen
R	universelle Gaskonstante
RAFT	*reversible addition-fragmentation chain-transfer*
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ROP	*ring-opening polymerization*
S	Schwefel
$[S]_0$	eingesetzte Tensidkonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$
SBR	*styrene-butadiene-rubber*
SDS	*sodium dodecyl sulfate*
SI	*surface-initiated*

$SiCl_4$	Tetrachlorsilan
SiF_4	Tetrafluorsilan
σ_{A-H_2O}	Grenzflächenspannung zwischen Polymer A und Wasser
σ_{B-H_2O}	Grenzflächenspannung zwischen Polymer B und Wasser
SiO_2	Siliziumdioxid
T	Temperatur
τ	Zeitpunkt der Entstehung eines Polymerpartikels
t_c	Dauer der Nukleationsphase
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TFEA	Trifluoroethylacrylat
T_g	Glasübergangstemperatur
T_g^B	Glasübergangstemperatur von Polymer B
$T_{g,Schale}$	Glasübergangstemperatur des Schalenmaterials
TiO_2	Titandioxid
TOF	*time of flight*
TMPTA	Trimethylpropantriacrylat
UCST	u*pper critical solution temperature*
UV	ultraviolett
VFc	Vinylferrocen
vice versa	umgekehrt
vis	sichtbares Licht
$V_{P,c}$	Volumen eines sphärischen Partikels zum Zeitpunkt t_c
VTMS	Vinyltrimethoxysilan
XPS	*X-ray photoelectron spectroscopy*
XRD	*X-ray diffraction*
z	Anzahl benachbarter Gitterplätze
ZnO	Zinkoxid
ZrO_2	Zirkonoxid

1. Einleitung

Während ein Teil der Menschheit, in Form von Naturwissenschaftlern, aus den verschiedensten Bereichen wie der Chemie, Physik, Biologie sowie den Materialwissenschaften ihr alltägliches Leben mit der Forschung und Entwicklung in industriellen und universitären Laboratorien verbringt, stellt die Natur selbst konträr wohl das größte experimentelle Labor auf dem Planeten Erde dar.[1] Seit der Entstehung der Erde vor mehreren Milliarden Jahren hat sich die Natur und somit das Leben in der Flora und Fauna durch stetige Evolutionsprozesse zu einer unermesslichen Biodiversität entwickelt. Sie stellt vor diesem Hintergrund eine wahrhaftige Pionierin dar und hat maßgeblich die Grundbausteine jeglicher Organismen geschaffen: Begonnen bei Fettsäuren, Aminosäuren und Nucleotiden über Lipide, Proteine und Polymere bis hin zu hochkomplexen Strukturen wie Membranen, Enzymen und der Doppelhelix der Desoxyribonukleinsäure (DNA). Diesen unermesslichen Reichtum machten sich bereits die frühen Steinzeitmenschen zunutze, indem sie natürliche Ressourcen zur Herstellung ihrer Werkzeuge nutzten oder Schafswolle, um sich vor Kälte zu schützen.[2-4] Während sich diese Art der Inspiration vorwiegend auf den Trieb der Lebenserhaltung fokussierte, zentriert sich das Hauptaugenmerk des modernen Wissenschaftlers, in der Blütezeit der Nanotechnologie, vielmehr auf die gezielte Adaption komplexer Mechanismen und hierarchischen Strukturen zur Innovation von neuartigen, intelligenten Materialien; den ‚*smart materials*'. Diese Wandlung entspringt einer jahrhundertelangen ingenieurwissenschaftlichen Forschung und Entwicklung synthetischer sowie analytischer Methoden, die es überhaupt erst möglich machten, die Geheimnisse und Phänomene der Natur zu entschlüsseln, nachzuvollziehen und schließlich auf moderne Systeme transferieren zu können. Neben der Grundvoraussetzung einer interdisziplinären wissenschaftlichen Zusammenarbeit war Langezeit die zugrundeliegende Dimension der faszinierenden Architekturen eine zu überwindende Hürde: Die Nanometerskala. Somit waren viele der einzigartigen natürlichen Konstrukte zunächst für das menschliche Auge unsichtbar und erst durch Erfindungen wie der Rasterelektronenmikroskopie (REM) von MANFRED VON ARDENNE im Jahre 1937 zugänglich.[5] Der große Eifer, hierarchische Strukturen aus der Natur zu adaptieren, liegt vor allem in ihren erstaunlichen Eigenschaftsprofilen begründet, welche sich deutlich von ihren *Bulk*-Analogen differenzieren. Renommierte Beispiele stellen in diesem Zusammenhang die Blätter der Lotus-Pflanze dar, welche durch eine spezifische Oberflächenrauheit und -funktion eine ausgezeichnete Wasserabweisung besitzen, resultierend in einer selbstreinigenden Funktion – was besonders im Kontext der Textilindustrie interessant ist.[6, 7] Dem gegenüber beeindruckt die Wabenstruktur der Honigbiene (engl.: *honeycomb structure*) Wissenschaftler der Raum- und Luftfahrt: Sie zeichnet sich durch eine ausgezeichnete Kombination aus einer hohen

mechanischen Steifigkeit mit minimaler Dichte und somit vergleichsweise geringem Gewicht aus.[8-10] Gleichzeitig sind in der Natur zahlreiche Konzepte verankert, die eine hierarchische Struktur zur Erzeugung von brillanten Farben nutzen: Den sogenannten Strukturfarben.[11-16] Ihre Erscheinung ist heutzutage für eine Reihe von Beispielen verstanden und lässt sich auf Interferenzeffekte und Streuung von elektromagnetischer Strahlung an einer hochgeordneten Nanostruktur periodisch variierender Dielektrizitätskonstanten zurückführen. In Abhängigkeit vom Grad der Dimension, in dem eine alternierende Reihenfolge der Brechungsindices erfolgt, werden derartige Systeme in ein-, zwei-, und dreidimensionale photonische Kristalle kategorisiert.[17-21] Mitunter eine der bedeutsamsten Strategien, welche die Natur zur Generierung von solchen komplexen Konstrukten einsetzt, ist die Selbstanordnung ausgehend von atomaren oder molekularen Bausteinen, wobei der Opaledelstein wohl als Inbegriff der kolloidalen photonischen Kristalle gilt. Diese effektive Vorgehensweise ist mittlerweile in der synthetischen Herstellung von opalartigen Architekturen mit winkelabhängigen Strukturfarben etabliert und zählt zur Kategorie der *Bottom-Up* Methoden. Hierbei beeindrucken sie im Vergleich zu ihrem Gegenüber, den *Top-Down*-Methoden, insbesondere durch ihre einfache und großflächige Herstellung und das ohne die Notwendigkeit von teuren technischen Gerätschaften.[22-24] Der Aufschwung dieses Themenfeldes wurde simultan durch die Schaffung neuer Synthesemoden zur Erzeugung monodisperser Nanopartikel begleitet, welche die Basis der hochgeordneten komplexen Nanoarchitekturen bilden. Im Fokus der Wissenschaft stehen hier ebenfalls Polymerisationen in heterogener Phase, wie die Emulsionspolymerisation, die Suspensionspolymerisation und die Miniemulsionspolymerisation sowie Sol-Gel-Prozesse, wobei vor allem der STÖBER-Prozess genannt sei.[25-28] Langjährige intensive Forschungsarbeiten ermöglichten eine mannigfaltige Bibliothek an Rezepturen zur Präparation von organischen, anorganischen sowie hybriden Nanopartikeln unterschiedlicher Morphologien. Schließlich führten ingenieurwissenschaftliche Ansätze zu einer Vielzahl von Selbstanordnungsprozessen, welche die Realisierung von kolloidalen Kristallen auf glatten, strukturierten und gekrümmten Oberflächen ermöglichen. Gleichzeitig ist die Fertigung von großflächigen, freistehenden Opalfilmen mit herausragenden mechanischen und optischen Eigenschaften in der Literatur etabliert.[24, 25, 29-36] Im letzteren Fall lieferte insbesondere die Etablierung des Schmelze-Scherverfahrens eine Wende im Bereich der Herstellung von opalartigen Strukturen: Es bedient sich einem spezifischen hierarchischen Aufbau von Kern-Zwischenschicht-Schale (engl.: *core-interlayer-shell*, CIS) Partikeln, welche ohne den Einsatz von einem Dispersionsmittel in hochgeordnete, freistehende kolloidale Kristalle überführt werden können.[37-42] Während die Strukturfarben durch ihre bloße Erscheinung auf verschiedenen Wegen eine Kommunikation in der Flora und Fauna ermöglichen, sind sie teilweise so

intelligent konstruiert, dass sie auf kleinste Veränderungen in der Umgebung, sogenannte externe *Stimuli*, auf mikroskopischer Ebene reagieren, was sich makroskopisch in einer Verschiebung der optisch sichtbaren Reflexionsfarbe gemäß der BRAGG-Gleichung zeigt. Ein prominentes Beispiel stellt vor diesem Hintergrund das Chamäleon dar; fühlt es sich durch Rivalen bedroht, so ändert sich die strukturelle Anordnung seiner Guanin-Kristalle.[43, 44] Diese Manier wurde durch die gezielte Integration von schaltbaren Funktionalitäten, entweder durch den direkten Eingriff in die Synthese der nanoskaligen Bausteine oder über nachträgliche Prozess- und Funktionalisierungsschritte in die künstliche Welt der photonischen Kristalle transferiert und eröffnete ihnen als *Stimuli*-responsive Nanostrukturen einen gänzlichen neuen Anwendungsbereich, wie beispielsweise in der Sensorik oder in Form von Sicherheitsmerkmalen. Determiniert durch die jeweiligen strukturellen Eigenschaften können die komplexen Systeme über biologische, physikalische sowie chemische Reize adressiert werden, worunter Enzyme und Antigene fallen, die Temperatur und elektrische Felder sowie der pH-Wert und RedOx-Agenzien. Am meisten studiert sind hierbei thermo-responsive Systeme, jedoch rücken die weniger bekannten RedOx-responsiven Repräsentanten zunehmend in den Fokus aktueller Wissenschaften, indem sie durch eine ausgezeichnete Kontrolle und schnelle Reaktionszeiten beeindrucken.[45-49] In einem Punkt ist die Natur bisher hingegen unschlagbar und zwar in ihrem nachhaltigen Ökosystem. So generiert sie stets neue Organismen, komplexe Strukturen oder Funktionen ohne die Erzeugung von überschüssigen Nebenprodukten und ansonsten werden sie im natürlichen Kreislauf abgebaut und recycelt.[1] Dahingegen führt uns das 21te Jahrhundert zunehmend in den Kontext von globalen klimatischen Veränderungen, größtenteils hervorgerufen durch die Emission anthropogener Treibhausgase, wozu unter anderem Kohlenstoffdioxid zählt. Aufgrund dieser Tatsache, ist nicht nur die Investition in neue umweltfreundlichere, möglichst günstige Energien und einer Kreislaufwirtschaft Bestandteil aktueller Diskussionen, sondern gleichzeitig die gezielte Abscheidung und Speicherung von Kohlenstoffdioxid. Bedingt durch den hohen energetischen Verlust, den Prozesse wie die Aminwäsche mit sich bringen, rücken vermehrt elektrochemisch basierte Verfahren, welche durch einen enorm reduzierten Energieeintrag bestechen, an die Spitze wissenschaftlicher Forschungs- und Entwicklungsprojekte. Eine Strukturklasse, welche in diesem Zusammenhang von großer Bedeutung ist sind Carbonyl-tragende Verbindungen, wozu auch das bekannte Chinon-Hydrochinon-System zählt. Die ausgezeichnete Performanz liegt in ihren strukturellen und sich daraus ergebenden elektronischen Eigenschaften begründet, welche eine hohe Affinität gegenüber Kohlenstoffdioxid aufweisen und diese Moleküle gezielt durch das Anlegen eines spezifischen Potentials absorbieren und resorbieren können. In diversen Studien wurden die Materialien durch die gezielte Modulation der

chemischen Struktur und den chemischen, physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften im Hinblick auf ihre Zyklenstabilität und Kapazität optimiert – mit dem Ziel, die hohe Selektivität und Affinität beizubehalten. Neben der Modifizierung der Materialien selbst bildet die Konzeptionierung und der Aufbau der elektrochemischen Zelle einen ingenieurwissenschaftlichen Schlüsselfaktor im Gesamtbild, um den Verfahren zukünftig den industriellen Eintritt zu ermöglichen.[50-53]

2. Das Farbenspiel der Strukturfarben

Die Natur ist keineswegs nur der Lebensraum, in dem wir uns bewegen, sondern vielmehr eine großartige und perfekte Datenbank für neue Inspirationen und Ideen hinsichtlich der Herstellung und Entwicklung von neuen modernen funktionalen Materialien.[54-58] Im Sektor der Farben bietet sie ebenfalls einen unerschöpflichen Reichtum an Vielfältigkeit und die Charakteristik dieser nimmt insbesondere im Bereich der belebten Natur einen essentiellen Stellenwert ein. So verwenden die verschiedensten Tierarten ihre ausgeprägten Farben zur Adaption mit der Umgebung und einer entsprechenden Tarnung. In anderen Bereichen übernimmt sie eine Schutzfunktion vor Feinden, dient der Signalübermittlung untereinander, sowie dem Anlocken potentieller Partner und besitzt somit eine immense Auswirkung auf das Zusammenleben in der Flora und Fauna.[11, 59-66]

Während heutzutage viele Mechanismen zur natürlichen Farbgebung existieren, lässt sich der Großteil auf Farbstoffe, Pigmente und Strukturfarben zurückführen. Im Gegensatz zu Pigmenten, welche ein Farbenspiel aufgrund einer selektiven Absorption von Licht mit chemischen Chromophoren hervorrufen, werden sogenannte Strukturfarben durch die spezifische Wechselwirkung des Lichtes mit den einzelnen Netzebenen einer hochgeordneten Nanostruktur erzielt.[67, 68] Eine solche, auch als periodische Anordnung bezeichnete Architektur, befindet sich beispielsweise in der Oberfläche von Pflanzen, den Schuppen von Fischen, diversen Insekten oder in natürlich vorkommenden Mineralien wieder.[69-76] In diesem Kontext ist somit nicht das Material selbst der ausschlaggebende Faktor, sondern vielmehr die periodische Variation des Brechungsindexes. Darauf basierend bringen die Strukturfarben gegenüber den Pigmenten einen immensen Vorteil mit sich: Sie verblassen nicht unter der Einwirkung von Sonnenlicht – ganz im Gegenteil – sie entfalten durch die Wechselwirkung ihre außerordentliche Brillanz.[54] Dies wird im Folgenden zunächst an verschiedenen, aus der Natur hervorgehenden, Beispielen eruiert, bevor anschließend der Begriff der photonischen Kristalle und ihre Fähigkeit zur Ausbildung einer photonischen Bandlücke näher beschrieben werden.

2.1. Natur-basierte periodische Strukturen

Wie der vorherige Abschnitt bereits gezeigt hat, ist das Prinzip der Strukturfarben sowohl in der belebten als auch in der unbelebten Natur fundamental verankert. Darüber hinaus hat die stetige evolutionäre Entwicklung in den letzten Jahrhunderten zur perfekten Etablierung der Strukturen und Funktionen von natürlichen photonischen Strukturen geführt, welche die Existenz und das Überleben einer Vielzahl an Lebewesen sichert. In diesem Kontext existieren heutzutage mannigfaltige Beispiele von natürlich vorkommenden Strukturfarben, immer im Zusammenhang mit der Wechselwirkung von Licht und nanoskaligen hochgeordneten

Architekturen.[11-14, 16] Am weitesten verbreitet sind hierbei eindimensionale (1D) periodische Multischicht-Systeme, welche zahlreich in den Flügeln oder Panzern von Insekten, dem Gefieder von Vögeln, in Bakterien, aber auch in Meerestieren und dem Pflanzenreich zu finden sind. In **Abbildung 1** sind ausgewählte Beispiele aus der belebten und unbelebten Natur gezeigt, welche diese faszinierenden Nanostrukturen repräsentieren.[77-82]

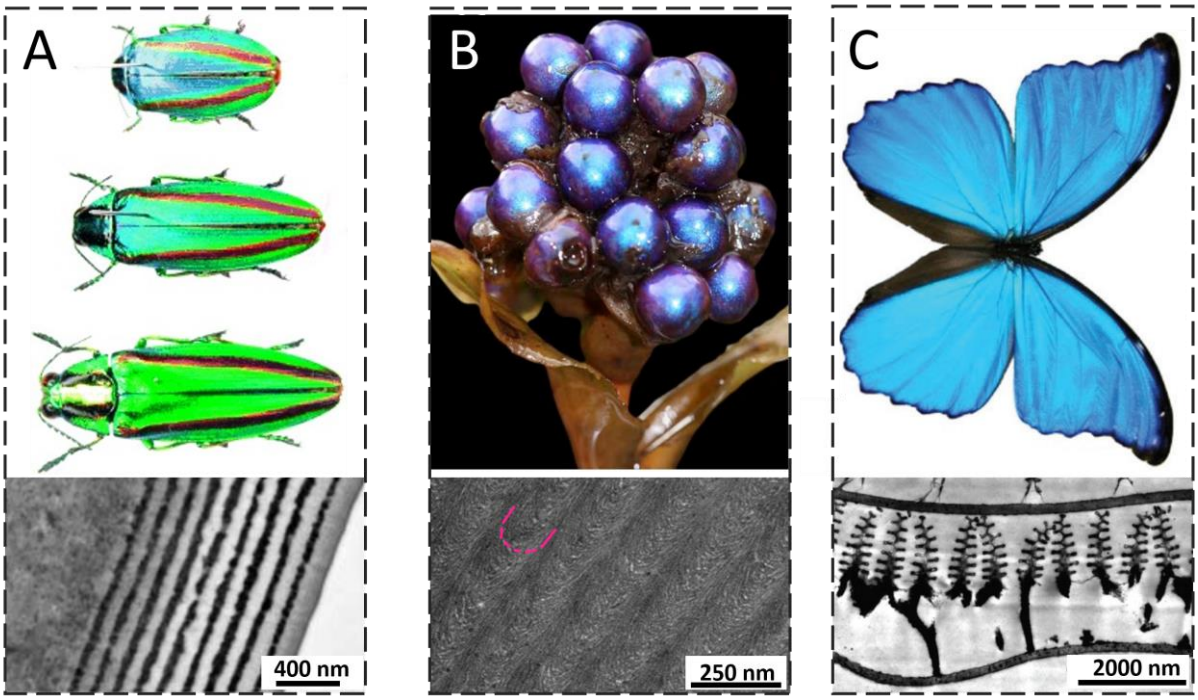


Abbildung 1: Fotographische sowie raster- oder transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von 1D Strukturfarben aus der Natur. A: Prachtkäfer *Chrysochroa fulgidissima*; mit Genehmigung von *John Wiley and Sons* (Copyright © 2005)[13], B: Marmorbeere *Pollia condensata*; mit Genehmigung der *National Academy of Sciences* (Copyright © 2012)[82] und C: Schmetterling *Morpho didius;* mit Genehmigung von *DeGruyter* (Copyright © 2013) unter der *Creative Commons License* (CC BY 4.0) übernommen.[83]

Die in diesem Zusammenhang wohl bekanntesten Vertreter stellt die in Abbildung 1 exemplarisch dargestellte Gattung der *Morpho* Schmetterlinge aus Zentral- und Südamerika dar. Die faszinierende blaue Farbe ist so brillant, dass sie selbst aus einem Kilometer Entfernung für das menschliche Auge sichtbar ist. Zur Konstruktion solcher Nanostrukturen verwendet die Natur als hochbrechende Materialien häufig Guanin, Chitin sowie bestimmte Proteine, wie auch im Falle des *Morpho Didius*. Sein komplexer Flügel-Aufbau setzt sich aus Hunderten von Schuppen, welche basierend auf einer spontanen Selbstanordnung von alternierenden Schichten aus dem Polysaccharid Chitin und Luft bestehen, zusammen. Eine anschließende Wechselwirkung mit einfallendem Licht führt zu einer diffusen Streuung resultierend in einer einzigartigen blauen Strukturfarbe. Allerdings besitzt er gleichzeitig eine zweidimensionale

Anordnung, sodass er an dieser Stelle ein Spezialfall darstellt.[14, 84, 85] Dem gleichen Prinzip bedient sich der sogenannte Prachtkäfer *Chrysochroa fulgidissima*, dessen Panzer aus 10-20 etwa ein bis zwei μm dicken Chitin-Lagen unterschiedlicher Dichte besteht. Bedingt dadurch, dass die dafür zugrundeliegende Interferenz in Abhängigkeit des Einfallwinkels steht, erscheinen die Käfer je nach Betrachtungswinkel in einer anderen Farbenpracht.[14, 86] In einer weiteren Studie von 2017 konnte die Arbeitsgruppe um VIGNOLINI *et al.* beeindruckend den schrittweisen Aufbau dieser hochgeordneten Struktur *in vivo* anhand von *Gastrophysa viridula* verfolgen, indem sie sowohl das makroskopische Wachstum mithilfe der Synchroton-Mikrotomographie als auch die submikroskopische Veränderung über die Rasterlelektronenmikroskopie betrachteten.[87] Weiterhin existieren verschiedene Berichte über das Auftreten von Strukturfarben in Meerestieren, wobei der Brechungsindexkontrast vorwiegend durch Guaninkristalle hervorgerufen wird, welche durch das Cytoplasma voneinander separiert sind.[88-91] Demgegenüber repräsentiert das Gefieder von Vögeln vorwiegend photonische Stapel auf der Basis von Keratin und Luft oder auch Melanin.[92, 93] Allerdings sind nicht nur Tiere mit solchen inspirierenden Eigenschaften versehen: So gehen erste Beispiele von Multischicht-artigen Strukturen von landlebenden Eukaryoten auf *Selaginella willdenowii* zurück, dessen optische Eigenschaften von den Wissenschaftlern LOWRY und LEE sowie THOMAS *et al.* analysiert wurden.[94, 95] Nachfolgende Arbeiten referieren ebenfalls über das Auftreten von Multischichten in Algen.[80] Abseits von Strukturen auf der Basis von Multischichten demonstriert die Natur durch verschiedene Farne sowie ein- und zweikeimblättrige Pflanzen auf faszinierende Art und Weise ihre Kreativität und Vielfalt durch eine helikoidale Anordnung von 5 nm großen Cellulose-Mikrofibrillen in den Epidermiszellen. Die einzelnen Fibrillen bilden hierbei planare Schichten aus, die sich stapelartig unter einem spezifischen Rotationswinkel anordnen.[69, 96] Besonders hervorzuheben ist hierbei die in Abbildung **1** gezeigte Beere der *Pollia condensata*, welche, als wenige ihrer Spezies, sowohl eine BRAGG-Reflexion mit rechts-drehendem als auch links-drehendem polarisierten Licht aufzeigt. Diese einzigartige Struktur verleiht der Beere die Funktion, polarisiertes Licht weit über 50 Jahre im getrockneten Zustand zu reflektieren.[61, 97, 98] Darüber hinaus sind diese beeindruckenden helikoidalen Strukturen in einer Reihe von Käfern wiederzufinden.[99] Neben den in der Natur zahlreich vertretenen 1D-Nanostrukturen sind ihre 2D Vertreter von Rarität gezeichnet. Vorwiegend existieren derartige Systeme in den Augen von verschiedenen nachtaktiven Spezies, wie beispielsweise Motten, Faltern oder auch in Katzenaugen.[12, 60, 61] In diesem Zusammenhang steht keineswegs die Brillanz im Vordergrund, sondern vielmehr der existenzielle Schutz der Tiere. Die Nanostruktur impliziert eine intrinsische Reduktion einer ungewollten Reflexion und vermeidet dadurch das Anlocken von Feinden. Eines der

repräsentativsten Tiere, welches diesen Typ der Struktur besitzt, ist der in **Abbildung 2** gezeigte weltweit bekannte Vogelpfau.

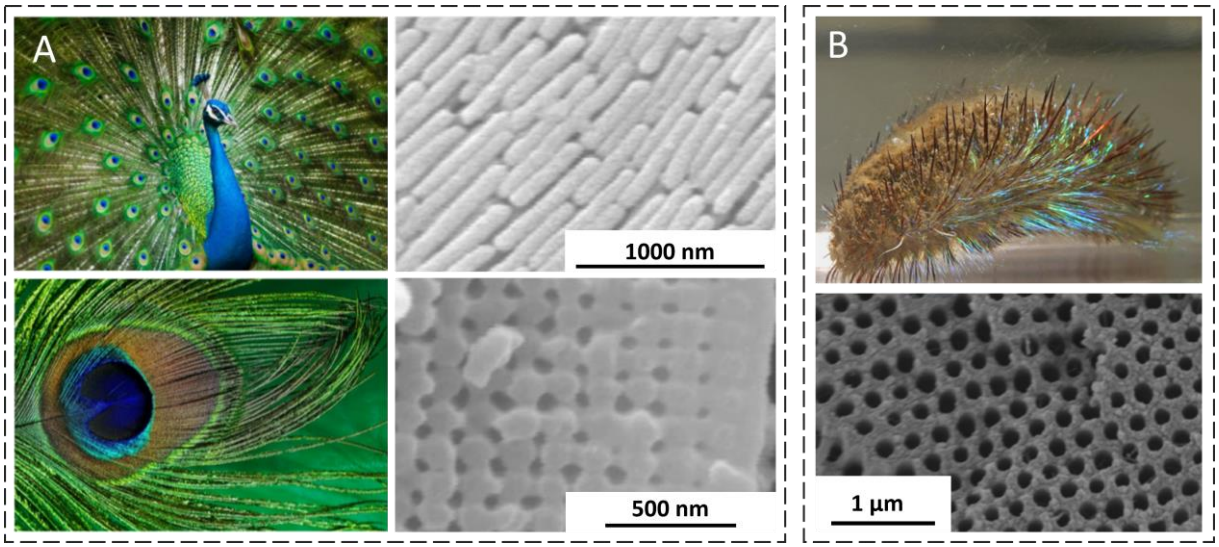


Abbildung 2: Fotographische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von 2D-Strukturfarben aus der Natur. A: Vogelpfau – die Abbildung wurde von PALMER *et al.*[100] unter der *Creative Commons License* (CC BY 4.0) sowie von ZI *et al.*[101] mit Genehmigung von der *National Academy of Sciences* (Copyright © 2003) übernommen. B: Seemaus *Aphrodita aculeata* - die Abbildung wurde von MUMM *et al.*[102] und mit der Genehmigung von *IOP Publishing* (Copyright © 2010) übernommen.

Das beeindruckende Federkleid des Pfaus beschäftigt die Wissenschaftler bereits seit mehreren hundert Jahren, sodass ihre Beschreibung in der Historie bis auf NEWTON und HOOKE zurückzuführen ist. Nach ihren frühen Erkenntnissen brachte vor allem das 20te Jahrhundert mit den Wissenschaftlern MASON und DURRER den Durchbruch in der Aufklärung. Sie postulierten, dass die farbgebende Struktur auf einer charakteristischen Anordnung von Melanin-Stäbchen umgeben von Keratin basiert.[14, 81, 101] Eine weitere Spezies, welche unter die Kategorie der 2D-photonischen Strukturen fällt, konnte von PARKER *et al.* am Beispiel des Wurms *Aphrodita aculeata* beschrieben werden. In seinen Studien referierte er darüber, dass die auf der Oberfläche des Wurms herausragenden winzigen Häarchen aus abertausenden Hohlzylindern mit einem Durchmesser von 230 nm aufgebaut sind. Fällt Licht seitlich auf die Häarchen, so wird durch die Zylinder eine kollektive Reflexion erzeugt, resultierend in einer Strukturfarbe.[60, 103] Weitere 2D-Strukturen sind in den Federn von Enten, verschiedenen Kieselalgen und Bakterienkolonien bekannt.[104-106] Ergänzend sind in der Natur ebenfalls verschiedene Strukturfarben auf der Basis von 3D-Systemen zu finden. Der in diesem Zusammenhang bekannteste Vertreter ist der natürliche Opaledelstein, welcher aufgrund seiner immensen Wichtigkeit in der vorliegenden Arbeit in Kapitel 2.2 detailliert betrachtet wird. Ein

Analogon hierzu bildet die Braunalge *Cystoseira tamariscifolia*, welche erst vor kurzem in den Arbeiten von LOPEZ-GARCIA ausgiebig erforscht wurde. Die Autoren postulierten der Braunalge eine dem Opal ähnliche Struktur bestehend aus quasi-monodispersen Lipiden. Aufgrund der Tatsache, dass die Alge unter schlechten Lichtverhältnissen lebt, gehen die Autoren davon aus, dass die Funktion dieser hochgeordneten Struktur darin besteht, gezielt das Licht auf die Chloroplasten zu streuen.[107]

Ein weiteres faszinierendes Beispiel aus der belebten Tierwelt stellt die in **Abbildung 3** illustrierte Pfauenspinne *Maratus robinsoni* dar, welche gerade mal eine Größe von 2,5 mm aufweist.[15, 108]

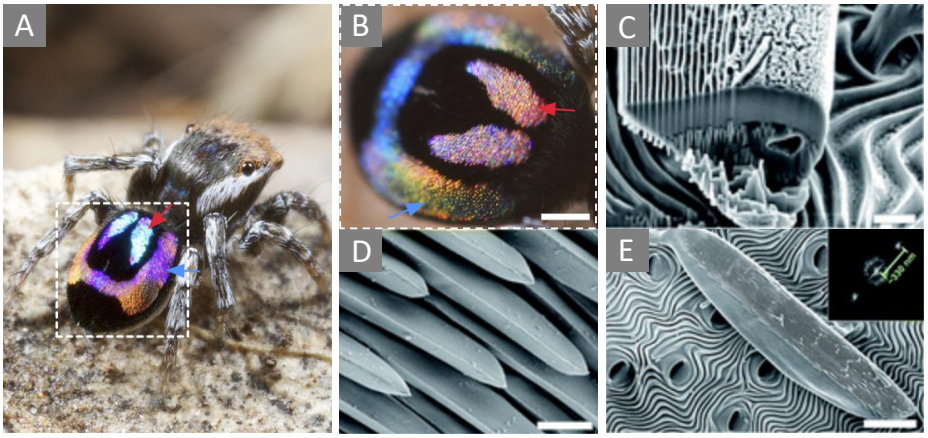


Abbildung 3: A: Fotographische Aufnahme einer männlichen, ausgewachsenen Pfauenspinne *Maratus robinsoni*, B: vergrößerte Aufnahme des Abdomen derselben Spinne (Größenbalken entspricht 200 µm) und C-E: rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Gitter der keilförmigen Dimensionen (Größenbalken entsprechen 2 µm (C) und 10 µm (D, E)). Die Abbildung wurde von WILTS *et al.*[15] und HSIUNG *et al.*[108] von der *Royal Society of Chemistry* (CC BY 3.0) und von *Nature Communications* (CC BY 4.0) übernommen und bearbeitet.

Sie bildet somit eine Rarität in der Tierwelt, welche die gesamte Spanne der Regenbogenfarben abbildet. Dieses Phänomen beruht auf einer 3D Anordnung von vertikal positionierten Tragflächen-artigen Nanogittern auf der Oberfläche und einer darunter liegenden mikroskopischen schwarzen Nagelhaut, welche eine auftretende Hintergrundstreuung vermindert und somit einen synergistischen Effekt erzeugt, resultierend in einer stärker ausgeprägten Strukturfarbe.[108]

Konträr zu den hochgeordneten periodischen Architekturen, welche aufgrund der stark ausgeprägten Fernordnung zur Entstehung von winkelabhängigen Strukturfarben führen sind in der Natur ebenfalls Beispiele für richtungs-isotrope Systeme bekannt. Diese zufällige

Anordnung impliziert lediglich eine Nahordnung, sodass einfallendes Licht an derartigen Strukturen nach den Gesetzen von RAYLEIGH und MIE diffus gestreut wird, resultierend in einer winkelunabhängigen Strukturfarbe. In der Natur sind solche Architekturen vorwiegend in den Federkleidern von Vögeln zu finden sowie dem eingehend beschriebenen *Morpho* Schmetterling – der somit beide Phänomene vereint. Verschiedenste Applikationen, wie beispielsweise Kosmetika und Farben, setzen in ihrem Anforderungsprofil eine winkelunabhängige Farberscheinung voraus, sodass sich immer mehr Forschungsgruppen mit der Entwicklung theoretischer Modelle zur fundamentalen Beschreibung sowie synthetischen Nachahmung von sogenannten photonischen Gläsern auseinandersetzen. In Anbetracht der Tatsache, dass sich die vorliegende Arbeit ausschließlich auf anisotrope Systeme zentriert, sei an dieser Stelle für detaillierte Hintergründe auf die Fachliteratur verwiesen.[109-111]

2.2. Photonische Kristalle in der modernen Wissenschaft

Das durch die Wechselwirkung mit Licht hervorgerufene faszinierende Farbenspiel der Strukturfarben beschränkt sich allgegenwärtig nicht mehr auf die bloße Existenz in der Flora und Fauna. Vielmehr hat sich über die Jahrzehnte ein interdisziplinäres Forschungsgebiet zur synthetischen Nachahmung von photonischen Kristallen etabliert, was insbesondere durch ihre prognostizierte Fähigkeit, Licht gezielt zu steuern oder gar manipulieren zu können, vorangetrieben wurde. Darüber hinaus fiel das Interesse zunehmend auf ihre winkelabhängigen Reflexionsfarben sowie diese durch den Einbau von *Stimuli*-responsiven Gruppen durch äußere Einflüsse gezielt zu schalten, um sie in optischen Sensoren, Datenspeichermaterialien, Displays sowie in Form von Sicherheitsmerkmalen einzusetzen.[54, 112, 113] Bevor in Kapitel 3 und 4 näher auf diese Thematik eingegangen wird, werden im nachfolgenden Abschnitt die physikalischen Hintergründe zur Entstehung einer photonischen Bandlücke näher betrachtet.

Das physikalische Fundament dieses beeindruckenden Phänomens war auf einer längeren Zeitskala wahrhaftig ein Mysterium der wissenschaftlichen Geschichte. Erst in den späten 60ern, genauer im Jahre 1964, gelang es J. V. SANDERS, mithilfe der Erfindung der Rasterelektronenmikroskopie das Rätsel teilweise zu entlüften und er postulierte eine Strukturaufklärung des Opaledelsteins.[75] In **Abbildung 4** ist eine fotographische Aufnahme des natürlich vorkommenden Opals sowie eine REM-Aufnahme seiner mikroskopischen Architektur gezeigt.

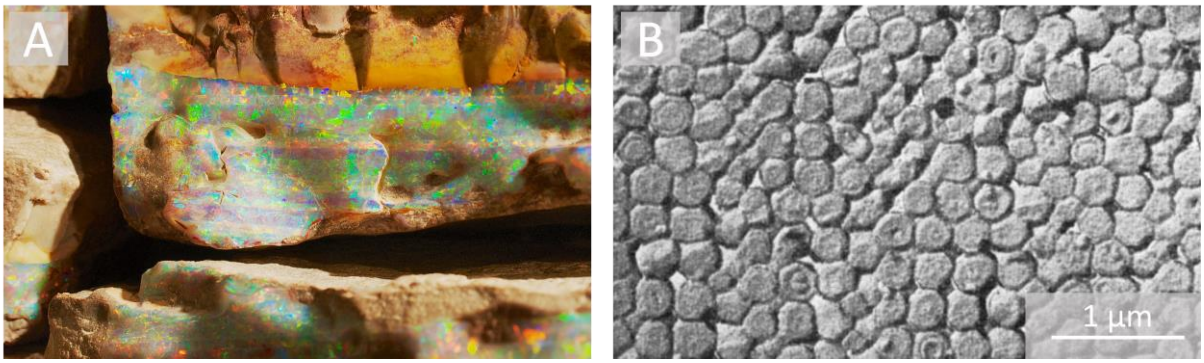


Abbildung 4: A: Fotographische Aufnahme eines natürlich vorkommenden Opaledelsteins (Shutterstock) zur Visualisierung seiner brillanten Strukturfarbe und B: REM-Aufnahme seiner mikroskopischen Architektur. Die Abbildung wurde von SANDERS und unter der Genehmigung von *Springer Nature* (Copyright © 1964) übernommen.[75]

Er demonstrierte in seinen ausführlichen Forschungsarbeiten eine Nanostruktur auf der Grundlage von monodispersen sphärischen Partikeln bestehend aus Siliziumdioxid (SiO_2), welche sich auf einer Größenskala von 150 bis 400 nm bewegen. Darüber hinaus gab er erste Hinweise hinsichtlich der dreidimensionalen Anordnung der Nanopartikel in Form eines flächenzentrierten Kristallgitters (engl.*: face centered cubic lattice*, *fcc*), welches heute zu den wichtigsten Gittertypen der kolloidalen Kristalle zählt. Nur wenige Jahre später konnte die von SANDERS aufgestellte Hypothese elementar bestätigt werden und sie besitzt bis zum heutigen Zeitpunkt ihre Gültigkeit. Demzufolge setzt sich der Opal aus einer dichtest angeordneten Kugelpackung aus hochbrechendem SiO_2 eingebettet in einer niedrig brechenden Matrix aus Luft oder amorphem Silikat zusammen.[23, 75]

Im wissenschaftlichen Sprachgebrauch werden synthetisch generierte Materialien mit einem räumlich variierenden Brechungsindex, dessen Strukturgröße der Periodizität vergleichbar ist mit der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, als photonische Kristalle tituliert.[21, 114, 115] Den Auftakt hierfür lieferten die im Jahre 1987 simultan von YABLONOVITCH und JOHN postulierten Erkenntnisse, wobei sich JOHN auf die Ausbreitung von Licht an ungeordneten Strukturen fokussierte. Einen gänzlich anderen Blickwinkel hatte YABLONOVITCH, welcher sich mit der spontanen Emission von Atomen innerhalb eines dielektrischen Spiegels beschäftigte und darüber hinaus mit der Fragestellung, diese innerhalb eines photonischen Kristalls gezielt zu kontrollieren.[116, 117] Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen werden photonische Kristalle jeher als optisches Analogon zu elektrischen Halbleitern angesehen, indem das Kristallgitter aus Atomen einer periodischen Anordnung von dielektrischen Materialien mit unterschiedlichem Brechungsindex gleichgesetzt wird; mit dem Unterschied, dass diese Strukturen sich im Größenbereich von mehreren hundert Nanometern bewegen und nicht die Propagation von Elektronen, sondern von Licht und somit von Photonen beeinflussen.[19, 118]

Wie stark diese Manipulation ausgeprägt ist hängt davon ab, über wie viele Dimensionen sich die periodische Variation der Dielektrizitätskonstanten erstreckt. Begonnen bei eindimensionalen photonischen Kristallen, welche die Ausbreitung von Licht in nur einer Richtung unterbinden bis hin zu dreidimensionalen Strukturen, wie dem Opaledelstein, welche eine Modulierung in jedwede Raumrichtung möglich machen. Dieses Alleinstellungsmerkmal führt zur Kategorisierung der photonischen Kristalle in Abhängigkeit der Ausdehnung ihrer Periodizität in eindimensionale, zweidimensionale und dreidimensionale Strukturen, wie in **Abbildung 5** schematisch illustriert.

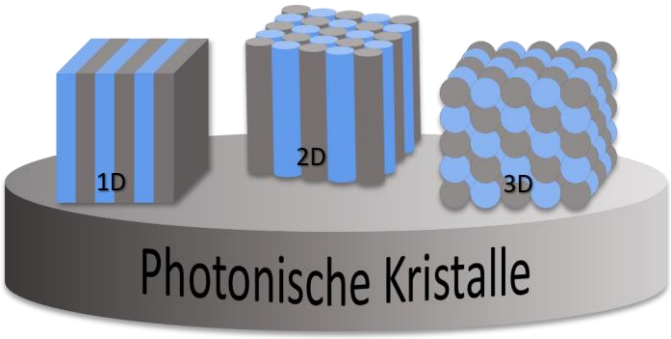


Abbildung 5: Schematische Illustration von 1D-, 2D- und 3D-photonischen Kristallen anhand von Lamellen, Zylindern und monodispersen Kugeln. Die Farben verdeutlichen die periodische Modulation des Brechungsindex. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Arbeiten von FENZL *et al.* konzipiert.[21]

Die Besonderheiten der unterschiedlichen Dimensionen konnten bereits an verschiedenen natürlich vorkommenden Vertretern veranschaulicht werden. Aus technologischer Perspektive stellen 1D-photonische Kristalle die simpelsten Vertreter dar. Wissenschaftlich meistens unter dem Begriff eines Multilayer- oder BRAGG-Reflektors bekannt, bestehen sie aus alternierenden Schichten aus einem Material mit höherem (n_1) und niedrigerem (n_2) Brechungsindex, gekennzeichnet durch eine stets konstante Schichtdicke. Langjährige Forschungsarbeiten ermöglichen heute die Fertigung von 1D hochgeordneten Strukturen mit einer hohen Genauigkeit, ausgehend von anorganischen und mesoporösen Systemen über rein Polymer-basierte Architekturen bis hin zu kompositären Materialien. Dabei beeindrucken Polymere zunehmend durch ihre, im Vergleich zu anorganischen Materialien, mechanische Flexibilität. Techniken, die hier vorzugsweise zum Einsatz kommen, sind das *Layer-by-Layer* (L-B-L) Verfahren, multiples *Spin-Coaten* sowie das Abscheiden aus der Gasphase.[16, 20, 112, 119-122]

Um eine physikalische Beschreibung der photonischen Bandlücke zu bekommen, eignet sich am besten die Darstellung von Lichtbeugung in konstruktive und destruktive Interferenz, welche

infolge von multipler Reflektion und Brechung an den unterschiedlichen Kristallebenen der hochgeordneten Struktur zustande kommt.[17, 19, 24, 123] Der physikalische Formalismus, welcher diesem Mechanismus zugrunde liegt, wurde im Jahre 1864 vom Wissenschaftler J.C. MAXWELL in seinem Konzept zu „*Die dynamische Theorie des elektromagnetischen Feldes*“ postuliert.[124] In diesem Werk setzte sich MAXWELL mit der Wechselwirkung sowie der Ausbreitung von Licht in weicher Materie auseinander und entwickelte die nach ihm benannten MAXWELL'schen Gleichungen.[18, 24, 125-127] Durch eine Kombination dieses Fundaments der Elektrodynamik und der Beschreibung von Lichtbeugung auf der Grundlage des BRAGG'schen Gesetzes wird nachfolgend zunächst am Beispiel des BRAGG-Spiegels die Abhängigkeit der photonischen Eigenschaften von periodisch geordneten Systemen beleuchtet. Hierauf wird sowohl auf verschiedene Parameter der Kristallstruktur eingegangen und die Theorie anschließend auf dreidimensionale Systeme ausgeweitet. Die Beugung von Licht mit der Wellenlänge λ, welches senkrecht auf eine Anordnung aus alternierenden Schichten mit verschiedenen Dielektrizitätskonstanten trifft, lässt sich anhand einer vereinfachten BRAGG-Gleichung (**Gleichung 1**) beschreiben.[19-21, 37, 54, 112]

$$m\lambda = 2\,(n_1 d_1 + n_2 d_2)$$ **Gleichung 1**

Hierbei steht m für die Beugungsordnung, λ für die Wellenlänge, n_i für den jeweiligen Brechungsindex und d für den entsprechenden Abstand zweier Schichten, welche den gleichen Brechungsindex vorweisen. Zunächst wird das Licht teilweise an der Grenze der einzelnen Schichten reflektiert und propagiert anschließend in die entgegengesetzte Richtung, wobei es mit erneut einfallendem Licht interferieren kann. An dieser Stelle bildet die Phasenbeziehung, genauer der Gangunterschied, der reflektierten und neu einfallenden Welle den Schlüsselfaktor und bestimmt darüber, ob und wie die beiden Wellen miteinander interferieren. So findet ausschließlich eine konstruktive oder destruktive Interferenz der beiden Wellen statt, wenn der Netzebenenabstand der hochgeordneten Struktur innerhalb der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichts oder eines Vielfachen davon liegt. Entspricht der doppelte Abstand zwischen den Ebenen exakt einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge ($m\lambda = 2d$), sodass die BRAGG-Gleichung sowohl von der einfallenden als auch von der reflektierten Welle erfüllt ist, wird im wissenschaftlichen Jargon von konstruktiver Interferenz gesprochen, resultierend in einer stehenden gedämpften Welle (**Abbildung 6**).[16, 19, 20, 37, 112, 114, 122]

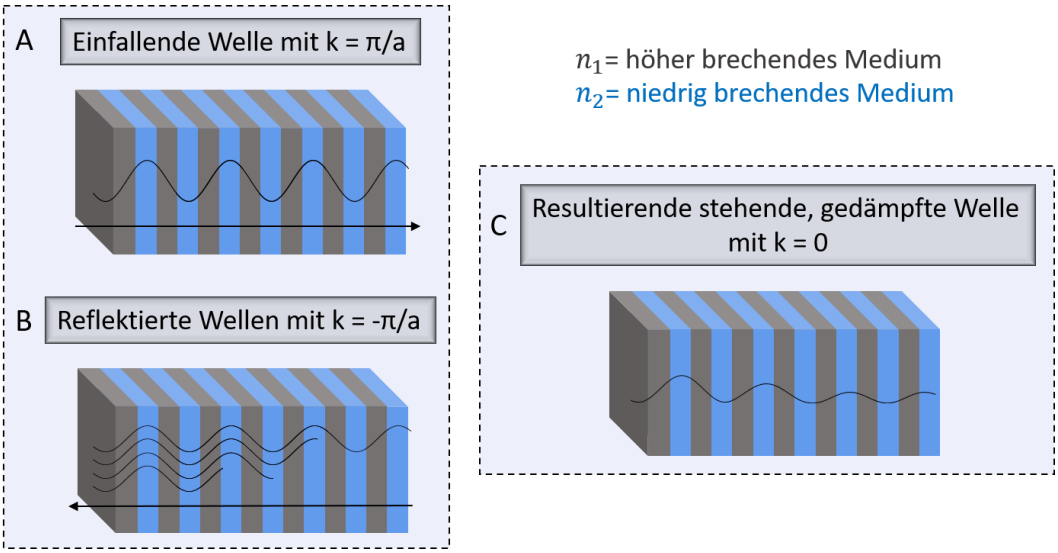


Abbildung 6: Visualisierung der Ausbreitung von Licht am Beispiel eines 1D-photonischen Kristalls unter der gleichzeitigen Annahme eines senkrechten Lichteinfalls. Dargestellt sind (A) die einfallende Welle, (B) die reflektierten Wellen und (C) die aus der Interferenz resultierende stehende gedämpfte Welle.

Genauer betrachtet wird die Phasenbeziehung gleichermaßen von der Phasenänderung an der entsprechenden Grenzfläche bestimmt, worunter der Übergang von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Material oder *vice versa* zu verstehen ist. Aufgrund dieser Tatsache kommt es nicht nur zur Ausbildung einer, sondern zweier stehender Wellen, welche sich lediglich hinsichtlich ihrer Frequenzen differenzieren und ihr Maximum bzw. Minimum entsprechend im höher- oder niedrigbrechenden Material besitzen. Diese beiden Wellen lassen sich gemäß **Abbildung 7** anschließend mit dem Wellenvektor $k = \pi/a$ und dem gegenüberstehenden Wellenvektor $k = -\pi/a$ beschreiben.

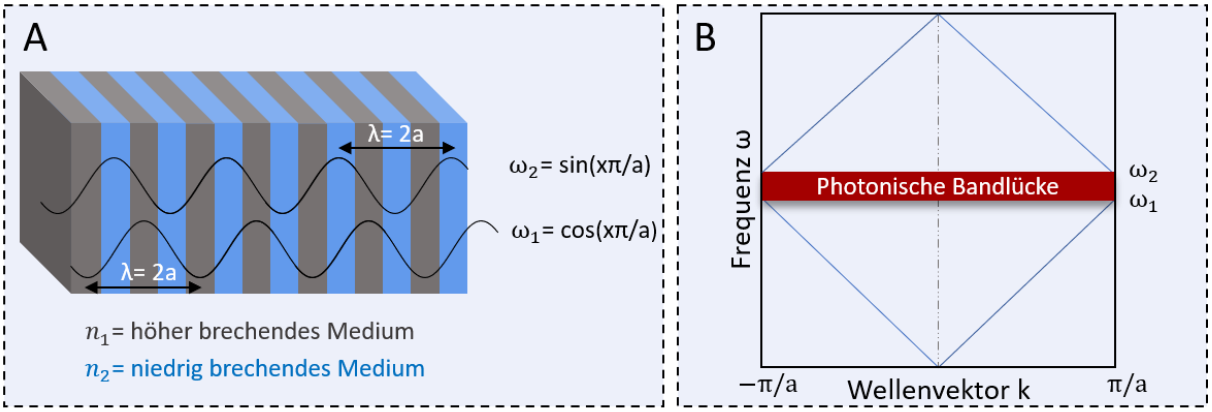


Abbildung 7: (A) Schematisch dargestellte Lokalisation von Photonen am Beispiel eines 1D-photonischen Kristalls und der resultierenden Ausbildung einer stehenden Welle sowie (B) das entsprechende Dispersionsdiagramm mit der implizierten photonischen Bandlücke.

Photonen, welche eine Energie besitzen, die innerhalb der beiden verschiedenen Frequenzen der stehenden Wellen liegt, unterliegen nicht mehr der Möglichkeit, sich in dem vorliegenden 1D BRAGG-Stapel auszubreiten. Dieses Phänomen wird unter dem Begriff der photonischen Bandlücke zusammengefasst und in der Literatur anhand von Dispersionsdiagrammen visualisiert, indem die Frequenz ω gegen den Wellenvektor k aufgetragen wird (Abbildung 7B). Während die Halbleiter-Gemeinschaft die Grenzen der Bandlücke über die Definition des Valenz- sowie des Leitungsbands gesetzt hat, wird im Rahmen der photonischen Bandlücke periodischer, dielektrischer Medien vom sogenannten Luftband und dem dazugehörigen dielektrischen Band gesprochen. Zur Charakterisierung der Breite der photonischen Bandlücke kann die Differenz der Frequenzen $\Delta\omega$, mit der Frequenz, welche sich im Mittelpunkt der Bandlücke befindet ω_m, ins Verhältnis gesetzt werden, woraus sich das sogenannte *gap-midgap-ratio* $\frac{\Delta\omega}{\omega_m}$ ergibt.[19, 24, 114, 128-131] Demgegenüber wird die Lage der Bandlücke durch die Amplitude sowie die Phasenbeziehung und somit durch die Größe der einzelnen Bausteine, welche die periodische Überstruktur ausbilden, bestimmt – was von enormer Bedeutung bei der Herstellung von synthetischen photonischen Kristallen ist. Hinzu kommt, dass die Lage der photonischen Bandlücke simultan die in Erscheinung tretende Strukturfarbe festlegt, dirigiert durch die entsprechende Wellenlänge bei der das Licht reflektiert wird. Ein letztes Kriterium bildet die Intensität der auftretenden Strukturfarbe, welche durch die Anzahl an geordneten Schichten N bestimmt wird. Wie bereits in Abbildung 5 zu erkennen ist, zeigen BRAGG-Stapel lediglich in einer Raumrichtung eine Variation der Dielektrizitätskonstanten, während sich die anderen Richtungen stets konstant verhalten. Darauf basierend ergeben sich spektral reine Farben, vorwiegend als monochromatisch bekannt. Dieses Phänomen, Licht bestimmter Wellenlänge vollständig reflektieren zu können, wurde bereits im Jahre 1887 durch den britischen Wissenschaftler LORD RAYLEIGH demonstriert. Dies trägt allerdings zur Folge, dass eindimensionale sowie auch zweidimensionale photonische Strukturen lediglich über partielle Bandlücken, sogenannte Pseudo-Bandlücken, verfügen. Eine kontrollierte Modulation der Ausbreitung von Photonen in jeder beliebigen Raumrichtung ist somit ausschließlich durch Materialien möglich, deren Dielektrizitätskonstanten periodisch entlang der x-, y- und z-Achse alternieren. Folglich setzt sich der nachfolgende Abschnitt mit dem zugrundeliegenden Formalismus auseinander, welcher die Beschreibung der photonischen Eigenschaften von dreidimensionalen Systemen mit einer weitreichenden Ordnung beschreibt.[18, 19, 37, 112, 114, 132, 133]

2.3. Wechselwirkung von Licht mit dreidimensionalen, periodischen Opalstrukturen

Ein Prototyp stellt vor diesem Hintergrund der aus monodispersen SiO_2-Partikeln aufgebaute Opaledelstein dar. Wie bereits einführend erwähnt, repräsentiert er nach SANDERS eine dichtest-gepackte Struktur gemäß dem *fcc*-Gitter.[75] In Analogie zu den eindimensionalen Vertretern können elektromagnetische Wellen an den Netzebenen der hochgeordneten Struktur reflektiert werden, wobei die hohe Symmetrie die Modulation in alle drei Raumrichtungen ermöglicht. Infolgedessen bildet die Monodispersität der Nanopartikel einen entscheidenden Faktor, welcher in Kapitel 3 zu Synthesestrategien und Selbstanordnungsprozessen von Nanopartikeln tiefgründiger adressiert wird. Gleichzeitig ergibt sich aus dem hohen symmetrischen Aufbau ein Konstrukt aus unterschiedlichen Netzebenen, wobei jede Ebene für sich mit einfallenden elektromagnetischen Wellen wechselwirken kann. Zur genauen Beschreibung dieser Kristallflächen sowie ihrer Richtung werden ganzzahlige, teilerfremde Zahlen, die sogenannten MILLER'schen Indizes (*hkl*) verwendet. Dementsprechend ergeben sich die wichtigsten *hkl*-Ebenen im *fcc*-Gitter zum (111) bzw. (-111)-Typ, welche senkrecht zur Raumdiagonalen orientiert sind, drei Ebenen des (200)/(-200)-Typs in Richtung der Würfelkanten sowie drei des (220) und (-220)-Typs in Richtung der Flächendiagonalen.[18, 37, 114, 129, 134] In **Abbildung 8** sind das *fcc*-Gitter, die Kennzeichnung der entsprechenden *hkl*-Ebenen samt ihrer Gittervektoren sowie dazugehörige rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen beispielhaft anhand einer Opalstruktur von monodispersen SiO_2-Nanopartikeln gezeigt.

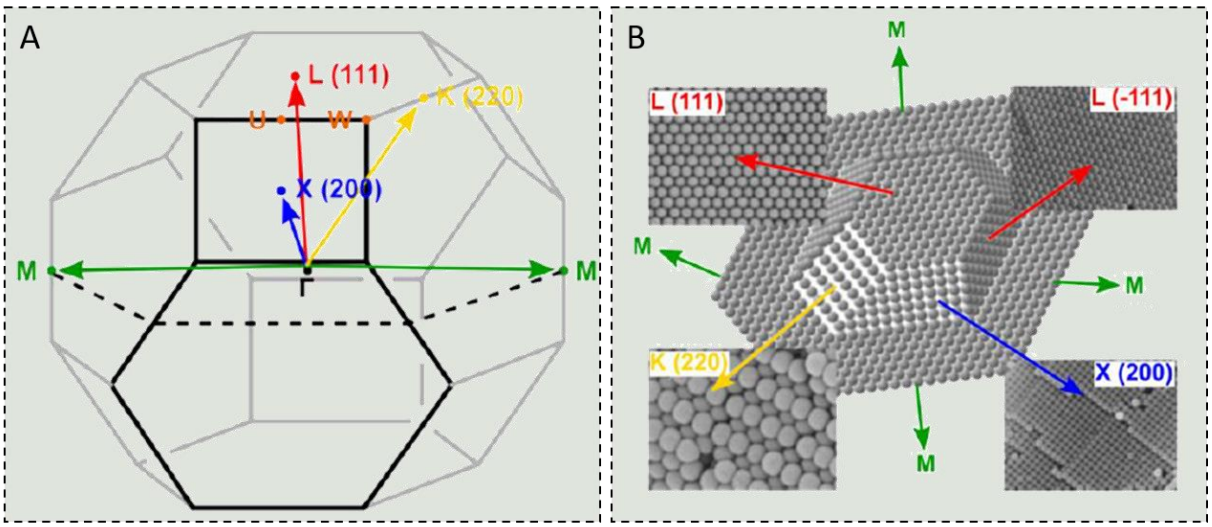


Abbildung 8: Schematische Darstellung (A) der wichtigsten Netzebenen in einem 3D photonischen Kristall am Beispiel einer hochgeordneten Opalstruktur aus monodispersen Nanopartikeln im reziproken Raum mit den entsprechenden reziproken Gittervektoren sowie (B) korrespondierende REM-Aufnahmen der (111)/(-111) (Rot), (200) (Blau) und (220) (Gelb) Ebene. Die Abbildung wurde aus den Arbeiten von LOPEZ mit Genehmigung von *John Wiley and Sons*, Inc. (Copyright © 2003) übernommen und bearbeitet [18] sowie in Anlehnung an die Literatur angefertigt.[37, 129]

Zur vollständigen Charakterisierung der photonischen Bandlücke in dreidimensionalen photonischen Kristallen muss daher die Wechselwirkung von Licht mit jeder einzelnen Netzebenenschicht berücksichtigt werden. Hierfür findet die Betrachtung der Elementarzelle im reziproken Raum statt und die Dispersionsdiagramme werden vergleichend zum eindimensionalen BRAGG-Stapel durch die Auftragung der Frequenz gegen die jeweiligen Symmetriepunkte der ersten *Brillouin*-Zone dargestellt, wobei hier auf die weiterführende Literatur verwiesen sei.[18] Aufgrund der Tatsache, dass die Reflexionsfarbe von opalartigen Strukturen durch konstruktive und destruktive Interferenz an der (111)-Ebene, welche sich stets parallel zur Oberfläche befindet, am stärksten ausgeprägt ist, dient diese folglich zur detaillierten Einführung in die optischen Eigenschaften der hochsymmetrischen dreidimensionalen Pendants.

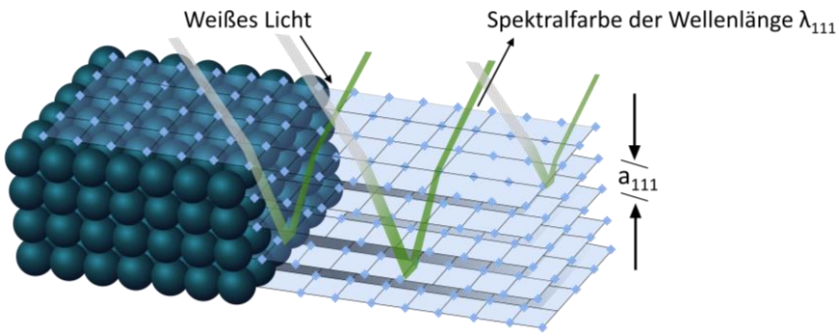


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Beugung von elektromagnetischen Wellen an einem dreidimensionalen photonischen Kristall mit repräsentativem *fcc*-Gitter. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Arbeiten von DARRAGH *et al.* angefertigt.[135]

Wie aus **Abbildung 9** hervorgeht, kommt es an der (111)-Ebene durch die Wechselwirkung mit weißem Licht zur Mehrfachreflexion, resultierend in einem BRAGG-Peak, welcher dem Beugungsmaximum und somit der Position der photonischen Bandlücke entspricht. In Abhängigkeit des Betrachtungswinkels verschiebt sich das Maximum mit kleineren Winkeln hypsochrom und umgekehrt, woraus sich die faszinierenden winkelabhängigen Reflexionsfarben ergeben. Im Allgemeinen kann die Wellenlänge λ_{111} des BRAGG-Peaks in folgenden Zusammenhang (**Gleichung 2**) gebracht werden:[37, 54, 112, 115]

$$\lambda_{111} = 2 \cdot n_{eff.} \cdot a_{111} \cdot \sin(\delta) \qquad \textbf{Gleichung 2}$$

Folglich nimmt nach der BRAGG-Gleichung nicht alleine die Periode a_{111} Einfluss auf die Spektralfarbe der Reflexion, sondern ebenfalls der Winkel δ unter dem sich das Licht im Inneren der Struktur ausbreitet sowie der effektive Brechungsindex $n_{eff.}$ des Materials. Weiterhin kann

die Periode a_{111} in diesem Zusammenhang aus dem Durchmesser d der dichtest-gepackten Kugeln (**Gleichung 3**) und der effektive Brechungsindex mithilfe der verschiedenen Volumenanteile ϕ_i und den dazugehörigen Brechungsindices n_i (**Gleichung 4**) berechnet werden.[21, 37, 54, 112, 115]

$$a_{111} = d\sqrt{\frac{2}{3}} \qquad \textbf{Gleichung 3}$$

$$n_{eff.} = \sum_i \phi_i \cdot n_i \qquad \textbf{Gleichung 4}$$

Nach Einsetzen von Gleichung 3 in Gleichung 2 wird schließlich eine modifizierte BRAGG-Gleichung (**Gleichung 5**) erhalten, welche in der synthetischen Herstellung von opalartigen Strukturen von signifikanter Bedeutung ist, da sie die reflektierte Wellenlänge λ_{111} an der Periode a_{111} in direkten Zusammenhang mit dem mittleren Partikeldurchmesser d, dem effektiven Brechungsindex $n_{eff.}$ und dem Winkel δ, unter dem sich das Licht ausbreitet, bringt.[21, 37, 54, 112, 115]

$$\lambda_{111} = 2d\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot n_{eff.} \cdot sin(\delta) \qquad \textbf{Gleichung 5}$$

Fällt Licht senkrecht, also unter einem Winkel von 90°, auf die Netzebenen der dreidimensionalen Opalstruktur, so ergibt sich der $sin(90°)$ zu eins, sodass die Lage der photonischen Bandlücke und somit die finale Spektralfarbe der Reflexion direkt über den Partikeldurchmesser sowie den effektiven Brechungsindex kalkuliert werden kann. Für den Fall einer Opalstruktur, welche aus Polymer-basierten Nanopartikeln der Größe 200-300 nm aufgebaut ist und demnach einen Brechungsindex im Bereich von etwa $n = 1{,}4 - 1{,}5$ aufweist, ergibt sich λ_{111} zu (460 bis 685 nm) bzw. (490 bis 735 nm), sodass die gesamte Spanne der Regenbogenfarben abgedeckt werden kann. Klassische Polymere, welche einen Brechungsindex in dem genannten Bereich aufweisen, sind nachfolgend in **Abbildung 10** dargestellt.

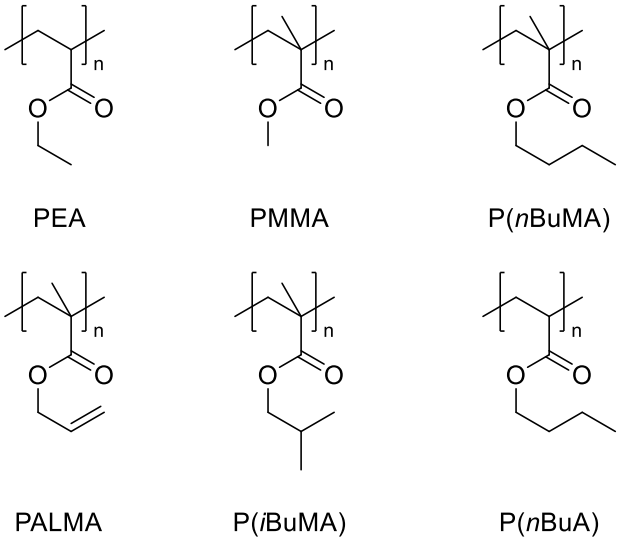


Abbildung 10: Beispiele für klassische Polymere, welche für die Herstellung kolloidaler Kristalle verwendet werden und einen Brechungsindex im Bereich von 1,4 bis 1,5 aufweisen. Hierbei stehen die Abkürzungen für Polyethylacrylat (PEA), Polymethylmethacrylat (PMMA), Poly(*n*-Butylmethacrylat) (*n*BuMA), Polyallylmethacrylat (PALMA), Poly(*iso*-Butylmethacrylat) (P*i*BuMA) und Poly(*n*-Butylacrylat) (P*n*BuA).[136]

Weiterhin wirkt sich der Brechungsindex oder vielmehr der Brechungsindexkontrast nicht nur auf die reflektierte Wellenlänge λ_{111} aus, sondern ebenfalls auf die Amplitude und die Breite der photonischen Bandlücke. Hierfür setzte FRESNEL die Intensität der einfallenden und reflektierten Wellen in Zusammenhang und bezeichnete den Ausdruck als Reflexionsvermögen R, welches als Maß für die Intensität und demgemäß der Brillanz der auftretenden Strukturfarbe gilt (**Gleichung 6**).[19-21, 37, 54, 115]

$$R = \left[\frac{n_0 - n_s\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^{2N}}{n_0 + n_s\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^{2N}}\right]^2 \qquad \textbf{Gleichung 6}$$

Neben den jeweiligen Brechungsindices der dielektrischen Materialien wird der Brechungsindex des Substrates n_s und des umgebenden Mediums n_0 sowie die Anzahl an periodischen Schichten N miteinbezogen. Dabei lässt sich festhalten, je höher der vorliegende Brechungsindexkontrast, desto brillanter die daraus resultierende Strukturfarbe und desto breiter der BRAGG-Peak bzw. die photonische Bandlücke (**Gleichung 7**).[19, 21, 37, 54, 115]

$$\Delta\lambda_0 = \frac{4\lambda_0}{\pi}\arcsin\left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}\right) \qquad \textbf{Gleichung 7}$$

Auf diesen Erkenntnissen aufbauend hat sich gezeigt, dass die Opalstruktur unabhängig von der Symmetrie nicht dazu in der Lage ist, eine vollständige photonische Bandlücke zu erzeugen, sondern durch den zu geringen Brechungsindexkontrast stets auf eine Pseudobandlücke limitiert ist. Eine Lösung oder vielmehr eine Strategie zur Generierung einer vollständigen photonischen Bandlücke aus künstlich hergestellten Opalen stellt die Invertierung des *fcc*-Gitters dar; ein anderes Konzept verfolgt den Einsatz von formanisotropen Grundbausteinen, worauf hier nicht näher eingegangen wird.[137-139] Die Invertierung beschreibt den Prozess, bei welchem die 3D-räumliche Anordnung der dielektrischen Materialien vertauscht wird, wobei der Opal in diesem Zusammenhang als Templat fungiert. Nachdem somit im ersten Schritt ein *fcc*-Gitter konstruiert wird, werden nachfolgend die Zwischenräume mit einem hochbrechenden Material infiltriert und zu einer kontinuierlichen Matrix mit hoher Stabilität gehärtet. Hierbei stehen diverse Methoden zur Verfügung, sodass die Infiltration mit den verschiedensten Materialien realisiert werden kann. Im letzten Schritt werden die als Templat fungierenden Kugeln des *fcc*-Gitters, in Abhängigkeit des verwendeten Materials, entfernt.[140] Hierbei können Strukturen basierend auf Siliziumdioxid leicht durch eine Ätzung mit Flusssäure entfernt werden, wohingegen Polymere bevorzugt einer thermischen Behandlung (Kalzinieren) unterzogen werden. Die entstehende invertierte Struktur wird in der Literatur als Replikat bezeichnet und besteht in Analogie zu kolloidalen Kugeln aus Luftporen in einer festen Matrix. Für derartige Systeme mit einem implizierten Brechungsindexkontrast von $\geq 2{,}8$, wie beispielsweise Silizium und Germanium, konnten über theoretische Simulationsarbeiten bereits vollständige photonische Bandlücken vorhergesagt werden.[140] Die erste wegweisende Arbeit auf diesem Gebiet ist hingegen auf die Gruppe um RINNE *et al.* im Jahre 2008 zurückzuführen. Sie zeigten erstmals die erfolgreiche Generierung eines Inversopals auf der Basis von Silizium mit einer vollständigen photonischen Bandlücke. Darüber hinaus brachte die Gruppe gezielt Defektstrukturen in das System ein und erreichte somit die gezielte Lokalisation von Licht.[141] Sie ebneten damit den Weg dieser Materialien im Feld der Telekommunikation, im Bereich von optischen Leitern sowie optischen Schaltkreisen.[118, 142] Weiterhin lässt sich anhand solcher porösen Strukturen, welche fortführend als Inversopale bezeichnet werden, eine verbreiterte Pseudobandlücke in Richtung der sich parallel zur Oberfläche befindenden (111)-Ebene feststellen.

Zusammengefasst zeigt sich, dass auf Basis der BRAGG-Gleichung eine gute Grundlage zur Beschreibung der photonischen und optischen Eigenschaften von photonischen Kristallen gegeben ist. Im Speziellen verdeutlicht sie, dass die final in Erscheinung tretende Strukturfarbe in Abhängigkeit mit der Wellenlänge, dem effektiven Brechungsindexkontrast sowie dem Einfallswinkel des Lichtes steht. Darüber hinaus bietet sie insbesondere im Bereich der

synthetischen Herstellung von hochgeordneten, dreidimensionalen Architekturen, welche auf der mikroskopischen Anordnung des natürlich vorkommenden Opaledelsteins basieren, die Möglichkeit, die resultierende Reflexion gezielt über den mittleren Partikeldurchmesser und den effektiven Brechungsindexkontrast zwischen der Matrix und den Kolloiden zu berechnen. Neben der Größenordnung und dem entsprechenden Brechungsindexkontrast werden an die Syntheseschritte sowie Verarbeitungsprozesse eine Reihe weiterer Anforderungen gestellt, welche im nachfolgenden Kapitel sowohl an anorganischen, organischen als auch hybriden Systemen benannt werden.

3. Synthesestrategien und Selbstanordnungsprozesse von monodispersen Nanopartikeln

Im vorherigen Kapitel wurden die theoretischen Hintergründe von photonischen Kristallen ausführlich beleuchtet. Neben der eindrucksvollen Einführung von beispielhaften Auszügen aus der belebten und der unbelebten Natur in Form von 1D, 2D und 3D hochgeordneten Strukturen wurde explizit auf die zugrunde liegenden Mechanismen der Farbgebung eingegangen und dabei der Begriff der Strukturfarbe in den Vordergrund gerückt. Der Opal konnte als der wohl bekannteste Vertreter der 3D-photonischen Kristalle einen gezielten Einblick in die Wechselwirkung dieser Materie mit Licht geben sowie die Zusammenhänge und Abhängigkeiten der BRAGG-Gleichung verdeutlichen. Somit konnte schließlich das Fundament für das folgende Kapitel geebnet werden, welches sich zu Beginn mit der Herstellung von organischen sowie anorganischen Nanopartikeln und darauf aufbauend mit der Verarbeitung zu kolloidalen Kristallen auseinandersetzt.

Vielfalt in der Materie der Nanopartikel

Der Begriff der Nanotechnologie hat in den letzten zwei Jahrzehnten unbestreitbar den Durchbruch in der Wissenschaft erzielt, was sich in einer zehnfach höheren Anzahl (2.530.000) an wissenschaftlichen Publikationen im Vergleich zum Jahre 1999 widerspiegelt.[143, 144] Die darin enthaltene Silbe *nano* ist im heutigen Sprachgebrauch fest verankert und in den unterschiedlichsten Zweigen der Naturwissenschaften wiederzufinden, wie beispielsweise in der Physik, der Chemie, der Optik und der Biotechnologie.[145-148] Abgeleitet aus dem griechischen Wort *nano* für „zwergenhaft“ ist zunächst davon auszugehen, dass es sich bei dieser Spezies um kleinste Teilchen auf der Nanometerskala handelt, welche für das bloße menschliche Auge nicht sichtbar sind. Entgegengesetzt lösen die eindeutige Definition und der Gebrauch von *nano* eine bis dato fortwährende Diskussion aus, sodass nicht klar ist, ob hiermit ausschließlich einzelne Atome oder darüber hinaus komplexe Strukturen von Molekülen miteinbezogen werden.[149-151] Nichtsdestotrotz sprechen etliche Arbeiten bei kolloidalen Nanopartikeln von derartigen Systemen, welche mindestens in einer Dimension eine Größenordnung von 1-1000 nm aufzeigen, worauf sich im weiteren Verlauf des Kapitels gestützt wird.[152, 153] Aufgrund ihres deutlichen Größenunterschieds im Vergleich zu ihren makroskopischen Vertretern oder gar den Materialien im *Bulk* ergeben sich für sie besondere optische, magnetische, thermische, elektronische, chemische sowie physikalische Eigenschaften, wobei insbesondere ihr immens großes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis von zentraler Bedeutung in der Forschung ist.[154, 155] Ein bekannter Wissenschaftler, welcher den Siegeszug der Nanotechnologie in Gang setzte, war der amerikanische Physiker RICHARD P. FEYNMANN mit seinem Vortrag *„There‘s plenty of room at the bottom“*. Er beschäftigte sich

schon früh mit dem Aufbau kleinster Strukturen zur Generierung neuartiger Systeme mit gänzlich unterschiedlichen Eigenschaftsprofilen.[156] Obgleich es der Menschheit aufgrund der fehlenden Forschung und Gerätschaften damals nicht allgegenwärtig war, so haben Nanopartikel bereits im frühen Mittelalter verschiedene Funktionen übernommen und wurden beispielsweise als farbgebendes Pigment in der Herstellung von Gläsern oder Gemälden verwendet.[157, 158]

Demgegenüber stehen die heutzutage zahlreichen synthetisch erzeugten Nanopartikel, welche durch rationales Materialdesign und *Shape Engineering* ausgehend von verschiedenen Materialien organischer oder anorganischer Natur zusätzlich in den unterschiedlichsten Formen wie Stäbchen, Röhren, Plättchen, Dreiecken, Ellipsoiden, Würfeln, Oktaedern und Sphäroiden auftreten. In Abhängigkeit der entsprechenden Größe, dem Material sowie der daraus resultierenden Größenverteilung können die finalen Eigenschaften maßgeschneidert auf die gewünschte Anwendung eingestellt werden.[159-162] Hierbei werden Nanopartikel grundlegend in drei verschiedene Kategorien klassifiziert: Organische, anorganische und Kohlenstoff-basierte Nanopartikel sowie in Abhängigkeit ihrer Dimension.[163-165] Um die Vielfalt dieser Materialien zu verdeutlichen, sind einige ausgewählte Beispiele in **Abbildung 11** zusammengefasst.

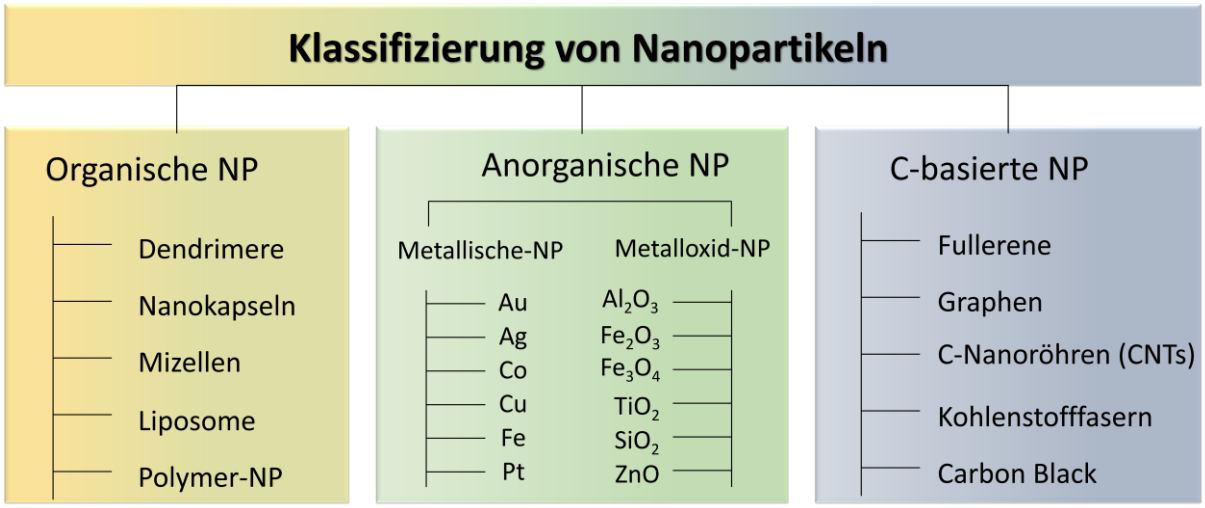


Abbildung 11: Übersicht zur Klassifizierung von Nanopartikeln in organische, anorganische und Kohlenstoff-basierte Nanopartikel sowie dazugehörige Beispiele.[163-165]

Einen Großteil bilden hierbei Nanopartikel auf der Basis von Kohlenstoff, wobei der bekannteste Vertreter der sogenannte Industrieruß (engl.: *carbon black*) darstellt, welcher den globalen Markt anführt und als verstärkender Füllstoff in Reifen, als Beschichtung oder als Leitzusatz in

Batterien eingesetzt wird.[166] Für weitere Kandidaten wie Fullerene, Kohlenstoffnanoröhren (engl.: *carbon nanotubes*, CNTs) sowie Kohlenstofffasern und deren Applikation im Bereich der Sensorik, Photokatalyse sowie der Theranostik wird hier auf die detaillierte Fachliteratur verwiesen.[167-169] Im Bereich der anorganischen Nanopartikel beeindrucken insbesondere Gold (Au)-Partikel durch ihre chemische Stabilität, ihre einzigartigen plasmonischen und photothermischen Eigenschaften sowie ihre Flexibilität hinsichtlich der Synthese.[170-172] In diesem Rahmen haben sich durch intensive Forschungsarbeiten zwei Hauptstrategien zur Synthese von Au-Nanopartikeln etabliert. Die erste Variante beruht auf der einfachen Reduktion von Tetrachlorogoldsäure ($HAuCl_4$) in Anwesenheit von Natriumcitrat, welches sowohl als Reduktionsmittel als auch als Stabilisierungsreagenz fungiert. Dennoch haben sich heutzutage primär Saat-Wachstums-Prozesse durchgesetzt, welche mit hoher Effizienz und Präzision in der Einstellung der Größe, der Geometrie sowie der resultierenden Größenverteilung überzeugen.[173] So existieren in der Literatur bereits verschiedene Arbeiten zur Synthese von sphärischen als auch anisotropen stäbchenförmigen Au-Nanopartikeln mit einer engen Größenverteilung. Ein Beispiel stellen die ersten Arbeiten von JANA *et al.* dar, welche auf der Basis von Natriumborhydrid ($NaBH_4$) als Reduktionsmittel und Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als Stabilisierungsreagenz zylindrische Goldstäbchen produzierten.[174] In Abhängigkeit des Prozesses sind neben anisotropen Stäbchen-förmigen Goldpartikeln ebenfalls monodisperse sphärische Nanopartikel realisierbar.[175-177] Derartige Saat-Wachstums-Prozesse, welche die besondere Charakteristik einer schnellen Nukleation und eines längeren Wachstums aufweisen, beschränken sich keineswegs auf die Synthese von Au-Partikeln, sondern werden umfassend zur Herstellung monodisperser sphärischer Nanopartikel herangezogen. In dieser Arbeit wird diese Strategie für anorganische Silika-Partikel sowie Polymer-basierte Nanopartikel mit repräsentativer Kern-Schale-Morphologie verfolgt, welche in den nachfolgenden Unterkapiteln in Form des STÖBER-Prozesses und der Emulsionspolymerisation näher erläutert werden.

3.1. Synthese Polymer-basierter Nanopartikel

Das Forschungsgebiet der Polymer-basierten Nanopartikel (engl.: *polymer-based nanoparticles*, PNPs) hat sich in den letzten Jahren enorm vergrößert und ist mittlerweile in einem weiten Anwendungsspektrum von signifikanter Bedeutung, begonnen bei Adhäsiven und Farben, über Additive im Bereich der Papier- und Textilindustrie bis hin zu funktionalen Anwendungen im Sektor der Elektronik und im biomedizinischen Bereich.[26, 178-181] Diese rasante Entwicklung ist nicht ausschließlich auf ihre fundamentalen Eigenschaften zurückzuführen, sondern wurde stets von einem zunehmend besseren Verständnis hinsichtlich der Präparation begleitet.[27]

Bedingt dadurch, dass verschiedene Parameter wie das polymere System an sich, die Größe, die Form sowie die resultierende Dispersität Einfluss auf die finalen Eigenschaften der Nanopartikel nehmen, müssen diese stets spezifisch auf die spätere Anwendung abgestimmt und optimiert werden. Der Auftaktschritt besteht somit darin, die auf das Anforderungsprofil passende Herstellungsmethode der Nanopartikel zu evaluieren, wobei dem Wissenschaftler grundsätzlich zwei verschiedene Routen zur Auswahl stehen. Die erste Gruppe umfasst physikalische Methoden, welche auf der Verwendung einer Dispersion aus Präpolymeren basieren, wie beispielsweise die Lösungsmittelverdampfung[182, 183], das Aussalzen[184, 185], die Dialyse[186] sowie die überkritische Fluidtechnologie.[187-189] Weitaus mehr Potenzial liefert hingegen die direkte Polymerisation von einzelnen Monomerbausteinen über den Einsatz verschiedener Polymerisationsmethoden. Im Vordergrund stehen dabei insbesondere Techniken auf der Basis der Heterophasenpolymerisation sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln, wie die Suspensions-, Dispersions-, Miniemulsions-, Fällungs-, und die Emulsionspolymerisation.[26-28, 190, 191] In Bezug auf die Thematik der vorliegenden Arbeit und der späteren Anwendung der kolloidalen Partikel in Form von 3D-photonischen Kristallen bildet ein Parameter den Schlüsselfaktor im Gesamtbild: Die Größe der Nanopartikel. Um später eine gewünschte Wechselwirkung mit sichtbarem Licht zur Generierung einer ausgeprägten Strukturfarbe zu erzielen, müssen die Partikel in einem Größenbereich der Hälfte des entsprechenden Wellenlängenbereichs liegen, was einem Durchmesser von etwa 200 bis 350 nm entspricht und simultan eine enge Größenverteilung aufzeigen. Somit sind an die Synthesen der Partikel stets hohe Anforderungen geknüpft mit einer Standardabweichung kleiner 5 % gemäß dem „*National Institute of Standards and Technology*“.[24, 37, 129] Um diese Bandbreite von Parametern effizient zu erfüllen, stellt die Emulsionspolymerisation die Methode der Wahl dar. Einer der größten Vorteile, welche diese Polymerisationsmethode mit sich bringt, ist die Verwendung von Wasser als Dispersionsmedium. Wasser ist keinesfalls nur aus ökologischer Sichtweise unbedenklicher gegenüber organischen Systemen, sondern zudem kostengünstiger mit einem gleichzeitig effektiveren Wärmetransport durch die vergleichsweise bessere thermische Leitfähigkeit. Dieser Aspekt ist vor allem bei einem *Up-Scaling* in der Industrie unter einer sicheren Reaktionsführung essentiell, indem die selbst bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten gute Wärmeabfuhr, einen signifikanten Anstieg der Viskosität unter Eintreten des sogenannten TROMMSDORF-NORRISH-Effekts unterbindet.[26, 192, 193] Darüber hinaus kommt diese Individualität der weiteren Verarbeitung der Polymerdispersionen sowie der Verwendung im medizinischen Bereich unter Beibehaltung eines physiologischen Milieus zugute. Ein weiteres Vermögen, welches die Emulsionspolymerisation stets zu einer interessanten Strategie im Bereich des Material-Designs macht, ist die einfache und gute Zugänglichkeit gegenüber einer

Vielfalt an diversen Monomerbausteinen wie Dienen, Vinylmonomeren, Acrylaten sowie Methacrylaten.[26, 28, 191, 194] Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Emulsionspolymerisation zur Herstellung von monodispersen Kern-Schale-Partikeln angewendet, sodass folgend die theoretischen Grundlagen der Emulsionspolymerisation detailliert betrachtet und gleichzeitig ihre Bedeutung im industriellen Kontext eingeordnet wird.

3.1.1. Emulsionspolymerisation

Der erste Impuls eine Polymerisation in heterogener Phase durchzuführen, indem die Monomere feindispergiert in einer wässrigen Phase vorliegen, wurde von der heutigen *Bayer AG* im Jahre 1912 gesetzt.[28] In den nachfolgenden Jahren konzentrierten sich immer mehr Studien auf die neuartige Methode und es wurden bald die ersten Reviews von KATZ und MARK publiziert.[28, 195-197] Während die Emulsionspolymerisation in ihrem Anfangsstadium hauptsächlich zur Herstellung von Synthesekautschuk, wie beispielsweise Styrol-Butadien-Kautschuk (engl.*: styrene-butadiene rubber*, SBR) eingesetzt wurde, nimmt sie heute einen essentiellen Stellenwert in der globalen Produktion von diversen Kunststoffen ein, was sich in einem von *Zion Research* postuliertem Umsatz für das Jahr 2026 von ca. 42 Milliarden USD zeigt.[198] Sie hat sich somit großtechnisch als Prozess in der chemischen Industrie etabliert, was nicht zuletzt auf die Herstellung von Latexdispersionen mit vielseitigen und maßgeschneiderten Eigenschaftsprofilen zurückzuführen ist. Allerdings liegt ihr ein komplexes System zugrunde, da sie die Mechanismen der freien radikalischen Polymerisation (engl.*: free radical polymerization*, FRP) immer im Kontext mit den Besonderheiten von Kolloiden, insbesondere der Dispersionsstabilität, betrachten muss.[191] Der vor diesem Hintergrund renommierte Wissenschaftler H. FIKENTSCHER postulierte die erste qualitative Darstellungsweise des Mechanismus und offenbarte, dass die Polymerisation nicht, wie bis zu diesem Zeitpunkt vermutet, in fein dispergierten Monomertropfen stattfindet, sondern im wässrigen Milieu.[199] Folgend brachte W. D. HARKINS nach dem zweiten Weltkrieg eine weiterführende Theorie hervor, welche bis zum heutigen Tage ihre allgemeine Gültigkeit besitzt. Diese These basiert auf einem Vierkomponentensystem aus Wasser, einem geringfügig in Wasser löslichem Monomer, einem wasserlöslichen Initiator und amphiphilen Verbindungen, den Tensiden. Darüber hinaus lässt sich die Emulsionspolymerisation nach der Theorie von HARKINS sowie SMITH und EWART in drei aufeinanderfolgende Phasen differenzieren (**Abbildung 12**), welche im Folgenden ausführlich behandelt werden.[26, 193, 200, 201]

Den Beginn räumt die sogenannte Nukleationsphase oder auch Keimbildungsphase ein, bei welcher das Monomer durch starkes Rühren zu ca. 10^{10} fein verteilten Monomertröpfchen pro

cm^3 Wasser dispergiert wird. Zugleich liegt der Emulgator in einer Konzentration, welche sich oberhalb der kritischen Mizellenbildungskonzentration (engl.: *critical micelle concentration*, CMC) befindet vor und bildet Mizellen bestehend aus ca. 100 Tensidmolekülen aus. Hierbei finden sowohl ionische Tenside, wie das anionische Natriumdodecylsulfat (engl.: *sodium dodecyl sulfate*, SDS) und das kationische Dodecyltrimethylammoniumbromid (engl.: *dodecyltrimethylammonium bromide*, DTAB) Einsatz als auch nicht-ionische Tenside, wie amphiphile Oligomere oder Emulgatoren aus der Triton-Familie, auf der Basis von Polyethylenglykol (PEG).[26, 191, 202, 203]

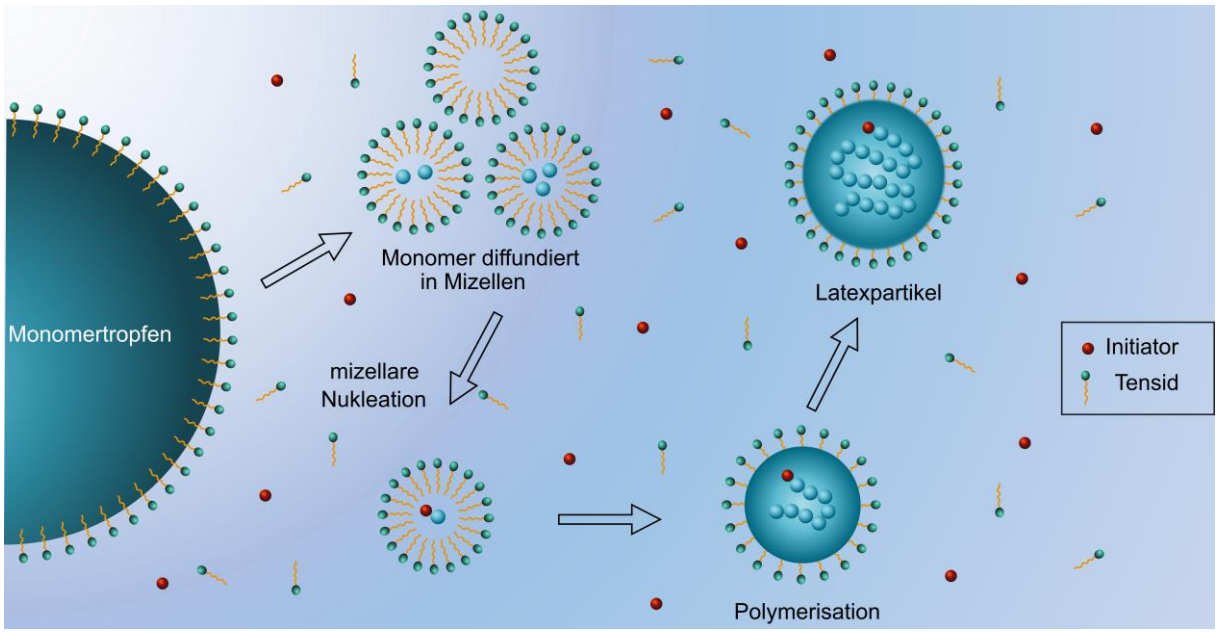


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Verlaufs der Emulsionspolymerisation nach dem Mechanismus einer mizellaren Nukleation nach HARKINS.[200] Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Literatur angefertigt.[204]

In Abhängigkeit des verwendeten Systems wird die partikuläre Stabilisation über elektrostatische Mechanismen bedingt durch eine Abstoßung gleicher Oberflächenladungen oder über die Konformation und eine dadurch induzierte sterische Hinderung realisiert. Vor dem Hintergrund, dass die Stabilität während und nach der Polymerisation von immenser Bedeutung ist, wurde die Wahl des Tensides in Abhängigkeit verschiedener Parameter ausführlich studiert. Zudem sind ebenfalls Arbeiten über die Kombination von elektrostatischer und sterischer Stabilisation durch den Einsatz von Polyelektrolyten bekannt.[26, 191, 205] Die hydrophile Seite der Tenside ist stets zur wässrigen Phase hin orientiert, während sich die eher hydrophoben Bereiche nach Innen zusammenlagern und somit einen hydrophoben, vom Wasser abgegrenzten Raum, schaffen. Basierend auf dieser Hydrophobizität löst sich das im Wasser weitestgehend unlösliche Monomer gut und diffundiert in die gebildeten Mizellen.

Demgegenüber bringt der Initiator eine sehr gute Wasserlöslichkeit mit, zerfällt in der wässrigen Phase und trifft im Anschluss überwiegend auf die im 10^8-fachen Überschuss vorhandenen Mizellen. Daraufhin dringen die Initiator-Radikale in die Mizellen ein und starten die Polymerisation der sich darin befindenden Monomere. Dieses Modell der Teilchenbildungsphase wird auch als mizellare Nukleierung tituliert. Im Laufe der Reaktion wachsen die als Latex bezeichneten Partikel stetig. Damit eine adäquate kolloidale Stabilität des wachsenden Latexpartikels gewährleistet werden kann, lösen sich leere Mizellen, welche nicht zur Nukleierung beitragen, auf und unterstützen den wachsenden Bedarf an Tensidmolekülen an der Oberfläche der Latexpartikel. Darüber hinaus desorbieren die Tensidmoleküle, welche an der Grenzfläche der Monomertropfen und der kontinuierlichen wässrigen Phase sitzen und diffundieren ebenfalls zu den expandierenden Partikeln. Dadurch sinkt die Konzentration der Tenside in Lösung und eine Neubildung von Oligomeren über die mizellare Nukleierung findet nicht statt. Gleichzeitig steigt die Reaktionsgeschwindigkeit in dieser Phase kontinuierlich an, da stetig freie Radikale aus der wässrigen Phase in die Mizellen eindringen, resultierend in einer steigenden Anzahl an Polymerisationszentren. Sobald keine freien Mizellen mehr im System vorhanden sind, ist die erste Phase nach HARKINS beendet, was etwa einem Umsatz von 10-20 % entspricht.[200] Dieser charakteristische Punkt, der gesamte Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit, die Veränderung der Oberflächenspannung an der Grenzfläche Wasser-Luft sowie der Umsatz in Abhängigkeit der Zeit sind in **Abbildung 13** zusammengestellt.

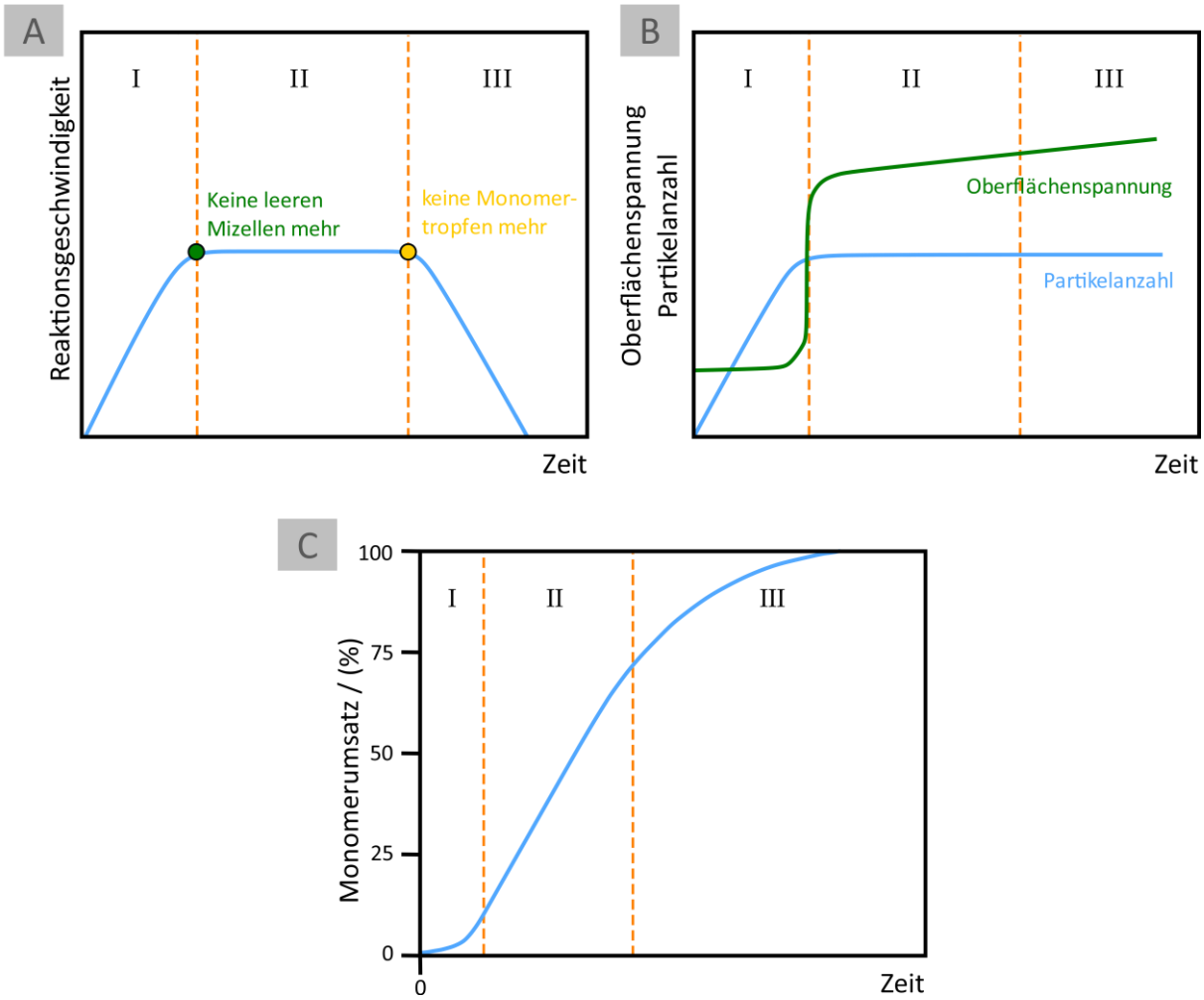


Abbildung 13: A: Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit während der verschiedenen Phasen der Emulsionspolymerisation (I: Nukleationsphase, II: Wachstumsphase und III: Verarmungsphase) und Kennzeichnung der charakteristischen Punkte zum Zeitpunkt an dem keine leeren Mizellen und keine Monomertropfen mehr vorliegen, B: Zeitlicher Verlauf der Oberflächenspannung sowie der Partikelanzahl und C: Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit im Kontext der verschiedenen Intervalle der Emulsionspolymerisation.

Bei der Verwendung von Monomeren mit einer stärkeren Wasserlöslichkeit greift das Modell der Nukleation von HARKINS nicht mehr und es wird auf ein von FITCH und TSAI erweitertes Modell der homogenen Nukleation zurückgegriffen.[206, 207] Laut dieser Theorie findet die Initiierung nicht in den Mizellen, sondern bereits in der wässrigen Phase durch den Zerfall des Initiators und der anschließenden Bildung von Oligomer-Radikalen statt. Mit steigendem Polymerisationsgrad weisen die oligomeren Ketten einen zunehmenden hydrophoben Charakter auf, lagern sich zusammen und werden von Tensiden stabilisiert. Ab diesem Zeitpunkt verhalten sich die wachsenden Latexpartikel in Analogie zu oben beschriebenem Prozess, sodass der einzige Unterschied der beiden Nukleationsmechanismen zu Beginn der ersten Phase der Polymerisation und somit in der Bildung von beladenen Mizellen besteht. Zeitlich gesehen nimmt die Keimbildungsphase nur einen kurzen Abschnitt der

Emulsionspolymerisation ein, jedoch spielt sie bereits eine entscheidende Rolle im Hinblick auf die späteren Eigenschaften der Materialien, da zu diesem Zeitpunkt durch die Menge an Tensiden die Anzahl der Partikel und demnach die finale Größe festgelegt wird. Zusätzlich nehmen ebenfalls die Konzentration des Initiators, die Löslichkeit der Monomere, die Prozesstemperatur sowie die Rührgeschwindigkeit Einfluss auf die Größe der Nanopartikel.[191, 193, 200, 206-208] In diesem Zusammenhang geht eine bedeutende Forschungsarbeit in der Historie der Emulsionspolymerisation auf die Wissenschaftler SMITH und EWART zurück, welche den Auftaktschritt in der quantitativen Beschreibung der Nukleationsphase lieferten. Basierend auf dem nach HARKINS postulierten Mechanismus der mizellaren Nukleation sowie den Randbedingungen, dass die von Tensiden besetzte Oberfläche für Mizellen und Polymerpartikel gleich ist, die Diffusionsgesetze sowohl für die Mizellen als auch die Polymerpartikel gültig sind und die Partikel nach erfolgter Nukleierung mit konstanter Geschwindigkeit wachsen, postulierten sie zwei idealisierte Konzepte, welche einerseits eine obere (N_O) und andererseits eine untere (N_U) Grenze der Partikelanzahl festlegen. Im Falle der oberen Grenze gehen die Wissenschaftler davon aus, dass die in der wässrigen Phase erzeugten Radikale ausschließlich in die Mizellen eindringen und simultan nach **Gleichung 8** ein Zusammenhang zwischen der Entstehung von freien Radikalen in wässriger Phase ρ_w und ihrem Eindringen in die Mizellen besteht, woraus sich eine ebenfalls konstante Neubildung an Polymerpartikeln ergibt.[201, 209]

$$\frac{dN_O}{dt} = \rho_w \qquad \textbf{Gleichung 8}$$

Wie bereits beschrieben, ist das Ende der Nukleationsphase t_c dadurch definiert, dass keine leeren Mizellen mehr im System vorhanden sind, wodurch sich das Volumen eines Partikels V_P zum Zeitpunkt t_c gemäß **Gleichung 9** und die Oberfläche eines sphärischen Partikels $a_{P,c}$ gemäß **Gleichung 10** beschreiben lässt.[201, 209]

$$V_{P,c} = \mu(t_c - \tau) \qquad \textbf{Gleichung 9}$$

$$a_{P,c} = \theta \cdot (t_c - \tau)^{\frac{2}{3}} \; mit \; \theta = \left[(4\pi)^{\frac{1}{2}} \cdot 3\mu\right]^{\frac{2}{3}} \qquad \textbf{Gleichung 10}$$

Hierbei steht μ für die Volumenwachstumsrate eines Partikels und τ für jenen Zeitpunkt, zu dem das Radikal in die Mizelle eingedrungen ist und somit für den Zeitpunkt der Entstehung des Polymerpartikels. Für die Berechnung der totalen Oberfläche der Partikel $A_{P,c}$ muss folglich über die Reaktionsdauer der Nukleationsphase hinweg ausgehend vom Zeitpunkt $t = 0$ bis zum Zeitpunkt t_c integriert werden (**Gleichung 11**).[201, 209]

$$A_{P,c} = \rho_w \theta \int_{t=0}^{t_c} (t_c - \tau)^{\frac{2}{3}} \, d\tau = \frac{3}{5} \cdot \rho_w \cdot \theta \cdot t_c^{\frac{5}{3}} \qquad \textbf{Gleichung 11}$$

Aufgrund der Tatsache, dass am Ende der Nukleationsphase ausschließlich beladene Mizellen vorliegen und der Anteil an Tensiden, welche die Monomer-Reservoirs stabilisieren, vernachlässigt werden kann, wird die mit Tensiden besetzte Oberfläche a_s alleine von den Polymerpartikeln determiniert und es gilt **Gleichung 12**.[201, 209]

$$A_{P,c} = a_s [S]_0 \qquad \textbf{Gleichung 12}$$

Hierbei bildet $[S]_0$ die zu Beginn der Reaktion eingesetzte Tensidkonzentration. Anschließend lässt sich durch Gleichsetzen von Gleichung 11 und Gleichung 12 sowie der Substitution von t_c nach **Gleichung 13** schließlich ein Zusammenhang für die obere Grenze der Partikelanzahl N_O (**Gleichung 14**) erhalten.[201, 209]

$$N_O = t_c \rho_w \qquad \textbf{Gleichung 13}$$

$$N_O = 0{,}53 \cdot (a_s [S]_0)^{0{,}6} \cdot \left(\frac{\rho_w}{\mu}\right)^{0{,}4} \qquad \textbf{Gleichung 14}$$

In diesem idealisierten Sachverhalt wird der Anteil der freien Radikale, welche in die Polymerpartikel eindringen, nicht berücksichtigt, sodass die tatsächliche Anzahl an Partikeln stets unter N_0 liegt. Demgegenüber bezieht die zweite idealisierte Strategie zur Festlegung einer unteren Grenze der Partikelanzahl N_U die Diffusion von freien Radikalen in die Polymerpartikel mit ein. Gleichzeitig geht sie hingegen davon aus, dass die Aufnahme von Radikalen pro Oberflächeneinheit unabhängig von der entsprechenden Größe des Systems (Mizelle oder Polymerpartikel) stattfindet, obwohl die kleineren Mizellen im Vergleich zu den Polymerpartikeln, betrachtet auf eine spezifische Fläche, mehr Radikale aufnehmen können. Somit gilt für die Bildung der Polymerpartikel der in **Gleichung 15** und für die entsprechende Oberfläche $A_{P,t}$ der in **Gleichung 16** gegebene Zusammenhang.[201, 209]

$$\frac{dN_U}{dt} = \rho_w \left(\frac{A_M}{A_M + A_P}\right) = \rho_w \left(1 - \frac{A_P}{a_s [S]_0}\right) \qquad \textbf{Gleichung 15}$$

$$A_{P,c} = \theta \int_{t=0}^{t_c} (t_c - \tau)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{dN_U}{d\tau}\right) d\tau \qquad \textbf{Gleichung 16}$$

Final wird durch Einsetzen der totalen Partikeloberfläche $A_{P,c}$ in Gleichung 15 und durch Auflösen der daraus resultierenden Volterra-Gleichung der Ausdruck für die untere Grenze der Partikelanzahl N_U, gemäß **Gleichung 17**, erhalten.[201, 209]

$$N_U = 0{,}37 \cdot \left(\frac{\rho_w}{\mu}\right)^{0,4} (a_s[S]_0)^{0,6} \qquad \textbf{Gleichung 17}$$

Des Weiteren geht aus dem direkten Vergleich der oberen und unteren Grenze der Partikelanzahl hervor, dass lediglich eine Differenzierung in der numerischen Konstante k besteht und sich der reale Wert innerhalb des Bereichs $0{,}37 < k < 0{,}53$ in Anlehnung an die verallgemeinerte **Gleichung 18** befindet.[201, 209]

$$N_{ges.} = k \left(\frac{\rho_w}{\mu}\right)^{0,4} (a_s[S_0])^{0,6} \qquad \textbf{Gleichung 18}$$

Mithilfe dieser Relation und unter dem Aspekt einer gleichbleibenden Anzahl an Partikeln nach vollendeter Nukleationsphase lässt sich schließlich ein Bezug zum Partikeldurchmesser d in Relation mit der Partikelanzahl setzen (**Gleichung 19**).[201, 209, 210]

$$d \propto N_{ges.} \propto \left(\frac{\rho_w}{\mu}\right)^{0,4} (a_s[S_0])^{0,6} \propto [I]_0{}^{0,4}[S]_0{}^{0,6} \qquad \textbf{Gleichung 19}$$

Der vereinfachte Zusammenhang in Gleichung 19 demonstriert den Einfluss der gewählten Initiator- und Tensidkonzentration $[I]$ bzw. $[E]$ auf die Anzahl der sich bildenden Polymerpartikel im Zuge der Nukleationsphase und dementsprechend auf die daraus resultierende Größe der Partikel.[201, 209] Anknüpfend an die Arbeiten von SMITH und EWART haben sich kontinuierlich Wissenschaftler, im Speziellen HARADA *et al.*, HANSEN *et al.* und FITCH *et al.* mit der Beschreibung der Partikelgröße unter weiterführenden Aspekten wie der Diffusion der freien Radikale in das entsprechende System in Abhängigkeit der Größenskala und der Möglichkeit der anschließenden Desorption von Radikalen aus den Mizellen heraus beschäftigt.[208, 211, 212]

Der kurzen Nukleationsphase knüpft sich eine hingegen längere Wachstumsperiode an. Dieser Reaktionsverlauf führt letztendlich zu einem gleichmäßigen Wachstum der Partikel und impliziert somit eine Selbstverschärfung und eine enge Größenverteilung, sodass die Möglichkeit einer Synthese von monodispersen kolloidalen Systemen gegeben ist. Dies lässt sich detailliert dadurch begründen, dass das Volumen der Partikel im Laufe der Reaktion in linearer Abhängigkeit mit der Reaktionszeit steht. Der Durchmesser der Partikel nimmt

hingegen proportional zur dritten Wurzel der Zeit zu, weshalb sich die anfänglichen Ungleichheiten über den gesamten Verlauf der Reaktion hinweg immer mehr anpassen.[213] Aus diesem Zusammenhang besteht, wie in Abbildung 13 gezeigt, eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit in der zweiten Phase nach HARKINS, wobei stets ein Gleichgewicht zwischen der ebenfalls konstant bleibenden Diffusionsgeschwindigkeit der Monomeren aus den Monomertröpfchen über die wässrige Phase in die Mizellen und dem Quelldruck der Latexpartikel besteht. Um weiterhin die Stabilität der wachsenden Latexpartikel zu gewährleisten und eine Agglomeration durch attraktive *van der Waals* Kräfte zu unterbinden, werden kontinuierlich Tensidmoleküle von der Grenzfläche zwischen Wasser und Luft sowie von den kleiner werdenden Monomertröpfchen abgezogen. Dies zeigt sich ebenfalls im Verlauf der Oberflächenspannung, welche im Laufe der Polymerisation stetig ansteigt. Am Ende der Wachstumsphase, was ca. einem Umsatz von 60-70 % entspricht, sind keine freien Monomertropfen mehr im System vorhanden.[26, 191, 200]

In der dritten und damit letzten Phase der Emulsionspolymerisation, der Verarmungsphase, findet demnach keine Diffusion von Monomeren mehr statt und es wird lediglich das sich bereits in den Mizellen befindende Restmonomer auspolymerisiert. Dementsprechend kann der stationäre Zustand nicht mehr aufrechterhalten werden und die Polymerisationsgeschwindigkeit sinkt rapide ab. Idealerweise ist das Monomer am Ende der Reaktion vollständig aufgebraucht. Eines der eklatantesten Merkmale der Emulsionspolymerisation ist wohl die Polymerisation in den von Tensiden gebildeten Mizellen, wodurch die wachsenden Ketten räumlich voneinander getrennt werden. Ein Kettenabbruch durch freie Radikale, welcher für die radikalische Polymerisation bekannt ist, wird dadurch vermindert, weshalb über die Methode der Emulsionspolymerisation höhere Molekulargewichte als vergleichsweise in Substanz- oder Lösungspolymerisation generiert werden können.[26, 28, 191, 193, 200]

Die bisher beschriebene Prozessführung beschreibt einen *Batch* der Emulsionspolymerisation, d.h. alle Reaktanden werden zum gleichen Zeitpunkt in den Reaktor überführt. Dieses Vorgehen bringt den Nachteil mit sich, dass die Zusammensetzung bei einer Copolymerisation nicht kontrolliert werden kann. Gerade bei der Verwendung von hydrophileren Monomeren kann die Differenz so stark ausgeprägt sein, dass das Thermogramm der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl.: *differential scanning calorimetry*, DSC) im finalen Latex zwei Glastemperaturen aufweist. Demzufolge wird der *Batch*-Prozess im industriellen Maßstab ausschließlich zur Herstellung von synthetischem Kautschuk verwendet, wo eine hohe lokale Monomerkonzentration erwünscht ist, um eine Vernetzung zu vermeiden. Dennoch dient der *Batch* zur Evaluation von Reaktionsmechanismen und kinetischen Daten sowie ersten

experimentellen Vorversuchen beim *Up-Scaling*.[26, 191, 214] Dahingegen wird der Großteil der kommerziell vertriebenen Produkte aus der Emulsionspolymerisation mithilfe einer kontinuierlichen oder semikontinuierlichen Prozessführung hergestellt. Bedingt dadurch, dass eine kontinuierliche Emulsionspolymerisation stets mit einer breiteren Partikelgrößen- und Molekulargewichtsverteilung behaftet ist, eignet sie sich nicht zur Herstellung von kolloidalen Kristallen, wo monodisperse Partikel als Grundvoraussetzung gelten. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit der *Semi-Batch* zur Generierung von maßgeschneiderten Partikeln auf der Nanometerskala herangezogen. Nachfolgend wird die semikontinuierliche Emulsionspolymerisation detailliert beschrieben, ihre bedeutendsten Vorteile herausgearbeitet und schließlich explizit in die Herstellung einer Kern-Schale-Morphologie eingeführt.

Besonderheiten der *starved-feed* Emulsionspolymerisation

Aus technischer Sicht besteht bei einem semikontinuierlichen Prozess ein kontinuierlicher *feed* der jeweiligen Reaktanden über den gesamten Verlauf der Reaktion, ohne dass gleichzeitig Produkt aus dem Reaktor abgeführt wird. So wird bei einer *Semi-Batch* Emulsionspolymerisation stetig entweder nur Monomer (engl.*: monomer feed*) oder eine Dispersion bestehend aus Monomer, Wasser und Tensid (engl.*: emulsion feed*) zugeführt, wobei ein *emulsion-feeding* den Vorteil einer besseren Durchmischung mitbringt. Zusätzlich muss bei der praktischen Umsetzung stets darauf geachtet werden, dass der *feed* an der Stelle der besten Durchmischung im Reaktor zugesetzt wird, um der Entstehung einer Monomeren-Schicht vorzubeugen. Dieses Problem wird bei der semikontinuierlichen Emulsionspolymerisation elegant dadurch gelöst, dass sie gezielt in den Verlauf der Reaktion eingreift und diese künstlich in der letzten Phase, der Verarmungsphase, hält. Eine praktische Umsetzung erfolgt, indem die Dosierungsgeschwindigkeit der Monomeremulsion wesentlich langsamer erfolgt als die entsprechenden Monomere in der Reaktion abreagieren können, auch als *starved-feed* bezeichnet. Darauf basierend besteht zu keinem Zeitpunkt der Reaktion ein Überschuss an Monomer im System, wodurch eine mögliche Sekundärnukleation und eine damit verbundene polydisperse Größenverteilung unterbunden wird. Darüber hinaus bietet diese Methode die Option der sogenannten Saat-Emulsionspolymerisation. In diesem Fall werden zunächst Saatpartikel einer bestimmten Größe im Reaktor vorgelegt und anschließend durch eine fortwährende Zugabe einer Monomeremulsion kontrolliert bis zur spezifischen Größe synthetisiert. Neben der hohen Präzision hinsichtlich der Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung, bringt die *starved-feed* Emulsionspolymerisation einen weiteren beachtlichen Vorteil mit sich: Im Gegensatz zum *Batch* erlaubt sie die genaue Einstellung der Zusammensetzung bei der Copolymerisation verschiedener Monomer-Bausteine, d.h. die

Zusammensetzung kann aktiv über die zugeführte Monomeremulsion gesteuert werden.[26, 191, 215] Diese Individualität ebnet der semikontinuierlichen Emulsionspolymerisation einen wegweisenden Vorteil in der chemischen Industrie und macht sie revolutionär in der Generierung von sogenannten Multiphasen-Nanopartikeln, deren Entstehung sowohl auf kinetische als auch thermodynamische Aspekte zurückzuführen sind.[26, 216-220] Um einen besseren Einblick in die Materie der spezifischen Morphologien zu bekommen, sind die gängigsten Varianten sowie entsprechende REM- oder TEM-Aufnahmen in nachfolgender **Abbildung 14** illustriert.

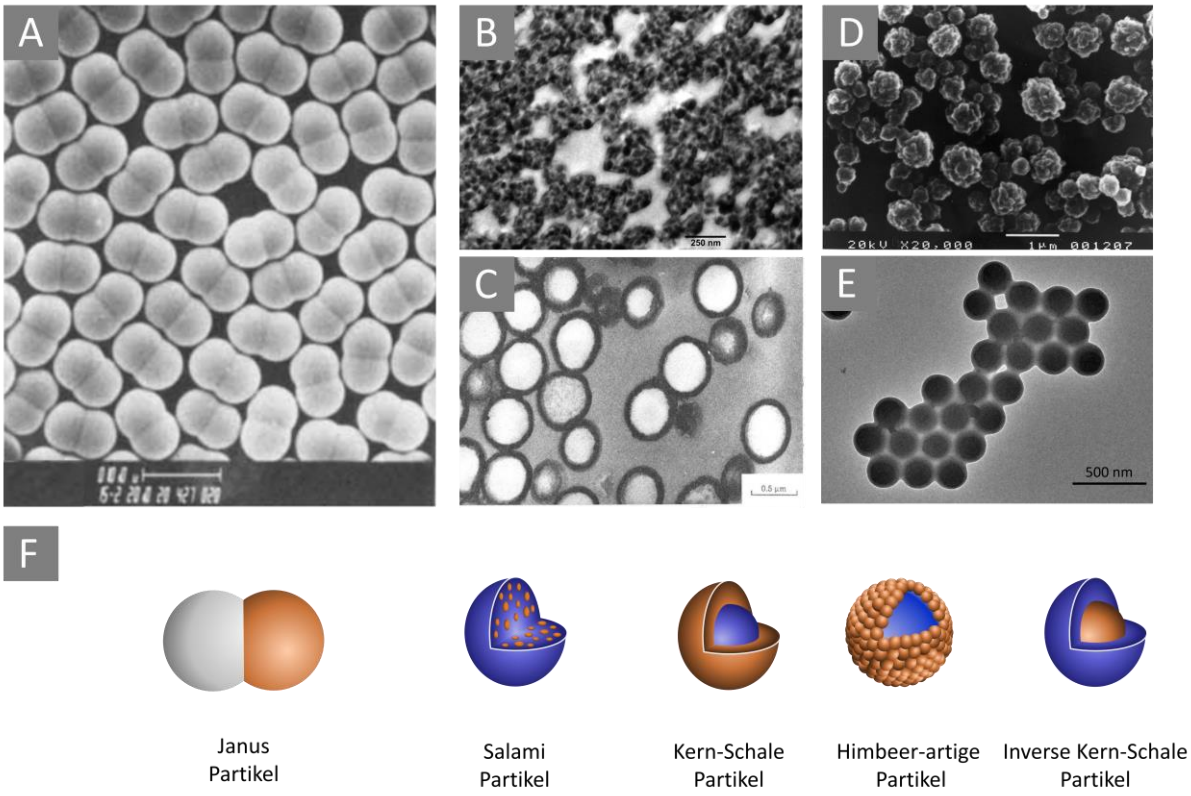


Abbildung 14: (A,D) Raster- und (B,C,E) Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen sowie (F) schematische Darstellung ausgewählter Phasenmorphologien, welche sich mithilfe der semikontinuierlichen Emulsionspolymerisation generieren lassen. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung von A: *John Wiley and Sons* (Copyright © 1990)[221], B: *John Wiley and Sons* (Copyright © 2006)[222], C: der *American Chemical Society* (Copyright © 1994)[223] und D: *John Wiley and Sons* (Copyright © 2001)[224] übernommen.

Über die in Abbildung 14 gezeigten Morphologien hinaus sind ebenfalls Sandwich- und Multischicht-artige Strukturen sowie Partikel mit einem graduellen Verlauf realisierbar, wodurch die Flexibilität dieser Methode erneut in den Vordergrund gestellt wird. Die Entstehung derartiger Systeme, welche ganz offensichtlich auf der Grundlage einer mikroskopischen Phasentrennung beruht, wird elementar durch eine geringe Mischungsentropie von Polymeren dirigiert, sodass bereits geringe Unterschiede der

chemischen Natur dazu führen, dass zwei Polymere nicht miteinander mischbar sind. Dieses thermodynamisch gesteuerte Phänomen lässt sich ausgehend von der GIBBS-HELMHOLTZ-Energie ΔG_{Mix} (**Gleichung 20**) mit dem von FLORY und HUGGINS entwickelten Gittermodell für Polymerblends beschreiben.[225, 226]

$$\Delta G_{Mix} = \Delta H_{Mix} - T\Delta S_{Mix} \qquad \textbf{Gleichung 20}$$

Hierbei wird die freie Mischungsenthalpie ΔG_{Mix} einerseits durch die Mischungsenthalpie ΔH_{Mix} und andererseits durch die Temperatur sowie die Mischungsentropie ΔS_{Mix} bestimmt. Während ein dominierender Entropieterm zu einem negativen Wert der freien Enthalpie ($\Delta G_{Mix} < 0$) und folglich zur vollständigen Mischung führt, resultiert ein vergleichsweise größerer Wert der Enthalpie in einem Zweiphasensystem, bedingt durch die damit einhergehende Energieminimierung ($\Delta G_{Mix} > 0$). An diesem Punkt knüpft die FLORY-HUGGINS-Theorie an, welche zur Beschreibung des Enthalpie- und Entropieterms die Anordnung jedes Segments der Polymerkette auf festgelegten Gitterplätzen unter Berücksichtigung der inter- und intramolekularen Wechselwirkungen betrachtet. Die Verteilung der Polymerketten wird entscheidend vom Polymerisationsgrad N_i und dem Volumenbruch ϕ_i der jeweiligen Homopolymere i bestimmt, sodass sich für die Entropie nachfolgender Zusammenhang (**Gleichung 21**) ergibt,

$$\Delta S_{Mix} = -R\left[\left(\frac{\phi_A}{N_A}\right)\ln(\phi_A) + \left(\frac{\phi_B}{N_B}\right)\ln(\phi_B)\right] \qquad \textbf{Gleichung 21}$$

in dem R für die universelle Gaskonstante steht. Im Falle der Enthalpie führten die Wissenschaftler den sogenannten Wechselwirkungsparameter χ ein, welcher sowohl die intramolekularen Wechselwirkungen der jeweiligen Homopolymerketten selbst ($\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{BB}$) als auch die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den beiden Homopolymeren (ε_{AB}) miteinbezieht (**Gleichung 22** und **Gleichung 23**).[225, 226]

$$\chi = \frac{z}{k_B T}\left[\varepsilon_{AB} - \frac{(\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB})}{2}\right] \qquad \textbf{Gleichung 22}$$

$$\Delta H_{Mix} = \chi R T \phi_A \phi_B \qquad \textbf{Gleichung 23}$$

In Gleichung 22 steht z für die Anzahl benachbarter Gitterplätze und k_B für die BOLTZMANN-Konstante. Schließlich führt das Einsetzen von Gleichung 23 und Gleichung 21 in

Gleichung 20 zur vollständigen Beschreibung der freien Enthalpie von Polymermischungen nach der von FLORY und HUGGINS postulierten Theorie (**Gleichung 24**).[225, 226]

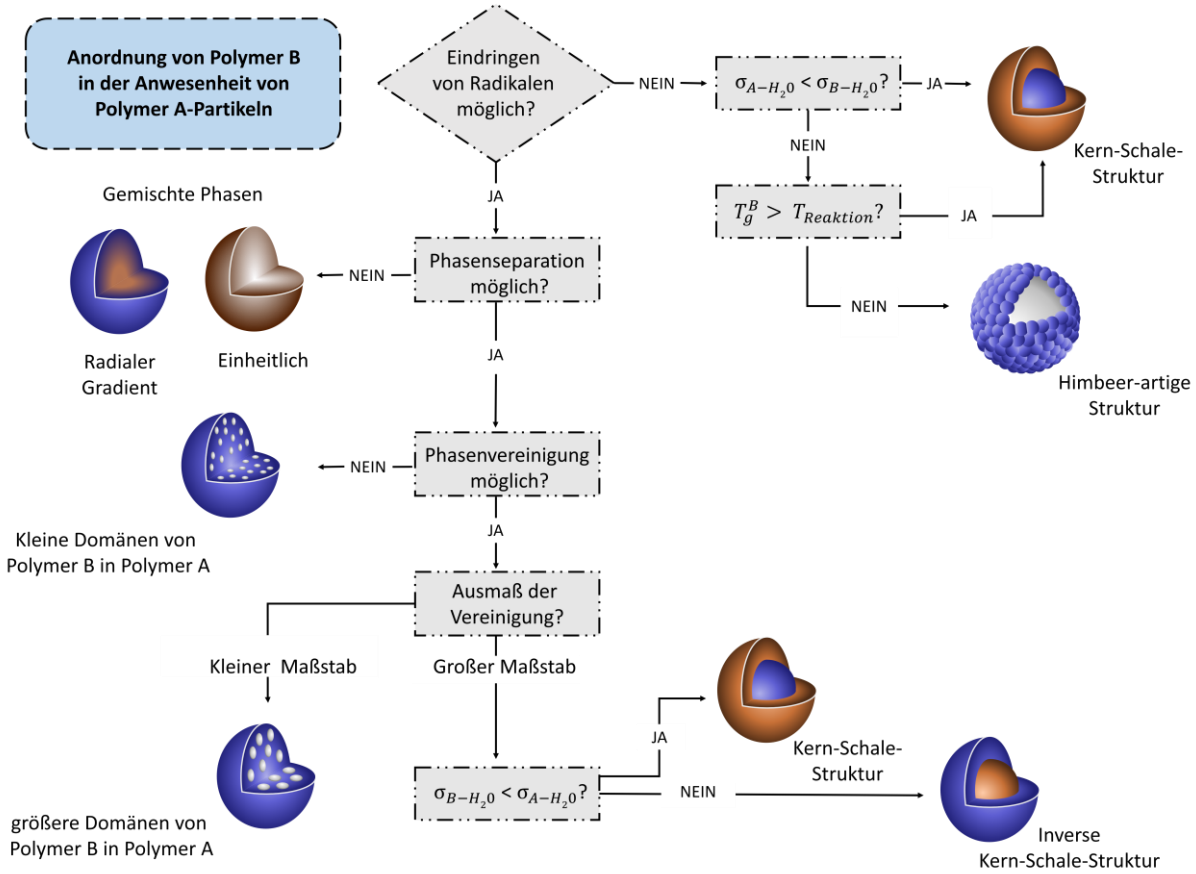
$$\Delta G_{Mix} = \chi RT\phi_A\phi_B + RT\left[\left(\frac{\phi_A}{N_A}\right)\ln(\phi_A) + \left(\frac{\phi_B}{N_B}\right)\ln(\phi_B)\right] \qquad \textbf{Gleichung 24}$$

Dieser mathematische Zusammenhang verdeutlicht, dass ein steigender Polymerisationsgrad N_i einen sinkenden Wert für den Entropieterm impliziert und folglich eine Mikrophasenseparation beider Homopolymere begünstigt wird. Aufgrund der Anordnung und der Wechselwirkungen nehmen ebenfalls der Verzweigungsgrad, das Molekulargewicht sowie funktionelle Gruppen bzw. die Polarität der Polymere einen bedeutenden Einfluss auf das Löslichkeitsverhalten zweier Homopolymere.[225, 226] Neben den nach FLORY und HUGGINS beschriebenen Eigenschaften von Polymermischungen spielen in der Generierung von Multiphasen-Nanopartikeln über die Emulsionspolymerisation zusätzliche physikochemische sowie verschiedene Prozess-Parameter eine entscheidende Rolle, wie etwa die Verteilung der freien Radikale und Monomere, der Vernetzungsgrad an der Grenzfläche, die Glastemperatur, die Reaktionstemperatur, die Beweglichkeit der Monomere und Polymere, die Dosierung der Monomere, die Viskosität am Ort der Polymerisation und insbesondere die Grenzflächenspannung. Vor diesem Hintergrund setzten sich die über Jahre akkumulierten Studien um SUNDBERG *et al.* mit einer Reihe komplexer Faktoren zur Beschreibung der Partikelmorphologie auseinander. In ersten Arbeiten konnten die Autoren darauf aufmerksam machen, dass die finale Morphologie durch den Einsatz einer sequentiellen Dosierung (engl.: *sequential feeding*) und unter der Annahme einer vollständigen Kettenbeweglichkeit, einzig und allein durch ein thermodynamisches Gleichgewicht bestimmt wird. Darunter versteht sich, dass der Latex am Ende diejenige Morphologie annimmt, welche über die nach **Gleichung 25** niedrigste freie Energie G_{PM} verfügt.

$$G_{PM} = \sum_{i-j} \sigma_{i-j} A_{i-j} \qquad \textbf{Gleichung 25}$$

Parameter, welche in diesem Zusammenhang berücksichtigt werden müssen, sind einerseits die Grenzflächenspannung zwischen den jeweiligen Polymeren (σ_{AB}) und andererseits unter den Polymeren und dem Dispersionsmedium, in den meisten Fällen Wasser, ($\sigma_{A-H_20}, \sigma_{B-H_2O}$) in Abhängigkeit der entsprechenden Grenzfläche A.[26, 219, 227] Infolgedessen spielt die Wahl des Initiators und insbesondere der Tenside eine ausschlaggebende Rolle, da sie direkten Einfluss auf die Grenzflächenspannung nehmen. Übertragen auf die Fertigung einer Kern-Schale-Morphologie ergibt sich für den Fall, dass Polymer A im direkten Vergleich zu

Polymer B hydrophiler ist, dass die entsprechende Grenzflächenspannung zwischen Polymer B und Wasser stärker ist $(\sigma_{A-H_2O} < \sigma_{B-H_2O})$. Dies führt unabhängig davon, welches Monomer zuerst zudosiert wird zu einer repräsentativen Architektur, bei dem der Kern von Polymer B und die Schale von Polymer A gebildet wird. Bildet das Monomer, welches als zweites zudosiert wurde, den Kern, so wird von einer inversen Kern-Schale-Morphologie gesprochen (siehe Abbildung 14). Eine zusätzliche Bedingung, die hierfür gegeben sein muss, ist, dass die Oligomer-Radikale in den Kern diffundieren können, was beispielsweise durch eine vorherige Vernetzung des Kernmaterials verhindert werden würde. Die chemischen Eigenschaften der Monomere und der daraus resultierenden Polymere stehen somit in direktem Zusammenhang mit der Unverträglichkeit und der Mikrophasenseparation. Jedoch ist die Unverträglichkeit und daher die Polarität der Reaktanden alleine nicht ausreichend, um den komplexen Sachverhalt der Mikrophasenseparation eindeutig zu beschreiben. In den meisten Fällen unterliegen die Polymerketten nicht, wie zuvor angenommen, einer vollständigen Bewegungsfreiheit, sodass SUNDBERG *et al.* den Einfluss der Kettenbeweglichkeit auf die finale Architektur der Latexpartikel näher analysiert haben. Auf diesen Studien aufbauend haben sie ein Flussdiagramm entworfen, welches unter der Berücksichtigung der Glasübergangstemperatur T_g, dem Vermögen der Oligomer-Radikale in die Latexpartikel einzudringen, der Hydrophilie der Polymere sowie der Mischbarkeit der Polymere untereinander die Vorhersage der Nanopartikel-Morphologie vereinfachen soll.[26, 216] Zur besseren Übersicht ist der entsprechende Entwurf systematisch in **Schema 1** illustriert.



Schema 1: Darstellung des Flussdiagramms nach SUNDBERG und STUBBS[216] zur Vorhersage der Partikelmorphologie von Polymer A und Polymer B in Abhängigkeit verschiedener Parameter über die *starved-feed* Methode der Emulsionspolymerisation. Das Schema wurde in Anlehnung an die Literatur angefertigt.[26]

Wie bereits aufgeführt, ist ein bestimmender Faktor bei der Entstehung von Multiphasen-Partikeln die Kettenbeweglichkeit, wobei zwischen der Beweglichkeit, der in die Mizellen diffundierenden Oligomer-Radikale und der der wachsenden Polymerketten differenziert werden muss. Letztere ist zudem selbst vom Polymerisationsgrad, der Reaktionstemperatur sowie vom Vernetzungsgrad abhängig. Gleichzeitig setzen die Autoren zu jedem Zeitpunkt der Reaktion sowohl eine enge Größenverteilung als auch ein kontrolliertes Partikelwachstum voraus. Werden diese Voraussetzungen nicht gewährleistet, führt eine bereits multimodale Verteilung des Polymers A schließlich zu einem Latex mit unterschiedlich großen Schichten an Polymer B. Eine Methode, um die Güte der Reaktion zu überprüfen, besteht in der Berechnung der totalen Anzahl an Partikeln N_{total} im System, indem die absolute Masse des Polymers $m_{P,tot.}$ gemäß **Gleichung 26**, durch die Dichte des Polymers ρ_P multipliziert mit dem Volumen einer Kugel $\left(\frac{\pi}{6}\right)d^3$ dividiert wird.

$$N_{total} = \frac{m_{P,total}}{\rho_P\left(\frac{\pi}{6}\right)d^3} \qquad \textbf{Gleichung 26}$$

Zur besseren Veranschaulichung sind die unterschiedlichen Szenarien schematisch in **Abbildung 15** illustriert.

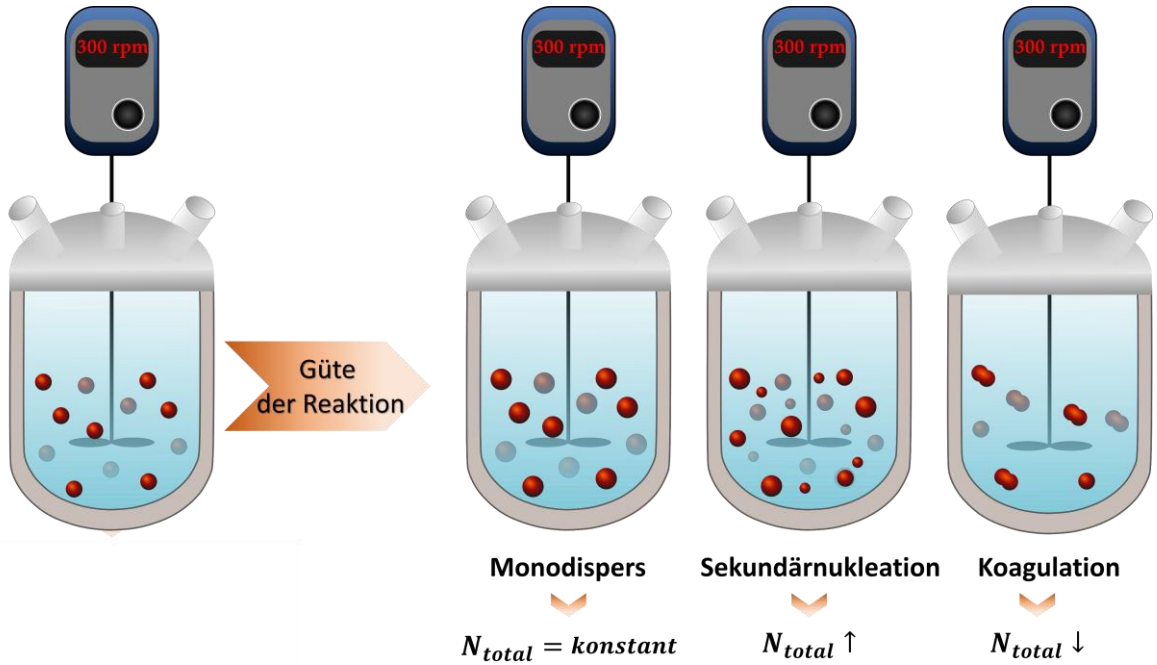


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Güte der Emulsionspolymerisation in Abhängigkeit der totalen Anzahl an Partikeln.

Liegt ein kontrolliertes Wachstum der Partikel vor, so bleibt die Anzahl der Partikel konstant, während ein Anstieg ein Indiz für eine auftretende Sekundärnukleation ist und ein Abfall konträr für eine Koagulation der Partikel untereinander spricht.[26]

Wird im Auftaktschritt ein hydrophobes Monomer, welches eine T_g oberhalb der Reaktionstemperatur besitzt, wie z.B. Polymethylmethacrylat (PMMA), verwendet, ist die Kettenbeweglichkeit eingeschränkt und nachfolgende Oligomer-Radikale des zweiten Polymers können nicht in die vorhandenen Kern-Partikel eindringen. Eine anschließende Zudosierung von reinem Polystyrol, unter Berücksichtigung der Volumenbrüche, würde zu einer homogenen Ummantelung der Kerne führen, da die Ketten bedingt durch eine sterische Hinderung der relativ großen Benzylringe in ihrer Kettenbeweglichkeit gehemmt sind. Anders sieht es aus, wenn ein Copolymer bestehend aus Styrol und einem ebenfalls hydrophoben Monomer mit vergleichsweise höherer Kettenbeweglichkeit und einer gleichzeitig niedrigeren T_g (unterhalb der Reaktionstemperatur) dem Reaktor zugeführt wird. Die zusätzlich gewonnene Beweglichkeit der Ketten führt zwar nicht zum Eindringen der Oligomer-Radikale in das Innere der Kerne, bringt jedoch eine thermodynamisch angetriebene Nachordnung in Abhängigkeit der Energieminimierung mit sich, sodass final eine inhomogene Schale entsteht. Ist wiederum eine Diffusion der Oligomer-Radikale von Monomer B in die Kernpartikel von Polymer A

möglich, können ebenfalls Salami-artige Strukturen sowie Partikel mit einem graduellen Verlauf entstehen. Eine weitere wichtige Aussage, welche aus dem Flussdiagramm gezogen werden kann, ist, dass eine Synthese von Kern-Schale-Partikeln bestehend aus einem weichen hydrophilen Kern und einer hydrophoben Schale ohne den direkten Zusatz von Vernetzungsreagenzien, welche die anschließende Diffusion von Oligomer-Radikalen unterbinden, nicht möglich ist. Eine vor diesem Hintergrund in der chemischen Industrie bereits etablierte und effiziente Strategie liegt in dem Zusatz von Allylmethacrylat (ALMA), welches über zwei unterschiedlich reaktive Doppelbindungen verfügt und darauf basierend die Generierung von Multischicht-Systemen ermöglicht. Gleichzeitig sorgt der geringe Anteil an Vernetzer dafür, dass die Grenzfläche zwischen den beiden Polymeren durch ein 3D-Netzwerk stabiler wird, was sich letztlich positiv auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt.[228, 229] Ein ähnliches Konzept wird in der vorliegenden Arbeit bei der Konstruktion von Kern-Zwischenschicht-Schale (engl.*: Core-Interlayer-Shell*, CIS) Partikeln angewendet. Zwar liegt das Problem einer Diffusion von Oligomer-Radikalen der zweiten Monomeremulsion nicht vor, da ausschließlich hochvernetzte Polymerkerne auf der Basis von Polystyrol sowie anorganische Kerne aus Siliziumdioxid verwendet werden, jedoch müssen die Partikel in der weiteren Prozessierung im Mikroextruder sowie dem Schmelze-Scherverfahren (siehe Kapitel 3.4.1) ihre ursprüngliche Architektur beibehalten, sodass die kovalente chemische Anbindung essentiell ist. Nachdem die *starved-feed* Emulsionspolymerisation erfolgreich einen tieferen Einblick in die Herstellung von organischen Nanopartikeln verschaffen konnte, steht im nachfolgenden Unterkapitel die Synthese von anorganischen Nanopartikeln, insbesondere von Silika-Partikeln, im Vordergrund, bevor anschließend das Gebiet der hybriden Partikel sowie die Kristallisation kolloidaler Systeme beleuchtet wird.

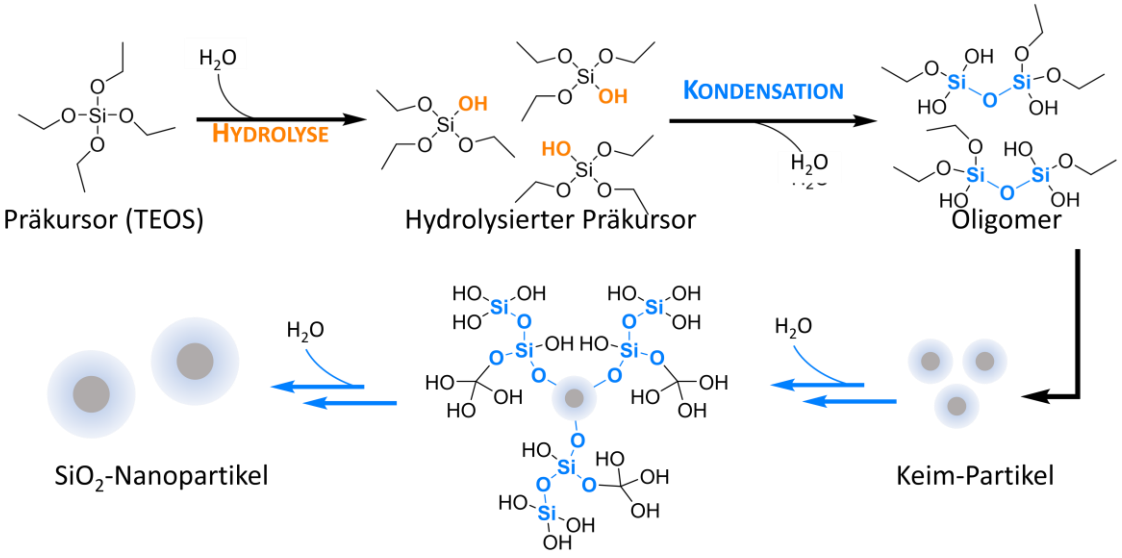
3.2. Nanopartikel auf der Basis anorganischer Materialien

Anhand von Abbildung 11 konnte die Mannigfaltigkeit der anorganischen Nanopartikel bereits aufgezeigt werden und am Beispiel von Au-Nanopartikeln kurz in das Thema eingeleitet werden. Im Vergleich zu den faszinierenden plasmonischen Eigenschaften dieses Edelmetalls ist das große Interesse nach kolloidalen Silika-Kompartimenten vorwiegend auf ihre bemerkenswerte mechanische, thermische und chemische Stabilität zurückzuführen. Darüber hinaus zeichnen sie sich durch eine gute Biokompatibilität sowie eine hohe spezifische Oberfläche aus und überzeugen gleichzeitig durch eine einfache, kostengünstige und großtechnische Herstellung.[230, 231] Diese vielversprechenden Eigenschaften sind der Schlüsselfaktor dafür, dass Silika-Partikel heutzutage in vielfältigen Anwendungsbereichen wiederzufinden sind: Von der Katalyse und der Chromatographie, über den Einsatz in der

Lebensmittelindustrie, der Landwirtschaft und Pflegeprodukten bis hin zu Beschichtungen, Füllmaterialien und Keramiken sowie in einer Reihe biomedizinischer Anwendungen. Determiniert durch die gewünschte Applikation müssen die Größe, die Form, die Größenverteilung, die Porosität sowie die Oberflächeneigenschaften maßgeschneidert reguliert werden.[232-234]

Eine kommerzielle und großtechnisch durch die Evonik etablierte Strategie zur Herstellung von SiO_2-Partikeln, vertrieben unter dem Handelsnamen AEROSIL®, bildet die sogenannte Flammenhydrolyse (engl.*: flame hydrolysis*). Hierbei wird der Präkursor, Tetrachlorsilan ($SiCl_4$), in einem Flammenreaktor mit Luft und Wasserstoff zusammengeführt, sodass die simultane Entstehung von Wasser zur kontinuierlichen Hydrolyse von $SiCl_4$ unter der Ausbildung von SiO_2-Nanopartikeln und Salzsäure (HCl) führt.[232, 235, 236] Demgegenüber konzentriert sich die vorliegende Arbeit auf einen nasschemischen Prozess, welcher im Jahre 1968 in einem wegweisenden Artikel durch STÖBER postuliert und anschließend nach ihm benannt wurde.[25] Die Gesamtreaktion des STÖBER-Prozesses fällt unter die Kategorie der Sol-Gel-Prozesse, welche den Vorteil einer relativ einfachen Handhabung, hohen Reinheit und geringen Reaktionstemperatur mit sich bringen.[237] Das grundlegende Prinzip besteht in der vorläufigen Generierung einer kolloidalen Dispersion, dem sogenannten Sol, welches sich aus einem Präkursor, meist Alkoxy-Metall-Verbindungen, in leicht wässrigen Medien zusammensetzt. Durch die fortwährende Hydrolyse und irreversiblen Kondensationsreaktionen kommt es im weiteren Verlauf zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks, dem Gel, weshalb dieser Vorgang auch unter dem Begriff der Gelierung bekannt ist. Bestimmt durch den jeweiligen Einsatzbereich können die Gele in Abhängigkeit der gewählten Trocknungsmethode hinsichtlich ihrer Porosität moduliert werden. Während die Trocknung unter Umgebungsbedingungen zum Kollabieren des Netzwerks und der gleichzeitigen Entstehung von Xerogelen führt, ermöglicht die Trocknung unter überkritischen Bedingungen, welche den Nachteil von vorherrschenden Kapillarkräften unterbindet, den Erhalt von hochporösen Aerogelen.[237-239]

Im weiteren Verlauf dient der STÖBER-Prozess, welcher sich nach seiner Entdeckung zur Synthese von monodispersen SiO_2-Partikeln bewährt hat, als Modell zur detaillierten Erörterung der Sol-Gel-Prozesse (**Schema 2**).



Schema 2: Schematische Darstellung der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen nachdem von STÖBER entwickelten Sol-Gel-Prozess zur Herstellung von Siliziumdioxid-Nanopartikeln ausgehend von Tetraethylorthosilikat (TEOS). Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Arbeiten von DIXIT *et al.* angefertigt.[240]

Die Generierung von monodispersen SiO_2-Partikeln nach STÖBER basiert auf einer gezielten Kombination aus Tetraethylorthosilikat (TEOS), welches in der Gegenwart von Wasser und Ammoniak (NH_3) in einem alkoholischen Medium (meist Ethanol) zunächst zu Silanolgruppen hydrolysiert wird. Im weiteren Verlauf bilden sich ausgehend von der Kieselsäure über eine Kondensationsreaktion verzweigte Intermediate, welche auch als SiO_2-Oligomere bezeichnet werden. Diese Spezies führt über die Entstehung von kompakten Partikelkeimen letztlich zu den gewünschten Nanopartikeln.[241] In hohem Maße wichtig für den Verlauf der Reaktion ist der bestehende pH-Wert und somit gleichermaßen die Wahl des Katalysators. Saure Bedingungen begünstigen die Hydrolyse der Alkoxy-Verbindungen, wodurch bevorzugt viele kleinere Partikel entstehen, wohingegen die Zugabe einer Base das Gegenteil impliziert: Die Kondensationsreaktion findet präferiert statt, resultierend in weniger, dafür größeren Partikeln. Gleichzeitig nimmt der Katalysator einen eminenten Einfluss auf die Struktur des sich bildenden Gels, was sich durch den Aspekt erklären lässt, dass die erste Hydrolyse bei einer sauer katalysierten Reaktion, die nachfolgende Hydrolyse desselben Monomers erschwert und sich folglich lineare Strukturen ausbilden. Dieses Phänomen ist unter basisch geführten Reaktionsbedingungen nicht zu beobachten, weshalb diese Methode zur Bildung von Nanopartikeln essentiell ist.[25] Die Stabilität der Dispersion nimmt ebenfalls, wie bereits für Heterophasenpolymerisationen (Kapitel 3.1.1) diskutiert, einen essentiellen Stellenwert ein und ist in Bezug auf Sol-Gel-Prozesse ausführlich durch OVERBEEK *et al.* und ihre postulierte DLVO-Theorie thematisiert.[242] Zusätzlich zum Katalysator werden die Hydrolyse und die Kondensation von einer Reihe weiterer Faktoren bestimmt, wie der Temperatur, der

Alkoxy-Substituenten am Siliziumatom, dem Verhältnis zwischen Wasser und TEOS sowie den chemischen Eigenschaften des Dispersionsmediums.[237, 243-248]

Unter Berücksichtigung der spezifischen Reaktionsparameter kann somit die Entstehung von nanopartikulären SiO_2-Systemen gewährleistet werden, sodass ab diesem Zeitpunkt lediglich das kontinuierliche Wachstum in den Vordergrund rückt ohne das Auftreten von Sekundärnukleationen. Im Hinblick auf die spätere Verarbeitung derartiger Systeme zu kolloidalen Kristallen ist eine effektive Kontrolle der Größenordnung sowie der Größenverteilung unabdingbar. Obwohl verschiedene Arbeiten die Thematik der Größenverteilung im *Batch* des STÖBER-Prozesses adressiert haben, sind die Möglichkeiten bis heute limitiert und die präzise Synthese von monodispersen SiO_2-Partikeln hat sich ausschließlich über die sequentielle Zugabe der einzelnen Reaktanden, basierend auf einer Saat-Wachstums-Methode, etabliert.[249, 250] Der Ablauf dieser hocheffizienten Methode ist in **Abbildung 16** gezeigt.

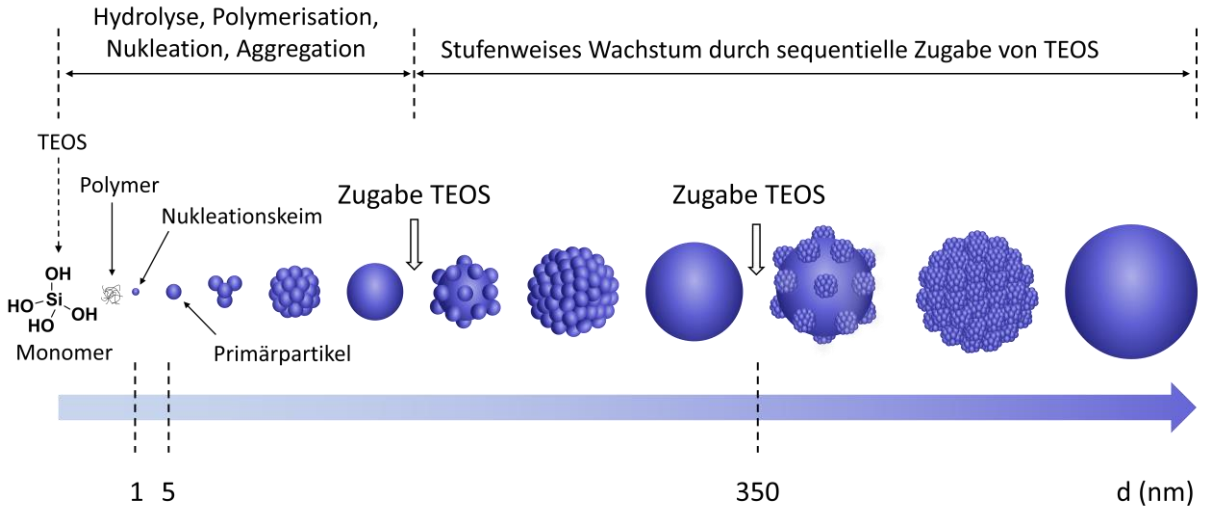


Abbildung 16: Schematische Darstellung zur Synthese von monodispersen Siliziumdioxid-Nanopartikeln über ein stufenweises Wachstum nach dem STÖBER-Prozess. Auftaktschritt bildet die Hydrolyse von TEOS zur Bildung eines Nukleationskeimes, über Oligomerpartikel bis hin zu Saatpartikeln. Im Anschluss führt die sequentielle Zugabe von weiterem TEOS durch ein kontrolliertes langsames Wachstum zu Nanopartikeln gewünschter Größe. Die Abbildung wurde in Anlehnung an MASALOV *et al.* konstruiert.[250]

Mithilfe dieser Reaktionsführung ist es heutzutage möglich, maßgeschneiderte Silikapartikel in einem Größenbereich von 50 nm bis 2 μm herzustellen. Im Auftaktschritt wird eine Dispersion aus Saatpartikeln vorgelegt und auf die entsprechende Temperatur erwärmt, bevor im Anschluss das kontrollierte Wachstum durch sukzessive Zugabe des Präkursors herbeigeführt wird.[250] Nach dem gleichen Prinzip wie in Kapitel 3.1.1, ist für den Erhalt einer engen Größenverteilung eine schnelle Nukleation sowie ein gleichzeitig langsames Wachstum

erforderlich. Um diese Voraussetzung zu erfüllen, wird nach dem Modell von LAMER das System zu Beginn durch einen Überschuss an Präkursor übersättigt, sodass eine schnelle Bildung von Oligomeren zur anschließenden Aggregation führt.[251, 252] Die dadurch implizierte sinkende Konzentration an Monomer garantiert eine im Anschluss langsame Reaktionsgeschwindigkeit. In diesem Zusammenhang nimmt die Konzentration an Partikeln in der Keimvorlage direkten Einfluss auf die Entstehung von monodispersen Nanopartikeln.[253]

Darüber hinaus sind besonders mesoporöse Silika-Partikel Bestandteil intensiver Forschungsarbeiten im Bereich von biomedizinischen Anwendungen, wie der gezielten Wirkstofffreisetzung. Neben ihrer bereits erwähnten chemischen Stabilität beeindrucken sie speziell durch eine hohe Beladungskapazität sowie der Möglichkeit, ihre Oberflächeneigenschaften durch die Modifikation mit diversen Liganden gezielt zu steuern.[254-259] Im Rahmen dieser Arbeit muss die Oberfläche der Silika-Partikel so modifiziert werden, dass sie anschließend eine von der Oberfläche ausgehende Polymerisation (*grafting-from*) zur Herstellung von Kern-Schale-Partikeln ermöglicht. Ein anderes in der makromolekularen Chemie angewandtes Konzept besteht in der Immobilisierung von bereits polymerisierten Kettenstrukturen auf der Partikeloberfläche über die Methode des *grafting-through*, welche jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht adressiert wird. Demnach wird nachfolgend auf die verschiedenen Möglichkeiten zur Herstellung von hybriden Nanopartikeln mit dem Fokus auf eine Kern-Schale-Morphologie eingegangen.

3.3. Oberflächenfunktionalisierung und Synthese von hybriden Nanopartikeln

Der Forschungsbereich der hybriden Nanopartikel, welche sich vorwiegend aus einem anorganischen Kern und einer organischen Schale zusammensetzen, nahm seinen Ausgangspunkt Mitte der 80er Jahre. Die Triebkraft in der Entwicklung von stets effizienteren Verkapselungsstrategien (engl.*: encapsulation*) besteht in der, zum physikalischen *Blend*, vergleichsweise besseren Vereinigung der spezifischen Eigenschaften der jeweiligen Kompartimente. Während die anorganischen Vertreter besondere optische, magnetische oder elektrische Eigenschaften mitbringen, ergänzen organische Materialien in Form von Polymeren eine bessere Flexibilität und leichtere Verarbeitung. Besonders im Vordergrund steht hierbei die Verschalung von Pigmenten und Füllstoffen, welche umfassend im Bereich von Additiven, Beschichtungen, der Kosmetik, der Optik, der Biochemie sowie in Emulsionsfarben eingesetzt werden. Im letzteren Fall verhindert eine polymere Beschichtung beispielsweise die Agglomeration und schützt die anorganischen Kerne gleichzeitig vor Reaktionen mit der Umgebung, beispielsweise durch die Einwirkung von UV-Licht.[179, 260-265]

Grundsätzlich lassen sich die Verfahrenstechniken zur Realisierung von hybriden Nanopartikeln in chemische Methoden auf der einen und physikalische Methoden auf der anderen Seite klassifizieren. In der letzten Kategorie sei besonders das *Layer by Layer* (L-B-L) Verfahren genannt. Hierbei werden gezielt geladene anorganische Nanopartikel über elektrostatische Wechselwirkungen mit entgegengesetzt geladenen Polymerketten (Polyelektrolyte) verschalt. Die Modifizierung ist hierbei sowohl in Form einer Monolage als auch sequentiell für Multischicht-Systeme zugänglich, indem stets konträr geladene Polymerketten nacheinander abgeschieden werden. Zwar lässt sich die Schichtdicke der Partikel auf diese Art und Weise relativ gut steuern, jedoch führen die notwendigen Waschschritte zum selektiven Entfernen jener Ketten, welche nicht ausreichend gebunden sind, zu vergleichsweise langen Prozesszeiten.[179, 260, 261, 266] Einige weitere physikalisch-basierte Beispiele stellen die Co-Extrusion, die Sprühtrocknung, die Heterokoagulation sowie das ‚*Desalting*' dar, worauf an dieser Stelle nicht näher eingegangen wird.[179, 260, 264] Im Vergleich zu ihren physikalischen Analoga, zeichnen sich chemische Methoden meist durch eine kovalente Anbindung der Polymerschale an die anorganischen Nanopartikel aus, worunter ebenfalls die in Kapitel 3.1.1 beschriebene Emulsionspolymerisation fällt. Hierfür muss die Oberfläche der anorganischen Nanopartikel zunächst mit entsprechenden funktionellen Gruppen ausgestattet werden, welche anschließend eine von der Oberfläche ausgehende Polymerisation ermöglichen, im wissenschaftlichen Jargon auch als *grafting-from* bezeichnet. Diese Funktionalitäten können entweder simultan bei der Synthese der anorganischen Nanopartikel oder über eine Postfunktionalisierung eingebracht werden. In diesem Kontext bieten Silikapartikel aus dem STÖBER-Prozess sowie andere Metalloxid-fundierte Nanopartikel, aufgrund ihrer meist hydrophilen Oberfläche aus Hydroxylgruppen, sehr gute Ausgangsbedingungen. Ein sehr erfolgreiches Konzept, welches sich durch ein hohes Maß an Flexibilität auszeichnet, ist die selektive Umsetzung der Hydroxylgruppen mit Funktionalisierungsreagenzien des Typs RM'X_3.[261, 262, 267] Eine Auswahl an kommerziell erhältlichen Vertretern, speziell aus der Gruppe der Alkoxysilane, ist in **Abbildung 17** gezeigt.

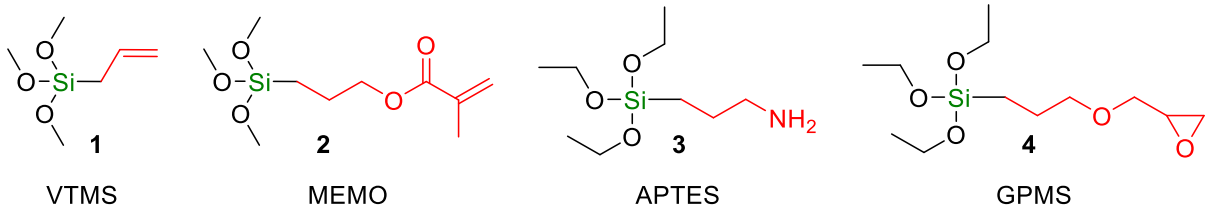


Abbildung 17: Darstellung der chemischen Strukturformeln von kommerziell erhältlichen Reagenzien zur Funktionalisierung der Oberfläche von Silika-Partikeln sowie anderen Metalloxid-Nanopartikeln. Vinyltrimethoxysilan (VTMS) **1**, 3-(Trimethoxysilyl) propylmethacrylat (MEMO) **2**, (3-Aminopropyl) triethoxysilan (APTES) **3** und (3-Glycidyloxypropyl) trimethoxysilan (GPMS) **4**.

Demzufolge steht M zentral für ein Metall oder Halbmetall, X für eine hydrolysierbare Gruppe und R repräsentiert schließlich die notwendige organische Gruppe, welche anschließend als Ausgangspunkt zur gezielten Kettenwachstumsreaktion oder anderweitigen Funktionalisierung dient.[261, 262] In wegweisenden Studien von ESPIARD *et al.* sowie BOURGEAT-LAMI *et al.* konnte die Modifikation von silikatischen Oberflächen mit 3-(Trimethoxysilyl) propylmethacrylat **2** (MEMO) und die erfolgreiche Verschalung mit Polyethylacrylat (PEA) und PS über die Methode der Emulsions- bzw. Dispersionspolymerisation erstmals demonstriert werden.[268, 269] In weiteren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Effizienz der Verschalung in Zusammenhang mit der Anzahl an reaktiven Gruppen steht, was mit der Pfropfdichte und letztlich der Konzentration an Funktionalisierungsreagenz gleichgesetzt werden kann.[261] Die Arbeitsgruppe GALLEI nutzte diese effiziente Strategie zur Synthese von monodispersen hybriden Silika-Polymer-Partikeln aus, um ausgehend von freistehenden 3D-kolloidalen Kristallen hochgeordnete poröse Architekturen zu generieren.[48] Abgesehen von einer nachgeschalteten Verschalung dient die Modifizierung der Oberfläche von anorganischen Nanopartikeln in vielen Bereichen dazu, die Stabilität von anorganischen Nanopartikeln durch eine weitaus hydrophobere Oberfläche in diversen organischen Lösungsmitteln zu verbessern. Gerade in Bezug auf *Coatings* kann eine homogene Verteilung der Partikeldispersion entsprechend eine gleichmäßigere Beschichtung erzielen. Neben der Methode über eine Funktionalisierung mit MEMO **2** und der Bereitstellung von vinylischen Gruppen haben sich in den Jahren weitere Systeme, wie beispielsweise der Einsatz von 3-Aminopropyltriethoxysilan **3** (APTES) bewährt. Bei dieser Variante wird die Partikeloberfläche mit Aminogruppen ausgestattet, welche im Anschluss spezifisch für die jeweilige Anwendung mit weiteren organischen Molekülen gekoppelt werden können.[262, 270] Ein Beispiel hierfür im Kontext von hybriden Nanopartikeln stellt die Arbeit von MEHLHASE *et al.* dar, welche einerseits monodisperse Poly(Styrol-*co*-(*n*-Butylacrylat)) (P(S-*co*-*n*BuA)) Partikel mit Vinylphenylglycidylether funktionalisierte und andererseits kleinere Silika-Partikel mit APTES **3**. Anschließend konnten die Epoxid-Gruppen der organischen Partikel gezielt mit den Amin-Gruppen der APTES-modifizierten anorganischen Partikel umgesetzt werden, was schließlich zur Entstehung von Strukturlatices mit einer repräsentativen Himbeer-artigen Morphologie führte. Derartige Strukturen sind besonders im Bereich von Beschichtungen interessant, da sie aufgrund ihrer Geometrie eine raue Oberfläche implizieren, welche folglich superhydrophobe Eigenschaften besitzt.[271, 272] Das große Potential von hybriden Materialien lässt sich weiterhin auf eine nachgeschaltete Entfernung der organischen Komponente ausweiten, was auf der Grundlage von Partikeln zum Erhalt von sphärischen Hohlkugeln führt.

Aufgrund ihrer sehr geringen Dichte eignen sie sich neben dem Einsatz als Nanokapseln oder Kontrastmitteln in biomedizinischen Anwendungen bevorzugt als Füllmaterialien.[261]

3.4. Herstellung von dreidimensionalen photonischen Kristallen

Nachdem die Synthese der einzelnen Nanobausteine, welche die Grundvoraussetzung für die Generierung von opalartigen Strukturen bilden, ausführlich geschildert wurde, wird nachfolgend auf verschiedene Selbstanordnungsprozesse und die dazugehörigen theoretischen Hintergründe eingegangen. Für den Aufbau von dreidimensionalen photonischen Kristallen werden grundlegend zwei unterschiedliche Verfahren herangezogen.[273] Eine lang bekannte und konventionelle Strategie bildet in diesem Themenfeld die Miniaturisierung durch sogenannte „*Top-Down*"-Methoden. Ausgehend von makroskopischen Materialien ohne jedwede Vorordnung führt ein gezielter mechanischer oder optischer Energieeintrag zum Zerkleinern der Materie und schließlich zum Entstehen einer Nanostruktur mit einer bemerkenswerten hierarchischen Ordnung. Hierfür sind beispielhaft besonders die Multistrahl-Interferenz-Lithographie, die holographische Lithographie sowie die Multi-Photonen-Lithographie zu nennen.[274-279] Zwar beeindrucken diese Verfahren mit einem hohen Maß an Genauigkeit, gehen jedoch stets mit hohen Kosten und großem technischen Aufwand einher. Eine andere Möglichkeit bietet hingegen der direkte Einsatz von nanoskalierten Bausteinen einheitlicher Größe, welche mithilfe der sogenannten Selbstorganisation wohldefinierte periodische Überstrukturen ausbilden. Diese Methode, welche im wissenschaftlichen Sprachgebrauch als *„Bottom-Up“*-Strategie[24, 31, 32, 280, 281] bekannt ist, ist in den verschiedensten Bereichen der Natur wiederzufinden, welche evolutionär bedingt hinsichtlich der Perfektion der Strukturen stets die Führung gegenüber dem modernen Materialdesign übernimmt. So finden sich derartige Selbstanordnungsprozesse in Form einer Doppelhelix der DNA, der Ausbildung von Multi-Protein-Komplexen, in Membranen von verschiedenen Zellen, in Fasern von bio-basierten Polymeren sowie in spezifischen Viren und Edelsteinen wieder.[24, 154, 275, 282] Gewiss sind derartige Selbstanordnungsprozesse nicht dazu berufen, ihre Kontrahenten, die *„Top-Down“*-Prozesse, hinsichtlich der Präzision und Perfektion zu übertrumpfen, jedoch stellen sie eine vielversprechende Alternative zur Generierung von periodischen Strukturen in größerem Maßstab dar, ohne einen erhöhten Kostenaufwand und der Notwendigkeit von teuren technischen Gerätschaften. Zusätzlich können die Ausgangsmaterialien beliebig chemisch modifiziert oder funktionalisiert werden, wodurch sich eine breite Vielfalt an photonischen Kristallen unterschiedlichster Zusammensetzung ergibt.[118] Den Grundstein hierfür bilden zumeist die in Kapitel 3 ausführlich beschriebenen monodispersen Nanopartikel organischer, anorganischer sowie hybrider Natur.

Im Allgemeinen ist unter dem Begriff der Selbstanordnung ein Prozess zu verstehen, bei welchem sich Nanopartikel oder andere Komponenten, basierend auf spezifischen Interaktionen spontan in hochgeordnete Architekturen assemblieren.[31, 33] Seit Jahrzehnten beschäftigt diese Thematik ein interdisziplinäres Team aus Wissenschaftlern der Physik und Chemie, sodass die intensiven Forschungsarbeiten zum heutigen Zeitpunkt eine große Diversität an Herstellunsgmethoden, welche auf den verschiedensten Techniken basieren, hervorgebracht haben. Primär können *Bottom-Up* Ansätze zur Präparation von photonischen Kristallen in verschiedene Kategorien klassifiziert werden, wobei der Impuls des Prozesses ausschlaggebend ist (**Abbildung 18**).

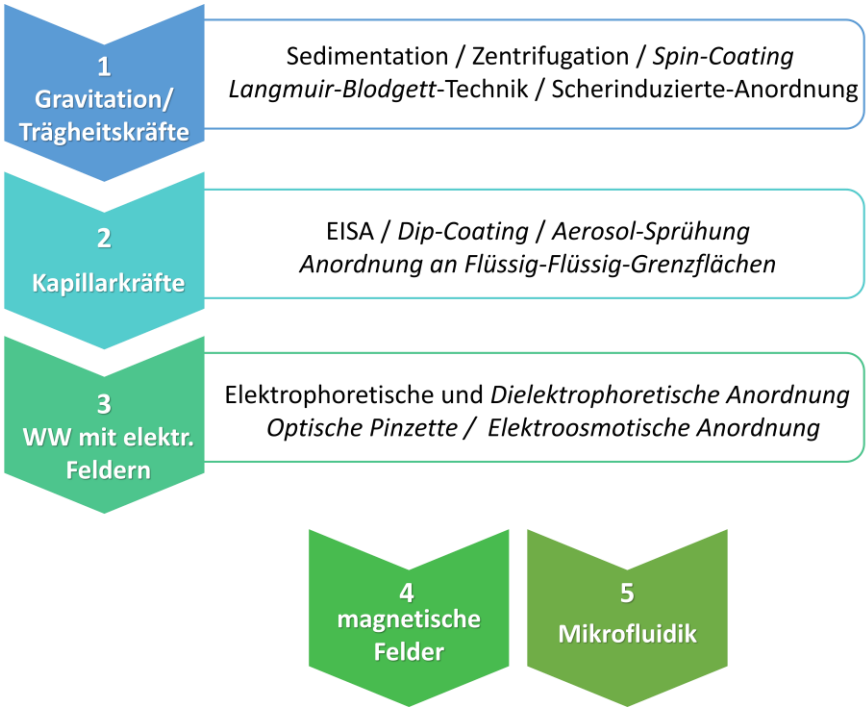


Abbildung 18: Übersicht zur Klassifizierung der Selbstanordnung von kolloidalen Systemen auf der Basis von *Bottom-Up* Prozessen.[24]

Anknüpfend an die jeweilige Triebkraft, die einer Methode zugrunde liegt, wie bspw. die Zentripetalkraft im Rahmen des *Spin-Coatings*, wird der Prozess der Selbstanordnung durch Wechselwirkungen sowohl zwischen den Partikeln und dem Lösungsmittel als auch dem Substrat sowie einer Reihe von interpartikulär wirkenden Kräften bestimmt. Hierzu gehören *van der Waals*, Dipol-Dipol und magnetische Wechselwirkungen sowie attraktive und repulsive elektrostatische Kräfte, welche vorwiegend durch die entsprechende Oberflächenladung der nanopartikulären Systeme bestimmt werden.[24, 283, 284] Dementsprechend besteht in Abhängigkeit der gewählten Methode oft ein Zusammenspiel zwischen intramolekularen Wechselwirkungen der einzelnen Partikel und externen Triggern oder Einflüssen, wie

beispielsweise elektrischen Feldern oder Scherkräften, um die Partikel im Verlaufe des Prozesses stets näher zusammenzuführen und die vorherrschenden abstoßenden Wechselwirkungen zu überwinden. Vor diesem Hintergrund ist eine präzise Kenntnis über die Funktionsweise der verschiedenen Methoden unabdingbar für eine gezielte und effiziente Herstellung von kolloidalen photonischen Kristallen. Die älteste und zuerst postulierte Technik der Selbstanordnung, bekannt unter dem Begriff der natürlichen Sedimentation, geht auf die Wissenschaftler STÖBER, FINK und BOHN im Jahre 1968 zurück.[25] Nach dieser Methode bildet sich der bereits in Kapitel 2 thematisierte natürliche Opaledelstein. Voraussetzung hierfür bildet ein Dichteunterschied zwischen dem Dispersionsmedium und den entsprechenden Partikeln, sodass die intrinsische *Brown'sche* Molekularbewegung durch die vorhandene Gravitation überwunden wird. Auch wenn der Vorteil dieser Methode ganz klar in der einfachen Durchführung liegt, überwiegen die Nachteile in Form der Qualität der erhaltenen Materialien. Zum einen liegen diesem Verfahren lange Kristallisationszeiten von bis zu mehreren Wochen zugrunde und zum anderen werden stets polykristalline Strukturen erhalten, welche sich zusätzlich nicht gezielt in ihrer Schichtdicke steuern lassen.[285-287] Zudem sind die hervorgehenden Materialen meist rigide und müssen durch nachfolgende Sinterprozesse stabilisiert werden.[127, 286] Einen Fortschritt erbrachten die Arbeiten um JIANG und COLVIN, welche im Jahre 1999 die Methode der vertikalen Abscheidung (engl.: *vertical deposition*) veröffentlichten.[29] Ebenfalls bekannt unter dem Begriff der konvektiven Anordnung, fällt sie in die Kategorie der Evaporations-induzierten Selbstanordnungen (engl.: *evaporation induced self-assemblies*, EISA) und stellt heutzutage die am weitesten verbreitete Methode zur Generierung von geträgerten kolloidalen Kristallen dar.[34] Das zugrundeliegende Prinzip dieser Methode ist in **Abbildung 19** illustriert.

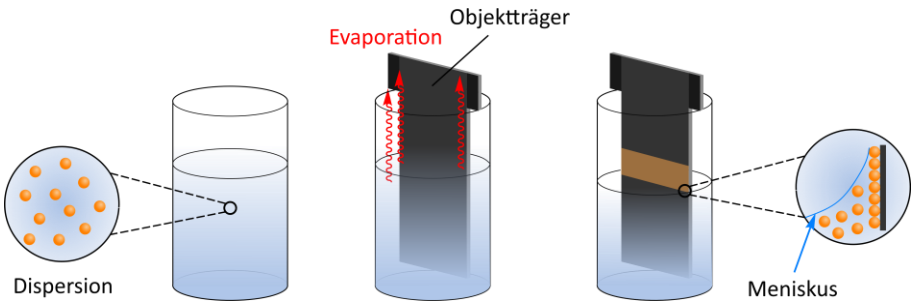


Abbildung 19: Schematische Darstellung der vertikalen Abscheidung ausgehend von einer Partikeldispersion zur Herstellung von geträgerten kolloidalen Kristallen. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Arbeiten von LUI *et al.* angefertigt.[288]

Das zugrundeliegende Prinzip stützt sich auf die vertikale Positionierung eines Substrats in einer Partikeldispersion, wobei unentwegt darauf geachtet wird, dass sich das Trägermaterial,

beispielsweise ein Glasobjektträger, weder in Kontakt mit dem Boden noch der Wand des Gefäßes befindet. Dieser spezifische Aufbau geht auf den Wissenschaftler NAGAYAMA zurück, welcher sich in seiner Arbeit mit der Herstellung von kolloidalen Monolagen beschäftigte.[289] Grundsätzlich sorgt das Verdampfen des Lösungs- bzw. Dispersionsmittels für die Entstehung eines hydrodynamischen Drucks, welcher das Lösungsmittelvolumen kontinuierlich verringert. Demzufolge nähern sich die Partikel zunehmend einander an, bis sie sich schließlich, durch die vorherrschenden kapillaren Kräfte, im Meniskus zu kolloidalen Kristallen assemblieren. Ein weiterer Ansatz verfolgt das Herausziehen des Trägers mit konstant bleibender Geschwindigkeit. Im direkten Vergleich zur einfachen Sedimentation erlaubt die vertikale Abscheidung eine bessere Kontrolle über die finale Schichtdicke der Materialien, welche explizit von den im Meniskus zusammentreffenden Eigenschaften determiniert wird, wie der Temperatur, der Feuchtigkeit, dem Dampfdruck, der Partikelkonzentration, der Wahl des Lösungsmittels und der Oberflächenspannung. Werden die Parameter optimal aufeinander abgestimmt können Schichtdicken von bis zu 20 μm mit vergleichsweise weniger Defekten und einer geringeren Polykristallinität erzielt werden.[24, 34, 127, 279, 290, 291] Im frühen Stadium hat sich die vertikale Abscheidung ausschließlich auf die Verwendung von kleineren Partikeln beschränkt, da größere Partikel stets einer schnelleren Sedimentation unterlagen. Auf Grundlage der Arbeiten von OZIN und NORRIS konnte der Prozess später auf größere Nanopartikel transferiert werden. Dabei verfolgten beide einen unterschiedlichen Ansatz: Während OZIN das Verhalten der Kristallisation im Meniskus unter dem Anlegen von vermindertem Druck analysierte, konzentrierte sich NORRIS auf die Beheizung des Systems ausgehend vom Gefäßboden. Sie lieferten somit den Denkanstoß für eine Reihe weiterer Studien, um die Qualität der Nanomaterialien zu verbessern sowie den Anwendungsbereich auszubauen, worauf an dieser Stelle auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen sei.[34, 292-295] Darüber hinaus haben die Protokolle von der Gruppe um AIZENBERG mithilfe eines *Coassembly*-Verfahrens durch die Zugabe eines Sol-Gel-Präkursors auf der Basis von TEOS die Verminderung der Entstehung von makroskopischen Rissen ermöglicht.[35]

Ein Faktor, welcher die Forschung und Entwicklung neuartiger Materialien immerzu begleitet, ist die industrielle Applikation unter dem Aspekt der Skalierbarkeit und Effizienz. Hierbei kommen die zuvor genannten Methoden durch lange Kristallisationszeiten und ihrer Fertigung in kleinen Maßstäben schnell an ihre Grenzen. Eine aus technologischer Sicht attraktive Methode stellt hierbei das seit dem 20ten Jahrhundert bekannte und durch Scherung induzierte *Spin-Coating* dar, welches neben einer einfachen Handhabung sowie geringen Kosten individuell durch eine hohe Reproduzierbarkeit, gute Skalierbarkeit und kürzeren Kristallisationszeiten hervorzuheben ist. Dabei wird eine Partikeldispersion zentral auf das

Substrat, beispielsweise einen Wafer, aufgetragen und anschließend mit hohen Drehzahlen in horizontaler Ebene geschleudert, sodass das Material radial nach außen fließen kann. Mithilfe dieser Technik ist die Selbstanordnung zu homogenen Filmen im Größenbereich von Wafern und somit den Ansprüchen der Halbleiterindustrie gerecht werdend, auf glatten, leicht gekrümmten sowie strukturierten Oberflächen möglich.[24, 279, 296-298] Diese Möglichkeit konnte beeindruckend von JIANG und MCFARLAND im Jahre 2004 gezeigt werden: Sie produzierten kolloidale Kristalle auf der Basis von Silika mit einem Durchmesser von bis zu 10 cm. Durch Redispersion in ethoxyliertem Trimethylpropantriacrylat (TMPTA) und Darocur® 1173 als Photoinitiator, welches sich nach dem *Spin-Coaten* in den Zwischenräumen befindet, konnten die Filme durch eine nachträgliche Photopolymerisation zusätzlich mechanisch stabilisiert werden.[36] In einer anderen Arbeit nutzten MIN *et al*. die Scherung als Templat zur Generierung von hochgeordneten Nanosäulen, welche bemerkenswerte anti-reflektierende Eigenschaften aufweisen.[299] Die bisher aufgeführten Methoden besitzen alle die Gemeinsamkeit, dass sie zur Herstellung eines kolloidalen Kristalls ein Substrat verwenden und dementsprechend geträgerte Materialien ergeben. Demgegenüber steht das in dieser Arbeit verwendete Schmelze-Scherverfahren, welches am ehemaligen Deutschen Kunststoffinstitut (DKI) in Darmstadt entwickelt wurde und im folgenden Kapitel näher beschrieben wird.[39, 40, 300]

3.4.1. Schmelze-Scherverfahren zur Herstellung von freistehenden dreidimensionalen kolloidalen photonischen Kristallen

Wie der Name bereits verrät, basiert dieses System auf einem der ältesten Vorgehensweisen der gesteuerten kolloidalen Organisation durch die Einwirkung von Scherkräften. Neben dem bereits aufgeführten *Spin-Coating* existieren etliche Varianten wie die stationäre und oszillierende Scherung, mechanisches Schütteln sowie die strömungsinduzierte Scherung.[37, 301-303] Im Gegensatz zu der Verwendung einer Partikeldispersion bilden hierbei monodisperse CIS-Partikel das Fundament, sodass die Schmelze-Scherung vollständig ohne ein herkömmliches Dispersionsmittel auskommt. Für die Synthese monodisperser Partikel mit spezifischem CIS-Aufbau, ist die in Kapitel 3.1.1 beschriebene *starved-feed* Emulsionspolymerisation prädestiniert.[38-40, 304, 305] In **Abbildung 20** ist der schematische Aufbau eines CIS-Partikels sowie der systematische Ablauf zur Erzeugung einer dreidimensionalen hochgeordneten Struktur über das Schmelze-Scherverfahren skizziert.

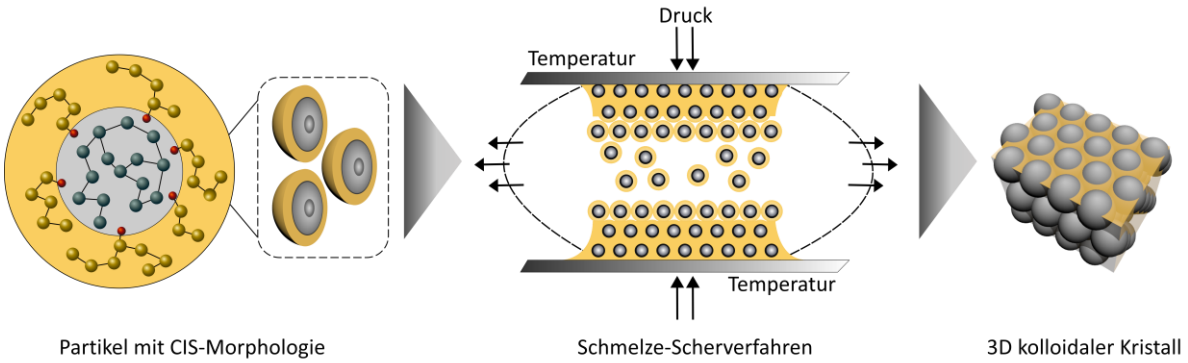


Abbildung 20: Schematische Darstellung der CIS-Partikel-Architektur und die anschließende Verarbeitung zu freistehenden 3D kolloidalen Kristallen über das Schmelze-Scherverfahren. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Arbeiten von WINTER *et al.*[306] angefertigt und mit der Genehmigung von *John Wiley and Sons* (Copyright © 2018) übernommen sowie in Anlehnung an die Arbeiten von GALLEI konzipiert.[42]

Darüber hinaus hat die Gruppe um HELLMANN in jahrelangen Studien gezeigt, dass jede Ebene für sich mit bestimmten Anforderungen verknüpft ist, die bereits bei der Wahl der Monomere sowie während der Partikelsynthese berücksichtigt werden müssen, um anschließend eine erfolgreiche Verarbeitung zu kolloidalen photonischen Kristallen zu ermöglichen.[38, 39, 42] Den ersten wichtigen Parameter bildet hierbei das Kernmaterial, welches über den gesamten Scherungs-Vorgang eine enorme Formstabilität aufweisen muss. Hierauf Bezug nehmend eignen sich insbesondere mechanisch sehr stabile anorganische Materialien, wie beispielsweise Silika-Partikel oder vernetzte Kerne auf der Basis von Polymeren. Der Einsatz von unvernetzten Polymerkernen ist *per se* nicht ausgeschlossen, jedoch müssen hierbei spezifische Prozessparameter, wie die Temperatur und die Wahl des Schalenmaterials, im Speziellen die T_g, beachtet werden, um die Form aufrecht zu erhalten und keine Deformierung herbeizuführen.[307] Gleichzeitig besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Größe der Kernpartikel und dem Abstand der Netzebenen im späteren Opalfilm, sodass die Dimension maßgeblich Einfluss auf die optischen Eigenschaften in Form der resultierenden Reflexionsfarbe nimmt. Die darauffolgende Zwischenschicht sorgt auf molekularer Ebene dafür, dass durch Pfropfung der polymeren Ketten eine kovalente Anbindung der Schale an die Kerne erzielt wird. Die Architektur des partikulären Systems bleibt somit während des gesamten Prozesses erhalten, eine spontane Entmischung wird unterbunden und der Erhalt einer hochgeordneten Struktur ist gegeben. Eine etablierte Strategie ist hierbei die Verwendung des multifunktionalen Monomers ALMA, welches zwei Doppelbindungen unterschiedlicher Reaktivität besitzt. Einerseits eine Allyl- und andererseits eine reaktivere Acrylfunktionalität.[308] Darauf basierend ist es möglich, die Schale auf die Kerne zu pfropfen, sodass diese nicht einzig und allein über eine Physisorption am Kern gehalten wird. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die T_g der Schale für eine effiziente Verarbeitung mithilfe der Schmelze-Scherung unterhalb der T_g des

Kernmaterials liegen und gleichzeitig in der späteren Schmelze eine ausreichende Fließfähigkeit besitzen muss, weshalb meist auf elastomere Systeme zurückgegriffen wird. Zusätzlich nimmt das sogenannte Kern-Schale-Verhältnis einen signifikant wichtigen Einfluss auf den Prozess: Ein zu geringes Verhältnis hat eine zu dünne Schale zur Folge und führt schließlich zu einem niedrigen Schmelzflussindex und brüchigen oder inhomogenen Filmen.[39, 40, 300, 309] Entscheidend für die Brillanz der erhaltenen kolloidalen Kristalle ist neben der Architektur, der Größe und der Ordnung, gemäß der BRAGG-Gleichung, der effektive Brechungsindexkontrast zwischen Kern- und Schalenmaterial. Folglich kommen für rein organisch basierte Systeme zumeist PS-Kerne mit einem, für Polymere vergleichsweise hohen, Brechungsindex von $n_{PS} = 1{,}59$ zum Einsatz, welche in Kombination mit einer PEA-Schale ($n_{PEA} = 1{,}47$) das am meisten studierte System darstellt.[310] In vertiefenden Arbeiten von SPAHN *et al.* konnte der Einfluss der Modifizierung des effektiven Brechungsindex durch den Einsatz von Benzylacrylat (BzA, $n_{PBzA} = 1{,}55$) und Trifluoroethylacrylat (TFEA, $n_{PTFEA} = 1{,}407$) weiter vertieft werden.[311] Gerade der Einsatz von Fluor-haltigen Monomeren, welche durch einen im Gegensatz zu PS niedrigen Brechungsindex beeindrucken, stellt in diesem Kontext einen interessanten Ansatz dar und wurde vor kurzem in der Forschungsgruppe GALLEI auf der Basis von Nonafluorohexylmethacrylat (NFHMA) und 2-((1,1,2-trifluoro-2-(perfluoropropoxy)ethyl) thio) ethylacrylat verfolgt.[312, 313] Der Gebrauch von Silika als Kernmaterial liefert zwar nicht direkt eine erhöhte Brillanz der Reflexionsfarbe, bietet jedoch eine exzellente Templatstrategie zur Herstellung von invertierten Nanostrukturen, was näher in Kapitel 3.5 behandelt wird. Nachdem die erforderlichen Grundlagen eingehend dargelegt wurden, konzentriert sich der nächste Abschnitt auf den Prozess der Schmelze-Scherung selbst.

Bei dem Prozess werden die als Feststoff vorliegenden organischen oder hybriden Nanopartikel zwischen zwei Schutzfolien bestehend aus Polyethylenterephthalat (PET) bei einer Prozesstemperatur $> T_{g,Schale}$ erwärmt, bis die Viskosität zum Fließen des Materials erreicht ist und anschließend unter konstantem Druck über einen bestimmten Zeitraum verpresst. Dieser Vorgang führt zu einer gezielten Herabsetzung der Viskosität des Schalenmaterials, resultierend in einer fließfähigen Polymerschmelze. Aufgrund der erhöhten Kettenbeweglichkeit kann die Schale in die einzelnen Zwischenräume der Kerne fließen, sodass eine aus dem Schalenmaterial erzeugte Matrix entsteht, welche als Pendant des Dispersionsmittels fungiert. Unter einer optimalen Prozessführung unterliegt das System einem radialen Schmelzefluss und es wird ein kreisförmiger, freistehender und rissfreier kolloidaler photonischer Kristall mit einer Schichtdicke von 100-500 μm erhalten. Hierbei kristallisiert sich die größte Herausforderung dieser Strategie heraus: Die Scherkraft über den gesamten Bereich der Probe gleichmäßig zu induzieren. Bedingt durch das in Abbildung 20 angedeutete parabolische Fließprofil ist die

Scherrate an den Platten im Vergleich zu tieferliegenden Schichten des sich ausbildenden Opalfilms wesentlich stärker. Dementsprechend findet die Selbstorganisation bzw. die Kristallisation ihren Ursprung an den Pressplatten und setzt sich über die Zeit hinweg ins Innere des Films fort. Daraus folgt, dass die niedrig viskose Mittelschicht über den Prozess hinweg sukzessive minimiert wird, bis ein dilatantes Fließverhalten erreicht wird und die Schmelze zum „Stehen“ kommt. Vor diesem Hintergrund zeigt sich der Nachteil der Methode, welcher in einer 65 bis 85 %-igen Kristallinität resultiert. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die generierte Ordnung nicht über den gesamten Bereich der Probe hinweg stetig ist, sondern eine teilweise ungeordnete Mittelschicht zurückbleibt.[37, 38] Dieser Sachverhalt konnte in diversen Forschungsarbeiten adressiert werden, welche sich explizit mit der Steigerung der Ordnung und demnach der Güte der entstehenden Materialen auseinandersetzten. Ein aus diesen Studien hervorgehendes Verfahren beinhaltet den Einsatz einer „heißen Kante“ (engl.: *edge-induced rotational shearing*, EIRS), für tiefere Einblicke ist an dieser Stelle auf die Fachliteratur verwiesen.[314-316] Mit der Entwicklung der Schmelze-Scherung war somit der erste Meilenstein zur Fabrikation von freistehenden hochgeordneten Nanostrukturen mit faszinierenden optischen Eigenschaften gesetzt. Allerdings zeigte sich schnell, dass die erhaltenen Filme aufgrund fehlender mechanischer Stabilität nicht zum Einsatz als *Stimuli*-responsive Materialien (Kapitel 4.3) geeignet sind. Die Hauptursache hierfür ist auf molekularer Ebene in der Konformation der Ketten des Schalenmaterials zu finden: Das zunächst elastische Verhalten wird ausschließlich durch Verschlaufungen der einzelnen Polymerketten herbeigeführt. Unter der Einwirkung von mechanischem Stress dehnt sich das Schlaufennetzwerk anfangs elastisch aus, gleitet hingegen unter fortwährender Belastung stetig auseinander bis hin zum vollständigen, irreversiblen Verlust der kolloidal-kristallinen Ordnung. Um diesem Sachverhalt gegenzusteuern und die Nanostrukturen mit einer erhöhten Stabilität auszustatten, müssen intrinsisch chemische Vernetzungspunkte generiert werden. Bestimmt durch den Verlauf des Prozesses, muss die Vernetzung so konstruiert werden, dass sie erst nach der Fertigung des Opalfilms eintritt. Eine erste Strategie, welche diesen Kriterien gerecht wurde, ist die im Jahre 2007 auf Benzophenon (Norrish-Typ-II Photoinitiator, BP) basierende photochemische Vernetzung nach VIEL *et al.*. Hierbei werden die CIS-Partikel in einem vorgeschalteten Extrusionsschritt homogen mit BP vermengt und das Netzwerk durch nachfolgende Bestrahlung des Opalfilms mit UV-Licht induziert. Mechanistisch gesehen wird das BP durch den Eintrag von Licht zunächst unter der Entstehung von Radikalen aktiviert und abstrahiert Wasserstoffatome aus den bestehenden Polymerketten, welche im nachfolgenden Schritt miteinander rekombinieren.[317] Nur wenige Jahre später entwickelten BAUMBERG *et al.* eine effizientere Methode, welche zudem die erfolgreiche Vernetzung von Filmdicken größer

200 μm erlaubte. Diese patentierte Technik verwendet abgesehen von BP einen Norrish-Typ-I Photoinitiator, namentlich Irgacure® 184 und kommerziell vertrieben durch die *BASF,* sowie das multifunktionale Monomer Butandioldiacrylat (BDDA). In ausführlichen mechanischen und rheologischen Studien konnten die Autoren neben einer erhöhten mechanischen Festigkeit zusätzlich eine Erhöhung des Schmelzflussindex durch Zugabe von BDDA verzeichnen, was im Umkehrschluss ein Herabsetzen der entsprechenden Prozesstemperatur ermöglichte.[318, 319] Ein weiteres Verfahren, welches die vollständige Vernetzung von Opalfilmen aus der Schmelze-Scherung gewährleistet, jedoch auf einem anderen Ansatz basiert und bereits in die Synthese der CIS-Partikel eingreift, stellt die von SCHÄFER *et al.* postulierte thermische Vernetzung mithilfe von geblockten Diisocyanaten dar. Darauf Bezug nehmend, werden dem Monomer-*feed* während der Pfropfung des Schalenmaterials 2 gew.-% Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) zugesetzt. Dahingegen wird das geblockte Diisocyanat (beispielsweise Crelan EF 403) analog dem BP in einem Doppelschneckenextruder homogen eingearbeitet. Die finale Vernetzung wird letztlich durch eine thermische Behandlung im Ofen herbeigeführt, wobei die spezifische Temperatur vom jeweiligen Diisocyanat abhängt.[300] Innerhalb des letzten Jahrzehnts erbrachte die gezielte Kombination aus dem Schmelze-Scherverfahren und einer nachträglichen Vernetzung eine beeindruckende Vielfalt an freistehenden kolloidalen Kristallen mit den unterschiedlichsten Eigenschaften. Nachdem das Fundament erstellt war, lag der wissenschaftliche Fokus zunehmend in der Integration *Stimuli*-responsiver Polymere, welche künstlich erzeugte Opalfilme in ein neues Licht rücken - basierend auf einer reversiblen Schaltung der Reflexionsfarbe durch die Veränderung äußerer Einflüsse.[48, 49, 304, 320, 321] Die für diese Thematik relevanten Parameter werden in Kapitel 4.3 diskutiert.

Im Anbeginn wurde der Einsatz des Schmelze-Scherverfahrens durch einen weiteren Gesichtspunkt hinsichtlich großtechnischer Anwendungen limitiert: Die Größe des entstehenden kolloidalen Kristalls ging mit der Größe der verwendeten Pressplatten einher und eine Fabrikation über die Größe der vorhandenen Pressplatten hinweg war mit diesem Aufbau nicht möglich. Diese Herausforderung konnte durch die ingenieurwissenschaftliche Etablierung eines kontinuierlichen Prozesses, wo die Polymerschmelze unmittelbar aus dem Extruder über ein speziell gefertigtes System aus Walzen und Umlenkrollen geführt wird, bewältigt werden. Vor diesem Hintergrund können kolloidale Kristalle auf einer Kilometer-Skala fabriziert werden, sodass die Möglichkeit einer großtechnischen Produktion fortan gegeben war.[37] Von der gleichen Gruppe wurde später das sogenannte *bending-induced oscillatory shearing* (BIOS)-Verfahren für eine anschließende Nachordnung der kontinuierlich hergestellten Opalfilme transferiert, um die Materialien hinsichtlich ihrer Qualität zu optimieren.[322]

3.5. Invertierung von 3D kolloidalen Kristallen zum Erhalt von porösen Inversopalen

Innerhalb der vorherigen Kapitel konnte ausführlich demonstriert werden, dass 3D-photonische Kristalle auf der Basis von monodispersen Nanopartikeln über verschiedene Techniken erhalten werden können. Obgleich die präzise Selbstanordnung zur Entstehung von brillanten Strukturfarben führt, ist es auf der Grundlage von opalartigen Strukturen nicht möglich, die volle Kapazität dieser Materialien auszunutzen und eine vollständige photonische Bandlücke zu induzieren. Hauptverantwortlich hierfür ist der zu gering ausfallende Brechungsindexkontrast zwischen dem Matrix- und Kernmaterial, welcher im Umkehrschluss lediglich einen schwachen photonischen Effekt hervorbringt. Nachdem durch theoretische Studien belegt werden konnte, dass diese Hürde durch ein Invertieren der Nanostruktur überwunden werden kann, rückte der Sektor der Inversopale zunehmend in das Zentrum wissenschaftlicher Arbeiten und bereicherte den Stand der Technik im Bereich der Materialwissenschaften.[323] Mit dem Auftakt von SiO_2-Inversopalen konnte in den letzten Jahrzehnten eine enorme experimentelle Datenbank auf der Basis unterschiedlichster Materialien errichtet werden; begonnen bei Metallen (Cu, Ag, Au, Pt, Ni)[324-327] und Metalloxiden (ZrO_2, TiO_2, Al_2O_3)[328-330], über Halbleiter (Si, CdSe)[32, 281, 331] bis hin zu Polymeren[48, 332] und Kohlenstoff-haltigen Materialien[333-335]. Vor diesem Hintergrund hat sich ein mannigfaltiger Anwendungsbereich für diese Systeme eröffnet, wie beispielsweise im Bereich der Optik/Optoelektronik, Sensorik, Telekommunikation, Photovoltaik und -katalyse sowie im Feld der elektrochemischen Energiespeicherung.[128, 336]

Die gängigsten Technologien zur Herstellung von Inversopalen stützen sich durchweg auf ein mehrstufiges Templat-Verfahren, dem die folgenden Teilschritte vorausgesetzt werden: Begonnen bei (I) der Präparation eines kolloidalen Kristalls (Templat), gefolgt von (II) der chemischen oder physikalischen Infiltration des gewünschten Matrixmaterials und schließlich (III) die Konvertierung in eine hochgeordnete poröse Struktur durch selektive Entfernung des Templats.[128, 137, 281, 285, 337] Determiniert durch die physikochemischen Eigenschaften der Matrix-bildenden Komponente, welche bei der Entfernung des kolloidalen Kristalls intakt bleiben muss, kommen als Templat sowohl anorganische Nanopartikel in Form von SiO_2 zum Einsatz als auch Polymer-basierte organische PS- oder PMMA-Kerne. Wie bereits in Kapitel 3.2 adressiert, zeichnet sich Silika durch eine enorme Temperaturbeständigkeit aus, sodass zur effizienten Entfernung auf nasschemische Prozesse unter der Verwendung von Flusssäure (HF) oder Ammoniumfluorid (NH_4F) zurückgegriffen werden muss. Dem gegenüberstehend können Polymer-basierte Materialien in Abhängigkeit der Konformation der Polymerketten und der thermischen Eigenschaften durch selektives Herauslösen, Behandlung mit Plasma oder Kalzinieren entfernt werden. Bei der Infiltration und maßgeblichen Bildung der späteren

Komponente des Inversopals kommen in Abhängigkeit der gewählten Methode flüssige sowie gasförmige Präkursoren zum Einsatz. Diverse Beispiele hierfür sind die Sol-Gel-Hydrolyse, das *Dip-Coating* und die anschließende Polymerisation, meist auf der Basis von (Meth-) acrylaten, die elektrochemische Deposition sowie die Abscheidung aus der Gasphase nach dem Prinzip der Atomlagenabscheidung (engl: *atomic layer deposition*, ALD) und der chemischen Gasphasenabscheidung (engl.: *chemical vapor deposition*, CVD).[128, 137, 281, 285, 337, 338] Neben der klassischen Templat-Strategie ist in der Literatur ein gänzlich anderer Ansatz in Form eines ‚*Co-Assemblies*' verzeichnet, welcher von der simultanen Abscheidung des Kern- und Schalenmaterials ausgeht. Zum tieferen Verständnis dieser Technik ist an dieser Stelle auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen.[30, 35, 339]

In Bezug auf die vorliegende Arbeit können freistehende Opalfilme, welche über das in Kapitel 3.4.1 beschriebene Schmelze-Scherverfahren hergestellt wurden, ohne den Zwischenschritt einer Infiltration, direkt in eine hochgeordnete poröse Struktur konvertiert werden. Ermöglicht wird dies durch die Verwendung der spezifischen CIS-Architektur, indem die Matrix durch das entsprechende Schalenmaterial unter der Einwirkung von Scherkräften und somit während der Selbstanordnung selbst gebildet wird. Mit dem Ziel, den hohen Grad der Ordnung auf die spätere Porenstruktur zu transferieren, nimmt die zuvor angesprochene Vernetzung erneut einen essentiellen Stellenwert ein.[48, 312] Ohne das gezielte Einbringen von Vernetzungspunkten – natürlich stets in Verbindung mit der Glasübergangstemperatur des Schalenmaterials – begünstigen die nicht vorhandenen Rückstellkräfte einen Kollaps der Poren, resultierend in einer geringen Ordnung bis hin zum kompletten Verlust der kolloidal kristallinen Überstruktur. Gleichzeitig müssen bei der Invertierung sowohl die Schichtdicke als auch die Dimension der entstehenden Abbauprodukte miteinbezogen werden. Im Vergleich zur vertikalen Abscheidung besitzen die Kerne bei der Schmelze-Scherung keine direkten Kontaktpunkte, welche sonst zu einem durchgängig porösen Netzwerk führen und den Transport der Abbauprodukte aus dem Material heraus erleichtern. Aufgrund dieser Tatsache, haben sich für freistehende Opalfilme, mit vergleichsweise größerer Schichtdicke von mehreren hundert Mikrometern, vorwiegend hybride Kern-Schale-Systeme auf Silika-Basis etabliert. Wie bereits angeschnitten, können Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid sehr effizient in Anwesenheit von Flusssäure abgebaut werden. Der große Vorteil liegt in der relativ kleinen Größe der Flusssäure-Moleküle, welche somit ungehindert durch die vernetzte Polymermatrix zum Kernmaterial diffundieren können. Gleichzeitig können die entstehenden Abbauprodukte, wie beispielsweise Tetrafluorsilan (SiF_4) gut aus dem Netzwerk hinaus transportiert werden. Dieser Sachverhalt kann bei der Verwendung von organischen Lösungsmitteln und Polymer-basierten Kernen zumeist nicht gewährleistet werden. Infolge dessen, dass ein

thermischer Abbau meist mit Temperaturen verbunden ist, welche oberhalb der Glasübergangstemperatur der gängigsten Polymere liegen, eignet sich diese Variante primär zu Zwecken, indem zeitgleich eine Carbonisierung der Matrix erwünscht ist, wie beispielhaft in den Arbeiten von VOWINKEL *et al*. demonstriert.[334]

Im bisherigen Verlauf konnte mithilfe von theoretischen Zusammenhängen und ausgewählten Beispielen ein detaillierter Einblick in die Materie der Strukturfarben gegeben werden. Am Modell der *starved-feed* Emulsionspolymerisation sowie dem STÖBER-Prozess wurde die Synthese von organischen, anorganischen und hybriden Nanopartikeln mit enger Größenverteilung demonstriert. Im Anschluss zeigten verschiedene Verfahrenstechniken, insbesondere die Schmelze-Scher-Organisation, auf beeindruckende Art und Weise die Herstellung von hochgeordneten künstlichen Opal- und Inversopalstrukturen. Abschließend wird in Kapitel 4.1 und 4.2 der Fokus auf den Bereich der *Stimuli*-responsiven Polymere gelenkt. Nachdem die hierfür zugrundeliegenden mikroskopischen und makroskopischen Verknüpfungen dargelegt und an ausgewählten Systemen vertieft wurden, vereint Kapitel 4.3 den Einsatz von *Stimuli*-responsiven Materialien innerhalb der Opal- und Inversopalstruktur und geht diesbezüglich auf die herbeigeführten Änderungen des Kristallgitters und der damit verbundenen Reflexionsfarbe ein.

4. *Stimuli*-Responsive Polymere und daraus resultierende Materialien

Die Ära der makromolekularen Verbindungen und daher auch der Polymere wurde vor allem durch den deutschen Chemiker und Nobelpreisträger HERMANN STAUDINGER geprägt, welcher im Jahre 1920 die erste Definition für diese Strukturklasse postulierte.[340] Diesem Trumpf folgte WALLACE HUME CAROTHERS, dem es 1935 gelang, das erste kommerziell synthetische thermoplastische Polymer (Nylon) herzustellen.[341] Somit legten das 19te und 20te Jahrhundert, nicht zuletzt vorangetrieben durch den großen Input der Kautschukindustrie, den Grundstein für einen stetig wachsenden Forschungssektor. Nachdem somit der fundamentale Aufbau dieser Spezies, wie in Kapitel 3 beispielhaft anhand der Emulsionspolymerisation gezeigt, beleuchtet wurde, beschäftigten sich die Wissenschaftler zunehmend damit, das mikroskopische und makroskopische Verhalten von Polymeren zu verstehen.[342] Die natürlich gegebene Wissbegierigkeit des Menschen und das kontinuierliche Streben nach Optimierung und höchst möglicher Effizienz führt uns heute zur Klasse der sogenannten *‚smart materials'*, welche geradewegs die Erfolgsleiter erklimmen, widerspiegelnd in einer exponentiell steigenden Anzahl an wissenschaftlichen Veröffentlichungen in den verschiedensten Bereichen.[343-347] Hierunter fallen insbesondere *Stimuli*-responsive Polymere, welche sich grundlegend dadurch auszeichnen, dass sie durch kleinste Änderungen der Umgebung, angetrieben durch einen selektiven äußeren *Stimulus,* mit einer (ir)reversiblen Veränderung ihrer Kettenkonformation, ihrem Löslichkeits- oder Quellverhalten bis hin zur Formation von Überstrukturen reagieren. Mittlerweile hat sich ein ganzes Ensemble möglicher *Stimuli* etabliert, welche sich grundlegend in drei verschiedene Kategorien klassifizieren: I) physikalische Reize wie die Temperatur, mechanischer Stress, das Anlegen von elektrischen/magnetischen Feldern oder Licht, II) biologische *Stimuli* in Form von ausgewählten Enzymen, Antigenen und Liganden sowie III) chemische Einflüsse, worunter die Ionenstärke, der pH-Wert, Lösungsmittel und RedOx-basierte Systeme fallen. Ein elementares Merkmal, welches im Vorfeld erfüllt sein muss, ist die Anwesenheit von funktionellen Gruppen in der molekularen Struktur des Polymers, welche selektiv durch eine veränderte Ladung bzw. Ladungsdichte, nicht-kovalente Wechselwirkungen oder chemische Reaktionen moduliert werden können.[46, 47, 348-355] Vor diesem Hintergrund hat der Bereich der *Stimuli*-responsiven Polymere insbesondere durch die Entdeckung der kontrolliert radikalischen Polymerisationen wie der radikalischen Polymerisation unter Atomtransfer (engl.: *atom transfer radical polymerization*, ATRP), der Nitroxid-vermittelten Polymerisation (engl.: *nitroxide-mediated polymerization*, NMP) und der Reversiblen Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungs Polymerisation (engl.: *reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization*, RAFT) einen signifikanten Aufschwung erlebt, welche im Idealfall Polymere oder Blockcopolymere mit

wohldefinierter Kettenlänge und spezifischen Endgruppen hervorbringen und gleichzeitig durch eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen imponieren.[356-358] Parallel eröffnete der Fortschritt im Sektor der polymeranalogen Umsetzung, beispielsweise durch die Click-Chemie, gänzlich neue Perspektiven zur nachträglichen Integration funktioneller Einheiten.[355, 359]

Den größten Bereich nehmen thermo-responsive Polymere ein, welche in Lösung bei einer spezifischen Temperatur eine reversible Zustandsänderung von einem Einphasen- in ein Zweiphasensystem durchlaufen. Darüber hinaus kann in Abhängigkeit der Richtung des ablaufenden Phasenübergangs zwischen einem System mit einer unteren oder oberen kritischen Lösungstemperatur (engl.: *lower (upper) critical solution temperature*, LCST/UCST) differenziert werden. Unwiderlegbar ist der bekannteste und am intensivsten studierte Vertreter dieser Klasse das 1967 durch SCARPA *et al.* beschriebene Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNiPAM), welches sich mit einer LCST von 32 °C in einem physiologisch relevanten Temperaturbereich bewegt und nachfolgend als Modellsystem fungiert (**Abbildung 21**).[360-364]

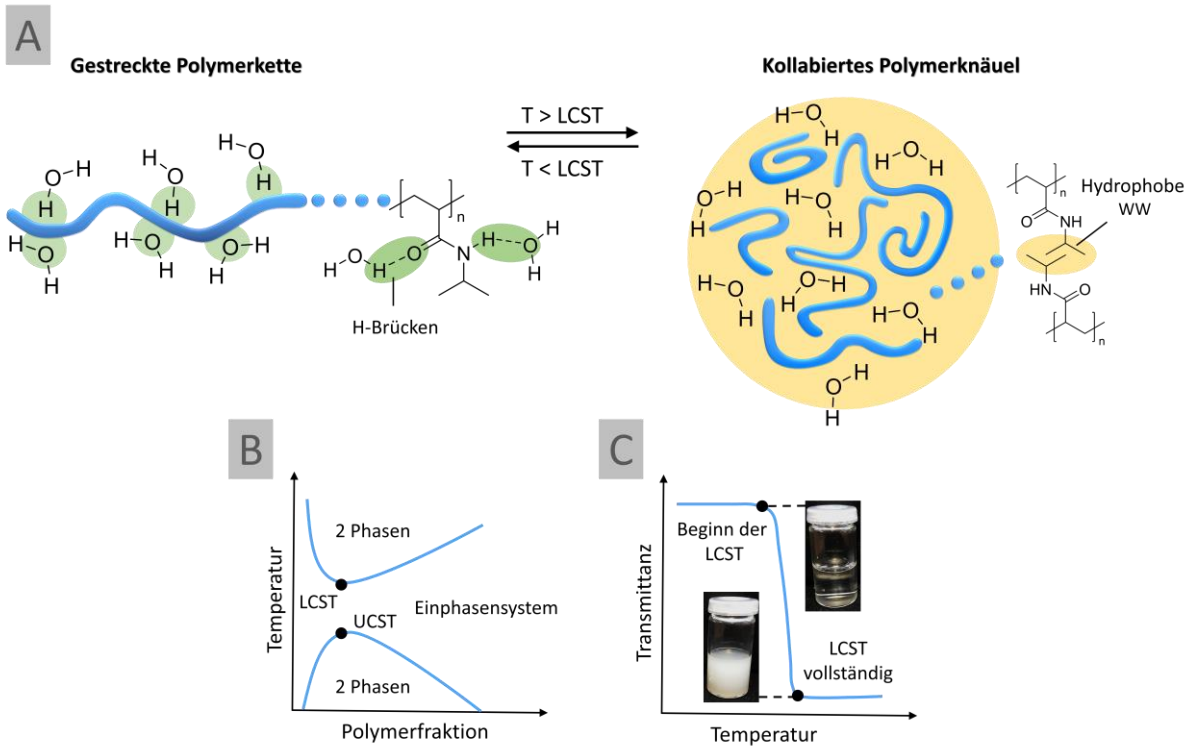


Abbildung 21: Darstellung eines A) thermo-responsiven reversiblen Phasenübergangs in Lösung und die damit einhergehende Veränderung der Kettenkonformation am Beispiel von Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNiPAM), B) idealisierten Phasendiagramms zur Veranschaulichung der unteren und oberen kritischen Lösungstemperatur (LCST, UCST) und C) beispielhaften Verlaufs der LCST mit entsprechenden fotographischen Aufnahmen zu Beginn und nach vollständigem Phasenübergang. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Arbeiten von PASPARAKIS *et al.* angefertigt.[365]

Abbildung 21 verdeutlicht, dass eine binäre Zusammensetzung, bestehend aus PNiPAM und Wasser, unterhalb der LCST ein Einphasensystem bildet und die Polymerketten repräsentativ in einer gequollenen, gestreckten Konformation vorliegen. Wird die Temperatur hingegen kontrolliert über die LCST gebracht, gehen die Ketten in eine dichte Knäuel-Konformation über, was sich in der Entstehung eines Zweiphasensystems zeigt.[366] Diese konformationelle Änderung, welche nach Belieben reversibel geschaltet werden kann und mit einer Abhängigkeit des Löslichkeitsverhaltens einhergeht, lässt sich makroskopisch durch Trübung der Lösung verfolgen (Abbildung 21C). Mikroskopisch kann sie dadurch erklärt werden, dass die Löslichkeit unterhalb der LCST durch starke intermolekulare Wechselwirkungen (beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen) zwischen den Polymerketten und den Molekülen des Lösungsmittels sowie intramolekular durch Polymer-Polymer-Wechselwirkungen begünstigt ist. Wird die Temperatur hingegen erhöht, werden die Wechselwirkungen zunehmend schwächer, induziert durch die größere Unordnung der freiwerdenden Lösungsmittelmoleküle und dem damit im Zusammenhang stehenden Entropiegewinn. Auf den ersten Blick ist somit anzunehmen, dass es sich hierbei um einen simplen Sachverhalt handelt, doch tatsächlich liegt ihm eine hohe Komplexität mit diversen Parametern zugrunde, welche in zahlreichen Arbeiten eruiert wurden und wo an dieser Stelle auf die ausführliche Fachliteratur verwiesen wird.[367-371] Neben PNiPAM fällt die Aufmerksamkeit immer mehr auf Poly(*N*-vinylcaprolactam) (PNVCL) als entsprechende Alternative. Während sich die beiden Polymere grundlegend in ihrem LCST-Typen unterscheiden liegt der signifikanteste Unterschied in der geringeren Zytotoxizität des PNVCLs, welche nach ersten Arbeiten von VIHOLA *et al.* zunehmend in toxikologischen Studien evaluiert wird.[372-376] Diese Errungenschaften räumen PNVCL-basierten Systemen eine vielversprechende Zukunft mit einem breiten Anwendungsbereich im Sektor der gezielten Wirkstofffreisetzung[377], der Chromatographie[378], der Sensorik[379], der Katalyse[380], der Kosmetikbranche[381] sowie im Dentalbereich[382] ein. Einige weitere Beispiele für thermo-responsive Polymere stellen Poly(diethylenglycolmethylethermethacrylat)(PDEGMEMA),Poly(*N*,*N´*-dimethylaminoethylmethacrylat) (PDMAEMA), verschiedene Polyvinylether und Polyoxazoline dar.[383, 384] Die über Jahrzehnte gewonnenen Erkenntnisse über thermo-responsive Systeme, die Kombination mit rationalem und modernem Materialdesign und insbesondere die Anwendung in wässrigen Systemen erbrachte ihnen ein vielseitiges Anwendungsspektrum im Bereich der gezielten Wirkstofffreisetzung, als Biosensoren, der Katalyse, in Form von ‚*smarten*‘ Oberflächen sowie dem ‚*tissue engineering*‘.[365, 366, 385, 386]

Abgesehen von der Temperatur stellt die Bestrahlung mit Licht eine weitere attraktive Möglichkeit dar, die makroskopischen und mikroskopischen Eigenschaften von Polymeren zu dirigieren. Die Funktionsweise von sogenannten photo-responsiven Polymeren basiert weitgehend auf dem gezielten Eingriff in die chemische Struktur des Systems, beispielsweise durch eine Abspaltung, Umlagerung oder Isomerisierung, welche anschließend eine erhebliche Veränderung des hydrophoben/hydrophilen Charakters mit sich zieht. Hierbei können die photo-sensitiven Gruppen grundsätzlich als integraler Bestandteil der Hauptkette vorliegen oder lateral an das Polymerrückgrat angebunden werden, wobei die nachfolgende Adressierung irreversibel sowie reversibel möglich ist (**Abbildung 22**).[355, 387]

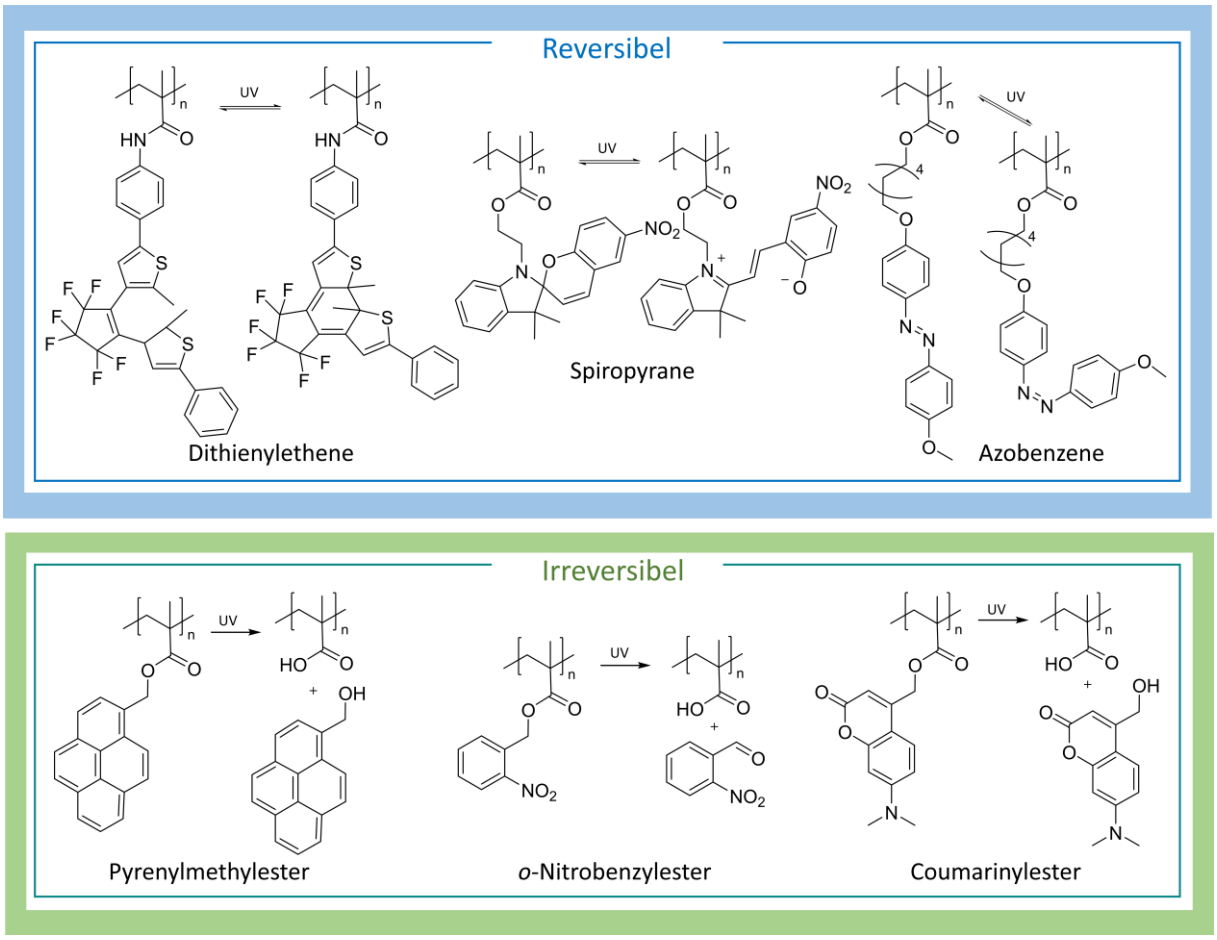


Abbildung 22: Chemische Strukturformeln von Licht-responsiven Polymeren, welche sowohl reversibel als auch irreversibel unter der Einwirkung von Licht reagieren können.[387]

Im Falle der irreversiblen Schaltung haben sich vorwiegend Strukturen auf der Basis von *o*-Nitrobenzyl-, Pyrenylmethyl- und Coumarinylestern sowie Diazonaphtochinonen etabliert. Demgegenüber stützen sich reversible Systeme insbesondere auf Verbindungen aus der Klasse der Spiropyrane, Dithienylethene, Anthracene und Azobenzene, wobei letztere durch die Bestrahlung mit UV-Licht von einer apolaren *trans*-Spezies in eine polare *cis*-Spezies übergehen

und *vice versa*. Dieser Prozess wird als photo-induzierte Isomerisierung bezeichnet.[355, 387] Die Gruppe von MATYJASZEWSKI demonstrierte auf der Basis eines Blockcopolymers bestehend aus Polyethylenoxid (PEO) und eines Spiropyran-haltigen Methacrylats, dass der Eintrag von Licht und die dadurch implizierte Modulation der Hydrophilie selektiv für den gezielten Kollaps von Blockcopolymer-Mizellen genutzt werden kann.[388] Die Erweiterung dieses grundlegenden Konzepts durch eine vorausgeschaltete Beladung der mizellaren Strukturen mit ausgewählten Wirkstoffmolekülen, macht derartige Materialien zu einer leistungsstarken Plattform im Bereich der gezielten Wirkstofffreisetzung sowie der Krebstherapie. Diese wissenschaftliche Errungenschaft wird durch den fundamentalen Vorteil einer exzellenten Kontrolle hinsichtlich der Bestrahlungsparameter, wie der genauen Dauer der Bestrahlung, der Intensität und der Wellenlänge unterstützt.[355, 387, 389, 390] Weiterhin sind in der Literatur vielfältige Arbeiten bekannt, welche sich explizit mit der Kombination beider *Stimuli* auseinandersetzen, um den Anwendungsbereich stets zu optimieren und zu erweitern.[391-395]

Darüber hinaus haben sich in der voranschreitenden Entwicklung intelligenter Materialien besonders RedOx-basierte Systeme ins Zentrum wissenschaftlicher Studien bewegt. Diese Tatsache ist nicht zuletzt darauf zurückzuführen, dass eine Oxidation/Reduktion eine sehr effektive und schnelle Reaktion sowie eine daraus hervorgehende schnelle Schaltung darstellt, um die optischen, mechanischen, chemischen oder elektronischen Eigenschaften der Polymere gezielt zu variieren.[46, 396] Nicht zu vergessen sind eine gleichzeitig hohe Reversibilität und die einfache externe Adressierbarkeit. Zunächst ist jedoch die Anwesenheit von funktionellen Gruppen essentiell, welche entweder mithilfe von chemischen Oxidations- und Reduktionsmitteln oder physikalisch durch das Anlegen eines elektrischen Stroms in einen anderen elektronischen Zustand überführt werden können. Infolge intensiver Forschungsarbeiten in dieser Domäne steht den Naturwissenschaftlern zum heutigen Zeitpunkt eine beachtliche Diversität RedOx-responsiver Strukturen zur Verfügung, welche sowohl auf rein organischen Bausteinen als auch auf hybriden Strukturen basieren, wie beispielsweise Ferrocen-Verbindungen, auf welche separat in Kapitel 4.2 eingegangen wird. Ein weiteres wichtiges Kriterium zur eindeutigen Klassifizierung stellt die Lokalisation des RedOx-aktiven Zentrums dar, welches sich analog den photo-responsiven Systemen, entweder direkt innerhalb der Hauptkette befinden oder in Form von Seitenketten integriert werden kann. Herkömmliche organische RedOx-responsive Verbindungen beruhen auf der Verwendung von Carbazolen[397], Disulfiden[398-400], Nitroxiden[401-403] oder Carbonylgruppen.[46, 396] In diesem Rahmen haben im Besonderen Disulfid-haltige Polymere den biomedizinischen Markt der kontrollierten Freisetzung von Therapeutika erobert.[400, 404-406] Schon früh hat sich gezeigt, dass die intrinsischen kovalenten Schwefel-Schwefel (S-S)-Verknüpfungen mit einer erheblichen

Stabilitätssteigerung der Polymere einhergehen und obendrein der gezielte Abbau durch die Reduktion mit dem intrazellulären Antioxidans Glutathion (GSH) möglich ist, welches in Tumorzellen oft in erhöhter Konzentration vorhanden ist.[398, 407, 408]

Demgegenüber sind RedOx-responsive Polymere, welche sich strukturell durch die Anwesenheit einer schaltbaren Carbonyl-Funktionalität auszeichnen vermehrt im Sektor der elektrochemischen Energiespeicherung sowie der selektiven Abscheidung von Kohlenstoffdioxid (CO_2) wiederzufinden.[50-53, 396, 409-414] Das Hauptaugenmerk zentriert sich in diesem Zusammenhang speziell auf das namhafte Chinon-Hydrochinon-System, welches im Kontext der CO_2-Abscheidung ebenfalls Anwendung in der vorliegenden Arbeit findet. Demzufolge setzt sich das nachfolgende Unterkapitel zunächst mit der synthetischen Entwicklung Chinon-basierter, im speziellen Anthrachinon-basierter, Materialien auseinander bevor abschließend das Konzept der CO_2-Abscheidung mit dem Schwerpunkt der elektrochemischen Abscheidung ausführlich beleuchtet wird.

4.1. Carbonyl-Verbindungen: Eine eigene und interessante Klasse RedOx-aktiver Materialien

Polymer-basierte Systeme und ihre moderne Entwicklung zu funktionalen Materialien revolutionieren die Wissenschaft nicht nur im Bereich von biomedizinischen Anwendungen. Innerhalb der letzten Jahrzehnte und insbesondere im 21ten Jahrhundert wächst das Bestreben unserer Technologie-fundierten Gesellschaft stetig, Energiespeichersysteme zu optimieren und gleichzeitig auf umweltfreundlichere und nachhaltigere Ressourcen zurückzugreifen. Auf der einen Seite soll alles schneller, effizienter und leistungsstärker gestaltet und auf der anderen Seite gleichermaßen kritisch im ökologischen Kontext betrachtet werden. Unter diesem Aspekt wird zunehmend auf viele Nachteile, welche anorganisch fundierte Systeme mit sich bringen, aufmerksam gemacht und rein organisch-basierte Materialien nehmen einen immer größer werdenden Stellenwert ein.[396, 415, 416] Eine vielversprechende Alternative stellt in diesem Zusammenhang die Strukturklasse der Carbonylverbindungen dar, wobei aromatische Imide, Polyimide, Anhydride, konjugierte Carbonsäuren, Chinone, Anthrachinone sowie Chinon-basierte Polymere zu den bekanntesten Vertretern gehören.[409, 410, 417-422] Einige ausgewählte Beispiele dieser Repräsentanten sind in **Abbildung 23** dargestellt.

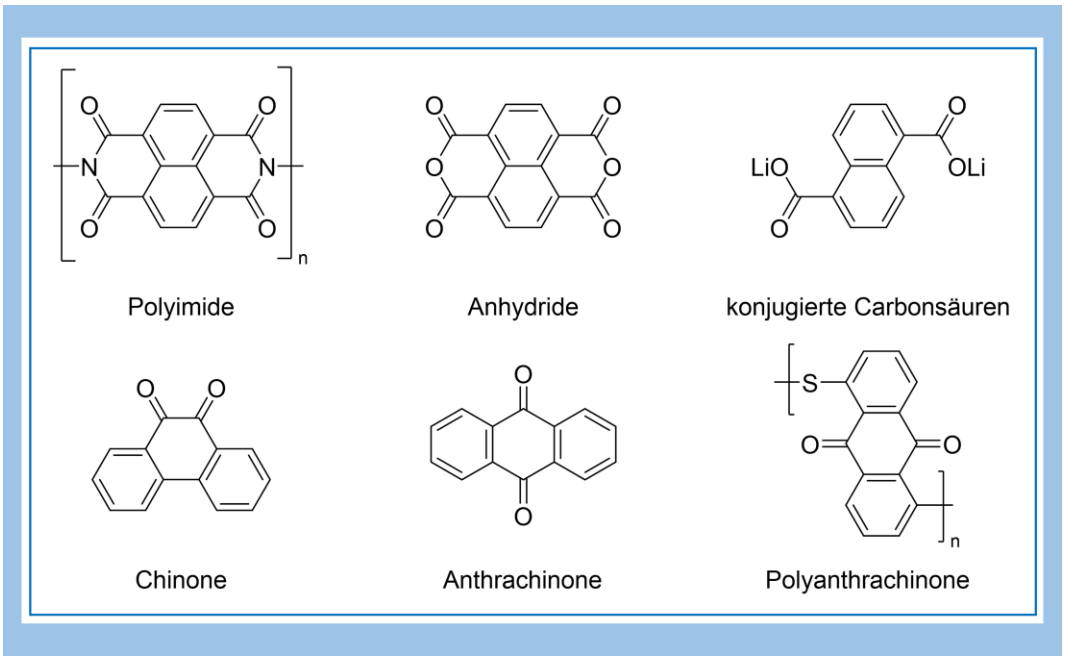


Abbildung 23: Ausgewählte Beispiele organischer RedOx-aktiver Verbindungen aus der Klasse der Carbonylverbindungen.

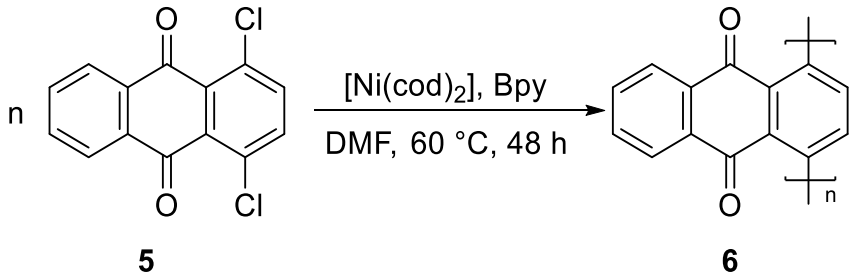
Bestimmt durch die jeweilige elektronische Umgebung durchlaufen Carbonyl-Einheiten reversible Ein- oder Zweielektronen-Reduktionen und können grundsätzlich in drei verschiedene Klassen eingeteilt werden, wobei der entscheidende Faktor durch den Mechanismus und der damit im Zusammenhang stehenden Stabilität der induzierten negativen Ladung steht. In der ersten Gruppe werden Strukturen, wie beispielsweise 1,2-Dione, zusammengefasst, welche die Carbonylgruppen in direkter Nachbarschaft tragen. Derartige Systeme zeichnen sich dadurch aus, dass sie unter dem Einfluss einer elektrochemischen Reduktion stabile Enolate ausbilden. Die nächste Gruppe fokussiert sich hingegen auf Verbindungen, bei denen die RedOx-aktive Carbonyl-Funktion kovalent an ein aromatisches System geknüpft ist und die Stabilisierung somit durch eine intrinsische Delokalisierung herbeigeführt wird. In der dritten und letzten Kategorie werden primär chinoide Unterstrukturen eingegliedert, welche sowohl Eigenschaften aus Gruppe I als auch aus Gruppe II aufweisen können. Der Schlüsselfaktor des Stabilisierungsmechanismus beruht allerdings auf der Entstehung eines zusätzlichen aromatischen Systems, welches ebenfalls durch eine elektrochemische Reduktion hervorgerufen wird. Neben der Stabilität des entstehenden Anions lassen sich organische RedOx-Materialien zusätzlich auf Grundlage der ablaufenden RedOx-Reaktion beschreiben, worunter im Speziellen der entsprechende Ladungszustand am Kohlen- und Sauerstoffatom der Carbonylgruppe zu verstehen ist. Für vertiefende theoretische Hintergründe wird an dieser Stelle auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen.[410]

In Bezug auf die Thematik der vorliegenden Arbeiten konzentriert sich der weitere Verlauf des Kapitels ausschließlich auf die Spezies der chinoiden Verbindungen. Der RedOx-responsive Charakter des Chinon-Hydrochinon-Systems wurde innerhalb der letzten Jahrzehnte ausführlich studiert, was nicht zuletzt in der zugrundeliegenden Natur begründet ist, dass Chinone eine wichtige Rolle in diversen biologisch relevanten zellulären Prozessen einnehmen.[423-426] Anfängliche Studien im Bereich der Chinone setzten sich vorwiegend mit der Generierung von neuartigen organischen Batteriematerialien auseinander. Der Gegebenheit geschuldet, dass einige der hierbei gewonnenen strukturellen Errungenschaften und Erkenntnisse ebenfalls für die Anwendung in der erst später aufkommenden elektrochemischen CO_2-Abscheidung essentiell sind, wird zunächst auf die historische Entwicklung der Chinone im Kontext der Batterieforschung eingegangen. Während der Auftakt zur Epoche der organischen Elektrodenmaterialien bereits 1969 durch den Wissenschaftler WILLIAMS unter dem Einsatz von Dichlorisocyanursäure für Lithium-Ionen-Batterien (engl.*: lithium ion batteries*, LIB) gelegt wurde, war es anschließend lange Zeit still um diese Thematik.[427] Gleichzeitig eroberten insbesondere anorganisch-basierte Energiematerialien den Markt, was letztendlich im Jahre 1990 zur ersten kommerziell erhältlichen Lithium-Ionen-Batterie führte.[428] Erst die letzten beiden Jahrzehnte, geprägt durch die stetig sinkende Verfügbarkeit fossiler Rohstoffe und die dramatischen Klimaveränderungen, zentrierten organische Materialien und insbesondere chinoide Strukturen im Raum der Materialwissenschaften. Eines ihrer größten Aushängeschilder ist dabei die kostengünstige, umweltfreundliche und nachhaltigere Synthese[429-432], welche gleichzeitig mithilfe verschiedener Stellschrauben, wie der Wahl und Position der Substituenten oder dem Einfügen von Heteroatomen, über rationales Moleküldesign zu einer Mannigfaltigkeit an Derivaten geführt hat. Dementsprechend ist es möglich, die molekulare, chemische Struktur und die daraus resultierenden elektrochemischen Eigenschaften gezielt auf die entsprechende Anwendung maßzuschneidern.[411] Der Zugang zu günstigen Edukten spielt vor allem im Hinblick auf eine spätere Skalierung im industriellen Maßstab eine essentielle Rolle. Weiterhin zeichnen sich Chinone in ihrer elektrochemischen Charakteristik durch schnelle kinetische RedOx-Reaktionen sowie einer gleichzeitig sehr stabilen chemischen Struktur aus, was die Grundvoraussetzung für eine hohe Zyklenstabilität darstellt.[411, 433] Darauf Bezug nehmend konnte in verschiedenen Forschungsstudien gezeigt werden, dass die RedOx-responsiven Eigenschaften mit der chemischen Struktur der Chinone korrelieren und das Redoxpotential selektiv durch die Modifikation mit elektronenziehenden (-F, -COOH,-CF_3, SO_3Na) oder elektronenschiebenden (-CH_3, -C_6H_5, -OCH_3, -NH_2) Substituenten gesteuert werden kann. Auf molekularer Ebene ist dieser Sachverhalt damit zu begründen, dass die Substituenten einen signifikanten Einfluss auf das niedrigste besetzte Molekülorbital (engl.*:*

lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) nehmen, welches wiederum die Lage des Reduktionspotentials dominiert.[410, 411, 434] Hierfür dienen beispielhaft die Arbeiten von KIM *et al.*. Die Autoren konnten anhand von DFT-Studien zeigen, dass die Substitution von Anthrachinon zu Anthrachinon-2-carboxysäure das Redoxpotential gegen Li/Li^+ erhöht (≈2,3 V), während die Einführung einer NH_2-Gruppe am C_2-Atom (2-Aminoanthrachinon, 2-AAQ) eine Verschiebung des Potentials zu ≈2,1 V impliziert.[435] Kurze Zeit später haben NAGAMURA *et al.* mithilfe einer Kombination aus DFT- und experimentellen Studien das energetische Verhalten des LUMOs in Abhängigkeit der Anzahl an aromatischen Ringen, der Position der funktionellen Gruppen sowie der Koordinationsstruktur evaluiert.[436] Die Herstellung neuer Energiematerialien konzentrierte sich in den ersten Studien hauptsächlich auf den Einsatz von niedermolekularen Chinon-Verbindungen, wobei sich schnell ihre größten Defizite bemerkbar machten: Die gute Löslichkeit der reduzierten Spezies in organischen Lösungsmitteln sowie die geringe elektrische Leitfähigkeit.[437] Der dadurch implizierte Verlust an zur Verfügung stehendem Aktivmaterial führt schließlich zu einer signifikant sinkenden elektrochemischen Performanz sowie Kapazität. Vor diesem Hintergrund setzten die Wissenschaftler nachfolgend ihre ganze Anstrengung in die Entwicklung erfolgsversprechender Modifikationsstrategien, wie die Variation des Elektrolyten, der Einführung von Heteroatomen in die aromatische Struktur, der Variation der Substituenten, über die kovalente Anbindung an leitfähige Additive, die nicht-kovalente Anbindung über π-π-Wechselwirkungen mit einwandigen Kohlenstoffnanoröhren bis hin zum Einsatz von organischen Metallsalzen und der Inkorporation in höhermolekulare Polymerstrukturen – mit dem Ziel, die Löslichkeit gezielt zu unterdrücken und zusätzlich eine höhere Permeabilität zu erzielen.[438-443] Nachdem eine kurze theoretische Einführung die grundlegenden Eigenschaften von AQ beleuchtet, werden nachfolgend ausgewählte Beispiele vorgestellt, welche die Modifikation am Modell von Polymer-basierten AQ-Verbindungen verdeutlichen.

Die Entdeckung der chemischen Struktur nimmt mit dem Wissenschaftler MURTY ihren Ursprung im Jahre 1955. Anschließend wurde sie mehrere Jahre später, genauer im Jahre 1967, durch PRAKASH optimiert und hat schließlich 1998 ihre Nomenklatur durch MOSS erhalten.[444-446] Gemäß seinem strukturellen Analogon, Anthracen, ist AQ aus drei planaren konjugierten aromatischen Ringen aufgebaut mit dem relevanten Unterschied von zwei zusätzlichen Carbonyleinheiten am 9-ten und 10-ten Kohlenstoffatom. Angesichts dem Streben nach mehr Nachhaltigkeit kann AQ gut punkten: Seine Derivate lassen sich aus verschiedenen Pflanzen wie Aloen und Rhabarber sowie aus Samen extrahieren und können gleichzeitig unter synthetisch milderen Bedingungen hergestellt werden.[430, 447, 448] In der Natur liegen sie meist in ihrer glykosidischen Form vor und tragen zur Farbgebung der Pflanzen bei, weshalb sie

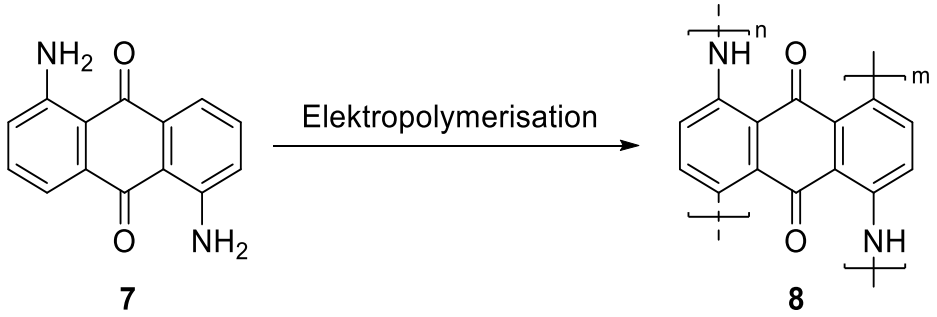
bereits in Form von Farben und Farbstoffen sowie im medizinischen Bereich Anwendung finden.[431, 449-451] Ergänzend haben sich im Laufe der Zeit verschiedene Polymerisationsmethoden etabliert, um AQ-basierte Materialien mit höherem Molekulargewicht auf synthetischem Wege herzustellen, was mittlerweile zu einer großen Bibliothek an Derivaten geführt hat. Die prominentesten Arbeitstechniken bilden hierbei die Polykondensation, die Elektropolymerisation sowie die polymeranaloge Umsetzung. Den ersten Durchbruch erzielten SONG *et al.* mit der Synthese von Poly(1,4-anthrachinon) (P14AQ) **6**, dessen Polymerisation ausgehend von 1,4-Dichloroanthrachinon **5** in **Schema 3** illustriert ist.[409-411, 452]



Schema 3: Polymerisation von 1,4-Dichloroanthrachinon **5** zu Poly(1,4-anthrachinon) (P14AQ) **6** über eine organometallische Halogenid-basierte Polykondensationsreaktion mithilfe des Nickelkomplexes Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) ($Ni(cod)_2$) nach SONG *et al.*. Bpy steht für 2,2'-Bipyridin.[452]

Aufgrund des erzielten Molekulargewichts von bis zu 230.000 g mol^{-1} zeigten diese Systeme, im Vergleich zu ihrem niedermolekularen Pendant, eine deutliche Verbesserung in elektrochemischen Studien durch ein verringertes Löslichkeitsverhalten der reduzierten Spezies. Folglich konnte sowohl eine höhere reversible Kapazität als auch eine gute Zyklenstabilität erreicht werden.[452] Nur kurze Zeit später knüpften sie an ihren ersten Erfolg an und synthetisierten über die sogenannte PHILLIPS-METHODE, welche zuvor bereits in der Herstellung von Poly(*p*-phenylensulfid) (PPS) bekannt war, Polyanthrachinonylsulfid (PAQS).[422] Durch die Kombination der AQ-Einheit und der Einführung der Schwefelverbindung konnte eine bessere Zyklenstabilität und gleichzeitig eine Optimierung in Bezug auf die Nachhaltigkeit generiert werden. Aufbauend auf die gewonnenen Erkenntnisse von SONG *et al.* synthetisierten XU *et al.* verschiedene PAQS-Derivate (P15AQS, P18AQS), welche bedingt durch eine verminderte sterische Hinderung der Substituenten eine erneute Steigerung der elektrochemischen Performanz aufzeigten.[453] Demgegenüber konzentrierten sich NAOI *et al.* auf die Generierung von leitfähigen Systemen über die Methode der

Elektropolymerisation zur Herstellung von Polydiaminoanthrachinon (PDAAQ) **8** ausgehend von 1,5-Diaminoanthrachinon **7**, wie in **Schema 4** gezeigt.[454]

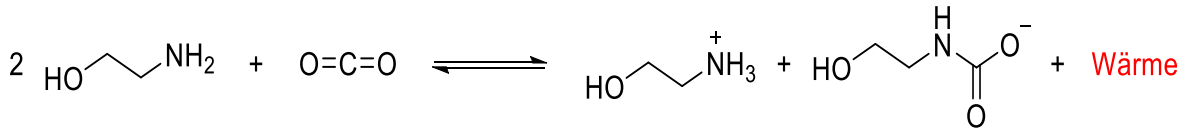


Schema 4: Schema zur Synthese von Polydiaminoanthrachinon **8** über die Methode der Elektropolymerisation ausgehend von 1,5-Diaminoanthrachinon **7** nach NAIO *et al.*.[454]

Die Analyse der Materialien ergab, dass die Strukturen selbst in der reduzierten Form eine hohe Leitfähigkeit aufweisen und sich somit sowohl zum Einsatz im Bereich der Kondensatoren als auch der Batteriematerialien eignen. Obgleich die Polykondensation immer noch die Methode der Wahl darstellt, um AQ-haltige Hauptketten-Polymere zu generieren, konnten TSUZAKI *et al.* im Jahre 2016 die polymeranaloge Umsetzung zur Generierung eines Polymers mit lateral angebundenen AQ-Einheiten nutzen. Hierfür stellten sie zunächst Polyglycidol über eine Ring-öffnende Polymerisation ausgehend von 2,3-Epoxy-1-propanol her und setzten dieses im Anschluss mit 2-Chloroanthrachinon um.[455] Neben der polymeranalogen Umsetzung eignet sich üblicherweise ebenfalls die freie radikalische Polymerisation zur Herstellung von Seitenketten-tragenden Polymeren auf der Basis von Vinyl-, Acrylat- oder auch Methacrylatverbindungen. Aufgrund seiner natürlichen strukturellen Gegebenheit bringt das Anthrachinon in diesem Kontext jedoch einen erheblichen Nachteil mit sich: Es fungiert als Radikalfänger. Bedingt durch die Abwesenheit des α-Wasserstoffatoms, welcher prädestiniert für die Zersetzung der chinoiden Strukturen ist und der Eigenschaft geschuldet, dass Anthrachinon eine gleichzeitig schnelle Reaktion von $> 10^{-2}$ cm s^{-1} aufweist, führten die intensiven Forschungsarbeiten der Gruppe um NISHIDE schließlich zur Synthese von Poly(2-Vinylanthrachinon) (PVAQ) mit vergleichsweise hohen Molekulargewichten.[456] Die aufgeführten Beispiele stellen lediglich einen kleinen Ausschnitt von zugänglichen Derivaten und Polymeren dar, sodass für tiefere Einblicke in die volle Bandbreite an Möglichkeiten auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen wird.[409] Die langjährige Forschung im Bereich der Energiematerialien konnte die Systeme in ihrer Performanz optimieren, sodass dieser Erfolg in Form von anderen elektrochemischen Anwendungen genutzt werden konnte. Mit der

Anwendung als Anodenmaterial konnte ausgehend von PVAQ die erste wiederaufladbare Polymer-Luft Batterie hergestellt werden.[456]

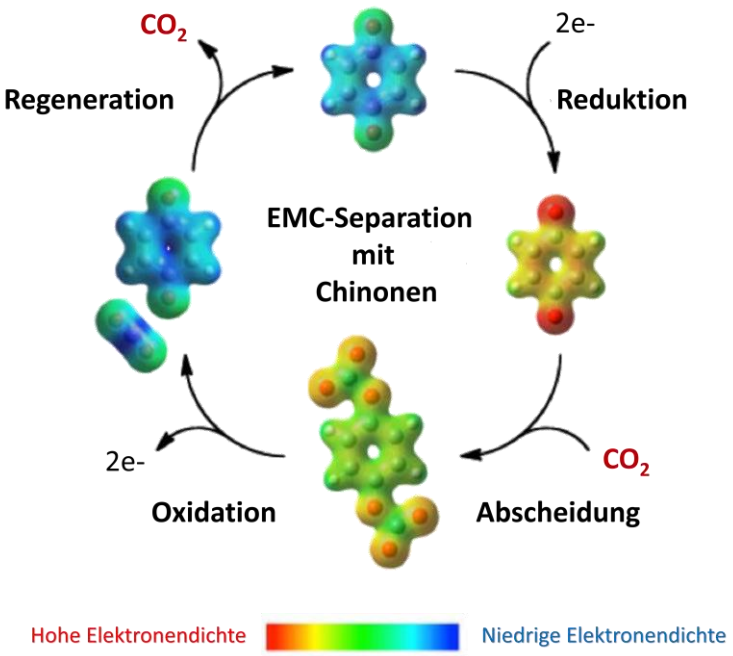
Neben dem immensen Streben nach mehr Nachhaltigkeit im Bereich der Energiespeicherung ist das 21te Jahrhundert ebenfalls durch die Problematik einer extrem hohen Treibhausgas-Emission in der Erdatmosphäre und den damit zusammenhängenden globalen klimatischen Veränderungen geprägt. Somit stellt uns diese Thematik keineswegs nur vor eine sozioökonomische Herausforderung, sondern führt uns vielmehr zu einem wissenschaftlich fundierten Innovationsgedanken. Beginnend mit der industriellen Revolution haben fossile Brennstoffe den energetischen Sektor in Windeseile erobert und stehen noch heute ganz oben auf der Liste. Dennoch werden sie langsam durch die wachsende Forderung nach erneuerbaren und insbesondere nachhaltigen Energiesystemen vertrieben, wie beispielsweise durch Solarzellen und Windkrafträder.[457] Die Tatsache, dass die anthropogene CO_2-Emission als Hauptakteur prognostiziert wurde, hat ein neues Zeitalter in Gang gesetzt, wobei sich der vielversprechendste Weg hin zur gezielten Abscheidung und Speicherung von Kohlenstoffdioxid bewegt. In diesem Zusammenhang stellt besonders das immens hohe Aufkommen an CO_2 eine große Herausforderung bei der Entwicklung solcher Systeme dar, stets verbunden mit den benötigten Energien und den korrespondierenden Anlagekosten.[458-461] Das heutzutage am meisten studierte System ist neben der *Oxyfuel*-Verbrennung die sogenannte Aminwäsche, welche erstmals in den 1930ern von B. R. ROGER patentiert wurde.[462] Diese Methode beruht auf der Verwendung von Amin-haltigen wässrigen Lösungen, welche in Pilotenprojekten bereits im Boundary Dam in Canada oder dem Petra Nova in den USA eingesetzt werden. Hierbei wird das CO_2 gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung unter der Ausbildung von Carbamaten chemisch reversibel absorbiert.[463]



Zwar kommen die Apparaturen mit einem niedrigen Druck aus, benötigen hingegen, wie aus obiger Reaktionsgleichung hervor geht, eine Temperaturerhöhung zur anschließenden Freisetzung des Kohlenstoffdioxids bedingt durch den gezielten Bruch der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung. Basierend auf der Verwendung von wässrigen Systemen muss zusätzlich der Betrag an Energie berücksichtigt werden, um das Medium selbst zu erwärmen, was letztlich in einem bis zu 30%-igen Energiebedarf der generierten Energie eines Kraftwerkes resultiert.[413, 464] Neben dem hohen Verlust an thermischer Energie sind diese Systeme zusätzlich durch einen großen allgemeinen Fußabdruck und die Zersetzung des

Sorptionsmittels gezeichnet. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass die Bildung eines Carbamates in jedem Fall je zwei Moleküle der Amin-Spezies zu einem Äquivalent an Kohlenstoffdioxid benötigt. Dennoch ist die Optimierung der Aminwäsche hinsichtlich verschiedener Parameter stets Bestandteil von aktuellen Forschungsarbeiten, wie beispielsweise die Substrat-unterstützte Aminwäsche durch metallorganische Gerüstverbindungen (engl.*: metal-organic frameworks*, MOFs), Zeolithe oder auch Polymer-basierten Systemen.[52, 465]

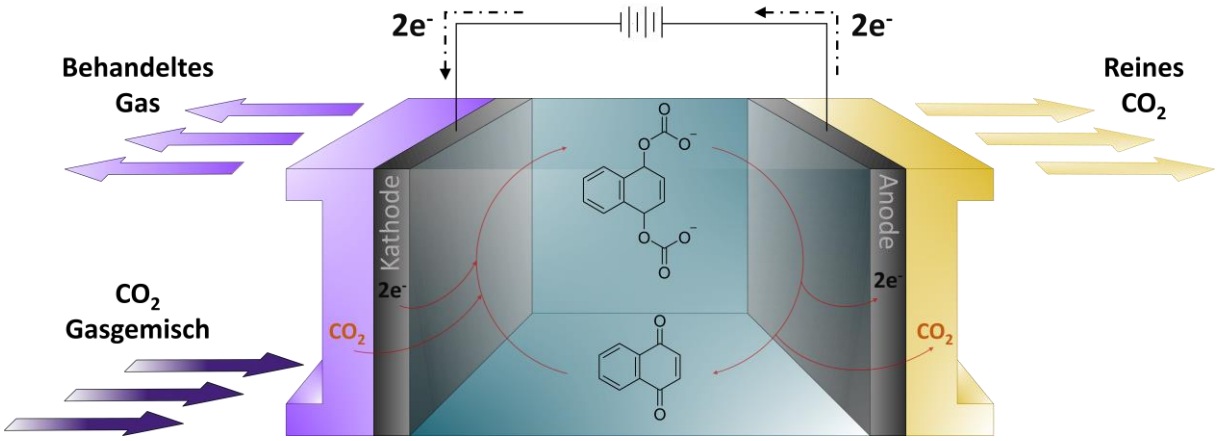
Demgegenüber bieten elektrochemisch gesteuerte Systeme eine äußerst attraktive und vor allem isotherme Alternative, um den immens hohen Energieverlust zu minimieren. Den Auftaktschritt in diesem Sektor machte die Gruppe um WARD *et al.*, welche sich mit dem elektrisch induzierten Transport von Stickstoffmonoxid durch Eisen(II)-chlorid imprägnierte Membranen beschäftigte.[466] Ein Jahrzehnt später veröffentlichte WINNICK seine Arbeiten zur Entfernung von CO_2 mithilfe von Carbonatschmelzen, indem er das System von Schmelzcarbonat-Brennstoffzellen adaptierte.[467] Diese Grundlage hat im Laufe der Zeit verschiedenste Methoden der elektrochemisch gesteuerten Abscheidung und Speicherung von Kohlenstoffdioxid hervorgebracht, welche ganz allgemein in zwei Hauptkategorien segmentiert werden können: Die direkte Modifikation von Kohlenstoffdioxid und konträr die indirekte Modifikation von CO_2 durch ausgewählte Sorptionsmittel. Auf dem Gebiet der direkten Modifikation von CO_2 sind primär elektrochemisch RedOx-aktive organische Moleküle bzw. Verbindungen in den Vordergrund gerückt, welche einerseits reversible RedOx-Eigenschaften unter Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes besitzen und andererseits eine hohe Affinität zur Komplexbildung mit dem gewünschten Zielmolekül mitbringen. Substanzklassen, welche diesbezüglich näher studiert wurden sind Thiolate, 4,4'-Bipyridine sowie Chinone.[413, 468-472] Darüber hinaus existieren ebenfalls Studien zur Speicherung von CO_2 unter der Ausbildung von Calciumcarbonat ($CaCO_3$).[473] Aufgrund der Relevanz dieser Arbeit wird im weiteren Verlauf des Kapitels ausschließlich der Einsatz von Chinon-basierten Materialien zur Abscheidung- und Speicherung von Kohlenstoffdioxid beleuchtet. Bereits im Jahre 1989 konnten M. S. WRIGHTON und M. B. MIZEN in ihrer elektrochemischen Studie zum ersten Mal auf beeindruckende Art und Weise zeigen, dass 9,10-Phenanthrenchinon in Anwesenheit von CO_2 und unter dem Anlegen einer elektrischen Spannung zur Bildung von Biscarbonaten fähig ist. Darüber hinaus zeigte sich, dass dieser Prozess reversibel verläuft und das CO_2 im gegenläufigen *Scan* durch die Oxidation der Chinonspezies gezielt wieder freigesetzt werden kann.[474] Der Mechanismus dieser Art der CO_2-Speicherung (direkte Modifikation von CO_2) basiert somit auf der sogenannten elektrochemisch gesteuerten Komplexierung (engl.*: electrochemically modulated complexation*, EMC) und lässt sich grundlegend in vier verschiedene Teilschritte klassifizieren, welche nachfolgend in **Schema 5** am bekanntesten Beispiel 1,4-Benzochinon vorgestellt sind.



Schema 5: Schematische Darstellung der elektrochemisch gesteuerten Komplexierung (EMC) zur Speicherung von Kohlenstoffdioxid. Diese Abbildung wurde aus den Arbeiten von STERN *et al.* und mit Genehmigung von *Elsevier* (Copyright © 2011) übernommen und bearbeitet.[53]

Der Auftaktschritt besteht darin, das entsprechende Chinon Q durch eine elektrochemisch herbeigeführte Reduktion in ein Nucleophil Q^{2-} mit hoher Affinität zum Zielmolekül -in diesem Fall CO_2- zu überführen (Schritt I). Die dadurch induzierte stark ausgeprägte Lokalisation der Elektronen am Sauerstoffatom der Carbonylgruppe führt im Anschluss zum Angriff an das im System vorhandene elektrophile Kohlenstoffatom des Kohlenstoffdioxids, im wissenschaftlichen Sprachgebrauch ebenfalls tituliert als Carbonat-Addukt (Schritt II). Anschließend wird das Sorptionsmittel im gegenläufigen *Scan* oxidiert (Schritt II) und das zuvor komplexierte CO_2 unter Regeneration des Sorptionsmittels wieder freigesetzt (Schritt IV). Aus diesem Sachverhalt geht eindeutig hervor, dass an das System eine Reihe von Anforderungen gestellt sind, allen voraus die zugrundeliegenden reversiblen RedOx-Eigenschaften des Sorbents in Kombination mit einer hohen Zyklenstabilität. Gleichzeitig muss die reduzierte aktive Spezies über eine spezifische Bindungsseite mit möglichst hoher Selektivität und Affinität zum Zielmolekül verfügen. Die Selektivität spielt insbesondere im Hinblick auf die Verwendung von Gasgemischen zur Abscheidung von CO_2 eine immens wichtige Rolle. Die Affinität ist hierbei primär von der chemischen Struktur der Chinone abhängig und kann durch Materialdesign maßgeschneidert werden. Weiterhin muss das Carbonat-Addukt so stabil sein, dass die Freisetzung nicht spontan, sondern ausschließlich innerhalb des gewünschten Potentialfensters erfolgt. Schließlich sind ebenfalls Faktoren wie eine schnelle Kinetik des Elektronentransfers, die Geschwindigkeit der Abscheidung/Freisetzung sowie die resultierende Kapazität

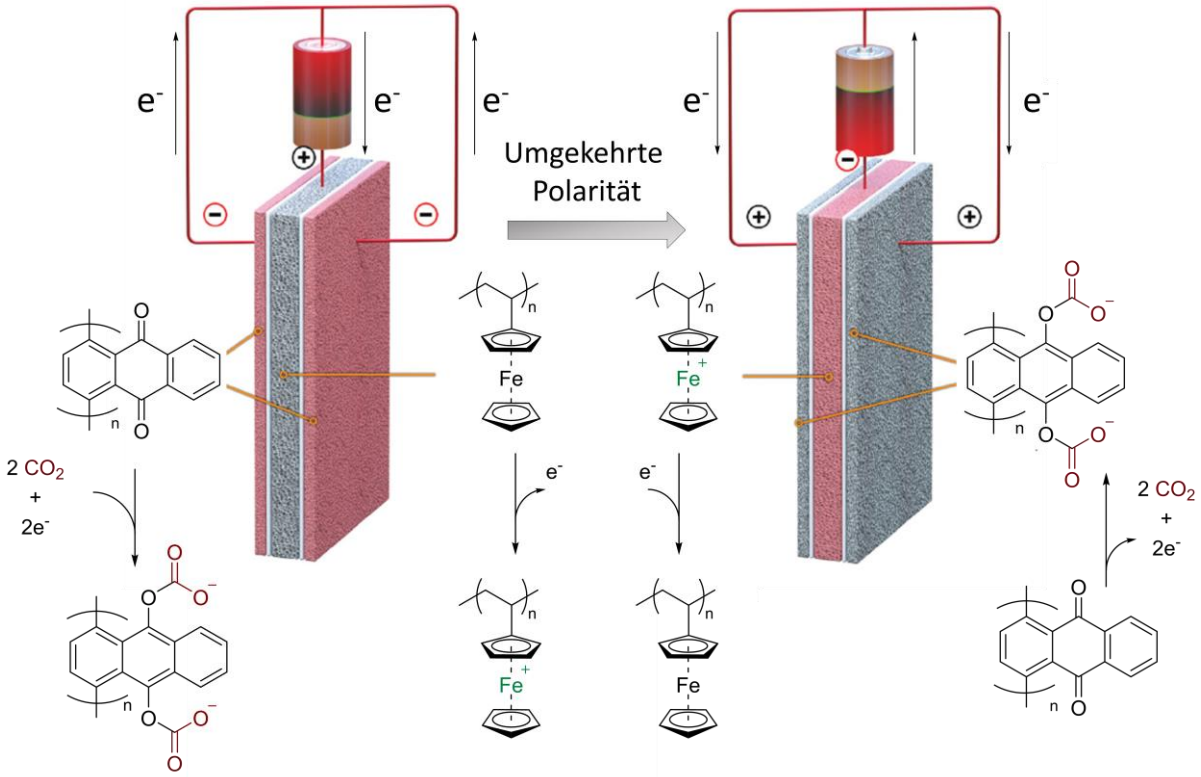
ausschlaggebend für die Gesamteffizienz des gewählten Systems.[53, 475] Die Gruppe um SCOVAZZO hat sich bereits früh mit den thermodynamischen Parametern des Chinon-Gleichgewichtes auseinandergesetzt und die Separation aus einem Gasgemisch mit einer sehr geringen Konzentration an Kohlenstoffdioxid (<1 %) dargelegt. Als Sorptionsmittel haben sie 2,6-di-*tert*-butyl-1,4-benzochinon (DtBBQ) sowohl in ionischen Flüssigkeiten (engl.: *ionic liquid*, IL) als auch in organischen Lösungsmitteln in einem *Batch*-Prozess verwendet.[476] Demgegenüber evaluierte die Gruppe um HATTON im Jahre 2011 die Effizienz der EMC-basierten Abscheidung von Kohlenstoffdioxid hinsichtlich der Konfiguration des elektrochemischen Prozesses auf Basis von Chinonen. Hierbei haben sie zum Ausdruck gebracht, dass ein systematischer Aufbau der Zelle durch Kombination der einzelnen Teilschritte die Effizienz des Gesamtsystems signifikant steigern kann. Ein zweistufiger Aufbau durch die Kombination der Teilschritte I und II sowie III und IV hat diesbezüglich die vielversprechendste Konfiguration hinsichtlich der Steigerung der Effizienz gezeigt. Des Weiteren sind sie zu dem Ergebnis gekommen, dass neben der Konfiguration gleichzeitig die Eigenschaften des Sorptionsmittels einen Schlüsselfaktor im Gesamtkonstrukt einnehmen.[53] Nur wenige Jahre später hat sich die gleiche Gruppe intensiv mit der Verwendung von Chinon-Verbindungen in ionischen Flüssigkeiten und der CO_2-Separation aus einem Gasstrom, gemäß dem in **Schema 6** illustrierten Aufbau, auseinandergesetzt.[51]



Schema 6: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle zur Abscheidung und Separation von Kohlenstoffdioxid auf der Grundlage von 1,4-Naphtochinon. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Literatur angefertigt.[51]

In dem kontinuierlich betriebenen Setup werden die Chinone, wie bereits zuvor beschrieben, an der Kathode reduziert, binden das CO_2 und werden anschließend entweder durch Diffusion oder Konvektion zur Anode transportiert, wo sie schließlich unter der Freisetzung von

Kohlenstoffdioxid wieder in ihre ursprüngliche, neutrale Form oxidiert werden. Der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten war bis zu diesem Zeitpunkt weitgehend unerforscht, bietet jedoch gegenüber kommerziellen organischen Lösungsmitteln vor allem den Vorteil, dass sie einen sehr geringen Dampfdruck besitzen und somit das Verdampfen sowie weiterführend die Austrocknung der Elektroden vermieden wird. Trotzdem bleibt in diesem Fall eine Limitierung bedingt durch die Löslichkeit der entsprechenden Chinon-Spezies im Elektrolyten sowie der Transport zwischen den Elektroden *per se* bestehen. Die Kombination aus RedOx-aktiven Chinon-Verbindungen und einem leitfähigen Trägermaterial bietet daher eine hervorragende Möglichkeit, diese Hürden zu überwinden und das System hinsichtlich der Gesamteffizienz zu steigern. Eine solche Strategie wurde im Jahre 2019 von VOSKIAN *et al.* in Form einer faradayschen *Electro-Swing*-Adsorption (ESA) verfolgt.[412] Das Prinzip beruht hierbei auf der Verwendung einer *Sandwich*-Architektur bestehend aus zwei Kathoden und einer sich dazwischen befindenden Anode, welche als Elektronenquelle fungiert und somit sowohl die Abscheidung als auch die anschließende Freisetzung von Kohlenstoffdioxid steuert. Der entsprechende Aufbau dieser neuartigen Zellkonstruktion ist in **Schema 7** illustriert.



Schema 7: Schematische Darstellung zur Abscheidung von CO_2 basierend auf der von VOSKIAN *et al.* entwickelten Methode der ESA. Die Abbildung wurde von der *Royal Society of Chemistry* (Copyright © 2019) unter der *Creative Commons License* CC BY-NC 3.0 übernommen und bearbeitet.[412]

Wie bereits aus Schema 7 hervorgeht, wurde als selektive Spezies des Kathodenmaterials P14AQ gewählt, welches eine hohe Selektivität gegenüber CO_2 aufweist. Zur intrinsischen Optimierung der Leitfähigkeit und gleichzeitigen Steigerung der Permeation sowie der damit korrelierenden zunehmenden Anzahl an adressierbaren Funktionalitäten, haben die Autoren P14AQ mit mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (engl.*: multi-walled carbon nanotubes*, MWCNTs) in einem optimierten Verhältnis von 1:3 (w:w) homogen in *N*-methyl-2-pyrolidon (NMP) vermengt. Im Anschluss erfolgte die Herstellung des kompositären Kathodenmaterials durch *Dip-Coaten* eines Kohlenstoffvliesses. Analog dazu wurde die Anode aus Polyvinylferrocen (PVFc) und MWCNTs in einem 1:1 Verhältnis (w:w) generiert. Vor dem Hintergrund, dass PVFc ein positiveres Standardreduktionspotential besitzt als die Freisetzung von CO_2, konnte sowohl ein separater Prozess gewährleistet und eine Überlagerung der Signale im Cyclovoltamogramm ausgeschlossen werden. Der große Vorteil dieses Setups liegt nach den Autoren einerseits in der Möglichkeit einer linearen Skalierbarkeit mit gewünschter Kapazität, einschließlich eines relativ geringen Kapazitätsverlust von <30 % und andererseits in der Konzentrationsunabhängigkeit, sodass mit dieser Methode sowohl geringe als auch hohe Mengen an CO_2 separiert werden können. Darüber hinaus stellt vor allem der Einsatz einer gestapelten Anordnung bestehend aus multiplen Zellen einen interessanten Gedanken dar, ist jedoch gleichzeitig mit hohen Kosten der IL verknüpft. Einer der Hauptmotive, weshalb hauptsächlich aprotische organische Lösungsmittel und ionische Flüssigkeiten anstelle von wässrig-basierten Systemen verwendet werden, ist die geringe Stabilität von Wasser im benötigten Potentialfenster. Dieses Problem ist daher keineswegs nur ein Hindernis, was Wissenschaftler im Bereich der Kohlenstoffabscheidung überwinden müssen, sondern stellt auch in der Batterieforschung ein populäres Thema dar. Nachdem der Batteriesektor in den letzten Jahren erste Fortschritte durch den Einsatz von Salz-konzentrierten Elektrolyten (engl.*: salt-concentrated electrolytes*) verzeichnen konnte, währte es nicht lange und das zugrundeliegende System wurde auf den gezielten Einsatz in der Abscheidung von CO_2 adaptiert und modifiziert.[477-479] Befinden sich die Salze in einer wässrigen Lösung so wird von Wasser-in-Salz-Elektrolyten (engl.*: water-in-salt-electrolytes*) gesprochen, indem das Salz sowohl in Bezug auf die Masse als auch das Volumen überwiegt. Diese Konstellation führt letztlich dazu, dass keine freien Wassermoleküle zur Verfügung stehen und die unerwünschte Generierung von Wasser- und Disauerstoff gezielt unterbunden wird. Das System gewinnt somit an Stabilität, das Potentialfenster von Wasser wird vergrößert und die Kapazität simultan gesteigert. Explizit die Unterdrückung der Zersetzung von Wasser und somit die Entstehung von Wasserstoff und Sauerstoff nimmt in der CO_2-Abscheidung von Chinonen eine ausgesprochen wichtige Rolle ein. Die reduzierte Form (Q^{2-}) ist äußerst sensitiv gegenüber

Protonen, was sich in einer zweifach größeren Geschwindigkeitskonstanten der Protonierung im Vergleich zur Reaktion mit Kohlenstoffdioxid zeigt, was zudem mit steigendem pH-Wert zunimmt. Somit ist eine effiziente Abscheidung in Anwesenheit von H-Donatoren nur unzureichend möglich. Dahingegen sind die reduzierten Chinone thermodynamisch unreaktiver gegenüber Nebenreaktionen in einem konzentrierten Salzelektrolyten, was folglich in einer signifikant besseren CO_2-Kinetik und einer vergleichsweise höheren Kapazität resultiert. Bei der Wahl der Salze sind Kriterien, wie beispielsweise eine hohe Löslichkeit zu beachten, und der pH-Wert der resultierenden Lösung sollte einen Wert von <6 aufweisen. Letzter Punkt bezieht sich auf den Sachverhalt, dass in Wasser gelöstes Kohlenstoffdioxid in Abhängigkeit des entsprechenden pH-Wertes weiter zu Hydrogencarbonat und Carbonat reagiert, jedoch ausschließlich $CO_{2(aq.)}$ gegenüber Chinonen elektrochemisch reaktiv ist. Um eine möglichst hohe Löslichkeit zu erzielen, eignen sich mehrheitlich Salze, welche über stabile und delokalisierte Anionen verfügen wie Acetate, Trifluormethansulfonate oder Bistrifluormethansulfonimide. Auf dieser Grundlage hat die Gruppe um HATTON im vergangenen Jahr eine beeindruckende Studie publiziert, in der sie die Chinon-basierte CO_2-Abscheidung in Lithiumbis(trifluormethansulfonylimid) (LiTFSI) verschiedener Konzentrationen studierten. Sie zeigten somit die Kombination der Vorteile von wässrigen Elektrolyten, die mit einer geringeren Toxizität, einer verminderten Löslichkeit der RedOx-Spezies und einer besseren Kinetik einhergehen und der gleichzeitigen Inhibition der Protonierung und einer erhöhten Stabilität durch die hohe Salzkonzentration. Der Prozess zeigte sich in einer hohen Kapazität, Effizienz und Stabilität und das sowohl in einem *Single*-Aufbau als auch in einer Membran-basierten Flusszelle. Darüber hinaus konnten die Autoren eine gute Performanz unter Beibehalt von 90 % der Kapazität in der Anwesenheit von Sauerstoff erzielen. Diese Demonstration rückt die CO_2-Abscheidung in ein ganz neues Licht und ebnet ihr immer mehr den Weg, auch in industriellem Maßstab Einsatz zu finden.[50] Nachdem somit intensiv auf die Chemie und die Anwendung von RedOx-aktiven organischen Verbindungen, mit dem Fokus auf Chinone eingegangen wurde, setzt sich der nachfolgende Abschnitt mit der Historie und den Eigenschaften von hybriden RedOx-aktiven Materialien auseinander, wobei das Hauptaugenmerk insbesondere auf Ferrocen-basierte Systeme gerichtet ist.

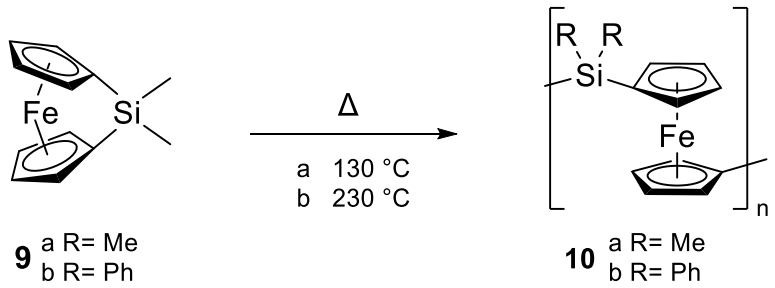
4.2. Organische-anorganische Hybride mit RedOx-responsiven Eigenschaften

Wie bereits in Kapitel 4 eröffnet, sind RedOx-responsive Polymere nicht auf die Verwendung von rein organischen Bausteinen limitiert, sondern ebenfalls in Form von organischen-anorganischen Hybriden anzutreffen. Ein Meilenstein, welcher insbesondere das

Fachgebiet der metallorganischen Chemie reformierte, entspringt der Enthüllung der Struktur von Bis(η^5-cyclopentadienyl)eisen Mitte des 20ten Jahrhunderts, heute bekannt unter dem Trivialnamen Ferrocen. Seit seiner Entdeckung durch WILKINSON *et al.* sowie FISCHER *et al.* ist der aus zwei Cyclopentadienyl-Ringen bestehende Eisenkomplex zu einer wahren Ikone herangewachsen, was sich nicht zuletzt in einer exponentiell ansteigenden Anzahl an Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Fachjournalen zeigt, sondern insbesondere in der mittlerweile mannigfaltigen Bibliothek an Ferrocen-basierten Derivaten.[480-482] Im Vergleich zu anderen Verwandten seiner Spezies, den sogenannten Metallocenen, verfügt Ferrocen über eine exzeptionelle Kombination einer guten Luft-, Wasser- und Temperaturstabilität sowie einem aromatischen Charakter. Diese besonderen Merkmale mit einer gleichzeitig guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, kostengünstigen Herstellung, ausgezeichneten Reaktivität und der hervorzuhebenden milden und reversiblen Oxidation von hydrophobem Ferrocen zum positiv geladenen hydrophilen Ferrocenium-Ion, sowie die Möglichkeit das chemische Verhalten und die Reaktivität maßzuschneidern, eröffneten Ferrocen-(Derivaten) den Zugang zu einem interdisziplinären Anwendungsbereich. Einige Beispiele hierfür sind der Einsatz in der homogenen, enantioselektiven und asymmetrischen Katalyse, der Krebs-Forschung oder in Form von Batteriematerialien, RedOx-Sensoren, dem Pflanzenschutz, als antioxidative und antimikrobielle Substanz sowie in der Herstellung von CNTs.[482-489]

Abgesehen von den zahlreichen niedermolekularen Metallocen-Verbindungen, hat diese Spezies, allen voraus Ferrocen, gleichermaßen das Wissenschaftsgebiet der Metallopolymere und demnach den Sektor der makromolekularen Chemie transformiert. Generell können Metallopolymere sowohl Hauptgruppen-Metalle (p-Block), Lanthanoide und Actinoide (f-Block) als auch Übergangsmetalle (d-block) enthalten, wobei letztere die am häufigsten evaluierte und am stärksten repräsentierte Gruppe darstellen. Darüber hinaus kann die Integration der Metall-Einheit entweder direkt in der Hauptkette der Polymere erfolgen oder in Form von Seitenketten vertreten sein. Die Triebkraft, die Welt der organischen Polymere durch den Einbau von Metallen zu expandieren, bestand darin, ihre herausragenden thermischen, elektrischen sowie mechanischen Eigenschaften in die makromolekularen Verbindungen zu integrieren, ihre intrinsische Stabilität zu optimieren und gleichzeitig ihren Anwendungssektor auszuweiten.[490-493] Obgleich ARIMOTO und HAVEN bereits in den frühen 50er Jahren die erste Veröffentlichung eines metallhaltigen Polymers durch radikalische Polymerisation von Vinylferrocen (VFc) zu Polyvinylferrocen (PVFc) postulierten, gefolgt von Arbeiten von KORSHAK zur Generierung von Polyferrocenylen, wurde es anschließend für viele Jahre still um diese Thematik.[494, 495] Die Gründe hierfür lagen insbesondere in der Problematik begründet, dass die bisher bekannten Polymerisationsmethoden, wie die bereits aufgeführte freie

radikalische Polymerisation, aber auch verschiedene Kupplungs- und Kondensationsreaktionen keinen Zugang zu höheren Molekulargewichten von Metallopolymeren, geschweige denn definierten Kettenlängen gewährten. Ein weiteres Kernproblem stellte die schlechte Löslichkeit der erhaltenen Strukturen in gängigen organischen Lösungsmitteln und der gleichzeitige Mangel an analytischen Charakterisierungsmethoden dar.[493, 495, 496] Neben den Arbeiten von PITTMAN, welcher sich erstmals mit der ausführlichen Charakterisierung von Ferrocen-basierten Polymeren auseinandersetzte, war es vor allem die progressive Arbeit von MANNERS im Jahre 1992 und die Entdeckung der thermischen Ring-öffnenden Polymerisation (engl.: *ring-opening polymerization*, ROP) von gespanntem 1,1'-Dimethylsilaferrocenophan **9** zu Poly(1,1'-dimethylsilaferrocenophan) (PFS) **10**, welche die Ära der Metallopolymere rückblickend von Grund aus veränderte (**Schema 8**).[497-500]



Schema 8: Reaktionsschema der nach MANNERS *et al.* postulierten thermischen Ring-öffnenden Polymerisation (ROP) von **9**a und **9b** zu Poly(1,1'-dimethylsilaferrocenophan) **10a** und Poly(1,1'-diphenylsilaferrocenophan) **10b** bei 130 °C bzw. 230 °C.[498]

In den darauffolgenden Jahren wurden weitere Arbeiten zu Ferrocen-Hauptkettenpolymeren mit unterschiedlichen Brücken auf der Basis von Silizium, Bor, Phosphor, Sauerstoff und Schwefel veröffentlicht.[501] Einen weiteren Scheitelpunkt setzte der synthetische Durchbruch der Ring-öffnenden anionischen Polymerisation, welche zwar eine aufwendige Aufreinigung der Edukte voraussetzt, jedoch besonders in der Generierung hoher Molekulargewichte, einer wohldefinierten Molekulargewichtsverteilung sowie der Zugänglichkeit zu neuen Architekturen triumphiert. Die Möglichkeit, Metallopolymere mit hohen Molekulargewichten zu synthetisieren eröffnete ganz neue Perspektiven, die Eigenschaften sowie die damit zusammenhängenden Applikationen dieser neuen makromolekularen Verbindungen zu ergründen. Für detaillierte synthetische Einblicke sei auf die Fachliteratur verwiesen.[502-508] Trotz des enormen Potentials der anionischen Polymerisation wurde der Fortschritt der lateral angebundenen Ferrocen-basierten Polymere vor allem durch die Etablierung kontrolliert radikalischer Polymerisationsmethoden wie der ATRP, der NMP und der RAFT geprägt.[509-511]

Darüber hinaus existieren verschiedene Postfunktionalisierungsstrategien, um die Ferrocen-Einheiten nachträglich an die Seitenketten anzubinden, wie beispielsweise die Veresterung, Hydrosilylierung sowie die Click-Chemie, welche meist unter milden Bedingungen durchgeführt werden kann.[489, 512-516]

Neben den intensiven Arbeiten auf der Ebene der Polymerisationsmethodiken, lag ein weiterer Fokus auf der gezielten Substitution von Ferrocen, was letztendlich zu einer immer größer werdenden Bibliothek an Ferrocen-Bausteinen führte. Einige bekannte und ausgewählte Monomere sind folgend in **Abbildung 24** zusammengestellt.

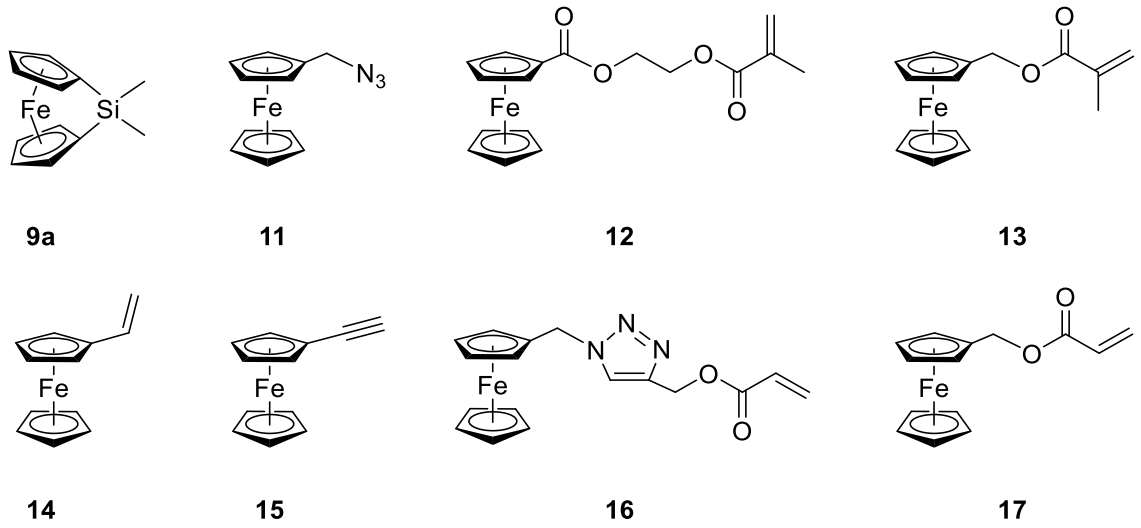


Abbildung 24: Übersicht einiger ausgewählter Beispiele von Ferrocen-Bausteinen, welche für verschiedene Polymerisationstechniken zugänglich sind oder für die Post-Funktionalisierung mithilfe der Click-Chemie. (1,1'-Dimethylsilaferrocenophan (FS) **9a**, Ferrocenylazid **11**, 2-(Methacryloyloxy) ethylferrocencarboxylat (PFcMA) **12**, Ferrocenylmethylmethacrylat (FMMA) **13**, Vinylferrocen (VFc) **14**, Ethinylferrocen **15**, Ferrocenylmethyltriazolmethacrylat (FTA) **16** und Ferrocenylacrylat (FMA) **17**).

Mit der Schöpfung verschiedener Polymerisationsmethoden und der jeweiligen Optimierung Monomer-spezifischer Reaktionsparameter konnten bisher Ferrocen-haltige Haupt- und Seitenketten Polymere mit den unterschiedlichsten Molekulargewichten und Architekturen realisiert werden.[489, 517] Die Synthese von Ferrocen-haltigen Polymeren ist somit nicht nur auf Homopolymere begrenzt, sondern ebenfalls für die Generierung von Copolymeren zugänglich, wobei besonders die Klasse der Blockcopolymere in den Vordergrund gerückt ist. Grund hierfür ist ihre intrinsische Eigenschaft der Mikrophasenseparation, welche in Abhängigkeit diverser Parameter zu einzigartigen Strukturierungen auf der Nanometerskala führt, wie beispielsweise zylindrischen, sphärischen, lamellaren als auch gyroidalen Morphologien.[518-521] Dieses Phänomen konnte auch an einer Reihe von Ferrocen-haltigen Diblockcopolymeren und Triblockterpolymeren gezeigt werden, wobei sich die präzisen hochgeordneten Strukturen

speziell als Templat in der Nanolithographie durchgesetzt haben.[522-528] Bezüglich derartiger Systeme sowie weiteren Arbeiten im Hinblick auf die Synthese, Charakterisierung und Anwendung von Ferrocen-basierten Blockcopolymertemplaten wird an dieser Stelle auf die weiterführende Fachliteratur verwiesen.[529-534]

Abgesehen von der Anwendung in der Nanolithographie eignen sich Metallopolymere, allen voraus Ferrocen-haltige Verbindungen, zum Einsatz als präkeramische Materialien. Einer der namhaftesten Beispiele sind Polyferrocenylsilane, welche erstmals durch die MANNERS-Gruppe im Jahre 1993 zu Eisen-haltigen Keramiken mit einer gleichzeitig hohen keramischen Ausbeute verarbeitet wurden.[535] Anknüpfende Arbeiten auf diesem Gebiet haben gezeigt, dass durch gezieltes Einstellen der Pyrolyse-Bedingungen die magnetischen Eigenschaften maßgeschneidert variiert werden können, sodass sowohl die Herstellung von ferromagnetischen als auch superparamagnetischen Materialen möglich ist. Die Kombination von ausgewählten Pyrolyse-Protokollen mit der zuvor adressierten Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren gewährt darüber hinaus den Zugang zu komplex geformten Keramiken.[536-538]

In vielen anderen Anwendungen steht hingegen explizit der RedOx-responsive Charakter des Ferrocens im Vordergrund, welcher die gezielte Steuerung der mikroskopischen und daraus resultierenden makroskopischen Eigenschaften ermöglicht. Dieses Konzept ist ebenfalls signifikanter Bestandteil der vorliegenden Arbeit, weshalb in diesem Abschnitt explizit auf die RedOx-aktiven Eigenschaften Ferrocen-haltiger Polymere und dem reversiblen Schalten verschiedener Ferrocen-Polymere eingegangen wird. Um zunächst einen klaren Überblick über den vielseitigen Einsatz dieser Strategie zu verschaffen, sind nachfolgend in **Abbildung 25** chemische Strukturen verschiedener RedOx-aktiver Ferrocen-haltiger Polymere und ihr entsprechender Einsatzbereich zusammengefasst.

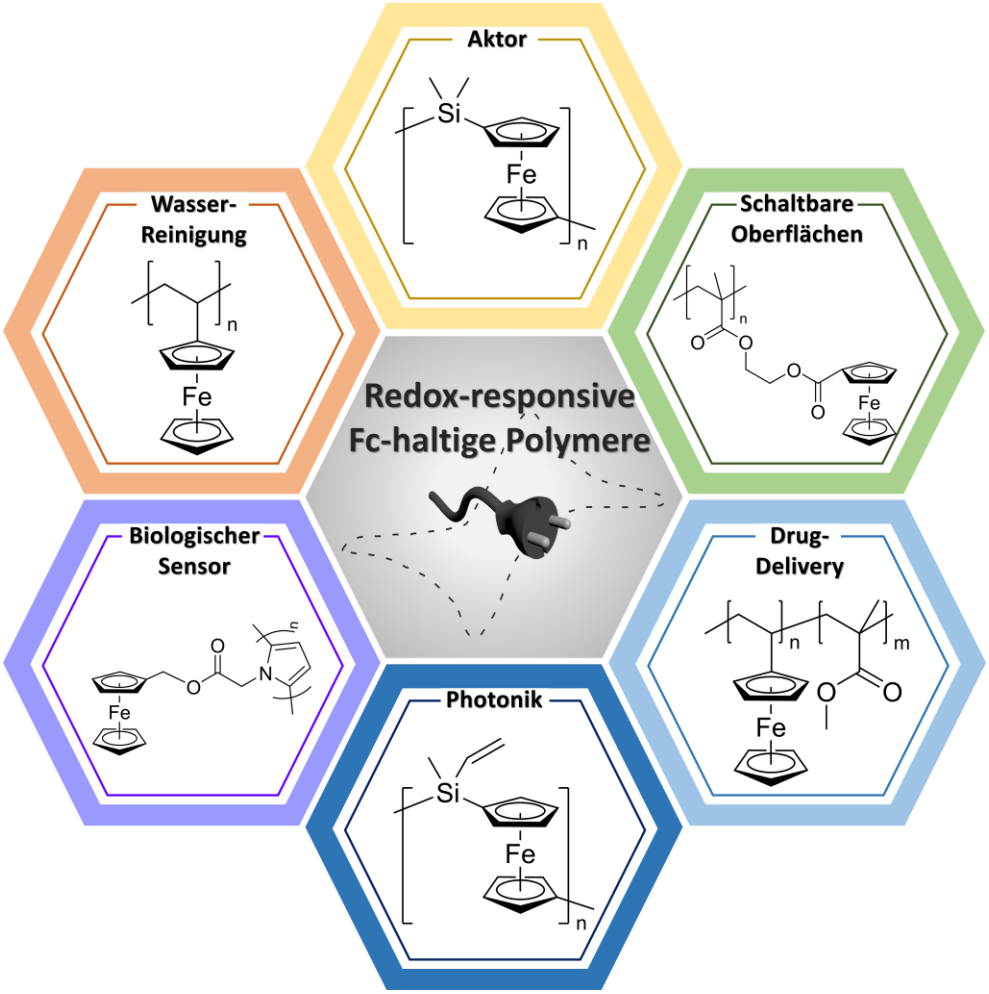


Abbildung 25: Schematische Übersicht der vielseitigen Einsatzbereiche von Ferrocen-haltigen Polymersystemen mit dem Fokus ihrer RedOx-responsiven Eigenschaften.[46, 539-541]

Neben der Anwendung im Bereich von Aktoren und der Sensorik rücken Ferrocen-basierte Polymere in den letzten Jahren zunehmend ins Zentrum wissenschaftlicher Arbeiten im Bereich der selektiven Adsorption von negativ geladenen organischen Molekülen, die beispielsweise eine Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphatgruppe tragen sowie von Schwermetall-Ionen des Elements Chrom und Arsen.[46, 539, 542-544] Die Möglichkeit, derartige Substanzen über das Anlegen einer elektrischen Spannung selektiv zu binden, bietet eine effiziente und ökonomisch vielversprechende Strategie zur Entfernung von schädlichen, toxischen Substanzen in der Wasseraufreinigung. Vor diesem Hintergrund nutzten KIM *et al.* die RedOx-responsiven Eigenschaften einer mit PVFc modifizierten Elektrode aus, um durch elektrochemische Oxidation der neutralen Ferrocen-Spezies zu positiv geladenen Ferrocenium-Ionen selektiv Arsen-Anionen aus einer wässrigen Lösung abzuscheiden.[539] In **Abbildung 26** sind der systematische Aufbau der elektrochemischen Adsorption und Desorption, das dazugehörige

Cyclovoltamogramm sowie die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiven Röntgenspektroskopie illustriert.

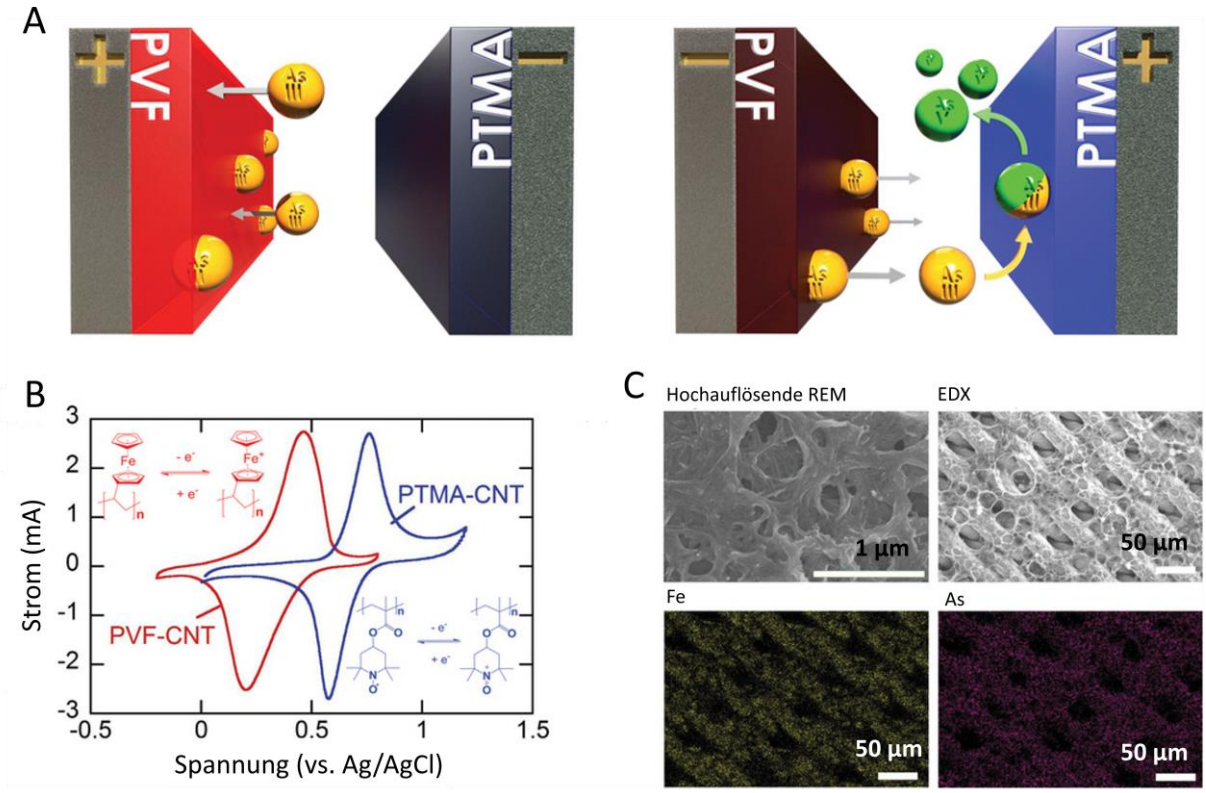
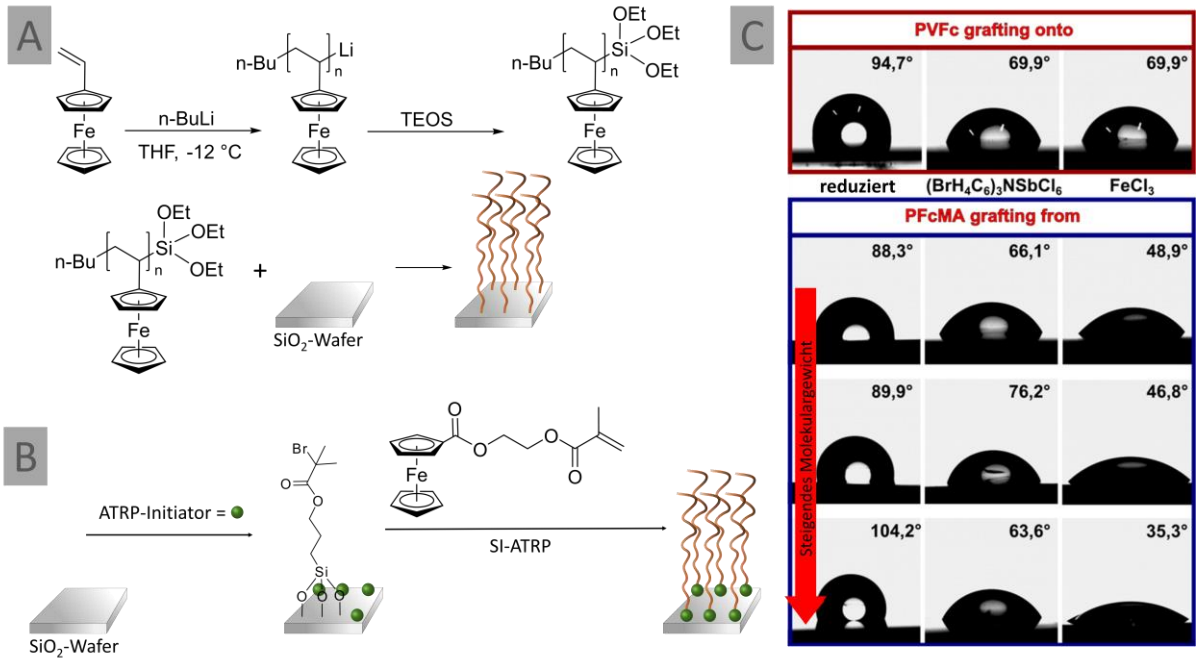


Abbildung 26: A: Schematische Darstellung der elektrochemischen Adsorption und Desorption von Arsen-Anionen, B: dazugehöriges Cyclovoltamogramm sowie C: Aufnahmen der rasterelektronenmikroskopischen Analyse und der energiedispersiven Röntgenspektroskopie. Die Abbildung wurde aus den Arbeiten von KIM *et al.* und mit der Genehmigung von *John Wiley and Sons* (Copyright © 2021) übernommen und bearbeitet.[539]

Der asymmetrische Aufbau und die gleichzeitige Verwendung von Poly(TEMPO-methacrylat) (PTMA) ermöglicht anschließend eine katalytische Umwandlung von Arsen(III) zum weniger schädlichen Arsen(V).[539] Darüber hinaus erzielten die Autoren eine hohe Adsorptionskapazität und zeigten in einer ersten Studie, welche auf dem Prinzip einer *Flow-by*-Zelle beruht, dass sich das Konzept auf größere Maßstäbe sowie dem Einsatz von Abwasser mit einer Konzentration von 100 ppb Arsen(III) transferieren lässt. In einer weiteren Arbeit konnten die Autoren den RedOx-responsiven Charakter für die selektive Adsorption von Chrom aus wässrigen Lösungen nutzen.[543] Auf Basis des gleichen Ferrocen-haltigen Polymers generierten STAFF *et al.* Nanokapseln mit einer Schale bestehend aus einem PVFc-*b*-PMMA-Diblockcopolymer, welche im Kern hydrophobes Pyren enthalten. Durch die Oxidation von PVFc entstehen positive Ladungen, welche durch ihren zunehmend hydrophilen Charakter zu einer Veränderung der

Nanokapsel-Morphologie führen und schließlich zum Freisetzen des hydrophoben Pyrens, was derartige Systeme für die gezielte Wirkstofffreisetzung attraktiv macht.[545] Ein weiterer eleganter Ansatz, indem das Schalten vom hydrophobem Ferrocen zum hydrophilen Ferrocenium-Ion im Vordergrund steht, ist die Beschichtung von Oberflächen. Das fundamentale Prinzip hierfür wurde bereits im Jahre 1994 eindrucksvoll von WHITESIDES an einer Monolage von selbstangeordneten Ferrocen-Molekülen auf einer Goldoberfläche gezeigt und im Laufe der Zeit auf dünne Polymerschichten ausgeweitet, welche sowohl über die *grafting-to* als auch *grafting-from* Methode auf dem entsprechenden Substrat immobilisiert werden können.[546] Letztere Variante machte sich die Gruppe um GALLEI zu Nutze, um die Benetzbarkeit von Silizium-Wafern mit modifizierten Ferrocen-haltigen Polymeren zu studieren (**Schema 9**).[540]



Schema 9: Schematische Darstellung der Immobilisierung von Ferrocen-haltigen Polymeren auf der Oberfläche von SiO_2-Wafern über die Methode des A: *grafting-onto* und B: *grafting-from* sowie C: dazugehörige Kontaktwinkelmessungen vor und nach der Oxidation der Ferrocen-Einheiten. Die Synthese-Schemata wurden in Anlehnung an die Referenz angefertigt und die Abbildung der Kontaktwinkelmessungen mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright© 2013) übernommen und bearbeitet.[540]

Mithilfe von Kontaktwinkelmessungen der funktionalisierten Siliziumdioxid-Wafer vor und nach der Oxidation der Ferrocen-Einheiten demonstrierten sie, dass die Diskrepanz des Kontaktwinkels von reduziertem zu oxidiertem PFcMA mit steigendem Molekulargewicht größer wird. Weiterhin konnten sie ebenfalls verdeutlichen, dass der Einfluss des eingesetzten

chemischen Oxidationsmittels einen signifikanten Einfluss nimmt und begründeten diesen Sachverhalt mit dem Gegenionen-Effekt, welcher bereits für schichtartige Bürsten bestehend aus Polymerelektrolyten beschrieben ist.[540, 547] Daneben existieren weitere Arbeiten, welche sich mit der Beschichtung von Gold-, ITO- und mesoporösen Silika-Oberflächen auseinander setzen sowie kolloidalen Systemen auf der Basis von vernetztem Polystyrol.[510, 548-550]

4.3. *Stimuli*-Responsive Polymere und ihre Auswirkung auf kolloidal kristalline Strukturen

Das vorherige Kapitel hat sich intensiv mit dem mikroskopischen und makroskopischen Verhalten *Stimuli*-responsiver Polymere auseinandergesetzt. Anhand ausgewählter Beispiele konnte angefangen beim Überblick der Variationsbreite der *Stimuli* selbst über die Diversität an synthetisch hergestellten *Stimuli*-responsiven Polymeren schließlich das große Potential dieser funktionalen Materie, mit dem Fokus auf RedOx-aktiven Systemen, herausgearbeitet werden. Die reversible Schaltung des Phasen-, Quell-, oder Löslichkeitsverhaltens beschränkt sich keinesfalls auf mizellare Strukturen, polymere Oberflächen oder Membranen. Vielmehr nimmt diese spezifische Charakteristik einen essentiellen Stellenwert in der Optimierung und Entwicklung 3D kolloidaler Kristallstrukturen ein, mit dem Ziel, ihren primären Anwendungsbereich von einfachen Dekormaterialien auf schaltbare Architekturen auszuweiten. Unabhängig von der Art des jeweiligen *Stimulus* liegt der Grundgedanke darin, die Eigenschaften der photonischen Bandlücke, wie etwa die Intensität, die Lage und die Breite durch Veränderungen in der Umgebung reversibel hin und her zuschalten. Wie bereits in Kapitel 2 adressiert, lässt sich die photonische Bandlücke von Opal- und Inversopalen mithilfe der BRAGG-Gleichung beschreiben, sodass sich die Modifizierung neben der Variation der Ordnung gezielt auf Parameter wie den Winkel, den effektiven Brechungsindexkontrast und die Gitterkonstante richtet.[45, 60, 541, 551, 552] Für einen ausführlichen Überblick sind die makroskopischen Auswirkungen auf die hochgeordneten 3D kolloidalen Architekturen schematisch in **Abbildung 27** illustriert.

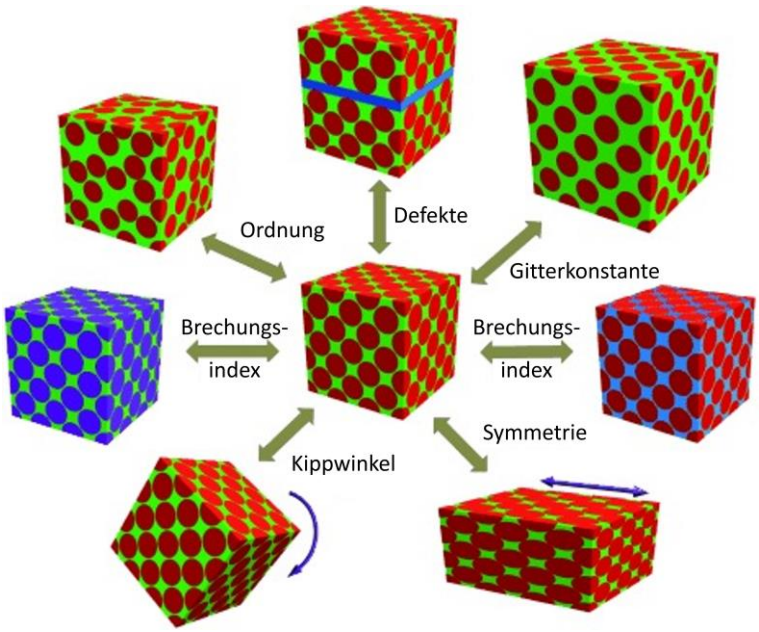


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Parameter aus der BRAGG-Gleichung sowie der Ordnung, Symmetrie und Defekten, welche unter der Voraussetzung *Stimuli*-responsiver Polymere im Kern- oder Matrixmaterial Einfluss auf die Eigenschaften der photonischen Bandlücke nehmen. Die Abbildung wurde mit Genehmigung von *John Wiley and Sons* (Copyright © 2011) übernommen und bearbeitet.[45]

Klassischerweise erfolgt die Inkorporation der *Stimuli*-responsiven Komponenten entweder direkt bei der Synthese der einzelnen Bausteine, was bezogen auf die Generierung von Opalfilmen über das Schmelze-Scherverfahren die Emulsionspolymerisation betrifft, oder indirekt über eine Postmodifizierung. Im Falle von Inversopalen stellt eine nachgeschaltete Infiltration ebenfalls eine attraktive Alternative dar. Gleichzeitig können sie sowohl Bestandteil des hochgeordneten kolloidalen Kristallgitters als auch des Matrix-bildenden Bereichs sein. Der konventionellste Ansatz die Reflexionsfarbe zu schalten, liegt in der Modulation der Ordnung oder Symmetrie bedingt durch mechanischen Stress, wofür sich primär elastomere Systeme eignen. Allerdings spielen hier vorwiegend die thermischen Eigenschaften und der Grad der Vernetzung eine Rolle, sodass die Anwesenheit von funktionellen Gruppen nicht zwingend erforderlich ist.[307, 553] Demgegenüber bieten thermo- und pH-sensitive Gruppen einen äußerst intelligenten Ansatz, den Netzebenenabstand durch Temperatur-abhängige Volumenphasenübergänge oder eine veränderte Ladungsdichte zu manipulieren, was meist durch eine induzierte Aufweitung in einer bathochromen Verschiebung der Reflexionsfarbe resultiert. Das Debüt hierfür lieferte im Jahre 1996 die ASHER Gruppe auf der Basis von PS-Nanopartikeln in einer thermo-responsiven Matrix aus PNiPAM. Das zugrundeliegende Konzept wurde mittlerweile zahlreich adaptiert und von SCHÄFER *et al.* auf freistehende Inversopalfilme bestehend aus PEA-*co*-PNiPAM sowie PEA-*co*-PDEGMEMA ausgeweitet.[48, 304, 554-562] Der gleiche makroskopische Effekt kann durch die Anwesenheit chemischer Moleküle,

welche eine spezifische Wechselwirkung mit Ionen eingehen, erzielt werden. Derartige Systeme stellen einzigartige optische Sensoren zur Detektion diverser Kationen dar, wobei der Respons durch die Reflexionsfarbe schnell und ohne die Notwendigkeit von teuren technischen Gerätschaften abgegriffen werden kann.[45, 563, 564] In einem wegweisenden Artikel von OZIN *et al.* wurde die ladungsinduzierte Ausdehnung und somit das gezielte Schalten der Reflexionsfarbe erstmals über das Anlegen eines elektrischen Potentials postuliert (**Abbildung 28**).

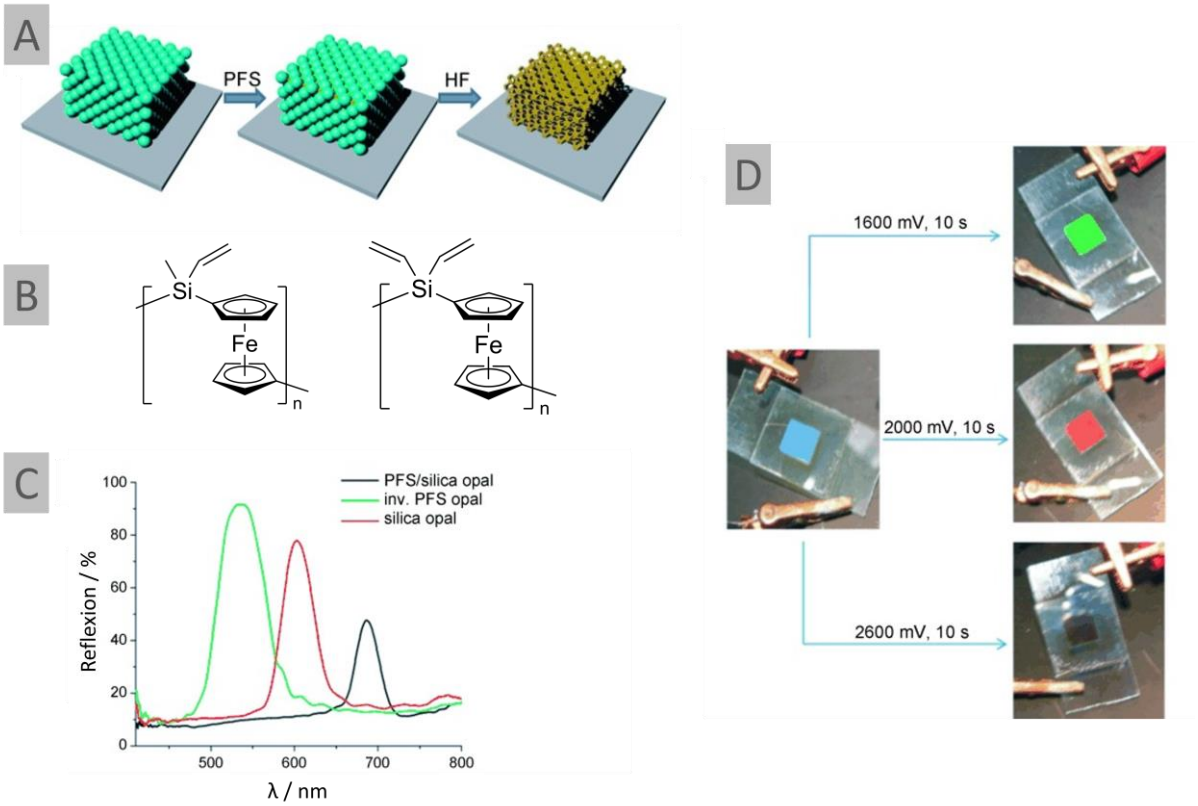


Abbildung 28: A: Schematische Darstellung der Herstellung von PFS-Inversopalen ausgehend von einem Siliziumdioxid-Templat nach OZIN *et al.*, B: chemische Strukturformeln der eingesetzten Polysilaferrocenophane, C: dazugehörige UV-vis Messungen und D: fotographische Aufnahmen der Inversopale nach elektrochemischer Oxidation. Die Abbildung wurde mit Genehmigung von *John Wiley and Sons* (Copyright © 2009) übernommen.[541]

Hierfür stellten die Autoren geträgerte Inversopale auf der Basis von vernetzten PFS-Verbindungen her, dessen neutrale Ferrocen-Einheiten anschließend elektrochemisch in positiv geladene Ferrocenium-Ionen überführt werden konnten. Hervorgerufen durch die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den zunehmend positiv geladenen Polymerketten wird die Gitterkonstante vergrößert, was sich optisch anhand einer Rotverschiebung verfolgen lässt.[541] RedOx-responsive Ferrocen-Gruppen zur Manipulation der Strukturfarbe wurden

darüber hinaus in der Forschungsgruppe GALLEI in der Generierung von FcMA-haltigen, freistehenden Opalfilmen über das Schmelze-Scherverfahren genutzt.[49]

Neben der Gitterkonstanten stellt die Variation des Brechungsindex eine weitere beliebte Stellschraube dar, etwa durch das Quellen oder Infiltrieren mit organischen Lösungsmitteln oder chemischen Substanzen aus der Gasphase. Ein gänzlich anderer Ansatz zur Modulation des effektiven Brechungsindex stützt sich auf den Einsatz von photo-sensitiven Spiropyran-Derivaten oder Flüssigkristallen, die unter der Einwirkung von Licht eine molekulare Umstrukturierung oder Reorientierung erfahren, was einen veränderten Brechungsindex mit sich zieht.[45, 565, 566] Der wissenschaftliche Innovationsgedanke, die faszinierenden Eigenschaften von *Stimuli*-responsiven Polymeren in 3D photonische Kristalle zu integrieren, hat diesen Sektor neu aufblühen lassen und die Plattform hinsichtlich möglicher Anwendungsbereiche immens ausgeweitet. Allen voran die Sensorik, worunter pH-, Temperatur-, Ionen-, Lösungsmittel-, Druck- und Feuchtigkeitssensoren sowie auf biologischen Molekülen basierte Sensoren zählen. Weiterhin wurde der Weg zur Datenspeicherung, zu Farbdisplays, zum photonischen Drucken, zu wiederbeschreibbaren photonischen Papieren sowie der Gebrauch in Form von Sicherheitsmerkmalen geebnet.[45]

5. Ziel der Arbeit

Funktionale Materialien, wie *Stimuli*-responsive Polymere, haben nicht nur den Sektor der makromolekularen Chemie bereichert, sondern vielmehr zu einem interdisziplinären Forschungsgebiet mit einem breiten Anwendungsspektrum geführt. Dieser Durchbruch liegt in ihren einzigartigen mikroskopischen und makroskopischen Eigenschaften begründet. Gleichzeitig wird die Anwesenheit von spezifischen funktionellen Gruppen oft mit einer komplexen Überstruktur auf der Nanometerskala vereint. Während der anfängliche Aufstieg primär durch thermo-responsive Polymere vorangetrieben wurde, fällt der wissenschaftliche Schwerpunkt zunehmend auf den Einsatz von schnellen und gleichzeitig einfach zu handhabenden pH - und RedOx-responsiven Systemen.

Zur Realisierung solcher Materialien eignen sich insbesondere kolloidale Partikel aufgrund ihrer einzigartigen Fähigkeit zur Selbstanordnung, resultierend in hochgeordneten photonischen Kristallen mit brillanten Strukturfarben. Hierbei sind Kern-Schale-Partikel bestehend aus einem harten Kern und einer weichen Schale von großem Interesse: Neben der direkten Applikation auf Substraten eröffnen sie die Möglichkeit, mittels Extrusion und dem Schmelze-Scherverfahren zu großflächigen, freistehenden Opalfilmen verarbeitet zu werden. Zusätzlich bietet diese spezifische Partikelarchitektur den Vorteil, durch selektives Herauslösen des Kernmaterials poröse invertierte Nanostrukturen mit gänzlich neuen Eigenschaftsprofilen zu generieren. Grundvoraussetzung hierfür ist die Synthese monodisperser Partikel auf der Nanometerskala, weshalb die *starved-feed* Emulsionspolymerisation die Synthesemethode der Wahl darstellt.

Der Fokus der vorliegenden Arbeit richtet sich auf die gezielte Integration von RedOx- und pH-responsiven Funktionalitäten in die hierarchische Struktur der Kern-Schale-Partikel. An dieser Stelle eröffnen sich verschiedene Herstellungsrouten, wie die chemisch direkte (Co-) Polymerisation oder Postmodifizierung sowie verfahrenstechnische Ansätze auf Basis der Extrusion zur Herstellung von Hybridmaterialien oder Kompositen. Diese sind spezifisch auf das jeweilige Anforderungsprofil der Materialien abzustimmen. Für erst genannte Strategie eignen sich insbesondere RedOx-responsive Ferrocen-haltige sowie Anthrachinon-basierte Monomere. Andererseits bieten sich bekannte pH-Indikatoren und Farbstoffe zur Einarbeitung bei der Partikelprozessierung an. Bei der Etablierung einer maßgeschneiderten Route stellt die Wahl der (Co)-Monomere einen Schlüsselschritt dar. Diese nehmen maßgeblich einen Einfluss auf die optischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften sowie auf die Weiterverarbeitung der finalen Materialien. Essentielle Parameter sind der Brechungsindex, die Glasübergangstemperatur sowie der Vernetzungsgrad der jeweiligen Partikelschicht. In der

Emulsionspolymerisation müssen zusätzlich der Aggregatzustand und die Hydrophilie der Monomere sowie der *Stimuli*-responsiven Komponente miteinbezogen werden. Des Weiteren setzt die Postmodifizierung die Anwesenheit reaktiver, funktioneller Gruppen in der Partikelarchitektur voraus. Für eine nachträgliche Invertierung der kolloidalen Struktur ist zusätzlich die chemische Stabilität der Matrix-bildenden Polymere zu berücksichtigen, während eine selektive und vollständige Entfernung des Kernmaterials gewährleistet werden muss. Neben dem Auffinden einer geeigneten Monomer-Zusammensetzung sowie darauf abgestimmten Reaktionsparametern bildet die anschließende Verarbeitung über die Extrusion, die Organisation in Scherfeldern oder die Applikation der neuartigen Materialien auf großflächigen Substraten einen zentralen Bestandteil der Arbeit. Infolgedessen besteht die Herausforderung in der Abstimmung materialspezifischer Prozessparameter, wie der Temperatur, der Verweilzeit und dem Druck sowie geeigneter Vernetzungsstrategien, um final ein reversibles Schalten der hochgeordneten Nanostrukturen zu gewährleisten. Ergänzend zur Synthese und Prozessierung der Materialien ist ihre ausführliche Charakterisierung von essentieller Bedeutung. Mit speziellem Augenmerk auf die angestrebten *Stimuli*-responsiven Eigenschaften, gilt es, diese im Hinblick auf ihre Zugänglichkeit und Reversibilität zu analysieren. Dies ist notwendig, um das Potential der neuartigen Nanostrukturen im Bereich der Sensorik, in Form von Sicherheitsmerkmalen sowie der selektiven Anreicherung von Kohlenstoffdioxid zu evaluieren.

6. Kumulativer Teil der Dissertation

Nachdem in den vorherigen Kapiteln das Fundament zum Verständnis der in dieser Arbeit behandelten Thematiken sowie das große Anwendungspotential gelegt wurde, setzen sich die nachfolgenden Abschnitte mit der Darstellung und ausführlichen Diskussion der erhaltenen Ergebnisse, welche bereits in wissenschaftlichen Fachjournalen publiziert sind, auseinander. Eine zentrale Rolle spielt hierbei die Synthese von Kern-Schale-Partikeln mit maßgeschneiderter Größe und Zusammensetzung der einzelnen Komponenten über die Methode der *starved-feed* Emulsionspolymerisation. Die hohe Präzision hinsichtlich der Reaktionsführung und die aus der Natur bekannte Selbstanordnung von Partikeln wird unter Anwendung des Schmelze-Scherverfahrens kombiniert, um die Systeme in hochgeordnete kolloidale Kristalle zu überführen. Der Fokus der Arbeiten lag hierbei insbesondere auf der Generierung von *‚smarten'* Materialien, welche mittels pH- und RedOx-responsiven *Stimuli* geschaltet werden können. Zur Etablierung dieser schaltbaren Funktionalitäten werden verschiedene Strategien verfolgt, ausgehend von der neuartigen Synthese eines Ferrocen-haltigen Polymers via Ring-öffnender Polymerisation über die direkte Copolymerisation eines Ferrocen-haltigen Monomers mithilfe der semikontinuierlichen Emulsionspolymerisation bis hin zur Additivierung verschiedener Farbstoffe über das Verfahren der Extrusion sowie der polymeranalogen Umsetzung mit organischen Carbonylverbindungen. Die Synthese und Charakterisierung der Materialien, welche über die verschiedenen Routen generiert wurden, werden in vier Unterkapitel gegliedert und im Folgenden vorgestellt und erörtert.

6.1. Ferrocen-haltige Inversopalfilme über das Schmelze-Scherverfahren von Kern-Schale-Partikeln

In den letzten Jahrzehnten sind die Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der optischen Nanomaterialien stetig gewachsen, wobei insbesondere der Sektor der *Stimuli*-responsiven Systeme das Interesse der Wissenschaftler geweckt hat. Beginnend in den 1960ern konnten bis heute verschiedene physikalische als auch chemische Prozesse zur Manipulation von Licht aus der Natur adaptiert und auf synthetische Methoden übertragen werden (siehe Kapitel 3), welche auf der Kontrolle der Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie beruhen. Hierbei stellen sogenannte photonische Kristalle die am meisten evaluierte Spezies ihrer Art dar, welche aufgrund ihrer hochgeordneten periodischen Anordnung durch eine alternierende Abfolge einer niedrig und höher brechenden Komponente beeindrucken. Gleichzeitig übertrumpfen die dadurch hervorgehenden Strukturfarben ihre Mitstreiter auf der Basis von anorganischen Pigmenten und organischen Farbstoffen hinsichtlich ihrer Brillanz und Lebensdauer. Parallel führte der Fortschritt in der Synthese von kolloidalen Nanopartikeln (Kapitel 3.1 und 3.2) zu

einer immensen Vielfalt, welche in Kombination mit verschiedenen Selbstanordnungsprozessen letztlich ein großes Anwendungsspektrum der kolloidalen photonischen Kristalle und ihrer Strukturfarben in Form von Sensoren, Displayanwendungen und Sicherheitsmerkmalen ergibt.[11, 45, 304, 541, 551, 561]

Darauf basierend wird in diesem Abschnitt die erstmalige Generierung von Ferrocen-haltigen, RedOx-responsiven und freistehenden Inversopalfilmen mit brillanten Strukturfarben zur möglichen Anwendung im Bereich der Sensorik oder als elektrochemisches Adsorptionsmaterial demonstriert. Hierzu erfolgte die Synthese eines hybriden Kern-Schale-Systems auf der Basis von harten, anorganischen Silika-Kernen und einer vergleichsweise weichen organischen polymeren Schale aus P(FcMA-*co*-*n*BuMA); durch die gezielte Kombination des STÖBER-Prozesses und nachfolgender schrittweisen semikontinuierlichen Emulsionspolymerisation. Anschließend wurden die Nanopartikel hinsichtlich der Größe, der Größenverteilung sowie des Kern-Schale-Verhältnisses sowohl über die dynamische Lichtstreuung als auch über die Transmissionselektronenmikroskopie verifiziert und die thermischen Eigenschaften mittels dynamischer Differenzkalorimetrie ermittelt. Für die Gewährleistung der Stabilität der inversen Architekturen wurde das Präkursormaterial in einem Mikroextruder mit verschiedenen Photoinitiatoren (Benzophenon, Irgacure® 184) und einem multifunktionalen Monomer (BDDA) additiviert. Die darauffolgende Selbstanordnung der Partikel mithilfe des Schmelze-Scherverfahrens führte zu freistehenden, homogenen Hybridopalfilmen, welche durch die Templat-Entfernung mittels Flusssäure schließlich in hoch poröse inverse Materialien konvertiert werden konnten. Während REM-Aufnahmen die hexagonale Anordnung der Poren über den gesamten Bereich der Probe hinweg bestätigten, zeigten UV-vis Analysen exzellente optische Eigenschaften in Form von winkelabhängigen Strukturfarben. Das RedOx-responsive Potential der neuartigen, porösen, hochgeordneten Nanostrukturen zur selektiven Schaltbarkeit nach dem BRAGG'schen Gesetz wurde final sowohl über die Behandlung mit chemischen RedOx-Mitteln als auch durch das Anlegen einer elektrischen Spannung demonstriert und anschließend mikroskopisch durch AFM-Messungen der Inversopalfilme im Ausgangszustand und im oxidierten Zustand in Wasser belegt. Darüber hinaus war es möglich, durch gezielte Inkorporation von elektrisch leitfähigen CNTs und einer daraus resultierenden besseren Perkolation die elektrochemische Adressierung der einzelnen Ferrocen-Einheiten zu optimieren.

Der nachfolgende Artikel wurde unter dem Titel „Ferrocene-Containing Inverse Opals by Melt-Shear Organization of Core/Shell Particles" in *Macromolecular Rapid Communications*, **2018**, 39(22): p. 1800428 von *John Wiley and Sons* unter der *Creative Commons License* (CC BY 4.0) publiziert und mit Genehmigung (Copyright © 2018) verwendet. Die *Supporting Information* ist in dieser Arbeit nicht abgedruckt, aber im elektronischen Material (DOI: 10.1002/marc.201800428) verfügbar.

COMMUNICATION
Inverse Opals

Macromolecular Rapid Communications
www.mrc-journal.de

Ferrocene-Containing Inverse Opals by Melt-Shear Organization of Core/Shell Particles

*Tamara Winter, Xiao Su, T. Alan Hatton, and Markus Gallei**

This paper is dedicated to the 80th birthday of George R. Newkome

In this work, the preparation of redox-responsive elastomeric inverse opal films featuring switchable structural colors is reported. The pristine core/shell particle architecture consists of a silica core having a metallopolymer shell, that is, poly(2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocene carboxylate) (PFcMA) copolymerized with *n*-butyl methacrylate (PFcMA-*co*-P*n*BuMA) synthesized via seeded and stepwise emulsion polymerization protocols. This tailor-made, inorganic core/hybrid organic shell architecture leads to monodisperse particles, which were then subjected to the so-called melt-shear organization technique. After a cross-linking reaction and the core particle removal, vivid structural colors are obtained due to the well-ordered voids within the metallopolymer-containing matrix. In addition, redox responsiveness is shown by the addition of chemical oxidation and reducing agents as well as by cyclic voltammetry studies, thus revealing both a change of surface wettability and a change of the structural reflection colors. Herein, the described one-pot strategies for the preparation of metallopolymer-containing core/shell hybrid particles and application of the melt-shear ordering technique paves the way to novel redox-responsive porous opal films, which are expected to be promising materials in the field of remote-switchable sensors or electrochemical adsorbents.

Responsive optical materials are abundant in living systems for light harvesting, light manipulation, and light management, being present in a manifold of biologically relevant applications.[1–3] Compared to classical pigments or dyes, photonic materials featuring the "*structural colors*" are often produced in Nature because no photo-bleaching or degradation are noticed over long periods. The resulting colors stem from diffraction and interference of the underlying domains with visible light. Nowadays, artificial photonic materials have attracted a great deal of attention as potential candidates for various optoelectronic applications.[4–6] The "smartness" of stimuli-responsive photonic materials arises from their color responsiveness to changes of environment, strain, or external fields. The optical properties can be switched by using a myriad of external triggers, including solvent, temperature, ionic strength, light, electric, or magnetic fields.[7–10] The response of such natural or artificial materials is therefore accompanied with a remarkably fast, and often fully reversible, change of the optical properties. Convenient strategies for the preparation of artificial photonic materials focus on the self-assembly of monodisperse polymer spheres forming photonic crystals.[11–14] Other recent strategies for the preparation of 1D photonic crystals have focused on brush block copolymers,[15–18] (ultra)high molecular weight (UHMW) block copolymers,[19–21] or sterically demanding dendronized polymers.[22] In the field of particle self-assembly, many different techniques exist for the preparation of colloidal crystals and structural colors, which can be obtained after drying[23–25] or spin coating[26,27] of the particle dispersions. Moreover, these colloidal crystals can feature stimuli-responsive properties upon treatment with external triggers, as recently reviewed by Ge et al.,[7] Lee et al.,[19] and Lopez et al.[12] Within the same context, polymer and inorganic inverse opals having photonic properties have also attracted enormous attention as optical sensors.[28–36] For example, the uptake of analytes is much faster compared to "filled" colloidal crystals simply due to the higher porosity, making them prime candidates for adsorbent materials.[1]

Another technique for the convenient and easy-scalable preparation of crack-free opals is based on the *melt-shear organization technique*. This route allows for the facile preparation of almost perfectly ordered organic or inorganic particles embedded in an elastomeric polymer matrix.[37–39] The technique involves the compression of monodisperse core particles, featuring a comparably soft polymer shell, between the plates of a hot press.[14] As a result, a free-standing elastomeric opal film is formed, showing a reversible mechanochromic response after matrix cross-linking.[40–43] Very recently, our group reported on the preparation of thermally responsive inverse opals after melt-shear organization of silica core particles featuring either

T. Winter, Dr. M. Gallei
Ernst-Berl Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
Technische Universität Darmstadt
Alarich-Weiss-Straße 4, 64287, Darmstadt, Germany
E-mail: m.gallei@mc.tu-darmstadt.de
Dr. X. Su, Prof. T. A. Hatton
Department of Chemical Engineering
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139, USA
The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under https://doi.org/10.1002/marc.201800428.

DOI: 10.1002/marc.201800428

 © 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

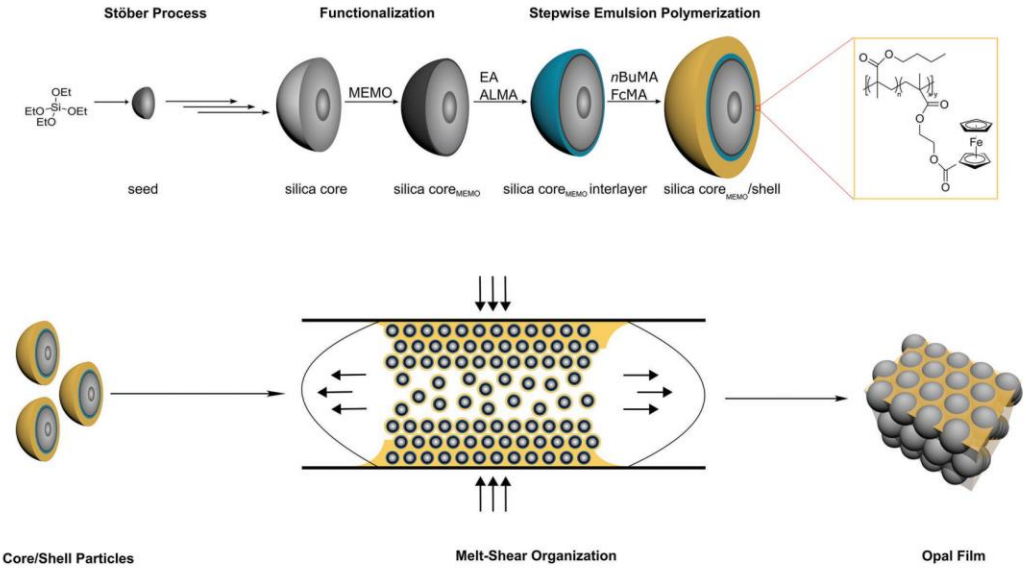
poly(*N*-isopropyl acrylamide) copolymers or poly(diethylene glycol methylether methacrylate) as comparably soft shell material.[36] The fully reversible change of the photonic properties for these inverse opals could be accomplished after either stretch tuning, solvent addition, or temperature change. Besides these more common external triggers, electrically addressable polymers—such as polyaniline, polypyrrole, or polythiophene—or composite matrix materials have been used for changing the optical properties.[44–46] However, reports about stimuli-responsive colloidal structures based on metallopolymers, which can be redox-responsive, are rather scarce. In particular, the reversible switching capabilities of ferrocene moieties to ferrocenium can cause tremendous change from a rather hydrophobic to a comparably hydrophilic state, having thus attracted significant interest.[47–52] The first examples of colloidal crystals and metallopolymers were reported by the Manners and Ozin group using a multistep procedure and polyferrocenylsilanes.[53,54] The optical properties stemming from the embedded silica spheres were varied by oxidizing the ferrocene moieties inducing an increase in the lattice distances.

Within the present study, we report for the first time the preparation of redox-responsive side-chain ferrocene-containing inverse opals, by taking advantage of tailor-made inorganic silica core particles featuring a comparably soft metallo(co) polymer-shell. Application of the convenient melt-shear organization technique yields free-standing redox-responsive hybrid opal films featuring remarkably distinct reflection colors. Moreover, the redox responsiveness of the hybrid opal films was demonstrated by both chemical and electrochemical means.

For the fabrication of metallopolymer-containing inverse opal films, a combination of the Stöber process for silica particle synthesis followed by semicontinuous stepwise emulsion polymerization of the ferrocene-containing monomer was carried out. The metallopolymer shell was introduced by the addition of a 2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocene carboxylate (FcMA), which is compatible with (controlled) radical polymerization protocols.[56] Moreover, PFcMA has been shown to have high chemical stability during particle processing, and featured the capability of undergoing redox reactions in a repeated manner.[10] The hybrid particles were prepared via different steps as illustrated in **Scheme 1** (top): first, silica particles were synthesized using a sol–gel process (Stöber process), then followed by a functionalization of the particle surface with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MEMO). It has to be mentioned that a certain amount of siloxane cross-linking sites of the comparably soft shell material is important for application of the melt-shear organization technique.[57]

The pristine silica core particles were synthesized according to the literature by van Blaaderen et al.[55] using tetraethoxysilane (TEOS) in ethanol followed by functionalization with MEMO. For transferring the particles in the emulsion polymerization, ethanol was completely substituted by water through azeotropic distillation. In the next step, a cross-linked interlayer consisting of ethyl acrylate (EA) and allyl methacrylate (ALMA) was established by emulsion polymerization. Due to its different reactive sites, ALMA acted as a grafting anchor for the polymer shell, more precisely onto the allylic double bond of ALMA. The covalent linkages enable an increased amount of polymer, compared to the MEMO-functionalized silica core particles, after subsequent addition of the monomer emulsion. Simultaneously, the covalent attachment of a polymer shell material is a basic prerequisite for keeping the soft shell intact at the core particle surface during extrusion and while applying the melt-shear organization technique. The shell attachment and slight cross-linking prevents swelling by monomers in consecutive steps and ensures the monodispersity of the core and core/shell architecture.[37,40,41]

Moreover, for maintaining a processable - and comparably soft - polymer mass, the emulsion polymerization for introducing



Scheme 1. Top: Stepwise synthesis of ferrocene-containing core/shell particles (see text). Bottom: Opal film fabrication using the melt-shear organization technique.

© 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

the redox-responsive shell material was conducted with FcMA monomer solvated in the co-monomer *n*BuMA. Therefore, lower processing temperatures during extrusion could be applied compared to pure PFcMA shell material (glass transition temperature of high molar mass PFcMA is reported to be about ≈100 °C[58]). Corresponding dynamic light scattering (DLS) measurements (Figures S1 and S2, Supporting Information) revealed the successful stepwise preparation of the core/shell particle architecture, as reflected by the stepwise increase of the particle diameters. The average hydrodynamic diameter of the particles was determined to be 227 ± 2 nm for the silica core particles, 233 ± 3 (231 ± 2) nm for the core–interlayer particles, and 313 ± 3 (315 ± 3) nm for the ferrocene-containing core/shell particles, respectively. All obtained data on particle sizes were in good agreement with expectations with respect to monomer consumption and polymer yield. The small standard deviation (<5%) indicated the presence of monodisperse particles, which is necessary for further processing, and essential for the fabrication of colloidal crystals and opals. Additionally, transmission electron microscopy (TEM) images after each synthesis step starting from 227 nm silica cores to the final ferrocene-containing core/shell particles are given as Figure S3, Supporting Information, demonstrating the successful build-up of the core/shell architecture. Both the TEM and DLS measurements have shown that monodisperse and spherical silica core particles, core–interlayer particles, and finally SiO_2@poly(FcMA-*co*-*n*BuMA) core/shell particles could be obtained. differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out for investigating the thermal properties of the synthesized copolymers as shell materials. In Figure S4, Supporting Information, a glass transition temperature, T_g, of 40 °C (36 °C for batch no. 2) for the final SiO_2@poly(FcMA-*co*-*n*BuMA) particles was obtained. This temperature was between the T_g of pure poly(*n*BuMA) (35 °C)[59] and poly(FcMA) (97 °C)[58] confirming the successful copolymerization of the respective co-monomers as particle shell material.

After the successful fabrication of PFcMA-containing core/shell particles, the particles were further processed for the preparation of elastomeric opal films using the melt-shear organization technique (Scheme 1, bottom). As mentioned in the introduction, this method enables the fabrication of free-standing particle films without the necessity of additional steps such as infiltration or subsequent polymerization. For homogenization as well as the addition of UV-cross-linking reagents, the core/shell particles were precipitated in methanol leading to an orange solid powder followed by mixing with benzophenone, Irgacure184, and 1,4-butanediol diacrylate (BDDA) using a microextruder (see Experimental Section). Moreover, in order to enhance the reflection color of the opal films and inverse opal films, 0.03 wt% carbon black powder was added during extrusion. For the fabrication of more conductive and redox-responsive inverse opal films, the metallopolymer particle dispersion was combined with a dispersion of (carbon nanotubes CNTs) in the presence of SDS and lyophilized prior to the extrusion step. All obtained and extruded materials were subjected to the melt-shear organization process, allowing the monodisperse particles to merge into a colloidal crystal structure simply by increasing the temperature to 140 °C and applying pressure in a Collin press (see Experimental Section). In order to gain the elastomeric properties, the ferrocene-containing opal films were irradiated with UV light leading to a cross-linked matrix. Noteworthy, the UV-induced cross-linking step is also necessary for stabilizing the ferrocene-containing opal disc prior to etching of the silica core particles. After UV-induced cross-linking reaction, the silica core particles inside the opal films were removed by treatment with an aqueous solution of hydrofluoric acid for 4 days (4 wt% in water). To ensure that HF does not influence the stability of PFcMA, studies were carried out for a PFcMA homopolymer by size exclusion chromatography (SEC) before and after treatment with HF (4 wt% in water) for 4 days (Figure S5, Supporting Information). The success of silica core particle removal was already observed with the naked eye as the reflection color changed from red to green/blue. The change of the reflection color is due to the fact that the refractive index of the silica core particles ($n \approx 1.45$) changed to a much lower refractive index of water ($n \approx 1.33$), causing a blue shift according to Bragg's law of diffraction. The observed reflection color of the inverse opal films is in full agreement with Bragg's law of diffraction taking the size of the particles, respectively voids, and the refractive indices into account. Interestingly, the striking reflective properties revealed that the structural color stemming from the ordered particles and voids was able to overcome the intrinsic orange color of the ferrocene-containing polymer. In order to further prove the successful removal of the silica cores and therefore the conversion into an inverse porous opal structure, the opal film topography and freeze-fractured cross sections were investigated via scanning electron microscopy (SEM; **Figure 1**).

Figure 1 indicates that both surfaces after etching with HF show almost perfectly arranged pores embedded in a polymer matrix. In addition, this remarkable porosity was homogeneously observed across the entire macroscopic sample. Due to the fact that the pores are not directly connected to each other but segregated by the polymer matrix the next layers are not observed in these images. The cross-sectional SEM of both inverse opal films further confirms the porous structure evidencing the successful removal of silica cores using HF. To further support the good order and optical performance of these inverse opal films, angle-dependent UV–Vis measurements were carried out. Photographs of the reflection color and corresponding UV–Vis investigations are shown in **Figure 2**.

The angle-dependent UV–Vis measurements were recorded for incident angles θ between 80° and 40°. The blue shift of the Bragg peak wavelength from approximately 600 ($\theta = 80°$) to 500 nm ($\theta = 40°$) was caused by the dependency of the incident angle on the lattice resonance, according to Bragg's law of diffraction. Clear Bragg peaks have been observed for all angles of incidence, which proved a good periodicity of the underlying domains. The inverse opal films also displayed vivid structural reflection colors, dependent on the angle of view, as shown in Figure 2 (top). In order to evaluate the redox-responsive behavior of the elastomeric inverse opal films, the obtained ferrocene-containing films were then modulated by both chemical and electrochemical means as shown in the following sections.

In the next step, the redox-responsive properties of FcMA-containing inverse opal films were investigated, and its potential effect on the domain size, respective to photonic properties. For the chemical switching, the films were treated with a 0.2 wt% $FeCl_3$ solution in acetonitrile, which turned out to be a good

© 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

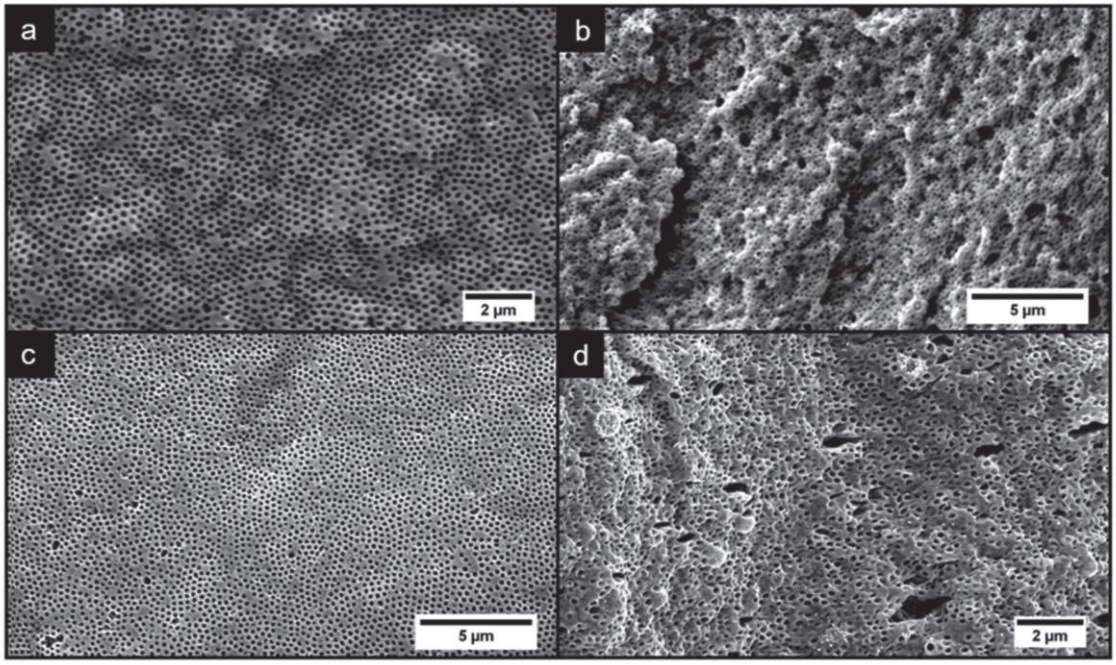


Figure 1. SEM images of a) the surface of PFcMA-co-P*n*BuMA inverse opal film, b) a cross section of PFcMA-co-P*n*BuMA after etching with HF showing pores surrounded by a polymer matrix, c) the surface of PFcMA-co-P*n*BuMA inverse opal film containing CNTs, and d) a cross section of PFcMA-co-P*n*BuMA inverse opal film containing CNTs. Scale bars correspond to (a,d) 2 µm and to (b,c) 5 µm.

solvent for the polymer matrix both in the reduced (ferrocene) or oxidized (ferrocenium) state. The judicious choice of solvent ensures the accessibility of the FcMA functionalities to the oxidizing agent, aided by the swelling of the matrix material. As illustrated in Figure 2 (bottom) the untreated inverse opal film showed a strong red reflection color in water. Subsequent chemical oxidation led to a distinct change of Bragg reflection color from red to blue, which is caused by the swelling of the oxidized polymer matrix as a result of the positively charged ferrocenium ions within the matrix. The redox-induced color change of the oxidized inverse opal film was reversible, as treatment of the film with a 0.2 wt% solution of L-ascorbic acid in a mixture of tetrahydrofuran (THF) and deionized water leads to the original reflection color, which was determined by UV–Vis measurements (Figure 2, bottom). The UV–Vis spectra also proved a redox-induced color shift of about 200 nm, which corresponded to a change from red to blue reflection color under normal light incidence. In this regard, the possibility to fabricate large scalable, free-standing opal films by melt-shear organization technique with a combination of optical-sensitive and redox-responsive properties is of particular importance. As further proof for the high particle order and to visualize the morphological changes occurring inside the material, atomic force microscopy (AFM) investigations were carried out. The measurements were made in water to prevent a collapse of the porous structure and to make sure that the actual molecular architecture of the film will be recorded. The obtained images of the topography are given in Figure S6, Supporting Information. First of all, it should be mentioned that the AFM PeakForce tapping images also indicate that the inverse opal film contains closely packed hexagonally arranged layers of pores. Moreover, it shows a good alignment of the particles parallel to the sample after application of the melt-shear organization process. Comparing the average pore size as determined to be 142 ± 6 nm via SEM (Figure 1) with the results derived by AFM for the inverse opal film in water (143 ± 7 nm), no change in pore size was observed. These findings are within expectations as water was not capable of swelling the nonpolar ferrocene-containing inverse opal matrix. On the other side, a direct comparison showed significant difference in topography between the untreated and the oxidized inverse opal film. Because of the more hydrophilic properties, which can be explained by the generation of ferrocenium ions, the polymer matrix acquired a higher affinity toward polar solvents like water. Hence, the polymer matrix started to swell caused by the low restoring force into the pores volume resulting in a decreased pore diameter over the whole sample, showing that the material has been homogeneously oxidized. According to these results mediated by the chemical oxidation and the related change of the average refractive index $n_{eff,}$ which is dependent on the volume fraction of both the pores and the polymer matrix as well as the water content of the inverse opal, the obtained AFM images prove the blue shift of the Bragg reflection as observed by UV–Vis spectroscopy, respectively.

In addition to chemical switching, the ferrocene moieties can also be modulated electrochemically. For this purpose, a 0.1 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate ($TABF_4$) solution in degassed acetonitrile as electrolyte was chosen for cyclic

 © 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

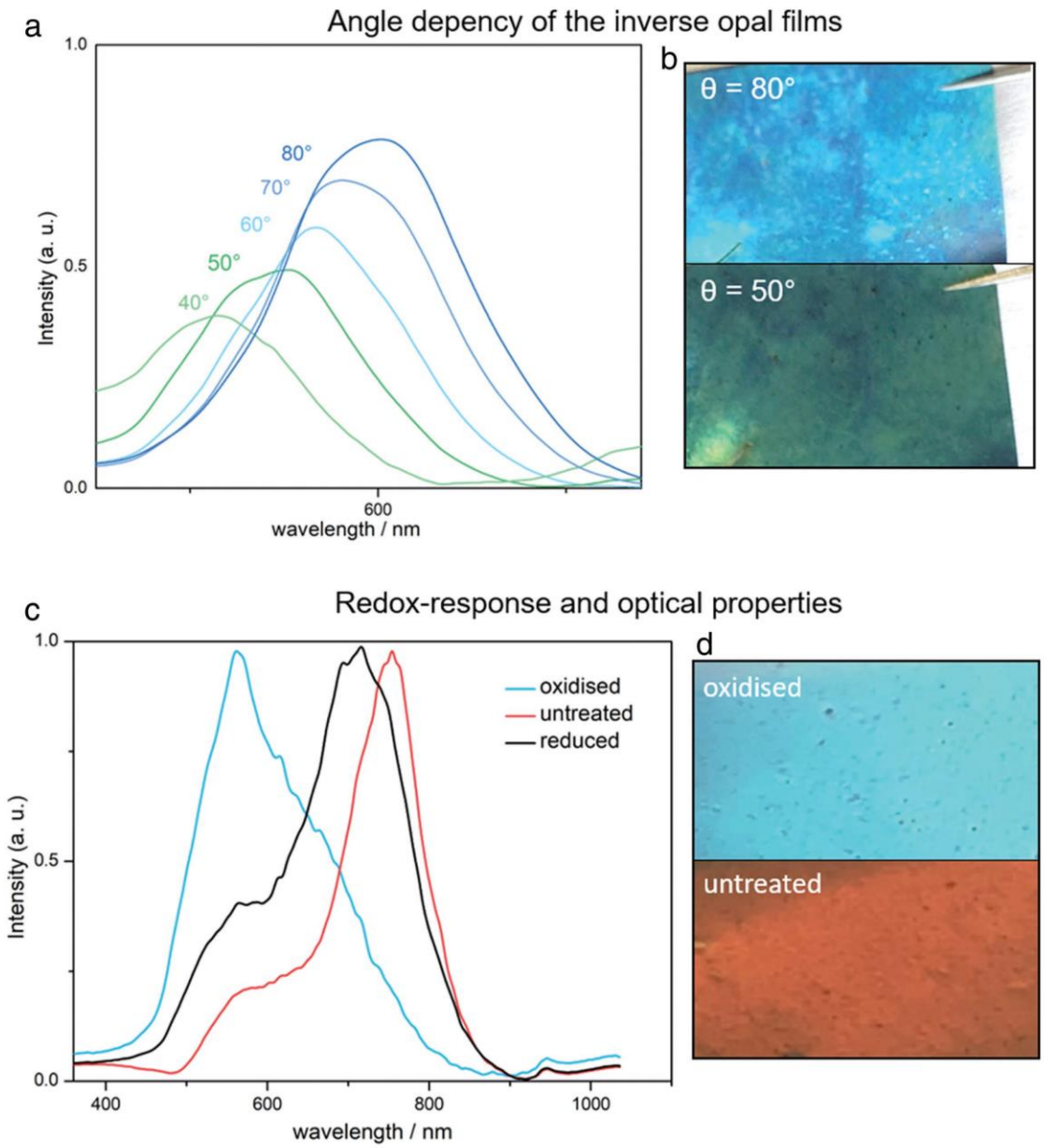


Figure 2. Top: a) Angle-dependent UV–Vis reflection spectra of the inverse opal film prepared from silica@poly(FcMA-co-*n*BuMA) core/shell particles having 227 nm silica cores and containing CNTs inside the matrix and b) corresponding photographs of the inverse opal films at an angle of view of 80° and 50°, respectively. Bottom: c) UV–Vis reflection spectra of the untreated (red), oxidized (blue), and reduced (black) inverse opal film prepared from silica@P(FcMA-co-*n*BuMA) core/shell particles and d) corresponding photographs of the oxidized (blue) and untreated (red) film.

voltammetry (CV) studies. Distinct oxidation and reduction peaks for the ferrocene moiety demonstrated the electrochemical response of the PFcMA-containing inverse opal structures. However, due to the fact that the ferrocene-containing polymer film did not feature an intrinsic conductivity, the initial signals during the CV experiments were derived from film pieces of the opal sample deposited on the surface of a glassy carbon electrode. The corresponding cyclic voltammograms are given in **Figure 3**. In order to improve the conductivity of the opal film (and the accessibility of electrons to the ferrocene moieties), a second inverse opal film containing CNTs (1 wt%) in the polymer matrix was prepared and measured via CV (Figure 3).

The CVs clearly indicated that both the inverse opal film and the CNT-containing metallopolymer inverse opal film could

 © 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

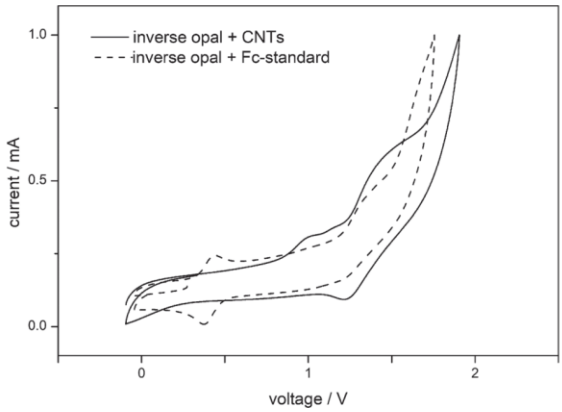


Figure 3. Cyclic voltammogram of the P(FcMA-co-*n*BuMA) film containing CNTs (solid curve), and without (dotted curve) with ferrocene standard. The applied potential was varied from –0.5 to 2 V (vs Ag/AgCl). The measurements were carried out in acetonitrile and tetrabutylammonium tetrafluoroborate (0.1 M).

be oxidized and subsequently reduced. This behavior was similar and in agreement with the chemical switching shown in the previous section. By comparing the redox response of our materials with an internal ferrocene standard (solid line vs dotted line in Figure 3), we note that the reversible redox peaks inherent to the inverse opal are shifted positively. The voltammograms indicated that adding CNTs as part of the PFcMA-containing porous inverse opal structure could lead to significant enhancement of the oxidation and the reduction signals, evidenced by greater peak currents for oxidation and reduction, higher redox reversibility, and observable through at least 20 CV cycles (Figure S7, Supporting Information).

In the current work we presented an efficient protocol for the preparation of silica core/metallopolymer shell particles by using a combination of the Stöber process, followed by emulsion polymerization of FcMA. The melt-shear organization technique was utilized to prepare easy-scalable metallopolymer opal films based on the core/shell particle design. After etching of the silica core particles, metallopolymer inverse opals could be obtained showing redox-responsive behavior (upon addition of chemical oxidation reagents or by the application of an electrical current). The electrochemically mediated switching efficiency was further improved by the incorporation of CNTs into the metallopolymer matrix material. We envision the herein investigated ferrocene-containing inverse opal films as promising candidates for sensor devices[10] and electrochemical adsorbents.[60,61]

Experimental Section

Synthesis and Functionalization of Silica Core Particles: Silica particle dispersions with a silica solid content of 2.5 wt% in ethanol (99.5%) were synthesized, according to the protocol described by van Blaaderen et al.[55] In brief, a mixture of 1.3 L ethanolic silica dispersion and 1.6 mL of 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MEMO, 98%) was slowly heated to 60 °C and stirred for 2 h. Keeping the volume constant by continuous addition of ethanol, ammonia was carefully removed by azeotropic distillation at 60 °C. When the dispersion was freed from water, the volume was adjusted to 300 mL under reduced pressure at 60 °C. For transferring the silica particles into an aqueous medium for the intended emulsion polymerization, a solution of 50 mg sodium dodecyl sulfate (SDS, ≥99%) in 100 g deionized water was added and the same volume of ethanol was removed by azeotropic distillation. The volume of the MEMO-functionalized particle dispersion was further reduced to approximately 150 mL. The final aqueous dispersion had a solid content of 14.01 wt% of functionalized silica particles. The average diameter of the silica particles after functionalization was 234 ± 4 nm determined by dynamic light scattering (DLS). In the case of the particle dispersion for subsequent addition of CNTs (powder, Nanocyl, 99.5% purity, batch no. 2) the solid content of the dispersion was 10.55 wt%, respectively.

Synthesis of SiO_2@PFcMA-co-PnBuMA Particles: The core/shell particles featuring the copolymer of poly(2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocene carboxylate) (PFcMA) and *n*-butyl methacrylate (P*n*BuMA) as shell were synthesized starting from the above described MEMO-functionalized silica particle dispersion in a 250 mL double-wall reactor equipped with a reflux condenser and a stirrer in an argon atmosphere at 85 °C. For this purpose, 100 g of MEMO-functionalized particle dispersion and 70 mg Dowfax 2A1 were filled into the reactor and the emulsion polymerization was initiated by the addition of 150 mg VA-086 dissolved in 5 g of deionized water. After 15 min reaction time a monomer emulsion (ME1) consisting of 16.8 g (19.4 g for batch no. 2) deionized water, 40 mg (46 mg) Dowfax 2A1, 40 mg (46 mg) potassium hydroxide, 1.19 g (1.37 g) EA, and 0.21 g (0.24 g) allyl methacrylate (ALMA) were continuously added with a flow rate of 0.3 mL min^{-1} using a rotary piston pump. After 15 min, a second monomer emulsion (ME2) consisting of 24.53 g (28.2 g) deionized water, 50 mg (58 mg) SDS, 25 mg (29 mg) Dowfax 2A1, 11.35 g (13.07 g) *n*BuMA, and 1.26 g (1.45 g) FcMA were continuously added at a flow rate of 0.25 mL min^{-1} using a rotary piston pump. After complete addition of ME2 the polymerization was kept at a temperature of 85 °C for an additional hour.

Particle Processing and Inverse Opal Film Preparation: For the preparation of elastomeric SiO_2@PFcMA-*co*-P*n*BuMA opal films the obtained core/shell particles (batch no. 1) were precipitated in methanol containing a small amount of saturated sodium chloride solution. The precipitate was filtered, washed with water, and dried at 40 °C under vacuum. For opal film preparation containing thin multiwall CNTs (high purity NC7000), 31.3 g of the polymer dispersion was mixed with 50 g of a CNT dispersion in SDS and water followed by lyophilization. For this purpose, 100 mg CNTs were mixed with 300 mg SDS and 99.6 g deionized water followed by ultrasonication for 2 h. For homogenization of the particle mass, 5 g (4.5 g for batch no. 2) of the precursor powder was mixed with 50 mg (45 mg) Irgacure184, 50 mg (45 mg) benzophenone, 370 mg (330 mg) butanediol diacrylate (BDDA), and 1.5 mg carbon black (Special Black 4; Degussa) in a microextruder (HAAKE Minilab II 350; Thermo Scientific) at 140 °C. For opal film formation, 3 g portion of the elastomeric polymer mass was covered with two polyethylene terephthalate (PET) foils and inserted into a Collin laboratory press P200 P/M (Dr. Collin GmbH, Ebersberg, Germany). The particle mass was formed into opal discs of approximately 8 cm by using the melt-shear organization technique at 140 °C and 150 bar. For subsequent cross-linking reaction, the obtained opal films were irradiated with a mercury lamp (UVA Cube 2000; Dr. Hoenle AG, Gräfelfing, Germany). For this purpose, the PET-covered opal discs were put inside the UVA Cube at a distance of 10 cm to the light source and treated with an output power of 1000 W from both sides for 3 min, respectively. For conversion into an inverse opal film, the SiO_2 core particles were removed by etching with hydrofluoric acid (HF, 10 wt% in water) for 4 days. In the next step, the opal films were washed several times and stored in deionized water.

Chemical Oxidation of the Ferrocene-Containing Opal Films: The inverse opal films were incubated with a solution of 0.2 wt% iron(III) chloride ($FeCl_3$, 98 %) in acetonitrile for 24 h. After that time the opal films were washed several times with water followed by repeated ultrasonication to remove the $FeCl_3$ residues. The reduction was carried out by using a solution of L-ascorbic acid (0.5 wt%, 99 %) in 10 g deionized water and 89.5 g THF.

© 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Supporting Information

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

Acknowledgements

The authors thank Prof. M. Biesalski and his group at the Macromolecular Chemistry and Paper Chemistry Department, TU Darmstadt, for analytical support. The authors also thank Christian Rüttiger for help with ATRP synthesis and characterization, Jonas von Irmer for help with CV measurements, and Annika Schlander for assistance with graphical design. The authors thank Dr. Christian Dietz and Prof. Robert Stark (Center of Smart Interfaces and Materials Science Department) for support with AFM measurements and they acknowledge support in the frame of the LOEWE project iNAPO by the Hessen State Ministry of Higher Education, Research and the Arts.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords

colloidal crystals, metallopolymers, opals, porous materials, stimuli-responsive materials

Received: June 1, 2018
Revised: June 21, 2018
Published online: July 19, 2018

[1] S. Tadepalli, J. M. Slocik, M. K. Gupta, R. R. Naik, S. Singamaneni, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 12705.
[2] Y. Zhao, Z. Xie, H. Gu, C. Zhu, Z. Gu, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3297.
[3] A. G. Dumanli, T. Savin, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6698.
[4] A. P. Hynninen, J. H. Thijssen, E. C. Vermolen, M. Dijkstra, A. van Blaaderen, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 202.
[5] R. D. L. Rue, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 74.
[6] L. Gonzalez-Urbina, K. Baert, B. Kolaric, J. Perez-Moreno, K. Clays, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2268.
[7] J. Ge, Y. Yin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1492.
[8] Y. Takeoka, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 6059.
[9] C. I. Aguirre, E. Reguera, A. Stein, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2565.
[10] D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. G. Schäfer, B. Stühn, M. Gallei, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2583.
[11] F. Li, D. P. Josephson, A. Stein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 360.
[12] J. F. Galisteo-Lopez, M. Ibisate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Perez, A. Blanco, C. Lopez, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 30.
[13] G. von Freymann, V. Kitaev, B. V. Lotsch, G. A. Ozin, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2528.
[14] M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *39*, 1700648.
[15] A. L. Liberman-Martin, C. K. Chu, R. H. Grubbs, *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, 1700058.
[16] G. M. Miyake, V. A. Piunova, R. A. Weitekamp, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11246.
[17] G. M. Miyake, R. A. Weitekamp, V. A. Piunova, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14249.
[18] B. R. Sveinbjornsson, R. A. Weitekamp, G. M. Miyake, Y. Xia, H. A. Atwater, R. H. Grubbs, *PNAS* **2012**, *109*, 14332.
[19] J. H. Lee, C. Y. Koh, J. P. Singer, S. J. Jeon, M. Maldovan, O. Stein, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 532.
[20] M. Stefik, S. Guldin, S. Vignolini, U. Wiesner, U. Steiner, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5076.
[21] M. Appold, E. Grune, H. Frey, M. Gallei, *ACS Appl. Mater. Interf.* **2018**, *10*, 18202.
[22] V. A. Piunova, G. M. Miyake, C. S. Daeffler, R. A. Weitekamp, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15609.
[23] P. Jiang, G. N. Ostojic, R. Narat, D. M. Mittleman, V. L. Colvin, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 389.
[24] B. Griesebock, M. Egen, R. Zentel, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4023.
[25] H.-L. Li, F. Marlow, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1803.
[26] P. Jiang, M. J. McFarland, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13778.
[27] A. Mihi, M. Ocaña, H. Míguez, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2244.
[28] K. R. Phillips, N. Vogel, Y. Hu, M. Kolle, C. C. Perry, J. Aizenberg, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1622.
[29] K. Rhee do, B. Jung, Y. H. Kim, S. J. Yeo, S. J. Choi, A. Rauf, S. Han, G. R. Yi, D. Lee, P. J. Yoo, *ACS Appl. Mater. Interf.* **2014**, *6*, 9950.
[30] J. Zhao, Y. Liu, Y. Yu, *J. Mater. Chem. C.* **2014**, *2*, 10262.
[31] J. Kim, S. A. Bencherif, W. A. Li, D. J. Mooney, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1578.
[32] J. Cui, W. Zhu, N. Gao, J. Li, H. Yang, Y. Jiang, P. Seidel, B. J. Ravoo, G. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3844.
[33] M. Retsch, U. Jonas, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 5381.
[34] J. Zhou, H. Li, L. Ye, J. Liu, J. Wang, T. Zhao, L. Jiang, Y. Song, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 22303.
[35] B. Hatton, L. Mishchenko, S. Davis, K. H. Sandhage, J. Aizenberg, *PNAS* **2010**, *107*, 10354.
[36] C. G. Schäfer, T. Winter, S. Heidt, C. Dietz, T. Ding, J. J. Baumberg, M. Gallei, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2204.
[37] T. Ruhl, P. Spahn, G. P. Hellmann, *Polymer* **2003**, *44*, 7625.
[38] C. G. Schäfer, M. Gallei, J. T. Zahn, J. Engelhardt, G. P. Hellmann, M. Rehahn, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2309.
[39] C. G. Schäfer, D. A. Smolin, G. P. Hellmann, M. Gallei, *Langmuir* **2013**, *29*, 11275.
[40] C. G. Schäfer, B. Viel, G. P. Hellmann, M. Rehahn, M. Gallei, *ACS Appl. Mater. Interf.* **2013**, *5*, 10623.
[41] B. Viel, T. Ruhl, G. P. Hellmann, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5673.
[42] S. Vowinkel, C. G. Schäfer, G. Cherkashinin, C. Fasel, F. Roth, N. Liu, C. Dietz, E. Ionescu, M. Gallei, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 3976.
[43] S. Vowinkel, F. Malz, K. Rode, M. Gallei, *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 11179.
[44] G. H. Shim, S. H. Foulger, *Photon. Nanostruct.* **2012**, *10*, 440.
[45] Y. Imai, C. E. Finlayson, P. Goldberg-Oppenheimer, Q. Zhao, P. Spahn, D. R. E. Snoswell, A. I. Haines, G. P. Hellmann, J. J. Baumberg, *Soft Matter* **2012**, *8*, 6280.
[46] M. Heim, S. Reculusa, S. Ravaine, A. Kuhn, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 538.
[47] Y. Yan, J. Zhang, L. Ren, C. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5232.
[48] B. V. K. J. Schmidt, J. Elbert, C. Barner-Kowollik, M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 708.
[49] J. Elbert, M. Gallei, C. Rüttiger, A. Brunsen, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, *Organomet.* **2013**, *32*, 5873.
[50] E. Lallana, N. Tirelli, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 143.
[51] R. Pietschnig, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5216.
[52] M. Gallei, C. Ruttiger, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1.
[53] D. P. Puzzo, A. C. Arsenault, I. Manners, G. A. Ozin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 943.
[54] G. A. Ozin, A. C. Arsenault, *Mater. Today* **2008**, *11*, 44.
[55] C. Graf, A. van Blaaderen, *Langmuir* **2002**, *18*, 524.
[56] C. Rüttiger, S. Mehlhase, S. Vowinkel, G. Cherkashinin, N. Liu, C. Dietz, R. W. Stark, M. Biesalski, M. Gallei, *Polymer* **2016**, *98*, 429.
[57] C. E. Finlayson, J. J. Baumberg, *Materials* **2017**, *10*, 688.

© 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

[58] M. Mazurowski, M. Gallei, J. Li, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, *Macromolecules* **2012**, *45*, 8970.
[59] F. Fleischhaker, A. P. Haehnel, A. M. Misske, M. Blanchot, S. Haremza, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 1192.
[60] X. Su, H. J. Kulik, T. F. Jamison, T. A. Hatton, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 3394.
[61] X. Su, K.-J. Tan, J. Elbert, C. Rüttiger, M. Gallei, T. F. Jamison, T. A. Hatton, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1272.

 © 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

6.2. Farbstoff-beladene mechanochrome und pH-responsive elastomere Opalfilme

Neben der Verwendung im Bereich der Sensorik oder der Adsorption von Molekülen bieten sich kolloidale photonische Kristalle durch ihre einzigartige Architektur und den daraus resultierenden exzellenten Strukturfarben als Kandidaten in der Fälschungssicherheit an. Die kostengünstige Herstellung und die gleichzeitige Produktion in Form von Dispersionen ermöglichen die anschließende Kombination mit verschiedenen Drucktechniken oder der Lithographie auf einer Vielzahl an Substraten. Sie bringen also nicht nur alle wesentlichen Funktionsmerkmale mit, um im Bereich der Fälschungssicherheit von Banknoten oder winkelabhängigen Labels eingesetzt zu werden, vielmehr begeistern sie durch einen hohen Schwierigkeitsgrad, wenn es um die Nachahmung oder Kopie der Materialien geht.[567-570]

Dahingehend setzt sich dieser Abschnitt mit der Präparation von Farbstoff-beladenen, mechanochromen und pH-responsiven Opalfilmen auseinander. Während das vorherige Kapitel die Integration der *Stimuli*-responsiven Funktionalitäten durch die direkte Copolymerisation über die Methode der Emulsionspolymerisation behandelt hat, postuliert dieser Abschnitt die Generierung von schaltbaren Nanostrukturen auf Basis einer Additivierungs- und Postmodifikationsstrategie. Ausgehend von der Synthese monodisperser Nanopartikel mit speziellem hierarchischen Aufbau und deren Selbstanordnung durch die Einwirkung von Scherkräften, lag der Fokus zum einen darauf, ein inelastisches Verhalten der Opalfilme gezielt zu unterbinden und simultan eine reversible mechanochrome Schaltbarkeit zu induzieren. Hierfür wurde auf die spezifische Copolymerisation von HEMA im Schalenmaterial gesetzt, um nachträglich eine thermische Vernetzung der Matrix zu ermöglichen. Die 3D-Ordnung sowie die exzellenten mechanochromen Eigenschaften der Opalfilme konnten durch Abgreifen des BRAGG-Peaks über Dehnungs-abhängige UV-vis Messungen bestätigt werden. Zum anderen stand die homogene Integration von pH-responsiven Verbindungen mithilfe der Mikroextrusion im Vordergrund, was auf Basis verschiedener Extraktions-Studien in Abhängigkeit des pH-Wertes erfolgreich verifiziert wurde.

Die Kombination verschiedener *Stimuli* zeigt daher eine vielversprechende Perspektive für die Generierung neuartiger schaltbarere Materialien auf, in denen die *Stimuli* entweder separat oder etwa kombiniert verwendet werden können.

Der nachfolgende Artikel wurde unter dem Titel „Dye-Loaded Mechanochromic and pH-Responsive Elastomeric Opal Films" in *Macromolecular Rapid Communications*, **2020**, 42(1): p. 2000557 (Special Issue: Mechanochromic Polymers) von *John Wiley and Sons* unter der *Creative Commons License* (CC BY 4.0) publiziert. Die *Supporting Information* ist in dieser Arbeit nicht abgedruckt, aber im elektronischen Material (DOI: 10.1002/marc.202000557) verfügbar.

COMMUNICATION

Macromolecular Rapid Communications
www.mrc-journal.de

Dye-Loaded Mechanochromic and pH-Responsive Elastomeric Opal Films

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

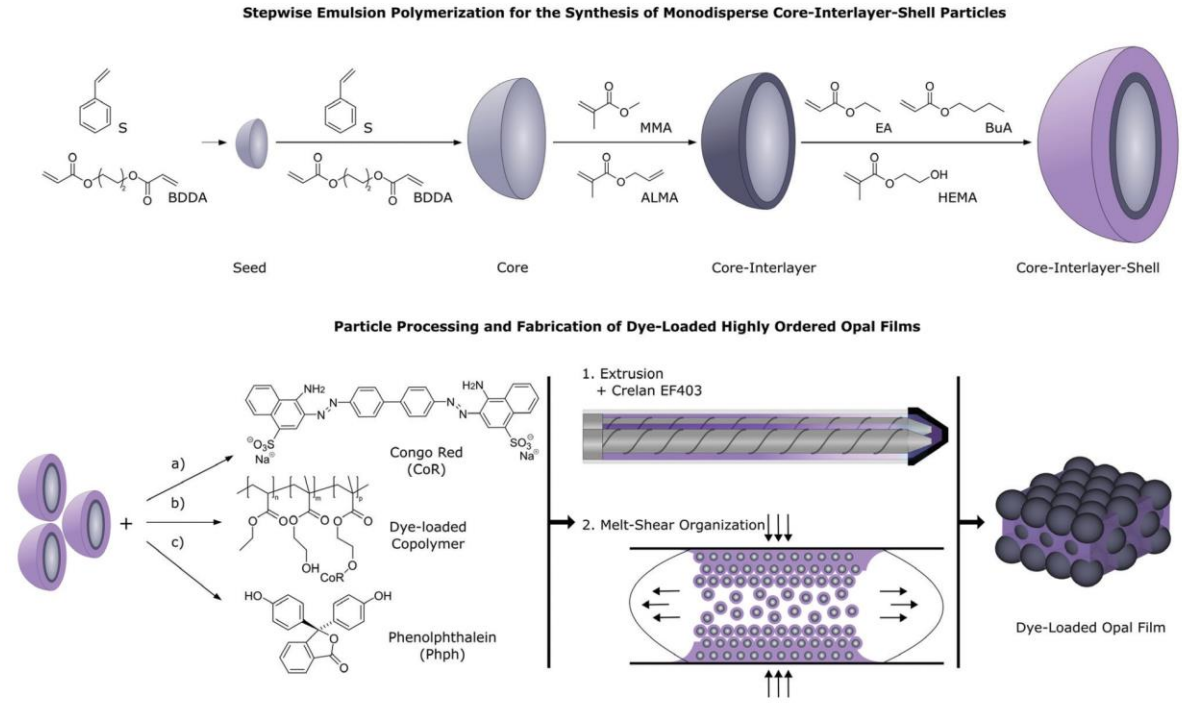
In this work, the preparation and fabrication of elastomeric opal films revealing reversible mechanochromic and pH-responsive features are reported. The core–interlayer–shell (CIS) particles are synthesized via stepwise emulsion polymerization leading to hard core (polystyrene), crosslinked interlayer (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 ± 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 materials over the last decades.[1–3] 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_2)[4,5] 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.[6–9] Reviews dealing with self-assembled photonic materials and applications thereof are given by Galisteo-López et al.[10] and other authors.[11–14] In general, the mechano-responsiveness in soft materials attracted tremendous attention for various sensing applications in the past.[15–19] 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.[20–22] 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.[23–29] Advances in the field of stimuli-responsive opal materials have been reviewed,[30,31] while very recently Chen and Hong reported on the mechanochromism of structural-colored materials.[32] 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[33–35] after the particles' precise arrangement in such elastomeric opal films by combinations of melting and shear-ordering methods.[14,36–38] Current invisible photonic crystal patterns have been developed successfully to allow images to appear in several different ways, such as selective chemical wetting,[39] magnetic field manipulation,[40] and mechanical stretching.[41–43] 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.

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



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 ± 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 ≈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[44] of T_g(EA) = −22 °C and T_g(BuA) = −56 °C as well as their relatively low refractive indices of n(EA) = 1.48 and

 © 2020 The Authors. Macromolecular Rapid Communications published by Wiley-VCH GmbH

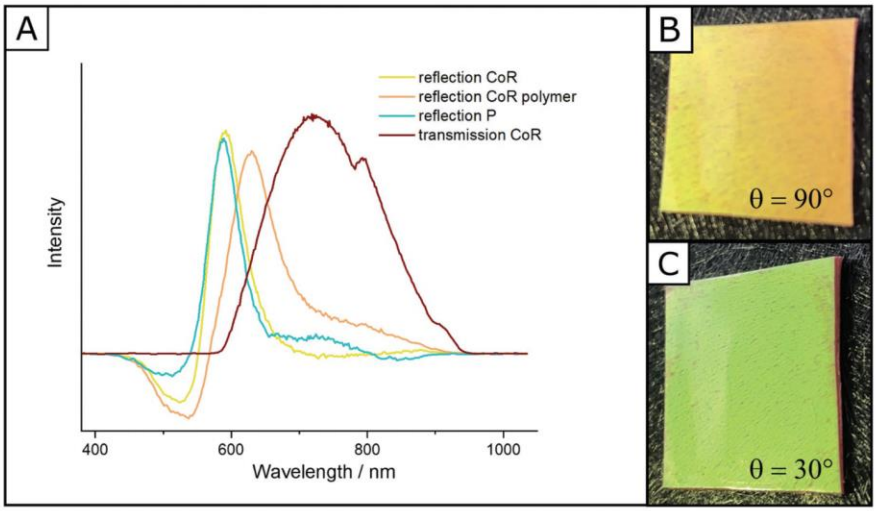


Figure 1. A) UV–vis reflection and transmission spectra of the dye-loaded opal film. B,C) Corresponding photographs from different angles of view.

n(BuA) = 1.47 compared to the PS core particles (n(PS) = 1.59).[45] 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 ± 7.8 nm crosslinked PS cores to 294.9 ± 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 ± 7.8 nm crosslinked PS cores to 294.9 ± 14.8 nm CIS particles (299.1 ± 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 P(S_{91}-*co*-$BDDA_9$)@P(MMA_{90}-*co*-$ALMA_{10}$)@P(EA_{88}-*co*-BuA_{10}-*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.[38,46,47] 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.

 © 2020 The Authors. Macromolecular Rapid Communications published by Wiley-VCH GmbH

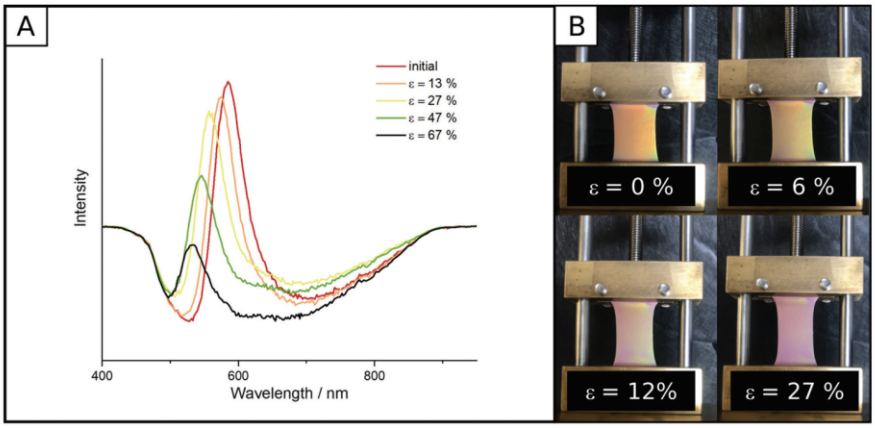


Figure 2. a) Strain-dependent UV–vis reflection spectra of the opal film containing the dye-loaded copolymer of P(EA-*co*-HEMA) and b) corresponding photographs of the opal film while stretching from $\varepsilon = 0\%$ to $\varepsilon = 27\%$.

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° (**Figure 1**).

Two different CIS particle batches were synthesized. The particles' hydrodynamic diameter from batch no. 1 is 294.9 ± 14.8 and 299.1 ± 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_{88}-*co*-BuA_{10}-*co*-$HEMA_2$) featuring an effective refractive index contrast of $\Delta n \approx 0.12$ between the core ($n_{PS} = 1.59$) and shell ($n_{Copolymer} \approx 1.47$) 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 $\varepsilon = 67\%$.

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° 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.[35] 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 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)[48] and 510 nm (congo red),[49] 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

 © 2020 The Authors. Macromolecular Rapid Communications published by Wiley-VCH GmbH

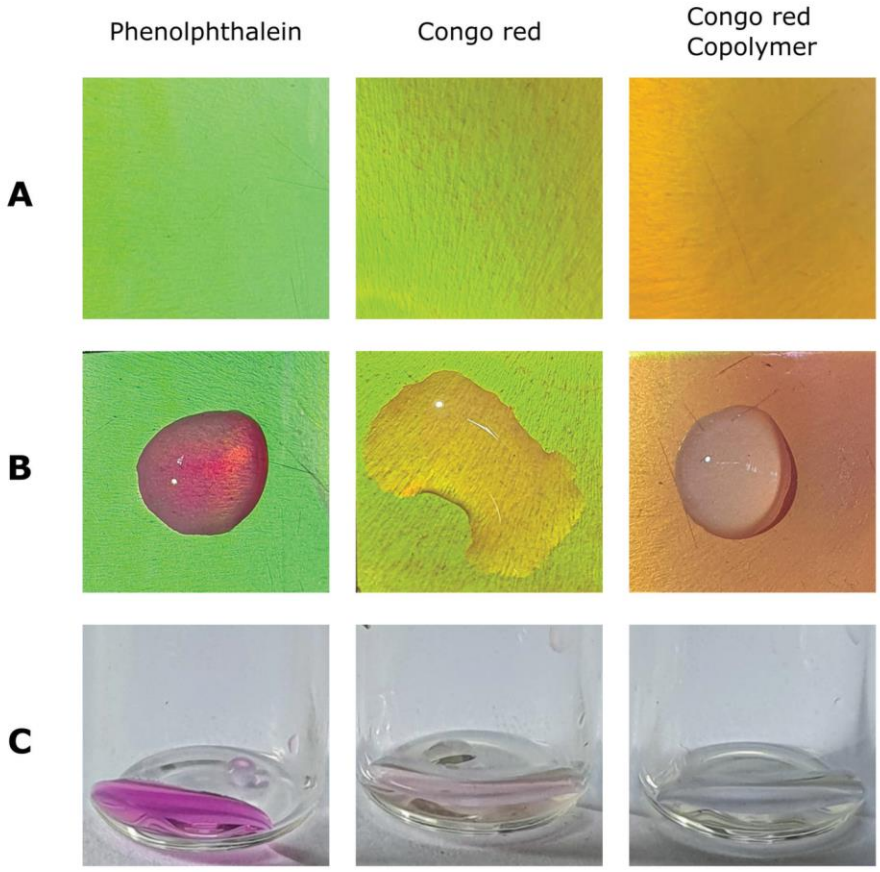


Figure 3. Photographs of the opal films containing three different dyes: A) initial state, B) with a water droplet for extraction (in case of phenolphthalein: pH = 11), and C) water residues after opal film treatment. Cutouts of the opal films shown in (A) and (B) correspond to piece sizes of 1 cm^2.

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 ± 7.8 nm) and a soft shell of P(EA_{88}-*co*-BuA_{10}-*co*-$HEMA_2$). 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 (Crelan 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_{85}-co-$ALMA_{15}$)@P(EA_{88}-co-BuA10-co-$HEMA_2$) CIS Particles: The CIS particles were synthesized starting from the polystyrene (PS) core particle dispersion (particle size 203.2 ± 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

 © 2020 The Authors. Macromolecular Rapid Communications published by Wiley-VCH GmbH

deionized water was continuously added with a flow rate of 0.3 mL min^{-1} 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^{-1} 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_{85}-*co*-$ALMA_{15}$)@P(EA_{88}-*co*-BuA_{10}-*co*-$HEMA_2$) 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_{85}-*co*-$ALMA_{15}$)@P(EA_{88}-*co*-BuA_{10}-*co*-$HEMA_2$) 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. Sharifi, 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. Odom, 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. Schlander, 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.

 © 2020 The Authors. Macromolecular Rapid Communications published by Wiley-VCH GmbH

[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.

 © 2020 The Authors. Macromolecular Rapid Communications published by Wiley-VCH GmbH

6.3. Ringe und Ketten: Synthese und Charakterisierung von Polyferrocenylmethylen

Die Materialklasse der Metallopolymere hat innerhalb der letzten Jahrzehnte ausnahmslos den Siegeszug angetreten und bereichert die makromolekulare Chemie seitdem mit ihren faszinierenden elektrischen, katalytischen und RedOx-responsiven Eigenschaften zusammen mit einer Fülle an Anwendungsmöglichkeiten und einer hohen Diversität im Hinblick auf die Architektur. Ganz vorne reihen sich als meist studierte Vertreter der Metallocene Fc-haltige Verbindungen ein, welche nach den Pionierarbeiten von MANNERS *et al.* mit der Entdeckung der ROP eine wahre Blütezeit durchlebten.[498] Diesbezüglich haben sich immer mehr Forschungsgruppen mit der Erweiterung der Sila[1]ferrocenophane, dem Transfer auf [2]Ferrocenophane und der Integration neuer Brückenelemente zur gezielten Erweiterung dieser Strukturklasse fokussiert. Im Kontext der Kohlenstoff-verbrückten Verbindungen sind primär Dicarba[2]ferrocenophane bekannt, da Carba[1]ferrocenophane eine starke Ringspannung aufweisen, welche durch einen kleineren relativen Atomradius im Vergleich zu Silizium, einen größeren Winkel zwischen den beiden Cp-Ringen zur Folge trägt. Diese Gegebenheit ist ebenfalls der Grund dafür, weshalb Carba[1]ferrocenophane nicht über die von MANNERS für Sila[1]ferrocenophane postulierte ROP zugänglich sind.[501, 571]

Innerhalb von diesem Abschnitt werden die Ergebnisse einer neuartigen Synthesestrategie zur Herstellung von Polyferrocenylmethylen (PFM) vorgestellt. Das zugrundeliegende Konzept beruht auf der Transmetallierung verschiedener Eisenhalogenide durch s-Block Metall-basierte Cyclopentadienyl-Präkursoren. Eine ausführliche Charakterisierung der erhaltenen Homopolymere mithilfe von polymeranalytischen und spektroskopischen Methoden lieferte Molekulargewichte von 2200 bis 8000 g mol^{-1} sowie lineare und cyclische Verbindungen. Gleichzeitig kristallisierte sich heraus, dass die Cp-Präkursoren einen signifikanten Einfluss auf das resultierende Molekulargewicht der Polymere nehmen. Während die Kombination aus thermischer Analyse und Röntgenpulverdiffraktometrie erste Einblicke in Bezug auf die keramische Ausbeute der neuartigen Materialien lieferten, demonstrierten Cyclovoltammetrie-Studien erfolgreich eine sequentielle, alternierende Adressierung der Ferrocen-Einheiten. Zusammenfassend konnte die Arbeit erneut das große Potential sowie die Diversität der Metallopolymere zum Ausdruck bringen und die Mannigfaltigkeit der Bibliothek um ein Derivat erweitern.

Der nachfolgende Artikel wurde unter dem Titel „Rings and Chains: Synthesis and Characterization of Polyferrocenylmethylene" in *Macromolecular Rapid Communications*, **2021**, 42(9): p. 2000738 von *John Wiley and Sons* unter der *Creative Commons License* (CC BY 4.0) publiziert. Die *Supporting Information* ist in dieser Arbeit nicht abgedruckt, aber im elektronischen Material (DOI: 10.1002/marc.202000738) verfügbar.

RESEARCH ARTICLE

Macromolecular Rapid Communications
www.mrc-journal.de

Rings and Chains: Synthesis and Characterization of Polyferrocenylmethylene

Tamara Winter, Wasim Haider, Alexander Schießer, Volker Presser, Markus Gallei, and André Schäfer**

The synthesis and characterization of polyferrocenylmethylene (PFM) starting from dilithium 2,2-bis(cyclopentadienide)propane and a Me_2C[1]magnesocenophane is reported. Molecular weights of up to M_w = 11 700 g mol^{-1} featuring a dispersity, *Đ*, of 1.40 can be achieved. The material is studied by different methods comprising nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight (MALDI-ToF) mass spectrometry, differential scanning calorimetry (DSC), and thermogravimetric analysis (TGA) measurements elucidating the molecular structure and thermal properties of these novel polymers. Moreover, cyclic voltammetry (CV) reveals quasi-reversible oxidation and reduction behavior and communication between the iron centers. Also, the crystal structure of a related cyclic hexamer is presented.

1. Introduction

In the recent past a unique class of smart and functional materials, so-called metallopolymers, centered scientific studies for a manifold of applications. The key features of these materials are their fascinating redox-responsive (opto)electronic as well as catalytic switching capabilities. Moreover, as part of more complex polymer architectures such as block copolymers or dendritic polymers also their excellent structure formation and separation characteristic have been shown.[1–8] Within this context, one of the most significant representative in this emerging field is the ferrocene/ferrocenium redox couple. The latter provides a highly reversible (electro)chemical addressability between a rather hydrophobic ferrocene and a more hydrophilic ferrocenium ion.[9–13] In general, the incorporation of the transition metal into the polymer architecture can occur upon functionalization of the polymer backbone or the redox-active moiety can be laterally bonded to the polymer chains.

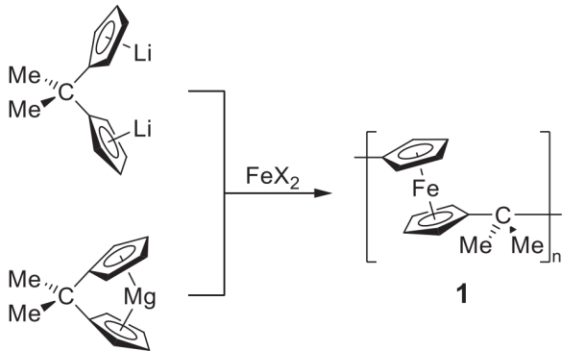
A fundamental breakthrough with respect to the synthesis of switchable ferrocene-containing main-chain polymers was the ring-opening polymerization (ROP) of strained metallocenophanes invented by Manners and co-workers.[2,4,14–16] On the other hand, also side-chain ferrocene-containing polymers attracted enormous attention for many interesting applications. Reviews in these fields are given by Zhou et al.,[2] the Tang's group,[17–19] and other authors.[20,21] Among such ferrocene-containing macromolecules, polyferrocenylsilanes are a very popular class of compounds.[4,22] They are generally prepared via ring-opening polymerization starting from the corresponding ring-strained Si[1]ferrocenophanes. Although this synthetic route facilitates diverse substituents on the silicon atom and can also be applied to some other ferrocenophanes, it does not allow for the synthesis of a methylene-bridged polyferrocenophane, since a C[1]ferrocenophane is unknown and believed to be unstable due to its large ring-strain.[23] To circumvent this difficulty, we explored using s-block metal-based precursors for transmetalation reactions since Cp-compounds of s-block metals are versatile Cp transfer reagents.

In this study, we synthesized polyferrocenylmethylene, 1, by transmetalation of dilithium 2,2-bis(cyclopentadienide) propane or Me_2C[1]magnesocenophane with iron(II)-bromide and iron(II)-chloride. The obtained materials were fully

T. Winter
Ernst-Berl-Institute of Chemical Engineering and Macromolecular Chemistry
Technische Universität Darmstadt
Alarich-Weiss-Straße 4, Darmstadt 64287, Germany
T. Winter, W. Haider, Prof. M. Gallei, Dr. A. Schäfer
Department of Chemistry
Saarland University
Saarbrücken 66123, Germany
E-mail: markus.gallei@uni-saarland.de; andre.schaefer@uni-saarland.de
T. Winter, Prof. V. Presser
Department of Materials Science and Engineering
Saarland University
Campus D2 2, Saarbrücken 66123, Germany
Dr. A. Schießer
Mass Spectrometry, Department of Chemistry
Technische Universität Darmstadt
Alarich-Weiss-Straße 4, Darmstadt 64287, Germany
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.202000738.

© 2021 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.202000738



Scheme 1. Synthetic routes for the preparation of polyferrocenylmethylene (PFM) 1 (X = Cl and Br).

characterized by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, size exclusion chromatography (SEC), multi-angle light scattering detection (MALLS), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), and cyclic voltammetry (CV).

2. Results and Discussion

The synthesis of polyferrocenylmethylene (PFM) 1 was carried out via two different routes, starting either from a C[1]magnesocenophane or the dilithiated 2,2-bis(cyclopentadienide)propane analog and iron(II)-chloride and iron(II)-bromide (**Scheme 1**).

The reaction was carried out at room temperature to give PFM 1 as a yellow and air-stable solid after workup. The product was soluble in THF and chloroform and insoluble in water, similar to polyferrocenylsilanes. The ^{1}H-NMR spectrum exhibits two signals at δ ^{1}H = 1.74 and 4.12 ppm corresponding to the methyl groups and Cp protons, respectively, the latter coinciding with a singlet, similar to what has been observed for the silicon analog poly(ferrocenyldimethylsilane), PFS.[14]

Table 1. Molar masses and dispersity indices of the synthesized polyferrocenylmethylenes using different cyclopentadienide and iron precursors.

	Precursor	FeX_2	M_n[a)] [g mol^{-1}]	M_w[a)] [g mol^{-1}]	Đ
1	$Me_2C[1]Cp_2Li_2$	$FeCl_2$	2200	3000	1.36
2	$Me_2C[1]Cp_2Li_2$	$FeBr_2$	2400	3400	1.37
3	$Me_2C[1]Cp_2Mg$	$FeCl_2$	4300	9000	2.09
4	$Me_2C[1]Cp_2Mg$	$FeBr_2$	8300	11 700	1.40

[a)]Determined by size exclusion chromatography in THF versus polystyrene standards.

The ^{13}C-NMR spectrum shows two resonances for the aliphatic carbon atoms at δ ^{13}C = 30.7 and 33.5 ppm, and three resonances at δ^{13}C = 66.4, 67.7, and 101.2 ppm corresponding to the aromatic carbon atoms of the Cp groups.

The materials were additionally characterized by size exclusion chromatography (SEC) in THF versus PS standards. The corresponding molecular weight distribution is given in **Figure 1**, and the obtained data for all samples are compiled in **Table 1**. From the SEC measurements, it can be concluded that a polyferrocenylmethylene was achieved. Based on both applied synthetic protocols, differences in the obtained molar masses were observed; that is, the cyclopentadiene precursor has a significant influence on the resulting polymers' molecular weight. While the usage of dilithium 2,2-bis(cyclopentadienide) propane lead to molar masses around 2200 g mol^{-1} the corresponding C[1]magnesocenophane yielded higher molar masses in the range of 4000–8000 g mol^{-1} (vs. PS as standard). Comparing the synthesis of batch three and four, as the only difference between both is the usage of the iron precursor, we see that using $FeBr_2$ leads to a lower dispersity of PFM, indicating better control over the reaction.

The molar mass distribution of polymers derived via the $Me_2C[1]Cp_2Mg$ + $FeCl_2$ route revealed a more pronounced second molar mass distribution shifted to lower molar masses. This might result from different mechanisms, which, in the

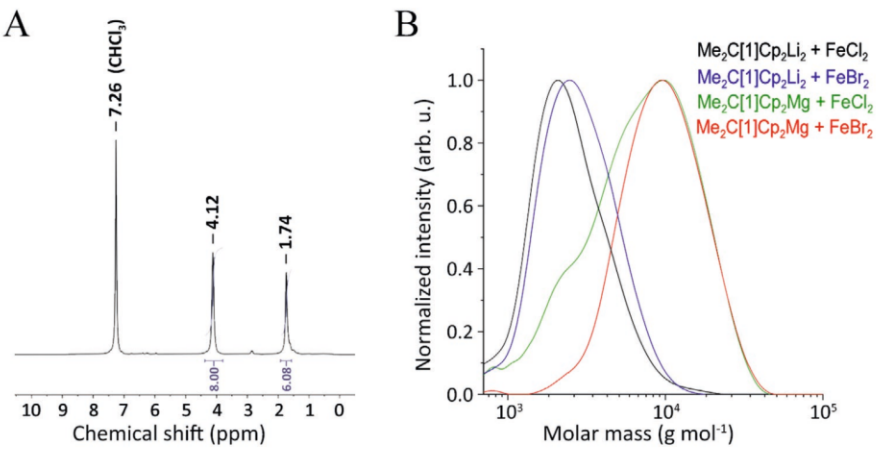


Figure 1. A) ^{1}H-NMR spectrum of PFM, 1, in $CDCl_3$; B) Molar mass distribution obtained by size exclusion chromatography (SEC) in THF versus PS standards using different precursors: $Me_2C[1]Cp_2Li_2$ + $FeCl_2$ (black line), $Me_2C[1]Cp_2Li_2$ + $FeBr_2$ (blue line), $Me_2C[1]Cp_2Mg$ + $FeCl_2$ (green line) and $Me_2C[1]Cp_2Mg$ + $FeBr_2$ (red line).

© 2021 The Authors. Macromolecular Rapid Communications published by Wiley-VCH GmbH

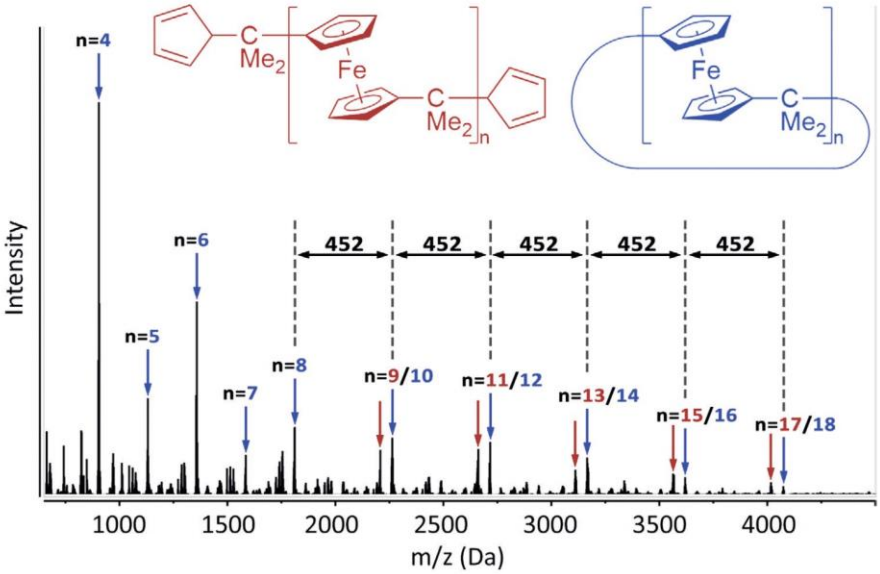


Figure 2. MALDI-ToF mass spectrum of PFM, 1, corresponding to batch No. 3 ($Me_2C[1]Cp_2Mg + FeCl_2$ reaction) (repeat unit: 226 Da).

lithium precursor, promote backbiting and give cyclic oligomers rather than long-chain polymers.

In summary, the molar masses' resulting data vary between 2200–8300 g mol^{-1}, and the dispersity, $Đ$, was determined to be in a range of 1.36–2.09. Overall, the reaction of $Me_2C[1]$magnesocenophane with iron(II)-bromide gave PFM with the highest molar masses (M_n = 8300; M_w = 11700). In general, apparent molar masses for metallopolymers by relative methods can strongly deviate from their absolute molar masses.[24–26] We also expect a difference in the hydrodynamic volume of PFM in THF compared to the values obtained for PS standards. For this purpose, the obtained PFM from the $Me_2C[1]Cp_2Mg + FeBr_2$ reaction was additionally analyzed via SEC MALLS to gain more insights into the absolute molar mass. A corresponding molar mass of M_w = 13 100 g mol^{-1} was obtained. Therefore, it can be concluded that the hydrodynamic volumes of the samples and the PS standards are quite similar, and the SEC measurements are in good agreement.

To further investigate the molecular structure of PFM 1, we performed MALDI-ToF mass spectroscopy. The MALDI-ToF spectrum shows two different domains of cyclic and non-cyclic oligomers, with mass differences of two times the repeating unit (**Figure 2**).

The material contains at least some cyclic compounds besides the expected linear PFM chains. By extracting 1 with hexane, we separated a batch from which we could grow single crystals suitable for X-ray diffraction analysis. The resulting crystal structure indicates a cyclic hexamer (**Figure 3**), which has also been observed in the corresponding MALDI-ToF mass spectrum before.

The bonding situation of the ferrocene units in this hexameric macrocycle resembles unsubstituted ferrocene,[27–29] with Fe-Cp^{cent} bond lengths of 165.5 pm, Fe-C^{Cp} bond length of 204.5–207.2 pm, and a Cp^{cent}-Fe-Cp^{cent} angle of 178.1°. A hexameric macrocycle of ferrocene moieties directly linked together has been reported by Albrecht and Long *et al.* in 2016 and shares similar bonding properties.[30]

Moreover, metal-containing polymers can be used as preceramic materials, paving the way for a manifold of applications.[31–33] Thus, the herein presented iron-containing polymers were further analyzed regarding their thermal properties and the residues after ceramization by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The corresponding TGA curves of the PFM under synthetic air (10% O_2 and 90% N_2) and under a nitrogen atmosphere in a temperature range of 30 to 600 °C and the DSC thermogram are given in Figure S1 (Supporting Information). As seen from the

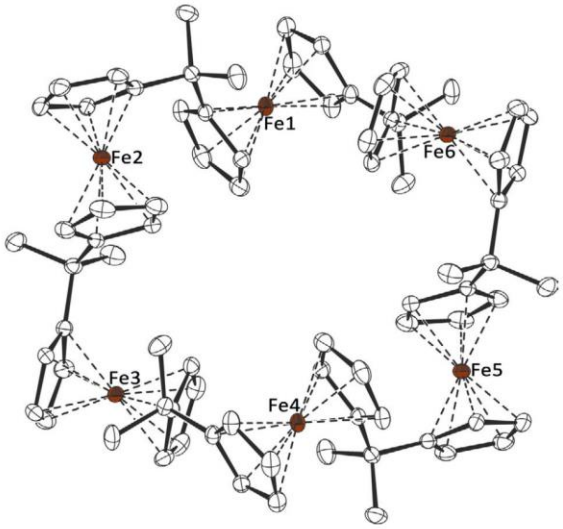


Figure 3. Cyclic hexamer of PFM in the crystal (displacement ellipsoids at 50% probability level; hydrogen atoms omitted for clarity).

© 2021 The Authors. Macromolecular Rapid Communications published by Wiley-VCH GmbH

thermogram, PFM shows a different thermal behavior under both conditions up to 300 °C. While treating the sample in synthetic air, the mass starts to increase at a temperature of 195 °C with a maximum of 250 °C and a total increase of 3 wt%. This feature is absent when using a nitrogen atmosphere. Also, the TGA curves revealed a different onset temperature regarding weight loss.

In the presence of oxygen, degradation starts at around 285 °C and at 350 °C in a nitrogen atmosphere (340 °C). In nitrogen, we also see a more distinct weight loss of up to 460 °C. At the end of the measurement, no further decomposition was observed, and the residual weight reached a constant value at higher temperatures for the synthetic air (410 °C) and the sample treated in a nitrogen atmosphere (480 °C).

A relatively high ceramic yield (compared to other linear ferrocene-containing polymers) was obtained under both conditions,[38-40] resulting in a final residue of ≈29 wt% (N_2) and 35 wt% (synthetic air). While the oxygen treated sample changed from an initial orange to a more red-brownish powder, the sample treated under a nitrogen atmosphere presents a black material, presumably due to carbon. Both samples showed a magnetic response, as demonstrated by tracking the obtained powder with a magnet.

To give more insights into these materials' chemical structure and composition, X-ray diffraction (XRD) measurements of the obtained residues were carried out after thermal treatment (Figure S2, Supporting Information). The XRD pattern of the oxygen treated sample indicates the transformation into α-Fe_2O_3 (hematite), showing a trigonal crystal system with a corresponding $R\bar{3}c$ space group and lattice parameters of a = 5.03 Å and c = 13.74 Å. Compared to this, the samples treated under a nitrogen atmosphere leads to a combination of elemental iron (sharp reflections at 45°, 65°, and 82° 2θ) and iron carbide. Besides the TGA, the pristine polymer's DSC thermogram revealed a glass transition temperature (T_g) at 60.5 °C.

In previous studies on different PFS structures, the Manners group showed that the T_g of the corresponding polymer depends on the appropriate substituents located at the silicon atom in the polymer main chain.[22] They demonstrated in detail that a relatively high T_g (above room temperature) is observed for methyl substituents due to the ferrocene moieties' static behavior or rather the cyclopentadiene rings. Compared to these findings, the obtained glass transition temperature of the herein presented polyferrocenylmethylene is in good agreement with expectations.

The metal atom within the PFM structure renders these materials to a functional material with redox-mediated switching capabilities. Therefore, the redox-responsiveness of the herein synthesized materials was investigated by electrochemical means. For this purpose, the mixture containing linear polymer chains of PFM as well as cyclic components were analyzed by cyclic voltammetry (CV) measurements using a 0.1 M solution of tetrabutylammonium hexafluorophosphate as the electrolyte in either acetonitrile (ACN) or THF in the potential range of –0.1 to +1.3 V versus Ag/Ag^+ were applied for scan rates of 25–50 mV s^{-1}. The corresponding cyclic voltammograms are given in **Figure 4**.

The electrochemical studies revealed two quasi-reversible oxidation and reduction peaks, which was intensively studied for other ferrocene-containing main-chain polymers as well as for cyclic ferrocene-containing molecules.[30,34] The presence of a two-electron transfer is based on the polymer chains' configuration and the location of the ferrocene groups themselves. Due to the small spacing between the individual ferrocene moieties, they can communicate with one another. In this regard, the first sequential oxidation of alternating iron sites along the polymer chains is observed, followed by the further oxidation of the remaining iron centers, where a higher potential need to be applied. The CVs in acetonitrile indicate polymer decomposition during cycling, as evidenced by a decreasing redox reaction intensity. This can be attributed to the sample preparation, where the PFM is first solved in THF and subsequently drop casted on the carbon electrode's surface. Consequently, the PFM loses adhesion during the measurement and is not connected to the current collector anymore, resulting in a smaller amount of material that can be electrochemically addressed. Moreover, the redox peaks' asymmetrical appearance, especially the high contrast in intensity according to the first oxidation peak, can also be affected by the solvent because acetonitrile acts as an electron donor.

Cyclic voltammetry data in TBAP/THF further confirm these results, leading to a significant enhancement according to the stability of the reaction, higher redox reversibility within ten cycles showing two oxidation peaks at 0.23 and 0.43 V as well as two reduction peaks at 0.31 and 0.11 V. Comparing different scan rates it can be further investigated that a slower scan rate can achieve a more uniform process. The corresponding peak separation of the alternating redox peaks represents the electronic interaction between the ferrocene compounds' iron centers within the polymer backbone. A higher peak separation, $\Delta E_{1,2}$, correlates with stronger internal communication and interactions between the individual ferrocene moieties. For example, the peak separation of biferrocene is 340 and 200 mV for $[Fe(\eta\text{-}C_5\text{-}H_4)_2SiMe_2]_n$. Therefore, we can demonstrate that the herein synthesized PFM shows a relatively high interaction with a peak separation of $\Delta E_{1,2}$ = 200 mV.[35,36]

In conclusion, an efficient protocol for the preparation of polyferrocenylmethylene (PFM), 1, is reported, which was previously unknown and cannot be obtained by simple ring-opening polymerization from a ferrocenophane. The material was characterized by NMR, SEC, SEC-MALLS, TGA, DSC, XRD, and MALDI-ToF MS, and its redox properties were investigated by CV measurements.

3. Experimental Section

NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III 400 spectrometer and referenced by using the solvent signals.[37] Elemental analysis was performed on an Elementaranalysator vario MICRO cube. Single crystal X-ray diffraction analysis was carried out at low temperatures on a Bruker AXS D8 Venture diffractometer. Structure solution and refinement were performed using SHELX.[38]

Cyclic voltammetry (CV) measurements were carried out on a EmStat3+ potentiostat (Belltec) using PSTrace 5.5 as software to collect the data. All measurements were acquired using an Ag/Ag^+ reference electrode, a platinum counter electrode, and a glassy carbon working electrode with an inner diameter of 5 mm. The scan rate was varied at 25–50 mV s^{-1} in a range of –0.1 to +1.3 V for oxidation and reduction experiments and calibrated versus ferrocene. For CV measurements,

© 2021 The Authors. Macromolecular Rapid Communications published by Wiley-VCH GmbH

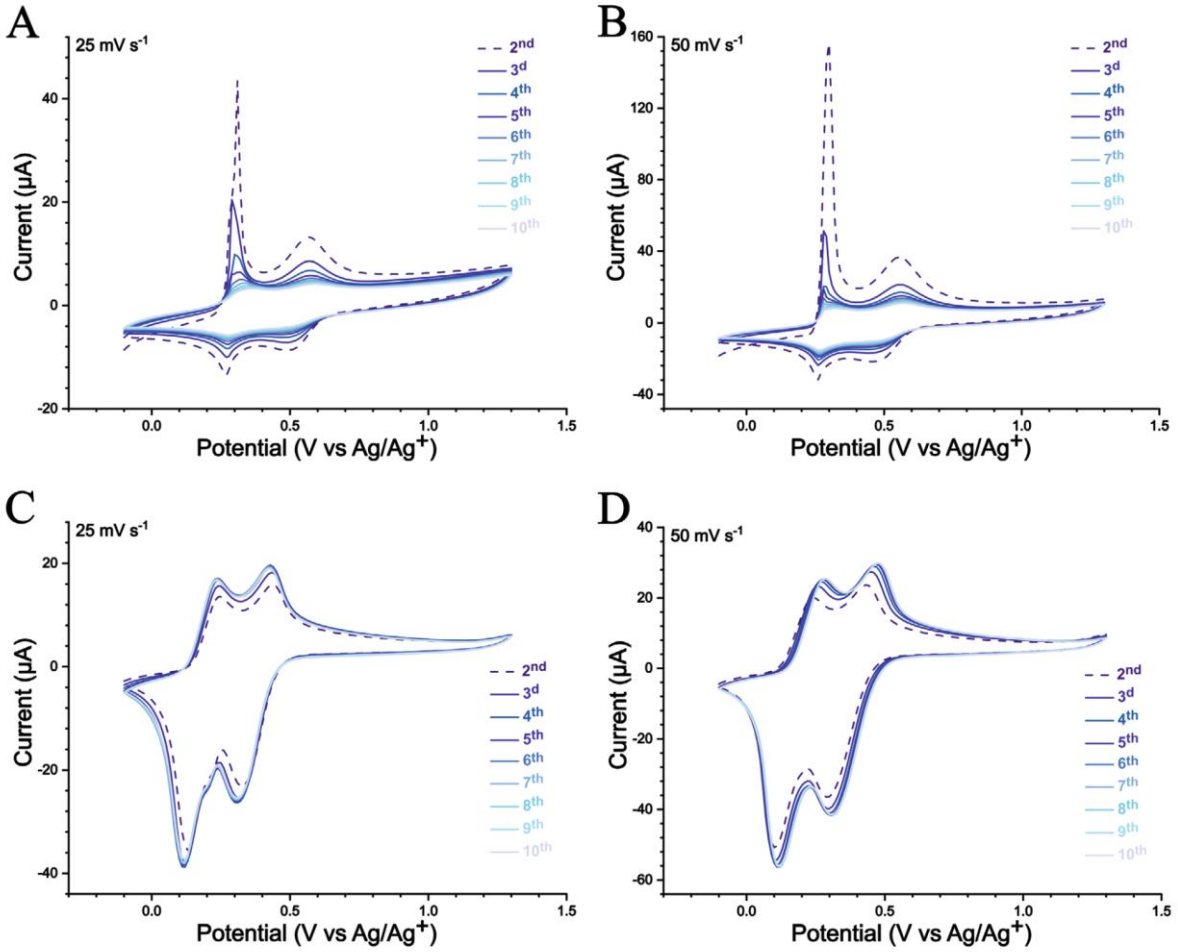


Figure 4. Cyclic voltammetry measurements of polyferrocenylmethylene (PFM) in a potential range of –0.1 to +1.3 V versus Ag/Ag^+ using tetrabutylammonium hexafluorophosphate in A, B: acetonitrile and C, D: tetrahydrofuran. The scan rate is given within the cyclic voltammogram.

a five-necked round-bottom flask was used with a solution of tetra *n*-butyl ammonium hexafluorophosphate ($(nBu_4N)PF_6$) (0.1 M) in degassed tetrahydrofuran or acetonitrile as an electrolyte. Matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) spectra were recorded with a Bruker Daltonik Autoflex speed TOF/TOF. The analyzer was a time-of-flight mass spectrometer. For the matrix the nonpolar, aprotic 2-[(2E)-3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methylprop-2-enylidene]malononitrile (DCTB) and AgTFA were used.

For evaluating the thermal properties, thermogravimetric analysis (TGA) was applied by using a Netzsch TGA 209 F1 Libra with a heating rate of 20 K min^{-1} in a range of 30–600 °C in nitrogen or synthetic air (10% O_2 and 90% N_2) atmosphere. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out with a Netzsch Polyma DSC 214 from –160 to +300 °C.

Standard size exclusion chromatography (SEC) was performed with a system composed of a 1260 Infinity II (Agilent Technologies), a 1260 VW detector (G7114A) at 260 nm (Agilent Technologies), and a 1260 RI detector (G7162A) at 35 °C (Agilent Technologies), THF as the mobile phase (flow rate 1 mL min^{-1}) on a SDV column set from polymer standard service (PSS) (SDV 10^3 Å, SDV 10^5 Å, and SDV 10^6 Å). Calibration was carried out using PS standards from PSS. X-ray diffraction of the final residues after the thermogravimetric analysis was acquired with a D8 Discover diffractometer (Bruker AXS) using a copper source (Cu-K_α, 40 kV, 40 mA), a Göbel mirror, and a 0.5 mm point focus. Data were collected with a 2D VANTEC-500 detector covering an angle range of 20° 2θ. Four frames were recorded at 2θ positions of 20°, 40°, 60°, and 80° using a measurement time of 2500 s for each frame. $Me_2C[1]$magnesocenophane and dilithium 2,2-bis(cyclopentadienide) propane were prepared according to literature known routes.[39,40]

Synthesis of Polyferrocenylmethylene (PFM) 1: The synthesis was carried out under an argon 5.0 inert gas atmosphere using dry solvent.

Method A: Dilithium 2,2-bis(cyclopentadienide)propane ($Me_2C[1]Cp_2Li_2$) (1.0 g, 5.43 mmol) and iron(II)-chloride (0.7 g, 5.43 mmol) or iron(II)-bromide (1.2 g, 5.43 mmol) were charged into a Schlenk flask. 100 mL of THF were added, and the resulting mixture was stirred overnight under an inert gas atmosphere at ambient temperature, turning from yellow to red/brown. Subsequently, the reaction mixture was poured into 200 mL of an ice-cold hexane/methanol/water mixture (10:9:1 by volume), resulting in the precipitation of the product collected by filtration, washed several times with water, and vacuum-dried. The material was diluted with THF, and all insoluble components were separated by filtration. The addition of hexane again precipitated the product. After drying in vacuum at 80 °C for 3 h a pale-yellow powder was observed (Yield: from $FeCl_2$: 12 mg; from $FeBr_2$: 115 mg).

Method B: $Me_2C[1]Magnesocenophane$ ($Me_2C[1]Cp_2Mg$) (1.5 g, 7.88 mmol / 0.9 g, 4.63 mmol) and iron(II)-chloride (1.0 g, 7.88 mmol)

© 2021 The Authors. Macromolecular Rapid Communications published by Wiley-VCH GmbH

or iron(II)-bromide (1.0 g, 4.63 mmol) were charged into a Schlenk flask. 100 mL of THF were added, and the resulting mixture was stirred overnight under an inert gas atmosphere at ambient temperature, turning from yellow to red/brown. Isolation and workup were identical to what is described in Method A (Yield: from $FeCl_2$: 100 mg; from $FeBr_2$: 396 mg).

Elemental analysis for $C_{13}H_{14}Fe$: calculated: 69.06 at% C, 6.24 at% H; found: 66.18 at% C 6.09 at% H (low-carbon values were repeatedly and reproducibly observed upon analysis of different samples and have been described before in case of polyferrocenylsilanes.[41,42])

^{1}H NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$, δ): 4.12 (br s, 8H, Cp-H), 1.74 (br s, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (100.62 MHz, $CDCl_3$, δ): 101.2 (Cp), 67.7(Cp), 66.4 (Cp), 33.5 ($C(CH_3)_2$), 30.7 ($C(CH_3)_2$).

Supporting Information

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

Acknowledgements

T.W. and W.H. contributed equally to this work. The authors thank Lea Gemmer for TGA and DSC measurements and Blandine Bosmann for SEC measurements. Funding by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (Emmy Noether Program, SCHA1915/3-1; INST 163/445-1 FUGG) and the Fonds der Chemischen Industrie is gratefully acknowledged. The INM authors thank Eduard Arzt for his continued support.

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

Research data are not shared.

Keywords

electrochemistry, functional materials, metal-containing polymers, polyferrocenes, polymer synthesis

Received: December 16, 2020
Revised: January 20, 2021
Published online: February 7, 2021

[1] M. Hadadpour, J. Gwyther, I. Manners, P. J. Ragogna, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3430.
[2] J. Zhou, G. R. Whittell, I. Manners, *Macromolecules* **2014**, *47*, 3529.
[3] H. Gu, R. Ciganda, R. Hernandez, P. Castel, P. Zhao, J. Ruiz, D. Astruc, *Macromolecules* **2015**, *48*, 6071.
[4] V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5082.
[5] C. Rüttiger, H. Hübner, S. Schöttner, T. Winter, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 4018.
[6] M. Gallei, C. Rüttiger, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 10006.
[7] L. Zhao, X. Liu, L. Zhang, G. Qiu, D. Astruc, H. Gu, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *337*, 4.
[8] X. Su, K.-J. Tan, J. Elbert, C. Rüttiger, M. Gallei, T. F. Jamison, T. A. Hatton, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1272.
[9] X. Feng, X. Sui, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7865.
[10] D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. G. Schäfer, B. Stühn, M. Gallei, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2583.
[11] B. V. K. J. Schmidt, J. Elbert, C. Barner-Kowollik, M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 708.
[12] J. Song, D. Jańczewski, Y. Ma, L. van Ingen, C. E.e Sim, Q. Goh, J. Xu, G. J. Vancso, *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 2477.
[13] J. Elbert, M. Gallei, C. Rüttiger, A. Brunsen, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, *Organometallics* **2013**, *32*, 5873.
[14] D. A. Foucher, B.-Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246.
[15] I. Manners, *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 371.
[16] A. D. Russell, R. A. Musgrave, L. K. Stoll, P. Choi, H. Qiu, I. Manners, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *784*, 24.
[17] C. G. Hardy, L. Ren, J. Zhang, C. Tang, *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 230.
[18] Y. Yan, J. Zhang, L. Ren, C. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5232.
[19] C. G. Hardy, J. Zhang, Y. Yan, L. Ren, C. Tang, *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 1742.
[20] R. Pietschnig, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5216.
[21] M. Gallei, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 699.
[22] R. L. Hailes, A. M. Oliver, J. Gwyther, G. R. Whittell, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5358.
[23] R. A. Musgrave, A. D. Russell, I. Manners, *Organometallics* **2013**, *32*, 5654.
[24] M. Gallei, S. Tockner, R. Klein, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 889.
[25] C. Tonhauser, M. Mazurowski, M. Rehahn, M. Gallei, H. Frey, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3409.
[26] M. Mazurowski, M. Gallei, J. Li, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, *Macromolecules* **2012**, *45*, 8970.
[27] P. F. Eiland, R. Pepinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4971.
[28] J. D. Dunitz, L. E. Orgel, A. Rich, *Acta Cryst.* **1956**, *9*, 373.
[29] F. Takusagawa, T. F. Koetzle, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **1979**, *B35*, 1074.
[30] M. S. Inkpen, S. Scheerer, M. Linseis, A. J. White, R. F. Winter, T. Albrecht, N. J. Long, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 825.
[31] C. Rüttiger, V. Pfeifer, V. Rittscher, D. Stock, D. Scheid, S. Vowinkel, F. Roth, H. Didzoleit, B. Stühn, J. Elbert, E. Ionescu, M. Gallei, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1129.
[32] D. Scheid, G. Cherkashinin, E. Ionescu, M. Gallei, *Langmuir* **2014**, *30*, 1204.
[33] G. Mera, M. Gallei, S. Bernard, E. Ionescu, *Nanomaterials* **2015**, *5*, 468.
[34] P. Nguyen, P. Gómez-Elipe, I. Manners, *Chem. Rev.* **1999**, *88*, 1515.
[35] G. Masson, P. Beyer, P. W. Cyr, A. J. Lough, I. Manners, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3720.
[36] G. E. Southard, M. D. Curtis, *Organometallics* **2001**, *20*, 508.
[37] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
[38] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect A: Found. Adv.* **2008**, *64*, 112.
[39] S. Liu, A. M. Invergo, J. P. McInnis, A. R. Mouat, A. Motta, T. L. Lohr, M. Delferro, T. J. Marks, *Organometallics* **2017**, *36*, 4403.
[40] L. Wirtz, W. Haider, V. Huch, M. Zimmer, A. Schäfer, *Chem. - Eur. J.* **2020**, *26*, 6176.
[41] D. A. Foucher, R. Ziembinski, B. Z. Tang, P. M. Macdonald, J. Massey, C. R. Jaeger, G. J. Vancso, I. Manners, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2878.
[42] W. Finckh, B. Z. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, R. Ziembinski, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1993**, *12*, 823.
[43] J. Elbert, H. Didzoleit, C. Fasel, E. Ionescu, R. Riedel, B. Stuhn, M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 597.

© 2021 The Authors. Macromolecular Rapid Communications published by Wiley-VCH GmbH

6.4. RedOx-Responsive 2-Aminoanthrachinon Kern-Schale-Partikel für Strukturfarben und die Abscheidung von Kohlenstoffdioxid

Allgegenwärtig wird das 21te Jahrhundert zunehmend durch klimatische Veränderungen begleitet, welche laut Aussagen von Experten stark mit der anthropogenen CO_2-Emission in Verbindung gebracht werden. Diese aktuelle Thematik ist keinesfalls nur Bestandteil der Politik, sondern gleichermaßen eine Hürde auf ingenieurwissenschaftlicher Ebene zur Entwicklung von neuartigen, nachhaltigen sowie effizienten Abscheidungs- und Speicherungsmethoden von CO_2. Hierbei rücken vermehrt elektrochemisch basierte Verfahren an die Spitze wissenschaftlicher Forschungs- und Entwicklungsprojekte, welche durch einen stark reduzierten Energieeintrag und somit einer verbesserten Gesamtleistung bestechen. Besonders die Gruppe der Chinon-haltigen Verbindungen, welche im Hinblick auf ihre elektrochemischen und strukturellen Eigenschaften bereits intensiv im Bereich der Batteriematerialien studiert wurden, rückt signifikant in den Fokus dieser wissenschaftlichen Herausforderung.[53, 412, 413, 460]

Diese aktuelle Thematik wird in diesem Abschnitt anhand der Synthese von neuartigen Kompositmaterialien adressiert, welche sich aus 2-AAQ-haltigen Nanopartikeln auf leitfähigen Carbonvliessen zusammensetzen. Hierbei wurde die exzeptionelle Eigenschaft zweier funktioneller Gruppen von GMA in der Emulsionspolymerisation genutzt, um anschließend über eine Postmodifizierungsstrategie, induziert durch eine Ring-öffnende Reaktion der Epoxid-Gruppen, 2-AAQ anzubinden. Während die Kontrolle der Polymerzusammensetzung direkt im Emulsions-*feed* erfolgte, lag der Schwerpunkt auf der Charakterisierung der neuartigen Systeme im Hinblick auf die molekulare Bindungssituation der RedOx-responsiven Einheiten sowie der elektrochemischen Performanz im Hinblick auf die selektive Abscheidung von CO_2. In diesem Zusammenhang lieferte die Methode der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) als Schlüsselanalyse den eindeutigen Nachweis für eine kovalente Immobilisierung der 2-AAQ-Einheiten innerhalb der Nanopartikel-Architektur während die Cyclovoltammetrie die reversible Schaltung bestätigte. Mit dieser Kenntnis wurden die Materialien einerseits über das Schmelze-Scherverfahren zu 3D kolloidalen Kristallen verarbeitet und andererseits auf leitfähigen Carbonvliessen appliziert. Die optischen Eigenschaften wurden über UV-vis Messungen verifiziert. Finalisierend wurden die Vliese in ersten Studien im Hinblick auf ihre Performanz zur elektrochemischen Anreicherung von CO_2 evaluiert.

Der nachfolgende Artikel wurde unter dem Titel „Redox-Responsive 2-Aminoanthraquinone Core-Shell Particles for Structural Colors and Carbon Capture" in *ACS Applied Polymer Materials*, **2021**, 3(9), 4651-4660 publiziert und mit Genehmigung von der *American Chemical Society* (Copyright © 2021) verwendet. Die *Supporting Information* ist in dieser Arbeit nicht abgedruckt, aber im elektronischen Material (DOI: 10.1021/acsapm.1c00746) verfügbar.

ACS APPLIED POLYMER MATERIALS

pubs.acs.org/acsapm Article

Redox-Responsive 2-Aminoanthraquinone Core–Shell Particles for Structural Colors and Carbon Capture

Tamara Winter, Martin Bitsch, Frank Müller, Sahag Voskian, T. Alan Hatton, Karin Jacobs, Volker Presser, and Markus Gallei*

Cite This: *ACS Appl. Polym. Mater.* 2021, 3, 4651–4660 Read Online

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

ABSTRACT: Quinone-containing materials have attracted significant attention for energy storage and electroswing carbon capture. Tailored redox-responsive core–shell particles are obtained in the present work via semicontinuous starved-feed emulsion polymerization and subsequent postmodification strategies with redox-responsive quinone moieties. The use of glycidyl methacrylate within the shell material offers the possibility of a ring-opening reaction with the redox-responsive 2-aminoanthraquinone (2-AAQ), which possesses a high affinity toward electrophilic carbon dioxide. The successful preparation of monodisperse particles, an essential prerequisite for colloidal self-assembly, was investigated by dynamic light scattering and transmission electron microscopy. The presence of reactive epoxy functionalities was achieved by the ring-opening reaction with the *Preussmann reagent*. Postsynthesis modification was investigated using X-ray photoelectron spectroscopy and cyclic voltammetry measurements. The redox-responsive core–shell particles were subjected to the melt-shear organization technique to prepare free-standing opal films featuring structural colors. The monodisperse 2-AAQ-containing particles were investigated for self-assembly inside conductive carbon felts, and their electrochemically mediated carbon capture capabilities were studied.

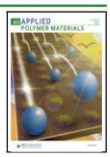
KEYWORDS: *quinone containing core–shell particles, emulsion polymerization, polymer analogous reaction, redox responsiveness, self-assembly, functional materials, functional carbon coatings, carbon capture*

1. INTRODUCTION

Within the last few decades, polymer-based nanoparticles increasingly became the focus of many research groups from different disciplines, resulting in various applications from coatings and adhesives to controlled drug delivery,[1] sensors,[2] and optoelectronics.[3,4] Meanwhile, there are good outlines of several methods for preparing and optimizing tailored nanoparticles depending on the particle size, size distribution, morphology, and applications of this technology.[5−9] An effective strategy for designing nanoparticles exhibiting a core–shell architecture is the starved-feed emulsion polymerization, which provides organic[10,11] or hybrid organic/inorganic[12,13] nanoparticles. Noteworthily, this method is one of the key players in the generation of a narrow particle size distribution inducing monodisperse colloids featuring the inherent capability of self-assembly into highly ordered colloidal crystals. Combining these particular characteristics with the selective use of stimulus-responsive moieties within the nanoparticle shell material, functional and even *smart materials* can be developed with reversible responses to stimulation with external triggers (e.g., temperature, solvent, light, magnetic, or electromagnetic fields). Some recent reviews and seminal works are reported by Takeoka[14] and other authors.[10,15] Several self-assembly strategies exist to prepare colloidal crystals showing vivid structural colors attributed to interactions between the crystal's lattice planes and visible light according to Bragg's law of diffraction. The colloidal crystal structural color depends on the incidence angle of light, the particle diameter, and the effective refractive index between the different periodically aligned components. Most common strategies, all of which focus on the use of a substrate and thus are limited by the size of the substrate, are dip coating, spin coating,[16] drying,[17] and simple sedimentation of the particle dispersion.

Vertical deposition, introduced by Jiang et al., is a particularly important method. It belongs to the class of evaporation-induced self-assembly. For example, a glass slide is inserted into a particle dispersion, and the particles start to self-assemble in the meniscus at the interface between the particle dispersion and air.[18−20] In addition to these strategies, all of which focus on

Received: June 25, 2021
Accepted: August 4, 2021
Published: August 12, 2021



ACS Publications © 2021 American Chemical Society

using a substrate and have the disadvantage of macroscopic cracks, the powerful melt-shear organization technique allows for the synthesis of free-standing and crack-free three-dimensional colloidal crystal structures.[13,21−24] The particles provide a core−shell architecture comprising a hard core and a soft shell. No dispersion medium is needed so that the soft shell material starts to flow according to induced shearing forces, and the core particles self-assemble into a face-centered cubic lattice (fcc). In this approach, the dried particles are compressed between the plates of a laboratory press, applying a specific temperature and pressure of up to 150 bar. The best known and most researched representative of stimulus-responsive materials is the thermoresponsive *N*-isopropylacrylamide (NiPAM), which possesses a lower critical solution temperature (LCST). Redox-responsive materials are less investigated but have received increasing attention within numerous application fields.[25,26]

Very recently, we reported on the fabrication of redox-responsive colloidal architectures based on the incorporation of poly(2-methacryloyloxy)ethyl ferrocene carboxylate (PFcMA) copolymerized with *n*-butyl methacrylate (*n*BuMA); this material could be either chemically or electrochemically modulated upon the switching of the ferrocene moieties from the hydrophobic ferrocene to a more hydrophilic ferrocenium ion.[27] The ferrocene/ferrocenium-ion couple was implemented in various polymer-based systems to generate functional membranes,[28] functional papers,[29] electrode materials,[30] fluorescent materials, and sensors.[31] In addition to inorganic redox functional compounds, organic-based redox materials are well-established, ranging from organosulfur moieties to carboxylic functions, especially the quinone/hydroquinone system (e.g., anthraquinone, AQ). Since the fundamental structural investigations of AQ in the 1960s by Murty[32] and Prakash[33] and its reversible redox reaction performance, a strong effort was made to evaluate the distinct properties of low- and high-molecular-weight PAQs with a wide range of substitutions. While in the early stages, research on quinone systems was focused more on energy storage,[34,35] quinones, including AQ, were also used in functional redox chemistry, like reacting with Lewis acids in their reduced form.[36−38] This concept was recently utilized in electrochemically mediated carbon capture by incorporating AQ polymers into the negative electrodes of an electrochemical cell.[39]

We incorporate 2-aminoanthraquinone (2-AAQ) moieties into core−interlayer−shell (CIS) particles in the present study, which can be used in the melt-shear organization process or as a convenient coating for porous carbon felts. The tailored particle morphology is achieved by the stepwise and semicontinuous emulsion polymerization technique and is investigated by transmission electron microscopy (TEM) and dynamic light scattering (DLS) measurements. Postmodification of the particles with redox-responsive 2-AAQ is achieved upon the epoxide ring-opening reaction of the shell-forming copolymer. The core−shell particle systems are finally investigated for their optical properties after particle self-assembly into opal films and their electrochemical carbon capture performance.

2. EXPERIMENTAL SECTION

All materials (section S1) and instrumentation (section S2) used are described in the Supporting Information.

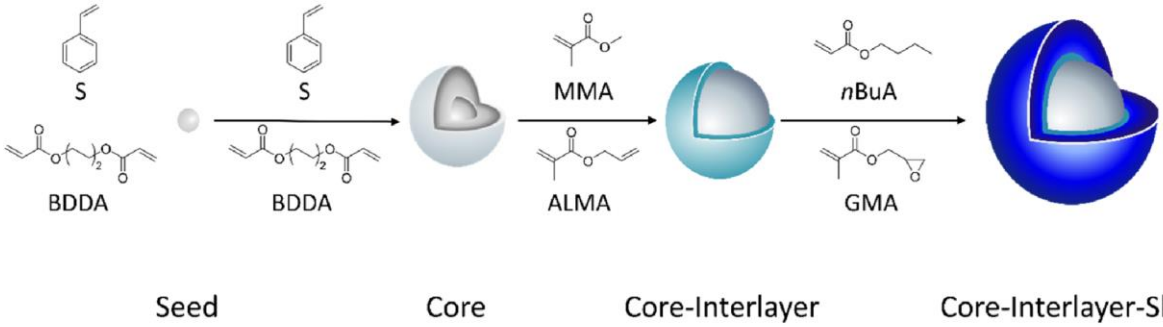
2.1. Synthesis of Cross-Linked Polystyrene Core Particles. The preparation of monodisperse cross-linked polystyrene (PS) core particles was performed in a 5 L double-wall reactor equipped with a stirrer and a reflux condenser under an argon atmosphere at 75 °C. For this purpose, a cold monomer emulsion consisting of 18 g of styrene (S), 2 g of butanediol diacrylate (BDDA), 1400 g of deionized water, and 0.15 g of sodium dodecyl sulfate (SDS) was filled in the reactor and stirred with a constant velocity of 300 rpm. Polymerization was immediately started by the addition of a redox initiator system of 0.25 g of sodium metabisulfite (NaDS), 2.5 g of sodium persulfate (NaPS), and 0.25 g of NaDS in this sequence (each component was dissolved in 25 g of deionized water). After a reaction time of 15 min, a monomer emulsion (ME1) containing 504 g of S, 56 g of BDDA, 2.00 g of SDS, 2.00 g of Dowfax 2A1, 1.6 g of potassium hydroxide (KOH), and 700 g of deionized water was added continuously with a constant flow rate of 1.7 mL min^{-1} using a rotary piston pump, Reglo CPF digital RH00 (Ismatec). After the complete addition of ME1, polymerization was performed at a temperature of 75 °C for an additional duration of 1 h and cooled to room temperature, resulting in a solid content of the particle dispersion of 19.8 mass %. Finally, the cross-linked PS core particles were characterized based on their size and dispersity using DLS and TEM and stored for further use. The average hydrodynamic diameter of the cross-linked PS core particles was 225 ± 3 nm, and the diameter determined by transmission electron micrographs was 206 ± 5 nm.

2.2. Synthesis of PS@P(MMA$_{85}$-*co*-ALMA$_{15}$)@P(*n*BuA$_{50}$-*co*-GMA$_{50}$) CIS Particles via Stepwise Emulsion Polymerization. The core−shell−interlayer (CIS) particles were synthesized starting from the above-described cross-linked PS core particles using a 250 mL double-wall reactor equipped with a reflux condenser and a stirrer in an argon atmosphere at 75 °C. For this purpose, 50 g of the cross-linked PS core particle dispersion (19.8 mass % in water), 1.875 g of sodium dihydrogen phosphate solution (NaH_2PO_4, 2 mass % in water), and 2.5 g of sodium hydrogen carbonate solution ($NaHCO_3$, 2 mass % in water) were filled in the reactor and stirred with a constant velocity of 300 rpm. The emulsion polymerization was subsequently initiated by adding 0.035 g of NaDS, 0.05 g of NaPS, and 0.035 g of NaDS, each dissolved in 5 g of deionized water. After a reaction time of 15 min, a cold monomer emulsion containing 8.1 g of deionized water, 0.048 g of Dowfax 2A1, 0.05 g of KOH, 0.830 g of methyl methacrylate (MMA, 85 mass %), and 0.147 g of allyl methacrylate (ALMA, 15 mass %) was continuously added with a constant flow rate of 0.3 mL min^{-1} using a rotary piston pump. After the complete addition of ME1 and an additional 15 min at this temperature, the emulsion polymerization was reinitiated by the addition of 0.01 g of NaPS dissolved in 5 g of deionized water and continuously stirred for another 15 min. Afterward, a second monomer emulsion (ME2) containing 15.81 g of deionized water, 0.024 g of SDS, 0.03 g of Dowfax 2A1, 0.095 g of NaH_2PO_4 solution (2 mass % in water), 0.189 g of $NaHCO_3$ solution (2 mass % in water), 4.455 g of *n*-butyl acrylate (*n*BuA, 50 mass %), and 4.455 g of glycidyl methacrylate (GMA, 50 mass %) was continuously added with a flow rate of 0.25 mL min^{-1} using a rotary piston pump. After the complete addition of ME2, the reaction mixture was kept at a constant temperature for an additional hour, filtered to remove any particle agglomerates, and characterized by DLS (274 ± 1 nm) and TEM (259 ± 5 nm). The final CIS particle dispersion gave a solid content of 11.35 mass % featuring a CIS composition with the monomers of 50 mass % (core), 5 mass % (interlayer), and 45 mass % (shell).

2.3. Polymer Analogous Reaction of PS@P(MMA$_{85}$-*co*-ALMA$_{15}$)@P(*n*BuA$_{50}$-*co*-GMA$_{50}$) CIS Particles for the Generation of 2-AAQ-Loaded Colloidal Systems. The polymer analogous reaction of the obtained PS@P(MMA$_{85}$-*co*-ALMA$_{15}$)@P(*n*BuA$_{50}$-*co*-GMA$_{50}$) CIS particles with 2-AAQ was accomplished according to the protocol reported by Wu et al.[40] For this purpose, 4 g of 2-AAQ was dissolved in 400 mL of ethanol (EtOH) and the solution was filtered in a 1 L round-bottom flask to remove any agglomerate. In the next step, 70.48 g of the CIS particle dispersion was added dropwise to the 2-AAQ/EtOH solution while constantly stirring. To ensure a homogeneous dispersion, the reaction mixture was treated with ultrasound for at least 1 h, heated to reflux for 36 h, and purified via centrifugation (10 000 rpm and 10 min holding time) with ethanol until the supernatant was completely clear. The purified particle dispersion was additionally characterized using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and cyclic voltammetry (CV) measurements.

https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00746
ACS Appl. Polym. Mater. 2021, 3, 4651−4660

Scheme 1. Stepwise Synthesis of GMA Containing Monodisperse CIS Particles by Starved-Feed Emulsion Polymerization



3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Synthesis and Characterization of CIS Particles. A semicontinuous and stepwise emulsion polymerization technique was used to prepare polymer-based nanoparticles with a CIS architecture based on elaborated synthesis protocols.[12,21,22,41] The starved-feed mode allows for precise control over the particle size without significant secondary particle nucleation. In addition, the composition of each layer can be controlled by the monomer content in the respective emulsion feeding, while the starved-feed mode is well-studied for the complete monomer reaction (Table S1).[42] The different synthesis steps are illustrated in Scheme 1 according to the particle morphology and monomer consumption.

Initially, pristine PS seeds were synthesized within a batch polymerization of styrene (S) and BDDA followed by the semicontinuous addition of both monomers to obtain copolymer core particles. In this regard, we were able to precisely tailor the particle size by controlling the amount of surfactant used within the batch process and the corresponding monomer feed in the semicontinuous state. At the same time, the diameter of core particles was adjusted to be 225 nm to ensure the appearance of a vivid structural color within the final opal film structure according to Bragg's law of diffraction. The addition of BDDA as a comonomer enabled the cross-linking reaction within the particle architecture. Therefore, the P(S-*co*-BDDA) core particles were stable for the intended processing steps using the melt-shear organization technique.

For the introduction of the polymer interlayer and subsequent immobilization of the soft shell material, the bifunctional BDDA can also reinitiate the polymerization on the particles' surface. Hence, a cross-linked interlayer of approximately 5 nm comprising methyl methacrylate (MMA) and allyl methacrylate (ALMA) was introduced as ascertained by DLS measurements (230 ± 2 nm; see the Supporting Information). As ALMA provides two functionalities, a vinylic and an allylic group, the soft polymer shell could be covalently anchored on the surface of the particles. It is shown in previous and more detailed studies that besides a hard core and a soft shell, the exact core-to-shell ratio is crucial for film formation during the application of the melt-shear organization technique. Based on these results, the herein described particle architecture was used for 2-AAQ modification.[21,22,41] This technique also allows for precise control over the polymer-based particle architecture and average particle diameters. Moreover, starved-feed emulsion polymerization can be accomplished by the introduction of functional moieties for subsequent postmodification strategies. For example, 2-AAQ can only be introduced by postmodification routes; for this purpose, we used a shell material based on the combination of *n*BuA and GMA as a bifunctional monomer. As GMA features a vinylic group and an epoxy functionality, it could be used for shell formation by radical copolymerization and 2-AAQ functionalization upon the epoxy ring-opening reaction. A buffer system of sodium hydrogen carbonate and sodium dihydrogen phosphate must be used to prevent any pH-induced ring-opening reaction of the respective epoxy moieties during shell formation. The successful preparation of tailor-made CIS particles through the applied synthetic protocol was verified by DLS measurements of the diluted particle dispersions (Figure S1). The successful synthesis of polymer-based CIS particles can be confirmed from the DLS measurements, while the hydrodynamic diameter increased upon the stepwise and semicontinuous emulsion polymerization. The average hydrodynamic diameter, d_h, of the cross-linked P(S-*co*-BDDA) core particles was determined to be 225 ± 3 and 274 ± 1 nm for the final CIS particles, respectively. All of the data on particle sizes were in good agreement with expectations, particularly regarding the monomer consumption and polymer yield.

Moreover, the corresponding standard deviation of <5% proved that monodisperse particles were prepared with excellent control over the polymerization. As stated in the Introduction, control over the particle size will be necessary for structural color modulations. In addition to DLS analysis, the particle sizes were investigated using TEM. Transmission electron micrographs for the stepwise synthesis are given in Figure 1, and the average diameters are compiled in Table 1.

The TEM images confirm that excellent control over the polymerization was exercised, resulting in spherical core and CIS particles with average diameters of 206 ± 5 nm (core particles) and 259 ± 5 nm (CIS particles). For the determination of the particle diameter in the dried state, 100 particles were investigated. Although the core particles are mostly separated, the final core−shell particles are connected by a soft polymer shell. They tend to self-assemble into a hexagonally arranged colloidal crystal structure.

The difference between the particle size determined by DLS and TEM investigations is related to intrinsic differences between the methods. DLS measurements, which determine the hydrodynamic diameter, d_h, show a larger value of the average diameter as they consider the particles in a swollen state depending on interactions with the respective solvent. After successfully synthesizing monodisperse core−shell particles, the particles were analyzed in terms of the incorporated epoxy moieties. These functionalities are essential prerequisites for further postfunctionalization strategies with 2-AAQ. For this purpose, the *Preussmann reagent* (4-(4-nitrobenzyl)pyridine, NBP) was used, which is known to undergo an efficient ring-

https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00746
ACS Appl. Polym. Mater. 2021, 3, 4651−4660

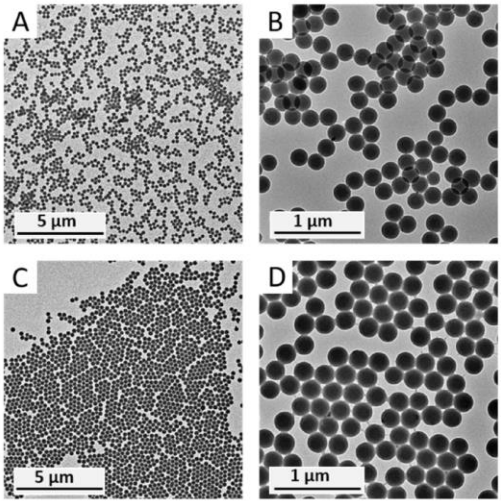


Figure 1. TEM images of (A) and (B) P(S-*co*-BDDA) core particles and (C) and (D) P(S-*co*-BDDA)@P(MMA_{85}-*co*-$ALMA_{15}$)@P-($n$$BuA_{50}$-*co*-$GMA_{50}$) core−shell particles prepared via starved-feed emulsion polymerization.

Table 1. Comparison of the Average Diameters of the Synthesized Particles Determined by DLS Measurements of the Diluted Particle Dispersions and TEM Representing the Dried State of the Particles

sample	$d_{h,DLS}$ (nm)	d_{TEM} (nm)
core particles	225 ± 3	206 ± 5
core−shell particles	274 ± 1	259 ± 5

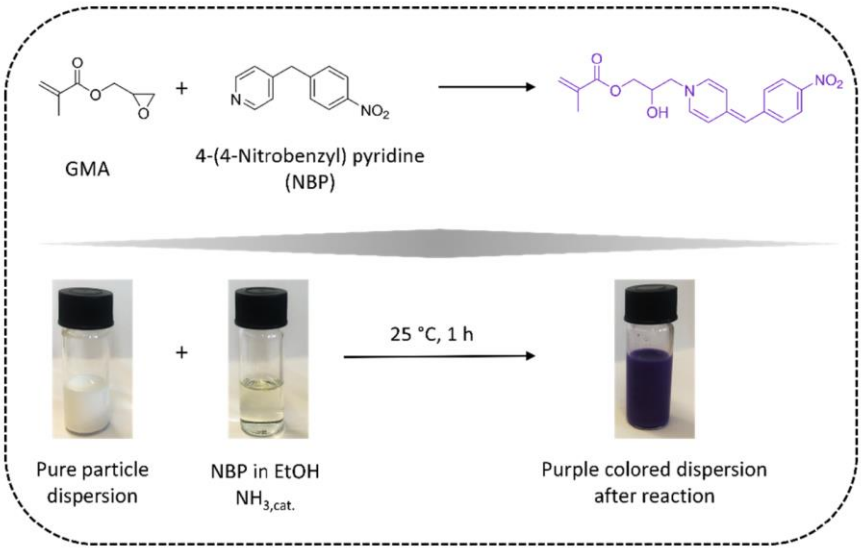
opening reaction with epoxy functionalities accompanied by a concentration-dependent intense purple coloration. The model reaction between the nitroxide functional group of the NBP and the epoxy unit of the GMA monomer and respective photographs of the particle dispersion before and after NBP treatment are given in Scheme 2.

The presented images qualitatively demonstrate the presence of active epoxy moieties within the PS@P(MMA_{85}-*co*-$ALMA_{15}$)@P($n$$BuA_{50}$-*co*-$GMA_{50}$) particle architecture, proving the successful incorporation of GMA within the polymer shell and offering the possibility for further functionalization strategies with 2-AAQ.

3.2. Particle Shell Modification of Monodisperse PS@P(MMA_{85}-*co*-$ALMA_{15}$)@P($n$$BuA_{50}$-*co*-$GMA_{50}$) Particles with 2-AAQ. The core−shell particles' epoxy functionalities were further used for the subsequent polymer analogous reaction with the nucleophilic amine functionality of the redox-responsive molecule 2-AAQ. The functionalization strategy is outlined in Scheme 3.

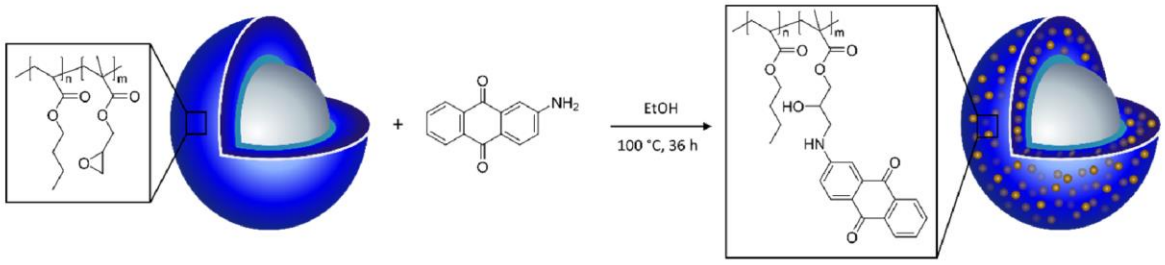
For this purpose, a saturated solution of 2-AAQ in ethanol was prepared, and the core−shell particle dispersion was added dropwise, followed by heating the resulting heterogeneous mixture to 100 °C (Experimental Section). The corresponding photographs of the dispersions after different process steps of functionalization are given in the Supporting Information; see Figure S2 for an overview of the synthesis observations. There is a noticeable color change from the initial colorless core−shell particle dispersion to the brownish core−shell particle dispersion functionalized with 2-AAQ. To ensure that excess unreacted 2-AAQ was removed from the particle dispersion, the dispersion was washed several times with ethanol followed by centrifugation and redispersion of the residue in ethanol until the supernatant turned from an initial brownish color to completely colorless. The color change of the particles already indicated the successful postmodification of GMA with 2-AAQ; in addition, we carried out XPS to analyze the resulting core−shell particles. The corresponding survey spectrum and the N 1s spectrum are given in Figure 2.

Scheme 2. (Top) Reaction of GMA with the *Preussmann Reagent* (4-(4-Nitrobenzyl)Pyridine, NBP), Resulting in a Purple-Colored Structure and (Bottom) Photographs of the Pure PS@P(MMA_{85}-*co*-$ALMA_{15}$)@P($n$$BuA_{50}$-*co*-$GMA_{50}$) Particle Dispersion, a Mixture of NBP in Ethanol, a Catalytic Amount of Ammonia, and the Resulting Dispersion after a Reaction Time of 1 h



https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00746
ACS Appl. Polym. Mater. 2021, 3, 4651−4660

Scheme 3. Reaction Scheme for the Polymer Analogous Strategy of GMA Containing Core–Shell Particles and the Redox-Responsive Molecule 2-AAQ



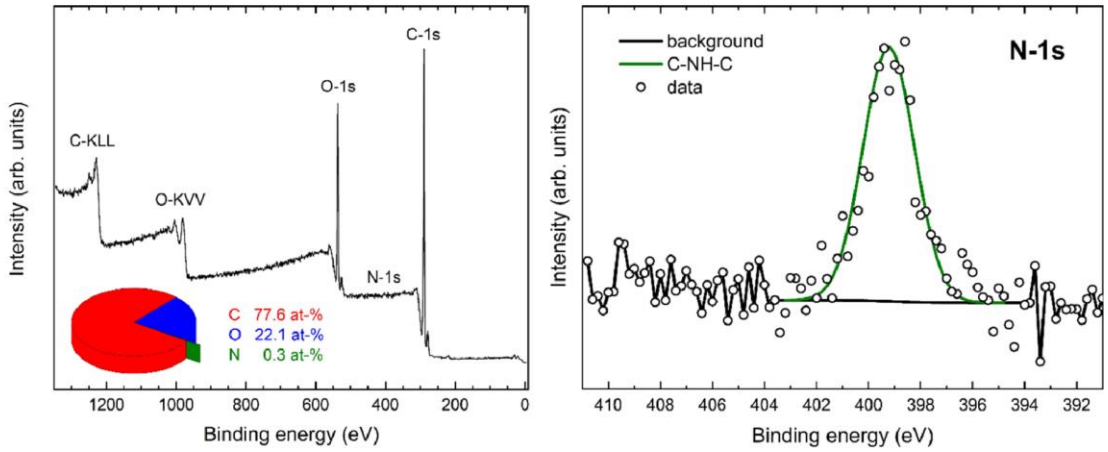


Figure 2. X-ray photoelectron survey (left) and high-resolution N 1s spectra (right) of 2-AAQ-functionalized PS@P(MMA$_{85}$-*co*-ALMA$_{15}$)@P(*n*BuA$_{50}$-*co*-GMA$_{50}$) core–shell particles.

In the XPS survey scan, we see mainly carbon and oxygen. This is in good agreement with expectations due to the polymer-based particles, which mainly consist of C–C, C–OH, and C=O bonds. The corresponding high-resolution spectra of C 1s and O 1s are given in Figure S3. The single N 1s peak at 399 eV corresponds to a binding energy indicative of a –C–NH–C– bond formed by the reaction between the amino group of the 2-AAQ and the epoxy moieties of the polyglycidyl methacrylate (PGMA) units (Scheme 3). Therefore, XPS confirms the successful postmodification. Simultaneously, the presence of a single peak demonstrates that only one species of the N-bond is present. This clarifies that 2-AAQ is covalently bound to the particle epoxy functionalities and no free 2-AAQ is physically adsorbed.

To investigate the 2-AAQ-functionalized particles after the functionalization step, TEM and DLS measurements were carried out. The corresponding TEM images are shown in Figure S4. For better comparison, the functionalized particle dispersion medium was changed to water prior to DLS investigations. The DLS measurements revealed an average hydrodynamic diameter of 348 ± 2 nm, while an average particle diameter of 282 ± 9 nm was determined by TEM. Thus, based on the shell modification of the investigated particles with 2-AAQ, a significant increase in the particle diameter was obtained. This points toward a change in the polarity upon 2-AAQ modification and the ring-opening reaction of the GMA-based polymer. Moreover, we assume that significant parts of the particle shell can be modified with 2-AAQ by the herein elaborated synthesis protocols, leading to an increase in the particle diameter in the dried state as determined by TEM measurements. Moreover, it can be observed in the transmission electron micrographs that the postmodification did not affect the shape of the particles as the spherical core–shell morphology is still present, and the particles tend to self-assemble in a hexagonally arranged architecture.

The 2-AAQ particles were subjected to a shear-induced self-assembly strategy to generate three-dimensional colloidal crystals known as polymer opal films. Typically, these films show vivid structural colors due to interactions between the lattice planes and periodically modulated refractive indices and visible light.[11,22,27] To enable the characterization of the optical properties of the core–shell particles, the dried particle mass was forced into a highly ordered colloidal crystal by applying the melt-shear organization technique. This method allows for the preparation of free-standing colloidal crystal architectures. During this process, the use of a core–shell structure is a basic prerequisite, as the cross-linked PS cores start to self-assemble in a fcc lattice surrounded by the particles' shell material due to the work of shear forces. Photographs of the obtained opal film from different angles of view (θ = 45° and θ = 90°) as well as a corresponding UV–vis spectrum at an angle of view of 90° are given in Figure 3.

The photographs show that the 2-AAQ-functionalized core–shell particles self-assemble into a highly ordered structure, and an intense reflection color is achieved based on the interaction between visible light and the surface parallel (111) lattice planes of hexagonally ordered cross-linked PS cores incorporated in a polymer matrix of P(*n*BuA$_{50}$-*co*-GMA$_{50}$) including 2-AAQ. In

https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00746
ACS Appl. Polym. Mater. 2021, 3, 4651–4660

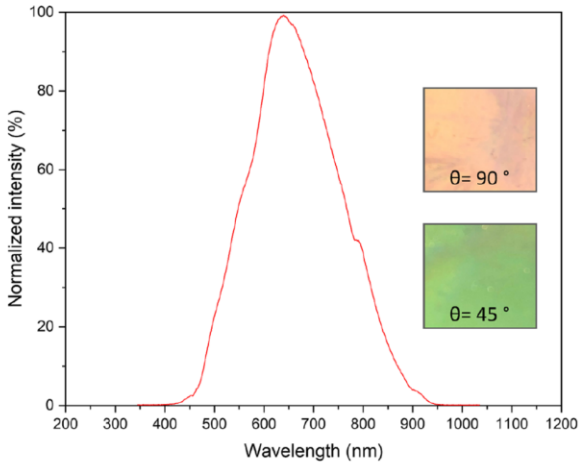


Figure 3. UV−vis spectrum of the opal film prepared from PS@P(MMA$_{85}$-*co*-ALMA$_{15}$)@P(*n*BuA$_{50}$-*co*-GMA$_{50}$) core−shell particles functionalized with 2-AAQ and corresponding photographs under different angles of view.

addition, the vivid structural color changes from red (90°) to green (45°) by varying the angle of view. Moreover, the reflection color and the particle size correspond with UV−vis measurements showing a Bragg peak at $\lambda = 635$ nm at an angle of view of 90°. Besides the excellent self-assembly of the CIS particle-based material into highly ordered opal films showing vivid structural colors, the initial dispersion can be further functionalized or directly used for coating applications on various substrates, which will be addressed in the following section. In this regard, emulsion polymerization is a powerful technique as it also allows for industrial upscaling.

3.3. Electrochemically Addressed Redox Response of Polymer-Based Nanoparticles Functionalized with 2-AAQ. Besides their macromolecular structure and optical properties, the herein functionalized particles were further characterized based on their electrochemical redox responsiveness. As mentioned in the Introduction, 2-AAQ can be reversibly oxidized and reduced. For this purpose, the 2-AAQ-containing particles were analyzed by using CV using 1 M degassed sulfuric acid as an electrolyte as it provides the protons needed to address the immobilized 2-AAQ moieties in a potential range of −0.3 V to +0.3 V versus Ag/AgCl at a scan rate of 50 mV s^{-1}. Furthermore, carbon nanotubes (CNTs) were added to the particle dispersion to increase electron mobility. The corresponding cyclic voltammogram and an illustration of the corresponding redox reaction of 2-AAQ are given in Figure 4.

The CV studies revealed two quasi-reversible oxidation and reduction peaks of its carbonyl groups stabilized by protons provided by sulfuric acid. Depending on the substituent, the two-electron transfers in either the oxidation or the reduction process do not exhibit a significant difference in their potentials. This is well-known for a manifold of substituted anthraquinone molecules, for example, in lithium-ion battery studies.[43] These aspects also explain the cyclic voltammogram achieved in these measurements as the potentials of the electron transfer reactions are so close to one another that they are overlapping, whereby the CV did not reveal two sharp and separated peaks. Still, the 2-AAQ-functionalized particles can be electrochemically changed within a couple of nine cycles.

After the successful synthesis of the functional particles and characterization concerning their electrochemical switching capabilities, these materials were coated on carbon felts to be tested in the application field of electrochemically mediated carbon capture. The synthesis and polymer analogous reaction were reproduced except that 5 mass % 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) was added to the shell material for subsequent cross-linking reactions between the particles and a cross-linking reagent to generate a more stable particle film within the fiber network of the carbon felt.[41,44] For this purpose, the particle dispersion with a solid content of 4 mass % was introduced into the fiber network using a size press laboratory foulard with a speed of 2 m min^{-1} and an applied pressure of 3 bar, followed by a second coating procedure incorporating a

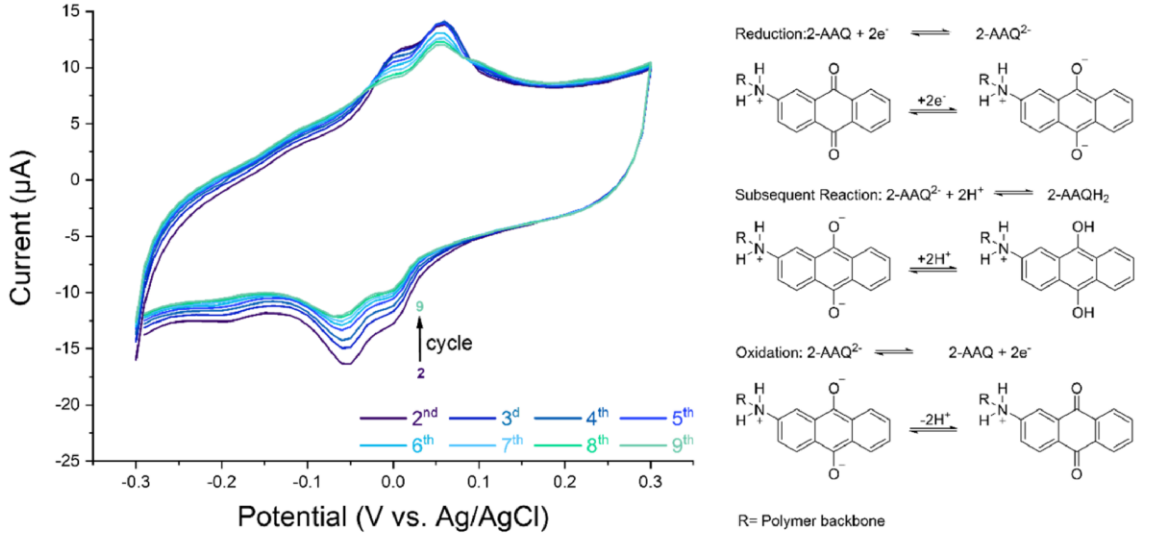


Figure 4. CV measurements of PS@P(MMA$_{85}$-*co*-ALMA$_{15}$)@P(*n*BuA$_{50}$-*co*-GMA$_{50}$) CIS particles functionalized with 2-AAQ in a potential range of −0.3 to +0.3 V vs Ag/AgCl using 1 M degassed sulfuric acid as an electrolyte and illustration of the corresponding redox reaction of 2-AAQ.

https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00746
ACS Appl. Polym. Mater. 2021, 3, 4651−4660

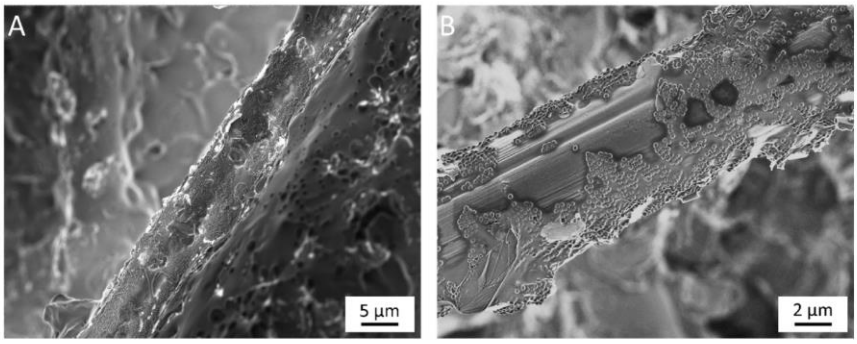


Figure 5. SEM images showing (A) an overview of a carbon felt coated with 2-AAQ-modified core−shell particles and (B) same sample with enhanced magnification.

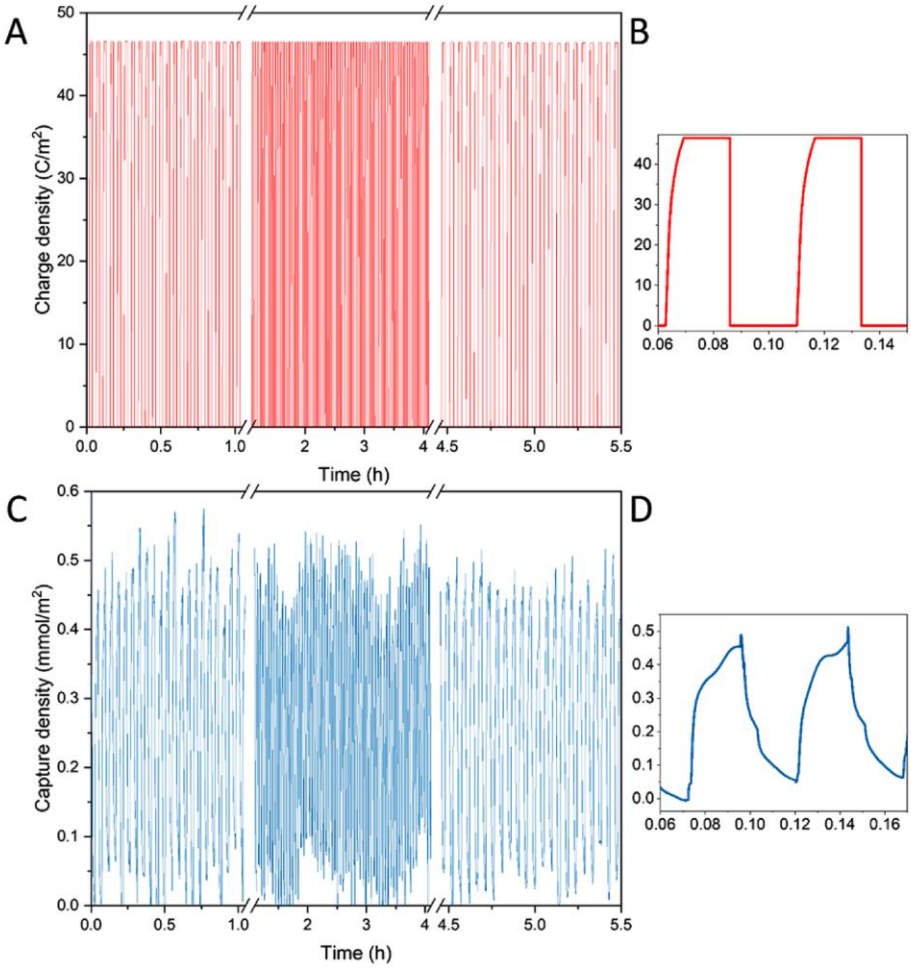


Figure 6. (A) Charge density attained by the electrochemical cell of 2-AAQ particle-coated carbon felt against PVFc, over >110 cycles. The cell was cycled (charged and discharged) in a sealed chamber filled with CO_2 at 1 atm. Upon charging the cell, 2-AAQ on the electrode is reduced and reacts with CO_2. (B) Zoom for at least two cycles of panel (A) (with the same units on the *x*- and *y*-axis). (C) Change in the number of moles of CO_2 captured (per m^2) measured by the change in the pressure of the headspace of the sealed chamber. The fluctuations in the baseline correspond to the temperature fluctuations in the incubator (25 ± 0.2 °C). (D) Zoom for at least two cycles of panel (C) (with the same units on the *x*- and *y*-axis).

blocked cyclic diisocyanate (Crelan EF403) as a cross-linking reagent. As shown in previous studies, one can consider that using the foulard setup, an efficient coating can be achieved as more particles will pass the carbon felts for fiber modification as can be coated on the surface.[45] The final cross-linking reaction between the hydroxylic groups of HEMA in the particle shell

https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00746
ACS Appl. Polym. Mater. 2021, 3, 4651−4660

material and the isocyanate groups was achieved by treating the materials at 160 °C. First, this is important for constructing a film-like coating with high stability for reversible redox-responsive reactions without suffering material detachment and loss of active material available for carbon capture. To evaluate the success of the coating procedure, scanning electron microscopy (SEM) was carried out (Figure 5).

Figure 5 shows that the carbon fibers were successfully coated with the 2-AAQ-functionalized particles as they cover the single fibers of the carbon felt. Noteworthily, the particles also self-assemble across the fiber network.

Given the early success of quinone electrodes in electrochemically mediated carbon capture,[39] the immobilized 2-AAQ was also tested for carbon capture. While low-molecular-weight quinone species suffer from the reduced Q^{2-} species being soluble in nonaqueous electrolytes, the herein prepared polymer particle periphery also contributes to the system stability. Carbon felt, coated with 2-AAQ-modified core−shell particles, as shown in Figure 5, was used as a negative electrode in an electrochemical cell. This consisted of the 2-AAQ electrode, a porous separator, a counter electrode comprising a polyvinylferrocene (PVFc)-CNT composite coated on carbon felt, and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide (BMIM TFSI) room-temperature ionic liquid (RTIL) electrolyte. This was equivalent to the cell built by Voskian et al.[39] with the negative poly-1,4-anthraquinone-CNT electrode replaced with the 2-AAQ electrode prepared in this work.

The functionality of the electrochemical cell was tested for carbon capture. The cell was charged at 1.5 V and discharged at 0 V in a sealed chamber filled with CO_2 at 1 atm (full functionalization was obtained at a charging voltage of 1.4 V and a discharging voltage of 0.8 V). Figure 6A shows consistent capacity over >110 cycles, albeit at a much lower charge density than that attained in the previous work, mainly due to the diameter of the carbon fibers (micrometers) in the felt, compared to the size of CNTs (nanometers) in the composite. Nevertheless, repeated charging/discharging of the cell generated a pressure change in the sealed chamber, which corresponded to capture (pressure drop) during charging and release (pressure increase) during discharge, as shown in Figure 6B. This is mainly due to the reaction of reduced quinone with CO_2. In aprotic electrolytes, the two-electron reduction of 2-AAQ generates two nucleophilic centers (Figure 4, first reaction), which react with electrophilic CO_2 to form the corresponding biscarbonate (below). This removes CO_2 from the electrolyte and subsequently forms the headspace of the electrochemical cell chamber, which results in a pressure drop. This reaction is completely reversed upon discharging the cell, and CO_2 is released back into the chamber.

The morphology obtained by the functionalized core−shell particles allowed full utilization of the 2-AAQ moieties, resulting in Faradaic efficiencies of >95% as evidenced by comparing Figure 6A with Figure 6B and using Faraday's constant 96 485 C mol^{-1}.

These results demonstrate yet another technique of immobilizing quinones onto conductive substrates to make electrodes in cells for energy storage, carbon capture, hydrogen peroxide generation, and other electrochemically mediated processes. The unique morphology of the core−shell particles makes them highly suitable for incorporating redox-active moieties and allowing high electrochemical utilization and reactant access. Future iteration will study the use of similar particles with CNTs and other conductive materials with diameters of the same order as those of the particles. This will allow for larger particle densities (2−3 orders of magnitude greater). Hence, it will require a smaller electrode area to achieve the same rate of electrochemical change in a given process.

4. CONCLUSIONS

In this work, we investigated a facile and straightforward concept to synthesize monodisperse core−shell particles and subsequent polymer analogous reactions to prepare functional hybrid materials with remarkable optical and electrochemical properties. Providing good material stability for later processing and cycling performance, cross-linked PS particles were used as core materials, while the shell was set in a way that postmodification with the redox-responsive, organic molecule 2-AAQ was feasible. Therefore, GMA was statistically incorporated within the shell material by starved-feed emulsion polymerization, ensuring a narrow particle size distribution, confirmed by DLS and TEM measurements. Furthermore, the presence of reactive epoxy moieties and, thus, the incorporation of GMA were tracked by conversion with the *Preussmann reagent* (NBP), leading to a distinct color change of the colloidal dispersion. In addition to the particle synthesis, an efficient postmodification strategy was established, obtaining functional particles containing 2-AAQ as demonstrated by both XPS to prove the covalent bonding and CV for redox-responsive addressability.

Moreover, these systems were efficiently assembled into a free-standing colloidal crystal film by the powerful melt shear organization technique, yielding vivid structural colors as evidenced by UV−vis measurements and corresponding photographs. In another approach, the 2-AAQ-loaded particles were efficiently coated and cross-linked within a carbon felt network, and their performance in electrochemically mediated carbon capture was studied using a Faradaic electroswing cell setup. As a proof of principle, the particles investigated here showed a reversible carbon capture with a suitable output capacity over a hundred cycles.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsapm.1c00746.

Materials (S1); instrumentation (S2); DLS measurements after each step of semicontinuous emulsion polymerization and polymer analogous reaction with 2-AAQ (S3 and Figure S1); monomer feed consumption and final monomer consumption in the latex (S4 and Table S1); visualization of the postmodification strategy (S5 and Figure S2); X-ray photoelectron spectroscopy of 2-AAQ-functionalized core−shell particles (S6 and Figure S3); and TEM images of 2-AAQ-functionalized core−shell particles (S7 and Figure S4) (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

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

https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00746
ACS Appl. Polym. Mater. 2021, 3, 4651−4660

Authors

Tamara Winter – *Chair in Polymer Chemistry, University of Saarland, 66123 Saarbrücken, Germany; Ernst-Berl Institute of Technical and Macromolecular Chemistry, Technische Universität Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany; Department of Material Science and Engineering, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany*

Martin Bitsch – *Chair in Polymer Chemistry, University of Saarland, 66123 Saarbrücken, Germany*

Frank Müller – *Experimental Physics and Center for Biophysics, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany;* orcid.org/0000-0001-8955-5317

Sahag Voskian – *Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139, United States*

T. Alan Hatton – *Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139, United States;* orcid.org/0000-0002-4558-245X

Karin Jacobs – *Experimental Physics and Center for Biophysics, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany*

Volker Presser – *Department of Material Science and Engineering, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany; INM - Leibniz Institute for New Materials, 66123 Saarbrücken, Germany; saarene – Saarland Center for Energy Materials and Sustainability, 66123 Saarbrücken, Germany;* orcid.org/0000-0003-2181-0590

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/acsapm.1c00746

Author Contributions

All authors have read and agree to the published version of the manuscript. Conceptualization, T.W. and M.G.; methodology, T.W., M.B., F.M., S.V., and M.G.; validation, T.W., F.M., S.V., V.P., and M.G.; investigation, T.W.; resources, M.G., K.J., S.V., and T.A.H.; writing–original draft preparation, T.W. and M.G.; writing–review and editing, T.W., S.V., F.M., T.A.H., V.P., and M.G.; visualization, T.W., F.M., and M.G.; supervision, V.P., T.A.H., and M.G.; project administration, V.P. and M.G.; and funding acquisition, V.P., K.J., T.A.H., and M.G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding

This research was partially funded by the German Research Foundation in the frame of the project (no. GA-2169/7-1) and in the frame of the Collaborative Research Center SFB 1027 (project no. 200 049 484).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Dr Julia Kredel for her help with carbon fiber coating. V.P. thanks Eduard Arzt (INM) for his continuous support.

■ REFERENCES

(1) Moinard-Checot, D.; Chevalier, Y.; Briançon, S.; Fessi, H.; Guinebretière, S. Nanoparticles for drug delivery: Review of the formulation and process difficulties illustrated by the emulsion-diffusion process. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 2664–2681.

(2) Isapour, G.; Lattuada, M. Multiresponsive Photonic Microspheres Formed by Hierarchical Assembly of Colloidal Nanogels for Colorimetric Sensors. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 3389–3396.

(3) De La Rue, R. Microassembly in 3D. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 74–76.

(4) Gonzalez-Urbina, L.; Baert, K.; Kolaric, B.; Perez-Moreno, J.; Clays, K. Linear and nonlinear optical properties of colloidal photonic crystals. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2268–2285.

(5) Asua, J. M. Emulsion polymerization: From fundamental mechanisms to process developments. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 1025–1041.

(6) Thickett, S. C.; Gilbert, R. G. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer* **2007**, *48*, 6965–6991.

(7) Liu, G.; Liu, P. Synthesis of monodispersed cross-linked nanoparticles decorated with surface carboxyl groups via soapless emulsion polymerization. *Colloids Surf., A* **2010**, *354*, 377–381.

(8) Hearn, J.; Wilkinson, M.; Goodall, A.; Chainey, M. Kinetics of the surfactant-free emulsion polymerization of styrene–The post nucleation stage. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1985**, *23*, 1869–1883.

(9) Schork, F. J.; Luo, Y.; Smulders, W.; Russum, J. P.; Butté, A.; Fontenot, K. Miniemulsion polymerization. *Polym. Part.* **2005**, *175*, 129–255.

(10) 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.

(11) Scheid, D.; Lederle, C.; Vowinkel, S.; Schäfer, C.; Stühn, B.; Gallei, M. Redox-and mechano-chromic response of metallopolymer-based elastomeric colloidal crystal films. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2583–2590.

(12) Schäfer, C.; Winter, T.; Heidt, S.; Dietz, C.; Ding, T.; Baumberg, 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.

(13) 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*, 2187–2196.

(14) Takeoka, Y. Stimuli-responsive opals: Colloidal crystals and colloidal amorphous arrays for use in functional structurally colored materials. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 6059–6074.

(15) Isapour, G.; Lattuada, M. Bioinspired stimuli-responsive color-changing systems. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, No. 1707069.

(16) Jiang, P.; McFarland, M. J. Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13778–13786.

(17) Jiang, P.; Ostojic, G. N.; Narat, R.; Mittleman, D. M.; Colvin, V. L. The fabrication and bandgap engineering of photonic multilayers. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 389–393.

(18) Ozin, G. A.; Arsenault, A. *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*; 2nd ed. Royal Society of Chemistry, 2009.

(19) Jiang, P.; Bertone, J.; Hwang, K. S.; Colvin, V. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2132–2140.

(20) Phillips, K. R.; England, G. T.; Sunny, S.; Shirman, E.; Shirman, T.; Vogel, N.; Aizenberg, J. A colloidoscope of colloid-based porous materials and their uses. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 281–322.

(21) Gallei, M. Functional Polymer Opals and Porous Materials by Shear-Induced Assembly of Tailor-Made Particles. *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, No. 1700648.

(22) Schäfer, C. G.; Gallei, M.; Zahn, J. T.; Engelhardt, J.; Hellmann, G. T. P.; Rehahn, M. Reversible light-, thermo-, and mechano-responsive elastomeric polymer opal films. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2309–2318.

(23) Schlander, A. M.-B.; Gallei, M. Temperature-Induced Coloration and Interface Shell Cross-Linking for the Preparation of Polymer-Based Opal Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 44764–44773.

(24) Vowinkel, S.; Boehm, A.; Schäfer, T.; Gutmann, T.; Ionescu, E.; Gallei, M. Preceramic 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.

(25) Gallei, M.; Rüttiger, C. Recent Trends in Metallopolymer Design: Redox-Controlled Surfaces, Porous Membranes, and Switch-

able Optical Materials Using Ferrocene-Containing Polymers. *Chem. -Eur. J.* **2018**, *24*, 10006−10021.
(26) Su, X.; Tan, K.-J.; Elbert, J.; Rüttiger, C.; Gallei, M.; Jamison, T. F.; Hatton, T. A. Asymmetric Faradaic systems for selective electrochemical separations. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1272−1283.
(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*, No. 1800428.
(28) Zhang, K.; Feng, X.; Sui, X.; Hempenius, M. A.; Vancso, G. J. Breathing pores on command: Redox-responsive spongy membranes from poly(ferrocenylsilane)s. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 13789−13793.
(29) Rüttiger, C.; Mehlhase, S.; Vowinkel, S.; Cherkashinin, G.; Liu, N.; Dietz, C.; Stark, R. W.; Biesalski, M.; Gallei, M. Redox-mediated flux control in functional paper. *Polymer* **2016**, *98*, 429−436.
(30) Su, X.; Hatton, T. A. Redox-electrodes for selective electrochemical separations. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2017**, *244*, 6−20.
(31) Wei, X.-P.; Zhang, R.-Q.; Wang, L.-B.; Luo, Y.-L.; Xu, F.; Chen, Y.-S. Novel multi-walled carbon nanotubes decorated with gold nanoparticles with poly (2-methacryloyloxyethyl ferrocenecarboxylate) grafted on to form organic−inorganic nanohybrids: Preparation, characterization, and electrochemical sensing applications. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 119−132.
(32) Murty, B. The space group of anthraquinone. *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 113−114.
(33) Prakash, A. Refinement of the crystal structure of anthraquinone. *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 439−440.
(34) Anjos, D. M.; McDonough, J. K.; Perre, E.; Brown, G. M.; Overbury, S. H.; Gogotsi, Y.; Presser, V. Pseudocapacitance and performance stability of quinone-coated carbon onions. *Nano Energy* **2013**, *2*, 702−712.
(35) Roldán, S.; Blanco, C.; Granda, M.; Menéndez, R.; Santamaría, R. Towards a further generation of high-energy carbon-based capacitors by using redox-active electrolytes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1699−1701.
(36) Mizen, M. B.; Wrighton, M. S. Reductive Addition of CO_2 to 9,10-Phenanthrenequinone. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 941.
(37) Wielend, D.; Apaydin, D. H.; Sariciftci, N. S. Anthraquinone thin-film electrodes for reversible CO_2 capture and release. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 15095−15101.
(38) Liu, Y.; Ye, H.-Z.; Diederichsen, K. M.; Van Voorhis, T.; Hatton, T. A. Electrochemically mediated carbon dioxide separation with quinone chemistry in salt-concentrated aqueous media. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1−11.
(39) Voskian, S.; Hatton, T. A. Faradaic electro-swing reactive adsorption for CO_2 capture. *Energy. Environ. Sci.* **2019**, *12*, 3530−3547.
(40) Wu, Q.; Sun, Y.; Bai, H.; Shi, G. High-performance supercapacitor electrodes based on graphene hydrogels modified with 2-aminoanthraquinone moieties. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 11193−11198.
(41) 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.
(42) Lovell, P. A.; Schork, F. J. Fundamentals of emulsion polymerization. *Biomacromolecules* **2020**, *21*, 4396−4441.
(43) Zhang, Y.; Murtaza, I.; Liu, D.; Tan, R.; Zhu, Y.; Meng, H. Understanding the mechanism of improvement in practical specific capacity using halogen substituted anthraquinones as cathode materials in lithium batteries. *Electrochim. Acta* **2017**, *224*, 622−627.
(44) 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*, No. 723.
(45) Kredel, J.; Gallei, M. Ozone-Degradable Fluoropolymers on Textile Surfaces for Water and Oil Repellency. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2*, 2867−2879.

https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00746
ACS Appl. Polym. Mater. 2021, 3, 4651−4660

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten erfolgreich verschiedene Strategien zur selektiven Integration *Stimuli*-responsiver Komponenten in hochgeordnete Nanostrukturen etabliert und das hohe Potential von schaltbar-intelligenten Materialien in den Vordergrund gestellt werden. Die immense Vielfalt zeigte sich bereits in der Diversität der adressierbaren Einheiten, welche angefangen von Ferrocen-basierten Polymeren, über Carbonyl-haltige Verbindungen bis hin zu organischen Farbstoff-Molekülen reichten. Derartige pH- sowie RedOx-responsive Systeme überzeugten durch ihre Effizienz mit einer schnellen Schaltung und einer einfachen Handhabung beispielsweise durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes, dessen Parameter zusätzlich sehr präzise reguliert werden konnten.

Demzufolge konzentrierte sich der erste Teil der Arbeit auf die erstmalige Generierung von großflächigen, freistehenden Inversopalfilmen auf der Grundlage einer RedOx-responsiven Ferrocen-haltigen Matrix. Nachdem in einer Modellstudie anhand eines PFcMA-Homopolymers die chemische Stabilität der makromolekularen Verbindung in Flusssäure erfolgreich nachgewiesen werden konnte, folgte die Optimierung geeigneter Protokolle zur Synthese einer maßgeschneiderten CIS-Morphologie über die Methode der *starved-feed* Emulsionspolymerisation. Während das semikontinuierliche Verfahren bereits in verschiedenen Arbeiten eine präzise Kontrolle über die Größe, Größenverteilung und Morphologie der Partikel demonstriert hat, bestand die Herausforderung hier in der Evaluierung einer optimierten Zusammensetzung der Copolymere im Schalenmaterial. Mit *n*-BuMA, welches zu PFcMA eine vergleichsweise niedrige T_g von 35 °C sowie eine gute Verträglichkeit als Schleppmittel mitbringt, wurde erfolgreich ein optimales System ausgearbeitet, das dem Anforderungsprofil der nachfolgenden Prozessierung entsprach. Auf dieser Grundlage aufbauend ist es zusätzlich gelungen, das Präkursormaterial homogen mit leitfähigen Kohlenstoffnanoröhren zu versetzen, um durch eine gesteigerte Permeabilität eine möglichst effiziente Adressierung der schaltbaren Funktionalitäten durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes zu erzielen. Unter einem parabolischen Fließprofil konnten die kompositären Materialien im Schmelze-Scherverfahren zu homogenen, freistehenden Opalfilmen verarbeitet und durch das selektive Herausätzen mit Flusssäure in Inversopalfilme mit äußerst brillanten winkelabhängigen Strukturfarben überführt werden. Die Rasterelektronenmikroskopie lieferte nachfolgend den Beweis, dass die hochgeordnete Struktur des kolloidalen Kristalls über den gesamten Film hinweg auf die resultierende Porenstruktur transferiert werden konnte. Gleichzeitig bestätigten diese Aufnahmen die ausgezeichnete Stabilität der porösen Struktur, welche keine Anzeichen von kollabierten Poren zeigte, was im Umkehrschluss erneut die Optimierung der Copolymerzusammensetzung im Schalenmaterial widerspiegelt, in Kombination mit einer

ausreichenden photochemischen Vernetzung der Matrix. Diese Eigenschaften erzeugten nicht nur eine grundlegende mechanische Stabilität, sondern gewährleisteten gleichermaßen die Zugänglichkeit zu reversibel schaltbaren, intelligenten photonischen Materialien. Finale Studien, welche auf dem Verwenden von chemischen Oxidations- und Reduktionsmitteln beruhten, demonstrierten die einzigartigen RedOx-responsiven Eigenschaften der Ferrocen-haltigen Inversopale. Die Generierung von intrinsischen positiven Ladungen führte zu einem vergrößerten Netzebenenabstand im Inversopal und folglich zu einer reversiblen bathochromen Verschiebung der Reflexionsfarbe, welche mithilfe der UV-vis-Spektroskopie erfolgreich abgegriffen werden konnte. Diese Ergebnisse konnten auf mikroskopischer Ebene anhand von AFM-Messungen des neutralen und oxidierten Films in Wasser eindrucksvoll unterstützt werden. Gleichzeitig zeigte eine elektrochemische Analyse der Filme über die Cyclovoltammetrie ein quasi-reversibles Verhalten für bis zu zwanzig Zyklen. Derartige Nanostrukturen, welche durch eine herausragende hochgeordnete Porenstruktur und einer RedOx-responsiven Matrix beeindrucken, sind vor allem im Bereich der Sensorik sowie in der gezielten Abtrennung von negativ geladenen Substanzen, wie beispielsweise einer Carboxy-Funktionalität aus wässrigen Systemen interessant. Vor diesem Hintergrund ist in zukünftigen Arbeiten insbesondere die ausführliche qualitative sowie quantitative Charakterisierung der generierten Materialien im Hinblick auf eine selektive Anbindung von negativ geladenen Analyten interessant.

Weiterhin führte die Kombination aus der *starved-feed* Emulsionspolymerisation und dem Schmelze-Scherverfahren zur expliziten Herstellung von mechanochromen, elastomeren Nanostrukturen mit einer intrinsischen pH-responsiven Charakteristik. Hierfür wurde einleitend der effektive Brechungsindex optimiert und die thermischen Eigenschaften gleichzeitig so eingestellt, dass die Materialien später durch die Einwirkung von mechanischem Stress ein reversibles Zug-Dehnungs-Verhalten aufwiesen, verifiziert via UV-vis Messungen und einer sukzessiven Verschiebung des BRAGG-Peaks zu kleineren Wellenlängen. Bei der Integration der *Stimuli*-responsiven Komponente, im Speziellen der pH-Responsivität, wurden in Abhängigkeit der Endanwendungseigenschaften verschiedene Strategien verfolgt. Einerseits konnten erfolgreich ausgewählte Farbstoffe, wie Phenolphthalein und Kongorot, über die homogene Additivierung im Doppelschneckenextruder eingearbeitet und später durch eine äußere Veränderung des pH-Wertes selektiv aus dem Material extrahiert werden. Hierbei zeigte sich zudem, dass die molekulare Größe der einzelnen Farbstoffe sowie ihre zugrundeliegende chemische Natur und die damit einhergehenden Wechselwirkungen mit dem Matrixmaterial einen essentiellen Einfluss auf die Extraktionsdauer nehmen. Andererseits wurde durch die Synthese eines mit Kongorot-beladenen Copolymers über die polymeranaloge Umsetzung

erfolgreich ein System generiert, bei dem die pH-responsive Freisetzung gezielt unterbunden wurde. Grund hierfür war die chemische Zusammensetzung des Copolymers, welches bei der thermischen Vernetzung ebenfalls kovalent in die Matrix eingebunden wurde. Die schnelle Schaltbarkeit der Materialien, welche direkt mit dem Auge abgegriffen werden kann zusammen mit einer kostengünstigen und gut skalierbaren Synthese, ebnen derartigen Strukturen einen vielversprechenden Anwendungsbereich in der Sensorik. Darüber hinaus beeindrucken die hochgeordneten Materialien durch einen hohen Schwierigkeitsgrad in Bezug auf eine Nachahmung und stellen äußerst interessante Kandidaten in der Fälschungssicherheit dar. Durch den Einsatz weiterer oder gar einer Kombination verschiedener pH-sensitiver Verbindungen in Kombination mit einer, im entsprechenden Milieu, chemisch beständigen hochgeordneten Architektur könnte der Einsatzbereich dieser Materialien ausgeweitet werden. Gleichzeitig bietet die Transformation in eine invertierte Struktur einen attraktiven Ansatz, um die spezifische Oberfläche der Materialien zu erhöhen und die Extraktion beispielsweise selektiv durch eine chemische Reaktion mit einem ausgewählten Analyten herbeizuführen. Kann simultan davon ausgegangen werden, dass die Reaktion mit einem Analyten-Molekül die Freisetzung eines Farbstoffmoleküls impliziert, könnte anschließend ebenfalls eine quantitative Studie und somit die Kapazität der Materialien analysiert werden.

Darüber hinaus konnte die Palette an RedOx-responsiven Nanostrukturen durch die erfolgreiche Inkorporation von 2-Aminoanthrachinon, in die hierarchische Struktur von monodispersen Nanopartikeln, auf Carbonyl-tragende Systeme ausgeweitet werden. Die Herausforderung bestand hierbei primär darin, eine geeignete Strategie zur Einführung des Zielmoleküls zu entwickeln, da der direkte Zugang über eine Emulsionspolymerisation, bedingt durch den Charakter als Radikalfänger, nicht möglich ist. Die Kombination aus der *starved-feed* Emulsionspolymerisation unter dem spezifischen Einsatz von GMA im Schalenmaterial und einer nachgeschalteten Postmodifizierung auf der Basis einer Ring-öffnenden Reaktion lieferte schließlich ein effizientes Konzept. Während der Erfolg der Synthese einerseits analog über DLS und TEM Messungen demonstriert wurde, diente die Umsetzung mit dem für Epoxide selektiven *Preussmann*-Reagenz dazu, nachzuweisen, dass die Epoxid-Funktionalitäten nach den Synthesebedingungen beibehalten werden konnten und nicht frühzeitig einer Ringöffnung unterlagen. Somit konnten erfolgreich 2-Aminoanthrachinon beladene Nanopartikel synthetisiert werden, was beeindruckend über die Methode der Röntgenphotoelektronenspektroskopie quantifiziert wurde. Neben der weiteren Verarbeitung zu kolloidalen Kristallen mit faszinierenden optischen Eigenschaften wurden die Materialien hinsichtlich ihres RedOx-responsiven Charakters analysiert und in ersten Studien in der selektiven Abscheidung von Kohlenstoffdioxid getestet. In diesem Zusammenhang konnte die

Cyclovoltammetrie bereits das Auftreten von zwei quasi-reversiblen Oxidations- und Reduktionsreaktionen verifizieren und somit die grundlegende Adressierbarkeit der Carbonyl-Gruppen bestätigen. Gleichzeitig wurde das System bereits in der Emulsionspolymerisation durch einen Anteil von 5 Gew. -% HEMA im Schalenmaterial modifiziert, was später eine thermische Vernetzung ermöglichte. Anschließend konnten die Nanopartikel sowie ein geblocktes Diisocyanat homogen in das poröse Netzwerk von leitfähigen Carbonvliessen appliziert und durch Temperaturbehandlung vernetzt werden. Auf dieser Basis konnte ein hinsichtlich der späteren Permeabilität und Leitfähigkeit optimiertes Hybridmaterial generiert werden. Finale elektrochemische Studien im Kontext einer selektiven Abscheidung von Kohlenstoffdioxid stellten beeindruckend das Potential dieser neuartigen RedOx-responsiven Nanostrukturen als intelligente, schaltbare Materialien in den Vordergrund. Für zukünftige Arbeiten gilt es, das grundlegende Konzept auf verschiedene Chinon-Derivate zu übertragen und gleichzeitig die Beladungskapazität zu steigern. Zudem wäre das Design einer Partikelmorphologie interessant, indem bereits eine leitfähige Komponente integraler Bestandteil der komplexen Architektur ist, um die elektrochemische Ansteuerung der Chinone und daraus resultierend die Kapazität der selektiven Abscheidung von Kohlenstoffdioxid zu steigern.

Neben der Generierung von intelligenten, schaltbaren Nanostrukturen, wurde sich darüber hinaus mit der Synthese eines neuartigen Ferrocen-Polymers, namentlich Polyferrocenylmethylen (PFM), auseinandergesetzt. Während in der Literatur seit den Pionierarbeiten von MANNERS *et al.* immer mehr Arbeiten zu [1]ferrocenophanen postuliert wurden, war die Synthese von Carba[1]ferrocenophanen aufgrund der erhöhten Ringspannung bis dato nicht bekannt. Demzufolge wurde in der vorliegenden Arbeit erfolgreich eine neuartige Strategie zur Herstellung von Carba[1]ferrocenophanen etabliert, welche auf der Transmetallierung verschiedener Cyclopentadienyl-Präkursoren basiert. Anhand einer ausführlichen Charakterisierung konnten Molekulargewichte von 2200 bis 8000 g mol^{-1} verzeichnet und simultan ein Einfluss des verwendeten Präkursors festgestellt werden. Weiterhin lieferten MALDI-TOF und XRD Analysen einen tieferen Einblick in die molekulare Struktur und offenbarten die gleichzeitige Anwesenheit eines Hexamers, welches in seinen Bindungsverhältnissen einem Hexamer aus unsubstituiertem Ferrocen nach ALBRECHT und LONG ähnelte. Zusätzlich konnten durch thermische Behandlungen und elektrochemische Studien über die Cyclovoltammetrie das Potential der neuartigen Verbindungen als präkeramische Materialien sowie in Form RedOx-responsiver Systeme eindrucksvoll dargelegt werden. In Zukunft gilt es, die Synthese hinsichtlich der Ausbeute weiter zu optimieren und somit den Weg zur Herstellung von Blockcopolymeren zu ermöglichen, sodass anschließend das

Phasenverhalten studiert und die Generierung von komplexeren Keramiken ermöglicht werden kann.

Zusammenfassend konnten in Abhängigkeit an das passende Anforderungsprofil und unter Einbezug der chemischen Natur der Ausgangsverbindungen erfolgreich unterschiedliche Strategien zur selektiven Integration von *Stimuli*-responsiven Funktionalitäten etabliert werden. Durch die gezielte Kombination von hybriden Kern-Schale-Partikeln, dem Schmelze-Scherverfahren und der effektiven Templat-Entfernung mit Flusssäure konnten erstmals großflächige, freistehende RedOx-responsive Inversopale synthetisiert und ihre faszinierenden optischen und reversiblen Schaltungseigenschaften in den Vordergrund gestellt werden. Gleichzeitig konnte die charakteristische CIS-Morphologie durch ein maßgeschneidertes Material-Design während der Emulsionspolymerisation sowie alternativen Routen, wie der Extrusion und der Postmodifizierung, mit verschiedenen reaktionsfähigen chemischen Gruppen ausgestattet werden. Die daraus resultierenden Nanostrukturen könnten beispielsweise im Bereich der Sensorik, der selektiven Adsorption von Analyten sowie als Sicherheitsmerkmale Einsatz finden. Neben der anschließenden Verarbeitung zu kolloidalen Kristallen in Form von Opalfilmen mit brillanten optischen Eigenschaften, wurde die Selbstanordnung von monodispersen Nanopartikeln erfolgreich für die homogene Beschichtung von leitfähigen Kohlenstoffvliessen eingesetzt. Derartige Kompositmaterialien zeigten in ersten Studien die mögliche Anwendung in der selektiven Anreicherung von Kohlenstoffdioxid, sodass abrundend über diverse Konzepte das enorme Potential von ‚smart materials', im speziellen von *Stimuli*-responsiven Polymeren, anhand von hierarchischen Nanostrukturen demonstriert werden konnte.

I Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Fotographische sowie raster- oder transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von 1D Strukturfarben aus der Natur. A: Prachtkäfer *Chrysochroa fulgidissima*; mit Genehmigung von *John Wiley and Sons* (Copyright © 2005)[13], B: Marmorbeere *Pollia condensata*; mit Genehmigung der *National Academy of Sciences* (Copyright © 2012)[82] und C: Schmetterling *Morpho didius;* mit Genehmigung von *DeGruyter* (Copyright © 2013) unter der *Creative Commons License* (CC BY 4.0) übernommen.[83] 6

Abbildung 2: Fotographische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von 2D-Strukturfarben aus der Natur. A: Vogelpfau – die Abbildung wurde von PALMER *et al.*[100] unter der *Creative Commons License* (CC BY 4.0) sowie von ZI *et al.*[101] mit Genehmigung von der *National Academy of Sciences* (Copyright © 2003) übernommen. B: Seemaus *Aphrodita aculeata* **-** die Abbildung wurde von MUMM *et al.*[102] und mit der Genehmigung von *IOP Publishing* (Copyright © 2010) übernommen. 8

Abbildung 3: A: Fotographische Aufnahme einer männlichen, ausgewachsenen Pfauenspinne *Maratus robinsoni*, B: vergrößerte Aufnahme des Abdomen derselben Spinne (Größenbalken entspricht 200 µm) und C-E: rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Gitter der keilförmigen Dimensionen (Größenbalken entsprechen 2 µm (C) und 10 µm (D, E)). Die Abbildung wurde von WILTS *et al.*[15] und HSIUNG *et al.*[108] von der *Royal Society of Chemistry* (CC BY 3.0) und von *Nature Communications* (CC BY 4.0) übernommen und bearbeitet. 9

Abbildung 4: A: Fotographische Aufnahme eines natürlich vorkommenden Opaledelsteins (Shutterstock) zur Visualisierung seiner brillanten Strukturfarbe und B: REM-Aufnahme seiner mikroskopischen Architektur. Die Abbildung wurde von SANDERS und unter der Genehmigung von *Springer Nature* (Copyright © 1964) übernommen.[75] 11

Abbildung 5: Schematische Illustration von 1D-, 2D- und 3D-photonischen Kristallen anhand von Lamellen, Zylindern und monodispersen Kugeln. Die Farben verdeutlichen die periodische Modulation des Brechungsindex. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Arbeiten von FENZL *et al.* konzipiert.[21] 12

Abbildung 6: Visualisierung der Ausbreitung von Licht am Beispiel eines 1D-photonischen Kristalls unter der gleichzeitigen Annahme eines senkrechten Lichteinfalls. Dargestellt sind (A) die einfallende Welle, (B) die reflektierten Wellen und (C) die aus der Interferenz resultierende stehende gedämpfte Welle. 14

Abbildung 7: (A) Schematisch dargestellte Lokalisation von Photonen am Beispiel eines 1D-photonischen Kristalls und der resultierenden Ausbildung einer stehenden Welle sowie (B) das entsprechende Dispersionsdiagramm mit der implizierten photonischen Bandlücke. 14

Abbildung 8: Schematische Darstellung (A) der wichtigsten Netzebenen in einem 3D photonischen Kristall am Beispiel einer hochgeordneten Opalstruktur aus monodispersen Nanopartikeln im reziproken Raum mit den entsprechenden reziproken Gittervektoren sowie (B) korrespondierende REM-Aufnahmen der (111)/(-111) (Rot), (200) (Blau) und (220) (Gelb) Ebene. Die Abbildung wurde aus den Arbeiten von LOPEZ mit Genehmigung von *John Wiley and Sons*, Inc. (Copyright © 2003) übernommen und bearbeitet [18] sowie in Anlehnung an die Literatur angefertigt.[37, 129] 16

Abbildung 9: Schematische Darstellung der Beugung von elektromagnetischen Wellen an einem dreidimensionalen photonischen Kristall mit repräsentativem *fcc*-Gitter. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Arbeiten von DARRAGH *et al.* angefertigt.[135] 17

Abbildung 10: Beispiele für klassische Polymere, welche für die Herstellung kolloidaler Kristalle verwendet werden und einen Brechungsindex im Bereich von 1,4 bis 1,5 aufweisen. Hierbei stehen die Abkürzungen für Polyethylacrylat (PEA), Polymethylmethacrylat (PMMA), Poly(*n*-Butylmethacrylat) (*n*BuMA), Polyallylmethacrylat (PALMA), Poly(*iso*-Butylmethacrylat) (P*i*BuMA) und Poly(*n*-Butylacrylat) (P*n*BuA).[136] 19

Abbildung 11: Übersicht zur Klassifizierung von Nanopartikeln in organische, anorganische und Kohlenstoff-basierte Nanopartikel sowie dazugehörige Beispiele.[163-165] 23

Abbildung 12: Schematische Darstellung des Verlaufs der Emulsionspolymerisation nach dem Mechanismus einer mizellaren Nukleation nach HARKINS.[200] Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Literatur angefertigt.[204] 27

Abbildung 13: A: Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit während der verschiedenen Phasen der Emulsionspolymerisation (I: Nukleationsphase, II: Wachstumsphase und III: Verarmungsphase) und Kennzeichnung der charakteristischen Punkte zum Zeitpunkt an dem keine leeren Mizellen und keine Monomertropfen mehr vorliegen, B: Zeitlicher Verlauf der Oberflächenspannung sowie der Partikelanzahl und C: Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit im Kontext der verschiedenen Intervalle der Emulsionspolymerisation. 29

Abbildung 14: (A,D) Raster- und (B,C,E) Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen sowie (F) schematische Darstellung ausgewählter Phasenmorphologien, welche sich mithilfe der semikontinuierlichen Emulsionspolymerisation generieren lassen. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung von A: *John Wiley and Sons* (Copyright © 1990)[221], B: *John Wiley and Sons* (Copyright © 2006)[222], C: der *American Chemical Society* (Copyright © 1994)[223] und D: *John Wiley and Sons* (Copyright © 2001)[224] übernommen. 35

Abbildung 15: Schematische Darstellung der Güte der Emulsionspolymerisation in Abhängigkeit der totalen Anzahl an Partikeln. 40

Abbildung 16: Schematische Darstellung zur Synthese von monodispersen Siliziumdioxid-Nanopartikeln über ein stufenweises Wachstum nach dem STÖBER-Prozess. Auftaktschritt bildet die Hydrolyse von TEOS zur Bildung eines Nukleationskeimes, über Oligomerpartikel bis hin zu Saatpartikeln. Im Anschluss führt die sequentielle Zugabe von weiterem TEOS durch ein kontrolliertes langsames Wachstum zu Nanopartikeln gewünschter Größe. Die Abbildung wurde in Anlehnung an MASALOV *et al.* konstruiert.[250] 44

Abbildung 17: Darstellung der chemischen Strukturformeln von kommerziell erhältlichen Reagenzien zur Funktionalisierung der Oberfläche von Silika-Partikeln sowie anderen Metalloxid-Nanopartikeln. Vinyltrimethoxysilan (VTMS) **1**, 3-(Trimethoxysilyl) propylmethacrylat (MEMO) **2**, (3-Aminopropyl) triethoxysilan (APTES) **3** und (3-Glycidyloxypropyl) trimethoxysilan (GPMS) **4**. 46

Abbildung 18: Übersicht zur Klassifizierung der Selbstanordnung von kolloidalen Systemen auf der Basis von *Bottom-Up* Prozessen.[24] 49

Abbildung 19: Schematische Darstellung der vertikalen Abscheidung ausgehend von einer Partikeldispersion zur Herstellung von geträgerten kolloidalen Kristallen. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Arbeiten von LUI *et al.* angefertigt.[288] 50

Abbildung 20: Schematische Darstellung der CIS-Partikel-Architektur und die anschließende Verarbeitung zu freistehenden 3D kolloidalen Kristallen über das Schmelze-Scherverfahren. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Arbeiten von WINTER *et al.*[306] angefertigt und mit der Genehmigung von *John Wiley and Son*s (Copyright © 2018) übernommen sowie in Anlehnung an die Arbeiten von GALLEI konzipiert.[42] 53

Abbildung 21: Darstellung eines A) thermo-responsiven reversiblen Phasenübergangs in Lösung und die damit einhergehende Veränderung der Kettenkonformation am Beispiel von Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNiPAM), B) idealisierten Phasendiagramms zur Veranschaulichung der unteren und oberen kritischen Lösungstemperatur (LCST, UCST) und C) beispielhaften Verlaufs der LCST mit entsprechenden fotographischen Aufnahmen zu Beginn und nach vollständigem Phasenübergang. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Arbeiten von PASPARAKIS *et al.* angefertigt.[365] 61

Abbildung 22: Chemische Strukturformeln von Licht-responsiven Polymeren, welche sowohl reversibel als auch irreversibel unter der Einwirkung von Licht reagieren können.[387] 63

Abbildung 23: Ausgewählte Beispiele organischer RedOx-aktiver Verbindungen aus der Klasse der Carbonylverbindungen. 66

Abbildung 24: Übersicht einiger ausgewählter Beispiele von Ferrocen-Bausteinen, welche für verschiedene Polymerisationstechniken zugänglich sind oder für die Post-Funktionalisierung mithilfe der Click-Chemie. (1,1'-Dimethylsilaferrocenophan (FS) **9a**, Ferrocenylazid **11**, 2-(Methacryloyloxy) ethylferrocencarboxylat (PFcMA) **12**, Ferrocenylmethylmethacrylat (FMMA) **13**, Vinylferrocen (VFc) **14**, Ethinylferrocen **15**, Ferrocenylmethyltriazolmethacrylat (FTA) **16** und Ferrocenylacrylat (FMA) **17**). 80

Abbildung 25: Schematische Übersicht der vielseitigen Einsatzbereiche von Ferrocen-haltigen Polymersystemen mit dem Fokus ihrer RedOx-responsiven Eigenschaften.[46, 539-541] 82

Abbildung 26: A: Schematische Darstellung der elektrochemischen Adsorption und Desorption von Arsen-Anionen, B: dazugehöriges Cyclovoltamogramm sowie C: Aufnahmen der rasterelektronenmikroskopischen Analyse und der energiedispersiven Röntgenspektroskopie. Die Abbildung wurde aus den Arbeiten von KIM *et al.* und mit der Genehmigung von *John Wiley and Sons* (Copyright © 2021) übernommen und bearbeitet.[539] 83

Abbildung 27: Schematische Darstellung der Parameter aus der BRAGG-Gleichung sowie der Ordnung, Symmetrie und Defekten, welche unter der Voraussetzung *Stimuli*-responsiver Polymere im Kern- oder Matrixmaterial Einfluss auf die Eigenschaften der photonischen Bandlücke nehmen. Die Abbildung wurde mit Genehmigung von *John Wiley and Sons* (Copyright © 2011) übernommen und bearbeitet.[45] 86

Abbildung 28: A: Schematische Darstellung der Herstellung von PFS-Inversopalen ausgehend von einem Siliziumdioxid-Templat nach OZIN *et al.*, B: chemische Strukturformeln der eingesetzten Polysilaferrocenophane, C: dazugehörige UV-vis Messungen und D: fotographische Aufnahmen der Inversopale nach elektrochemischer Oxidation. Die Abbildung wurde mit Genehmigung von *John Wiley and Sons* (Copyright © 2009) übernommen.[541] 87

II Verzeichnis der Schemata

Schema 1: Darstellung des Flussdiagramms nach SUNDBERG und STUBBS[216] zur Vorhersage der Partikelmorphologie von Polymer A und Polymer B in Abhängigkeit verschiedener Parameter über die *starved-feed* Methode der Emulsionspolymerisation. Das Schema wurde in Anlehnung an die Literatur angefertigt.[26] 39

Schema 2: Schematische Darstellung der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen nachdem von STÖBER entwickelten Sol-Gel-Prozess zur Herstellung von Siliziumdioxid-Nanopartikeln ausgehend von Tetraethylorthosilikat (TEOS). Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Arbeiten von DIXIT *et al.* angefertigt.[240] 43

Schema 3: Polymerisation von 1,4-Dichloroanthrachinon **5** zu Poly(1,4-anthrachinon) (P14AQ) **6** über eine organometallische Halogenid-basierte Polykondensationsreaktion mithilfe des Nickelkomplexes Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) ($Ni(cod)_2$) nach SONG *et al.*. Bpy steht für 2,2'-Bipyridin.[452] 69

Schema 4: Schema zur Synthese von Polydiaminoanthrachinon **8** über die Methode der Elektropolymerisation ausgehend von 1,5-Diaminoanthrachinon **7** nach NAIO *et al.*.[454] 70

Schema 5: Schematische Darstellung der elektrochemisch gesteuerten Komplexierung (EMC) zur Speicherung von Kohlenstoffdioxid. Diese Abbildung wurde aus den Arbeiten von STERN *et al.* und mit Genehmigung von *Elsevier* (Copyright © 2011) übernommen und bearbeitet.[53] 73

Schema 6: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle zur Abscheidung und Separation von Kohlenstoffdioxid auf der Grundlage von 1,4-Naphtochinon. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Literatur angefertigt.[51] 74

Schema 7: Schematische Darstellung zur Abscheidung von CO_2 basierend auf der von VOSKIAN *et al.* entwickelten Methode der ESA. Die Abbildung wurde von der *Royal Society of Chemistry* (Copyright © 2019) unter der *Creative Commons License* CC BY-NC 3.0 übernommen und bearbeitet.[412] 75

Schema 8: Reaktionsschema der nach MANNERS *et al*. postulierten thermischen Ring-öffnenden Polymerisation (ROP) von **9**a und **9b** zu Poly(1,1'-dimethylsilaferrocenophan) **10a** und Poly(1,1'-diphenylsilaferrocenophan) **10b** bei 130 °C bzw. 230 °C.[498] 79

Schema 9: Schematische Darstellung der Immobilisierung von Ferrocen-haltigen Polymeren auf der Oberfläche von SiO_2-Wafern über die Methode des A: *grafting-onto* und B: *grafting-from* sowie C: dazugehörige Kontaktwinkelmessungen vor und nach der Oxidation der Ferrocen-Einheiten. Die Synthese-Schemata wurden in Anlehnung an die Referenz angefertigt und die Abbildung der Kontaktwinkelmessungen mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright© 2013) übernommen und bearbeitet. 84

III Literaturverzeichnis

[1] Y. Bar-Cohen, *International Journal of Aeronautical and Space Sciences* **2012**, *13*, 1-13.
[2] T. Lenau, *Sensor Review* **2009**, *29*, 97.
[3] D. Stout, N. Toth, K. Schick, T. Chaminade, *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* **2008**, *363*, 1939-1949.
[4] W. Oschmann, *Evolution der Erde: Geschichte des Lebens und der Erde*, utb GmbH, **2021**.
[5] M. von Ardenne, *The Beginnings of Electron Microscopy* **1985**, 1-21.
[6] Y. T. Cheng, D. Rodak, C. Wong, C. Hayden, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1359.
[7] M. Spaeth, W. Barthlott, in *Advances in Science and Technology, Vol. 60*, Trans Tech Publ, **2008**, pp. 38-46.
[8] J. Wittenauer, B. Norris, *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society* **1990**, *42*, 36-41.
[9] M. Arif, M. Asif, I. Ahmed, *International Journal of Engineering and Manufacturing Science* **2017**, *7*, 393-409.
[10] T. Bitzer, *Honeycomb technology: materials, design, manufacturing, applications and testing*, Springer Science & Business Media, **1997**.
[11] T. Lu, W. Peng, S. Zhu, D. Zhang, *Nanotechnology* **2016**, *27*, 122001.
[12] A. McDougal, B. Miller, M. Singh, M. Kolle, *Journal of Optics* **2019**, *21*, 073001.
[13] S. Kinoshita, S. Yoshioka, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1442-1459.
[14] S. Kinoshita, S. Yoshioka, J. Miyazaki, *Reports on Progress in Physics* **2008**, *71*, 076401.
[15] B. D. Wilts, J. Otto, D. G. Stavenga, *Nanoscale Advances* **2020**, *2*, 1122-1127.
[16] S. L. Burg, A. J. Parnell, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2018**, *30*, 413001.
[17] P. A. Rundquist, P. Photinos, S. Jagannathan, S. A. Asher, *Journal of Chemical Physics* **1989**, *91*, 4932-4941.
[18] C. López, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1679-1704.
[19] L. Gonzalez-Urbina, K. Baert, B. Kolaric, J. Perez-Moreno, K. Clays, *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 2268-2285.
[20] L. D. Bonifacio, B. V. Lotsch, D. P. Puzzo, F. Scotognella, G. A. Ozin, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1641-1646.
[21] C. Fenzl, T. Hirsch, O. S. Wolfbeis, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 3318-3335.
[22] P. Darragh, A. Gaskin, B. Terrell, J. Sanders, *Nature* **1966**, *209*, 13-16.
[23] J. Jones, J. Sanders, E. Segnit, *Nature* **1964**, *204*, 990-991.
[24] G. von Freymann, V. Kitaev, B. V. Lotsch, G. A. Ozin, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 2528-2554.
[25] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, *26*, 62-69.
[26] P. A. Lovell, F. J. Schork, *Biomacromolecules* **2020**, *21*, 4396-4441.
[27] J. P. Rao, K. E. Geckeler, *Progress in Polymer Science* **2011**, *36*, 887-913.
[28] M. Antonietti, K. Tauer, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204*, 207-219.
[29] P. Jiang, J. Bertone, K. S. Hwang, V. Colvin, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 2132-2140.

[30] Y. Vasquez, M. Kolle, L. Mishchenko, B. D. Hatton, J. Aizenberg, *ACS Photonics* **2014**, *1*, 53-60.
[31] G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, *295*, 2418-2421.
[32] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia, *Nature* **2000**, *405*, 437-440.
[33] B. A. Grzybowski, C. E. Wilmer, J. Kim, K. P. Browne, K. J. Bishop, *Soft Matter* **2009**, *5*, 1110-1128.
[34] S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 15589-15598.
[35] B. Hatton, L. Mishchenko, S. Davis, K. H. Sandhage, J. Aizenberg, *PNAS* **2010**, *107*, 10354-10359.
[36] P. Jiang, M. J. McFarland, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 13778-13786.
[37] C. G. Schäfer, Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2016**.
[38] T. Ruhl, Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2003**.
[39] T. Ruhl, G. P. Hellmann, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2001**, *202*, 3502-3505.
[40] T. Ruhl, P. Spahn, G. Hellmann, *Polymer* **2003**, *44*, 7625-7634.
[41] O. L. Pursiainen, J. J. Baumberg, H. Winkler, B. Viel, P. Spahn, T. Ruhl, *Advanced Materials* **2008**, *20*, 1484-1487.
[42] M. Gallei, *Macromolecular Rapid Communication* **2018**, *39*, 1700648.
[43] J. Teyssier, S. V. Saenko, D. Van Der Marel, M. C. Milinkovitch, *Nature communications* **2015**, *6*, 1-7.
[44] Y. Wang, Y. Yu, J. Guo, Z. Zhang, X. Zhang, Y. Zhao, *Advanced Functional Materials* **2020**, *30*, 2000151.
[45] J. Ge, Y. Yin, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 1492-1522.
[46] R. Gracia, D. Mecerreyes, *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 2206-2214.
[47] M. W. Urban, *Handbook of stimuli-responsive materials*, John Wiley & Sons, **2011**.
[48] C. Schäfer, T. Winter, S. Heidt, C. Dietz, T. Ding, J. Baumberg, M. Gallei, *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3*, 2204-2214.
[49] D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. Schäfer, B. Stühn, M. Gallei, *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 2583-2590.
[50] Y. Liu, H.-Z. Ye, K. M. Diederichsen, T. Van Voorhis, T. A. Hatton, *Nature communications* **2020**, *11*, 1-11.
[51] B. Gurkan, F. Simeon, T. A. Hatton, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3*, 1394-1405.
[52] S. E. Renfrew, D. E. Starr, P. Strasser, *ACS Catalysis* **2020**, *10*, 13058-13074.
[53] M. C. Stern, F. Simeon, T. Hammer, H. Landes, H. J. Herzog, T. A. Hatton, *Energy Procedia* **2011**, *4*, 860-867.
[54] Y. Takeoka, *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 6059-6074.
[55] L. Wu, J. He, W. Shang, T. Deng, J. Gu, H. Su, Q. Liu, W. Zhang, D. Zhang, *Advanced Optical Materials* **2016**, *4*, 195-224.
[56] Z. Chen, Z. Zhang, Y. Wang, D. Xu, Y. Zhao, *Materials Science and Engineering R: Reports* **2021**, *144*, 100605.
[57] S. C. Balmert, S. R. Little, *Advanced Materials* **2012**, *24*, 3757-3778.
[58] K. Chung, S. Yu, C. J. Heo, J. W. Shim, S. M. Yang, M. G. Han, H. S. Lee, Y. Jin, S. Y. Lee, N. Park, *Advanced Materials* **2012**, *24*, 2375-2379.

[59] S. Niu, B. Li, Z. Mu, M. Yang, J. Zhang, Z. Han, L. Ren, *Journal of Bionic Engineering* **2015**, *12*, 170-189.
[60] Y. Zhao, Z. Xie, H. Gu, C. Zhu, Z. Gu, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 3297-3317.
[61] J. Xu, Z. Guo, *Journal of Colloid Interface Science* **2013**, *406*, 1-17.
[62] M. Stevens, S. Merilaita, *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* **2009**, *364*, 423-427.
[63] G. E. Hill, G. E. Hill, K. J. McGraw, J. Kevin, *Bird coloration: function and evolution, Vol. 2*, Harvard University Press, **2006**.
[64] M. E. Protas, N. H. Patel, *Annual Review of Cell and Developmental Biology* **2008**, *24*, 425-446.
[65] I. C. Cuthill, W. L. Allen, K. Arbuckle, B. Caspers, G. Chaplin, M. E. Hauber, G. E. Hill, N. G. Jablonski, C. D. Jiggins, A. Kelber, *Science* **2017**, *357*.
[66] T. D. Schultz, O. M. Fincke, *Functional Ecology* **2009**, *23*, 724-732.
[67] W. M. Bandaranayake, *Natural Product Reports* **2006**, *23*, 223-255.
[68] G. Britton, *The biochemistry of natural pigments*, Cambridge University Press, **1983**.
[69] B. D. Wilts, H. M. Whitney, B. J. Glover, U. Steiner, S. Vignolini, *Materials Today: Proceedings* **2014**, *1*, 177-185.
[70] B. J. Glover, H. M. Whitney, *Annals of botany* **2010**, *105*, 505-511.
[71] L. Mäthger, M. Land, U. Siebeck, N. Marshall, *J. Exp. Biol.* **2003**, *206*, 3607-3613.
[72] P. Vukusic, J. R. Sambles, *Nature* **2003**, *424*, 852-855.
[73] A. E. Seago, P. Brady, J.-P. Vigneron, T. D. Schultz, *Journal of the Royal Society Interface* **2009**, *6*, S165-S184.
[74] L. Murr, D. Ramirez, *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society* **2012**, *64*, 469-474.
[75] J. Sanders, *Nature* **1964**, *204*, 1151-1153.
[76] S. M. Doucet, M. G. Meadows, *Journal of The Royal Society Interface* **2009**, *6*, S115-S132.
[77] M. F. Land, *Progress in Biophysics and Molecular Biology* **1972**, *24*, 75-106.
[78] D. G. Stavenga, *Materials Today: Proceedings* **2014**, *1*, 109-121.
[79] M. Srinivasarao, *Chemical reviews* **1999**, *99*, 1935-1962.
[80] C. J. Chandler, B. D. Wilts, J. Brodie, S. Vignolini, *Advanced Optical Materials* **2017**, *5*, 1600646.
[81] C. W. Mason, *The Journal of Physical Chemistry* **2002**, *31*, 321-354.
[82] S. Vignolini, P. J. Rudall, A. V. Rowland, A. Reed, E. Moyroud, R. B. Faden, J. J. Baumberg, B. J. Glover, U. Steiner, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, *109*, 15712-15715.
[83] T. Starkey, P. Vukusic, *Nanophotonics* **2013**, *2*, 289-307.
[84] S. Zhang, Y. Chen, *Scientific reports* **2015**, *5*, 16637.
[85] Y. Ding, S. Xu, Z. L. Wang, *Journal of Applied Physics* **2009**, *106*, 074702.
[86] E. Adachi, *Journal of morphology* **2007**, *268*, 826-829.
[87] O. D. Onelli, T. van de Kamp, J. N. Skepper, J. Powell, T. dos Santos Rolo, T. Baumbach, S. Vignolini, *Scientific reports* **2017**, *7*, 1-9.
[88] D. Gur, B. Leshem, M. Pierantoni, V. Farstey, D. Oron, S. Weiner, L. Addadi, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 8408-8411.
[89] T. M. Jordan, J. C. Partridge, N. W. Roberts, *Nature photonics* **2012**, *6*, 759-763.

[90] E. J. Denton, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B, Biological Sciences* **1970**, *258*, 285-313.
[91] J. Sun, B. Bhushan, J. Tong, *RSC Advances* **2013**, *3*, 14862-14889.
[92] E. Nakamura, S. Yoshioka, S. Kinoshita, *Journal of the Physical Society of Japan* **2008**, *77*, 124801.
[93] D. G. Stavenga, H. L. Leertouwer, N. J. Marshall, D. Osorio, *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* **2011**, *278*, 2098-2104.
[94] D. W. Lee, J. B. Lowry, *Nature* **1975**, *254*, 50-51.
[95] K. R. Thomas, M. Kolle, H. M. Whitney, B. J. Glover, U. Steiner, *Journal of the Royal Society Interface* **2010**, *7*, 1699-1707.
[96] R. M. Graham, D. W. Lee, K. Norstog, *American Journal of Botany* **1993**, *80*, 198-203.
[97] Z. Wang, Z. Guo, *Chemical Communications* **2017**, *53*, 12990-13011.
[98] S. Vignolini, E. Moyroud, B. J. Glover, U. Steiner, *Journal of The Royal Society Interface* **2013**, *10*, 20130394.
[99] V. Sharma, M. Crne, J. O. Park, M. Srinivasarao, *Science* **2009**, *325*, 449-451.
[100] V. G. Samuel J. Palmer, *Journal of Open Source Software* **2020**, *5*, 2678.
[101] 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.
[102] F. Mumm, M. Kemell, M. Leskelä, P. Sikorski, *Bioinspiration & biomimetics* **2010**, *5*, 026005.
[103] A. R. Parker, R. C. McPhedran, D. R. McKenzie, L. C. Botten, N.-A. P. Nicorovici, *Nature* **2001**, *409*, 36-37.
[104] C. M. Eliason, M. D. Shawkey, *Journal of The Royal Society Interface* **2012**, *9*, 2279-2289.
[105] J. Romann, J.-C. Valmalette, M. S. Chauton, G. Tranell, M.-A. Einarsrud, O. Vadstein, *Scientific reports* **2015**, *5*, 1-6.
[106] B. Kientz, S. Luke, P. Vukusic, R. Péteri, C. Beaudry, T. Renault, D. Simon, T. Mignot, E. Rosenfeld, *Scientific reports* **2016**, *6*, 1-11.
[107] M. Lopez-Garcia, N. Masters, H. E. O'Brien, J. Lennon, G. Atkinson, M. J. Cryan, R. Oulton, H. M. Whitney, *Science advances* **2018**, *4*, eaan8917.
[108] B.-K. Hsiung, R. H. Siddique, D. G. Stavenga, J. C. Otto, M. C. Allen, Y. Liu, Y.-F. Lu, D. D. Deheyn, M. D. Shawkey, T. A. Blackledge, *Nature communications* **2017**, *8*, 1-8.
[109] L. Schertel, L. Siedentop, J. M. Meijer, P. Keim, C. M. Aegerter, G. J. Aubry, G. Maret, *Advanced Optical Materials* **2019**, *7*, 1900442.
[110] G. H. Lee, J. Y. Sim, S.-H. Kim, *ACS Appied Materials and Interfaces* **2016**, *8*, 12473-12480.
[111] S. Magkiriadou, J.-G. Park, Y.-S. Kim, V. N. Manoharan, *Physical Review E* **2014**, *90*, 062302.
[112] J. Ge, Y. Yin, *Angewandte Chemie* **2011**, *123*, 1530-1561.
[113] E. Tian, J. Wang, Y. Zheng, Y. Song, L. Jiang, D. Zhu, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 1116-1122.
[114] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade, *Princeton Univ. Press, Princeton, NJ [ua]* **2008**.
[115] S. Furumi, *Polymer Journal* **2013**, *45*, 579-593.
[116] E. Yablonovitch, *Physical Review Letters* **1987**, *58*, 2059.
[117] S. John, *Physical Review Letters* **1987**, *58*, 2486.

[118] F. Fleischhaker, R. Zentel, *Chemie in unserer Zeit* **2007**, *41*, 38-44.
[119] P. Lova, G. Manfredi, D. Comoretto, *Advanced Optical Materials* **2018**, *6*, 1800730.
[120] A. Convertino, A. Capobianchi, A. Valentini, E. N. Cirillo, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2004**, *100*, 212-215.
[121] M. E. Calvo, L. González-García, J. Parra-Barranco, A. Barranco, A. Jiménez-Solano, A. R. González-Elipe, H. Míguez, *Advanced Optical Materials* **2015**, *3*, 171-175.
[122] A. Seeboth, D. Lötzsch, R. Ruhmann, O. Muehling, *Chemical reviews* **2014**, *114*, 3037-3068.
[123] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan, *Nature* **1997**, *386*, 143-149.
[124] J. C. Maxwell, *Physikalische Blätter* **1965**, *21*, 208-213.
[125] A. Birner, K. Busch, F. Müller, *Physikalische Blätter* **1999**, *55*, 27-33.
[126] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan, *Solid State Communications* **1997**, *102*, 165-173.
[127] J. F. Galisteo-López, M. Ibisate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Pérez, Á. Blanco, C. López, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 30-69.
[128] E. Armstrong, C. O'Dwyer, *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3*, 6109-6143.
[129] P. Spahn, Dissertation, Technische Universtität Darmstadt **2008**.
[130] R. Wang, X.-H. Wang, B.-Y. Gu, G.-Z. Yang, *Journal of Applied Physics* **2001**, *90*, 4307-4313.
[131] M. Appold, Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2019**.
[132] R. B. Lindsay, *Men of Physics Lord Rayleigh–The Man and His Work: The Commonwealth and International Library: Selected Readings in Physics*, Elsevier, **2013**.
[133] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade, *Photonic crystals*, Princeton university press, **2011**.
[134] D.Scheid, Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2016**.
[135] P. Darragh, A. Gaskin, J. Sanders, *Scientific American* **1976**, *234*, 84-95.
[136] F. Jabeen, M. Chen, B. Rasulev, M. Ossowski, P. Boudjouk, *Computational Materials Science* **2017**, *137*, 215-224.
[137] A. Stein, F. Li, N. R. Denny, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 649-666.
[138] K. P. Velikov, T. van Dillen, A. Polman, A. van Blaaderen, *Applied Physics Letters* **2002**, *81*, 838-840.
[139] T. Ding, K. Song, K. Clays, C. H. Tung, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1936-1940.
[140] K. Busch, S. John, *Physical Review E* **1998**, *58*, 3896.
[141] S. A. Rinne, F. García-Santamaría, P. V. Braun, *Nature Photonics* **2008**, *2*, 52-56.
[142] L. A. Woldering, A. P. Mosk, W. L. Vos, *Physical Review B* **2014**, *90*, 115140.
[143] Scholar google zum Suchbegriff Nanotechnology (21.11.2021), **2021**.
[144] Scholar google zum Suchbegriff Nanotechnology bis zum Jahre 1999 (am 21.11.2021), **2021**.
[145] K. D. Sattler, *Handbook of nanophysics: functional nanomaterials*, CRC press, **2010**.
[146] G. A. Ozin, A. Arsenault, *Nanochemistry: a chemical approach to nanomaterials*, Royal Society of Chemistry, **2015**.
[147] L. Novotny, B. Hecht, *Principles of nano-optics*, Cambridge university press, **2012**.

[148] L. Zhao, L. Lu, A. Wang, H. Zhang, M. Huang, H. Wu, B. Xing, Z. Wang, R. Ji, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2020**, *68*, 1935-1947.
[149] C. Joachim, *Nature Materials* **2005**, *4*, 107-109.
[150] S. Loeve, *HYLE–International Journal for Philosophy of Chemistry* **2010**, *16*, 3-18.
[151] W. G. Kreyling, M. Semmler-Behnke, Q. Chaudhry, *Nano today* **2010**, *5*, 165-168.
[152] T. Hofmann, *Chemie unserer Zeit* **2004**, *38*, 24-35.
[153] N. Strambeanu, L. Demetrovici, D. Dragos, M. Lungu, in *Nanoparticles' promises and risks*, Springer, **2015**, pp. 3-8.
[154] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 4714-4745.
[155] E. Roduner, *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 583-592.
[156] R. P. Feynman, in *APS annual meeting*, **1959**.
[157] W. Wang, M. Ramezani, A. I. Väkeväinen, P. Törmä, J. G. Rivas, T. W. Odom, *Mater. Today* **2018**, *21*, 303-314.
[158] S. B. Pyun, J. E. Song, J. Y. Kim, E. C. Cho, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2020**, *12*, 16937-16945.
[159] Y. Yang, D. Nie, Y. Liu, M. Yu, Y. Gan, *Drug Discovery Today* **2019**, *24*, 575-583.
[160] V. Guerrero-Florez, S. C. Mendez-Sanchez, O. A. Patrón-Soberano, V. Rodríguez-González, D. Blach, F. Martínez, *Journal of Materials Chemistry B* **2020**, *8*, 2862-2875.
[161] S. T. Knauert, J. F. Douglas, F. W. Starr, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2007**, *45*, 1882-1897.
[162] J.-M. Williford, J. L. Santos, R. Shyam, H.-Q. Mao, *Biomaterials science* **2015**, *3*, 894-907.
[163] S. A. M. Ealia, M. Saravanakumar, in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 263*, IOP Publishing, **2017**, p. 032019.
[164] S. Bhatia, in *Natural polymer drug delivery systems*, Springer, **2016**, pp. 33-93.
[165] I. Ijaz, E. Gilani, A. Nazir, A. Bukhari, *Green Chemistry Letters and Reviews* **2020**, *13*, 223-245.
[166] C. O. Okoye, I. Jones, M. Zhu, Z. Zhang, D. Zhang, *Journal of Cleaner Production* **2020**, 123336.
[167] Y. Pan, X. Liu, W. Zhang, Z. Liu, G. Zeng, B. Shao, Q. Liang, Q. He, X. Yuan, D. Huang, *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, *265*, 118579.
[168] K. D. Patel, R. K. Singh, H.-W. Kim, *Materials Horizons* **2019**, *6*, 434-469.
[169] V. N. Popov, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2004**, *43*, 61-102.
[170] N. Elahi, M. Kamali, M. H. Baghersad, *Talanta* **2018**, *184*, 537-556.
[171] C. D. De Souza, B. R. Nogueira, M. E. C. Rostelato, *Journal of Alloys and Compounds.* **2019**, *798*, 714-740.
[172] R. Herizchi, E. Abbasi, M. Milani, A. Akbarzadeh, *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology* **2016**, *44*, 596-602.
[173] S. J. Amina, B. Guo, *International Journal of Nanomedicine* **2020**, *15*, 9823.
[174] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 4065-4067.
[175] X. Ye, L. Jin, H. Caglayan, J. Chen, G. Xing, C. Zheng, V. Doan-Nguyen, Y. Kang, N. Engheta, C. R. Kagan, *ACS Nano* **2012**, *6*, 2804-2817.
[176] C. Ziegler, A. Eychmuller, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 4502-4506.

[177] N. Pazos-Perez, F. J. Garcia de Abajo, A. Fery, R. A. Alvarez-Puebla, *Langmuir* **2012**, *28*, 8909-8914.
[178] D. Bennet, S. Kim, *Polymer nanoparticles for smart drug delivery, Vol. 8*, chapter, **2014**.
[179] A. M. van Herk, K. Landfester, *Hybrid latex particles: preparation with (mini) emulsion polymerization, Vol. 233*, Springer, **2010**.
[180] G. Schmid, *Nanoparticles: from theory to application*, John Wiley & Sons, **2011**.
[181] A. Nasir, A. Kausar, A. Younus, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2015**, *54*, 325-341.
[182] J. W. Vanderhoff, M. El-Aasser, J. Ugelstad, *US patent* **1979**, *4*, 177.
[183] H. R. Marsden, L. Gabrielli, A. Kros, *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 1512-1518.
[184] C. Bindschaedler, R. Gurny, E. Doelker, Google Patents, **1990**.
[185] E. Allémann, R. Gurny, E. Doelker, *International Journal of Pharmaceutics* **1992**, *87*, 247-253.
[186] H. Fessi, F. Puisieux, J. P. Devissaguet, N. Ammoury, S. Benita, *International Journal of Pharmaceutics* **1989**, *55*, R1-R4.
[187] P. York, *Pharmaceutical science & technology today* **1999**, *2*, 430-440.
[188] C. I. Crucho, M. T. Barros, *Materials Science and Engineering: C* **2017**, *80*, 771-784.
[189] A. Zielińska, F. Carreiró, A. M. Oliveira, A. Neves, B. Pires, D. N. Venkatesh, A. Durazzo, M. Lucarini, P. Eder, A. M. Silva, *Molecules* **2020**, *25*, 3731.
[190] K. Geckeler, J. Stirn, *Die Naturwissenschaften* **1993**, *80*, 487-500.
[191] C. Chern, *Progress in Polymer Science* **2006**, *31*, 443-486.
[192] R. Arshady, *Colloid and Polymer Science.* **1992**, *270*, 717-732.
[193] S. C. Thickett, R. G. Gilbert, *Polymer* **2007**, *48*, 6965-6991.
[194] J. Dimitratos, G. Elicabe, C. Georgakis, *AlChE J.* **1994**, *40*, 1993-2021.
[195] G. Whitby, M. Katz, *Industrial & Engineering Chemistry* **1933**, *25*, 1338-1348.
[196] W. Hohenstein, H. Mark, *Journal of Polymer Science* **1946**, *1*, 127-145.
[197] W. Hohenstein, H. Mark, *Journal of Polymer Science* **1946**, *1*, 549-580.
[198]
[199] H. Fikentscher, *Angewandte Chemie* **1938**, *51*, 433.
[200] W. D. Harkins, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69 (6)*, 1428-1444.
[201] W. V. Smith, R. H. Ewart, *The Journal of Chemical Physics* **1948**, *16*, 592-599.
[202] J. Ramos, J. Forcada, *European Polymer Journal* **2007**, *43*, 4647-4661.
[203] D. Colombié, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7283-7291.
[204] H. B. Yamak, in *Polymer Science*, IntechOpen, **2013**.
[205] H. Müller, W. Leube, K. Tauer, S. Förster, M. Antonietti, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2288-2293.
[206] R. M. Fitch, C. Tsai, in *Polymer Colloids*, Springer, **1971**, pp. 73-102.
[207] R. M. Fitch, C. h. Tsai, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1970**, *8*, 703-710.
[208] F. Hansen, J. Ugelstad, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1978**, *16*, 1953-1979.
[209] A. Alexander, D. Napper, *Progress in Polymer Science.* **1971**, *3*, 145-197.
[210] M. Nomura, H. Tobita, K. Suzuki, *Polymer particles* **2005**, 1-128.
[211] M. Harada, M. Nomura, H. Kojima, W. Eguchi, S. Nagata, *Journal of Applied Polymer Science* **1972**, *16*, 811-833.

[212] R. M. FITCH, ACS Publications, **1981**.
[213] J. T. G. Overbeek, *Advances in Colloid and Interface Science* **1982**, *15*, 251-277.
[214] M. El-Aasser, T. Makgawinata, S. Misra, J. Vanderhoff, C. Pichot, M. Llauro, in *Emulsion polymerization of vinyl acetate*, Springer, **1981**, pp. 215-252.
[215] S. Misra, C. Pichot, M. El-Aasser, J. Vanderhoff, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1983**, *21*, 2383-2396.
[216] J. M. Stubbs, D. C. Sundberg, *Progress in Organic Coatings* **2008**, *61*, 156-165.
[217] Y. C. Chen, V. Dimonie, M. S. El-Aasser, *Macromolecules* **1991**, *24*, 3779-3787.
[218] J. Stubbs, O. Karlsson, J.-E. Jönsson, E. Sundberg, Y. Durant, D. Sundberg, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *153*, 255-270.
[219] D. C. Sundberg, A. P. Casassa, J. Pantazopoulos, M. R. Muscato, B. Kronberg, J. Berg, *Journal of Applied Polymer Science* **1990**, *41*, 1425-1442.
[220] J. M. Stubbs, Y. G. Durant, D. C. Sundberg, *Comptes Rendus Chimie* **2003**, *6*, 1217-1232.
[221] H. R. Sheu, M. El-Aasser, J. Vanderhoff, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1990**, *28*, 653-667.
[222] J. M. Stubb, D. C. Sundberg, *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *102*, 945-957.
[223] J.-E. Joensson, H. Hassander, B. Toernell, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1932-1937.
[224] H. Ni, G. Ma, M. Nagai, S. Omi, *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *80*, 1988-2001.
[225] M. L. Huggins, *The Journal of chemical physics* **1941**, *9*, 440-440.
[226] P. J. Flory, *The Journal of chemical physics* **1942**, *10*, 51-61.
[227] Y. C. Chen, V. Dimonie, M. S. El-Aasser, *Journal of Applied Polymer Science* **1991**, *42*, 1049-1063.
[228] P. Lovell, J. McDonald, D. Saunders, R. Young, *Polymer* **1993**, *34*, 61-69.
[229] F. Heatley, P. A. Lovell, J. McDonald, *European Polymer Journal* **1993**, *29*, 255-268.
[230] H. C. Janßen, N. Angrisani, S. Kalies, F. Hansmann, M. Kietzmann, D. P. Warwas, P. Behrens, J. Reifenrath, *Journal of nanobiotechnology* **2020**, *18*, 1-18.
[231] W. Yang, F. X. Song, S. Wang, L. Zhang, X. Zeng, Y. Li, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2021**, *610*, 125717.
[232] E. D. Hyde, A. Seyfaee, F. Neville, R. Moreno-Atanasio, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, *55*, 8891-8913.
[233] R. Hayes, A. Ahmed, T. Edge, H. Zhang, *Journal of Chromatography A* **2014**, *1357*, 36-52.
[234] P. G. Jeelani, P. Mulay, R. Venkat, C. Ramalingam, *Silicon* **2020**, *12*, 1337-1354.
[235] A. Camenzind, W. R. Caseri, S. E. Pratsinis, *Nano Today* **2010**, *5*, 48-65.
[236] C. S. Isfort, M. Rochnia, *Toxicology Letters* **2009**, *186*, 148-151.
[237] L. L. Hench, J. K. West, *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 33-72.
[238] C. Ziegler, A. Wolf, W. Liu, A. K. Herrmann, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 13200-13221.
[239] M. Prassas, J. Phalippou, J. Zarzycki, *Journal of Materials Science* **1984**, *19*, 1656-1665.
[240] C. K. Dixit, S. Bhakta, A. Kumar, S. L. Suib, J. F. Rusling, *Nanoscale* **2016**, *8*, 19662-19667.
[241] L. Klein, *Annual Review of Materials Science* **1985**, *15*, 227-248.

[242] E. J. W. Verwey, *The Journal of Physical Chemistry* **1947**, *51*, 631-636.
[243] G. Orcel, L. L. Hench, I. Artaki, J. Jonas, T. Zerda, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, *105*, 223-231.
[244] I. Artaki, T. Zerda, J. Jonas, *Materials Letters* **1985**, *3*, 493-496.
[245] G. Bogush, M. Tracy, C. Zukoski Iv, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, *104*, 95-106.
[246] S.-L. Chen, P. Dong, G.-H. Yang, J.-J. Yang, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996**, *35*, 4487-4493.
[247] D. Green, J. Lin, Y.-F. Lam, M.-C. Hu, D. W. Schaefer, M. Harris, *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, *266*, 346-358.
[248] T. Matsoukas, E. Gulari, *Journal of Colloid and Interface Science* **1988**, *124*, 252-261.
[249] S. K. Park, K. Do Kim, H. T. Kim, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, *197*, 7-17.
[250] V. Masalov, N. Sukhinina, E. Kudrenko, G. Emelchenko, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 275718.
[251] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 4847-4854.
[252] E. M. Zaiser, V. K. La Mer, *Journal of Colloid Science* **1948**, *3*, 571-598.
[253] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic press, **2013**.
[254] M. Manzano, M. Vallet-Regí, *Advanced Functional Materials* **2020**, *30*, 1902634.
[255] I. I. Slowing, J. L. Vivero-Escoto, C.-W. Wu, V. S.-Y. Lin, *Advanced Drug Delivery Reviews* **2008**, *60*, 1278-1288.
[256] A. Mehmood, H. Ghafar, S. Yaqoob, U. F. Gohar, B. Ahmad, *Journal of Developing Drugs* **2017**, *6*.
[257] C. Argyo, V. Weiss, C. Bräuchle, T. Bein, *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 435-451.
[258] T. Asefa, Z. Tao, *Canadian Journal of Chemistry* **2012**, *90*, 1015-1031.
[259] A. Vinu, K. Z. Hossain, K. Ariga, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2005**, *5*, 347-371.
[260] S. K. Ghosh, *Functional coatings* **2006**, 1-28.
[261] E. Bourgeat-Lami, *J. Nanosci. Nanotechnology* **2002**, *2*, 1-24.
[262] E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, *Functional coatings* **2006**, 85-152.
[263] R. Ladj, A. Bitar, M. M. Eissa, H. Fessi, Y. Mugnier, R. Le Dantec, A. Elaissari, *International Journal of Pharmaceutics* **2013**, *458*, 230-241.
[264] M. A. Hood, M. Mari, R. Muñoz-Espí, *Materials* **2014**, *7*, 4057-4087.
[265] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, R. Kumar, *Progress in Polymer Science* **2013**, *38*, 1232-1261.
[266] W. Tong, X. Song, C. Gao, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 6103-6124.
[267] M. M. Rahman, A. Elaissari, in *Hybrid Latex Particles: Preparation with (Mini)emulsion Polymerization* (Eds.: A. M. van Herk, K. Landfester), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**, pp. 237-281.
[268] E. Bourgeat-Lami, J. Lang, *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, *197*, 293-308.
[269] P. Espiard, A. Guyot, *Polymer* **1995**, *36*, 4391-4395.
[270] M. Niu, C. Pham-Huy, H. He, *Microchimica Acta* **2016**, *183*, 2677-2695.

[271] S. Mehlhase, C. Schäfer, J. Morsbach, L. Schmidt, R. Klein, H. Frey, M. Gallei, *RSC Advances* **2014**, *4*, 41348-41352.
[272] W. Jiang, C. M. Grozea, Z. Shi, G. Liu, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2014**, *6*, 2629-2638.
[273] O. D. Velev, S. Gupta, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1897-1905.
[274] S.-y. Lin, J. Fleming, D. Hetherington, B. Smith, R. Biswas, K. Ho, M. Sigalas, W. Zubrzycki, S. Kurtz, J. Bur, *Nature* **1998**, *394*, 251-253.
[275] I. Hamley, *Angewandte Chemie* **2003**, *115*, 1730-1752.
[276] B. G. Prevo, D. M. Kuncicky, O. D. Velev, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, *311*, 2-10.
[277] M. Campbell, D. Sharp, M. Harrison, R. Denning, A. Turberfield, *Nature* **2000**, *404*, 53-56.
[278] J. H. Jang, C. K. Ullal, M. Maldovan, T. Gorishnyy, S. Kooi, C. Koh, E. L. Thomas, *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 3027-3041.
[279] J. H. Moon, S. Yang, *Chemical reviews* **2010**, *110*, 547-574.
[280] Y. A. Vlasov, X.-Z. Bo, J. C. Sturm, D. J. Norris, *Nature* **2001**, *414*, 289-293.
[281] P. V. Braun, P. Wiltzius, *Nature* **1999**, *402*, 603-604.
[282] M. Fialkowski, K. J. Bishop, R. Klajn, S. K. Smoukov, C. J. Campbell, B. A. Grzybowski, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 2482-2496.
[283] D. A. Walker, B. Kowalczyk, M. O. de La Cruz, B. A. Grzybowski, *Nanoscale* **2011**, *3*, 1316-1344.
[284] K. J. Bishop, C. E. Wilmer, S. Soh, B. A. Grzybowski, *small* **2009**, *5*, 1600-1630.
[285] O. D. Velev, A. M. Lenhoff, *Current opinion in colloid & interface science* **2000**, *5*, 56-63.
[286] R. Mayoral, J. Requena, J. S. Moya, C. López, A. Cintas, H. Miguez, F. Meseguer, L. Vázquez, M. Holgado, Á. Blanco, *Advanced Materials* **1997**, *9*, 257-260.
[287] H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez, A. Mifsud, J. Moya, L. Vazquez, *Langmuir* **1997**, *13*, 6009-6011.
[288] G. Liu, L. Zhou, Q. Fan, L. Chai, J. Shao, *Journal of Materials Science* **2016**, *51*, 2859-2868.
[289] A. S. Dimitrov, K. Nagayama, *Langmuir* **1996**, *12*, 1303-1311.
[290] Y. G. Ko, D. H. Shin, *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 1545-1551.
[291] H. Cong, W. Cao, *Langmuir* **2003**, *19*, 8177-8181.
[292] F. García-Santamaría, M. Ibisate, I. Rodríguez, F. Meseguer, C. López, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 788-792.
[293] Z. Zheng, K. Gao, Y. Luo, D. Li, Q. Meng, Y. Wang, D. Zhang, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 9785-9789.
[294] J. Ye, R. Zentel, S. Arpiainen, J. Ahopelto, F. Jonsson, S. G. Romanov, C. M. Sotomayor Torres, *Langmuir* **2006**, *22*, 7378-7383.
[295] J. Zhang, H. Liu, Z. Wang, N. Ming, *Journal of Applied Physics* **2008**, *103*, 013517.
[296] Y. Wang, W. Zhou, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2010**, *10*, 1563-1583.
[297] Y. G. Ko, D. H. Shin, G. S. Lee, U. S. Choi, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, *385*, 188-194.
[298] D. Meyerhofer, *Journal of Applied Physics* **1978**, *49*, 3993-3997.
[299] W.-L. Min, P. Jiang, B. Jiang, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 475604.

[300] C. G. Schäfer, B. Viel, G. P. Hellmann, M. Rehahn, M. Gallei, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2013**, *5*, 10623-10632.
[301] T. Palberg, R. Biehl, *Faraday Discussions* **2003**, *123*, 133-143.
[302] O. Vickreva, O. Kalinina, E. Kumacheva, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 110-112.
[303] L. Chen, M. Chow, B. Ackerson, C. Zukoski, *Langmuir* **1994**, *10*, 2817-2829.
[304] C. G. Schäfer, M. Gallei, J. T. Zahn, J. Engelhardt, G. t. P. Hellmann, M. Rehahn, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 2309-2318.
[305] T. Ruhl, P. Spahn, H. Winkler, G. P. Hellmann, in *Mesophases, Polymers, and Particles*, Springer, **2004**, pp. 82-87.
[306] T. Winter, X. Su, T. A. Hatton, M. Gallei, *Macromolecular Rapid Communications* **2018**, *39*, 1800428.
[307] C. G. Schäfer, D. A. Smolin, G. P. Hellmann, M. Gallei, *Langmuir* **2013**, *29*, 11275-11283.
[308] G. Schmidt-Naake, B. Bulmahn, G. Janke, B. Witt, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, *248*, 23-40.
[309] O. L. Pursiainen, J. J. Baumberg, H. Winkler, B. Viel, P. Spahn, T. Ruhl, *Optics Express* **2007**, *15*, 9553-9561.
[310] M. Ahles, T. Ruhl, G. P. Hellmann, H. Winkler, R. Schmechel, H. von Seggern, *Optics Communications* **2005**, *246*, 1-7.
[311] P. Spahn, C. Finlayson, W. M. Etah, D. R. Snoswell, J. Baumberg, G. Hellmann, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 8893-8897.
[312] J. Kredel, C. Dietz, M. Gallei, *Molecules* **2019**, *24*, 333.
[313] J. Kredel, M. Gallei, *Polymers* **2019**, *11*, 2114.
[314] C. E. Finlayson, J. J. Baumberg, *Polymer International* **2013**, *62*, 1403-1407.
[315] C. E. Finlayson, P. Spahn, D. R. Snoswell, G. Yates, A. Kontogeorgos, A. I. Haines, G. P. Hellmann, J. J. Baumberg, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 1540-1544.
[316] H. S. Wong, M. Mackley, S. Butler, J. Baumberg, D. Snoswell, C. Finlayson, Q. Zhao, *Journal of Rheology* **2014**, *58*, 397-409.
[317] B. Viel, T. Ruhl, G. P. Hellmann, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 5673-5679.
[318] C. G. Schäfer, Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2016**.
[319] D. S. J. J. Baumberg, C. Finlayson, Q. Zhao, P. G. Hellmann, P. W. A. Spahn, C. G. Schäfer, **2012**.
[320] C. G. Schäfer, C. Lederle, K. Zentel, B. Stühn, M. Gallei, *Macromolecular Rapid Communications* **2014**, *35*, 1852-1860.
[321] D. Scheid, D. Stock, T. Winter, T. Gutmann, C. Dietz, M. Gallei, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 2187-2196.
[322] 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.
[323] F. Marlow, P. Sharifi, R. Brinkmann, C. Mendive, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 6212-6233.
[324] H. Yan, C. F. Blanford, B. T. Holland, M. Parent, W. H. Smyrl, A. Stein, *Advanced Materials* **1999**, *11*, 1003-1006.
[325] O. Velev, P. Tessier, A. Lenhoff, E. Kaler, *Nature* **1999**, *401*, 548-548.
[326] P. Jiang, J. Cizeron, J. F. Bertone, V. L. Colvin, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 7957-7958.

[327] H. Yan, C. F. Blanford, J. C. Lytle, C. B. Carter, W. H. Smyrl, A. Stein, *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 4314-4321.
[328] B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Science* **1998**, *281*, 538-540.
[329] B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, A. Stein, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 795-805.
[330] J. Yu, J. Lei, L. Wang, J. Zhang, Y. Liu, *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, *769*, 740-757.
[331] Y. A. Vlasov, N. Yao, D. J. Norris, *Advanced Materials* **1999**, *11*, 165-169.
[332] S. H. Park, Y. Xia, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 1045-1048.
[333] A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, V. G. Ralchenko, *Science* **1998**, *282*, 897-901.
[334] S. Vowinkel, C. Schäfer, G. Cherkashinin, C. Fasel, F. Roth, N. Liu, C. Dietz, E. Ionescu, M. Gallei, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 3976-3986.
[335] R. C. Schroden, M. Al-Daous, C. F. Blanford, A. Stein, *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 3305-3315.
[336] M. Curti, J. Schneider, D. W. Bahnemann, C. B. Mendive, *The journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 3903-3910.
[337] A. Stein, R. C. Schroden, *Current Opinin in Solid State and Materials Science* **2001**, *5*, 553-564.
[338] M. Antonietti, B. Berton, C. Göltner, H. P. Hentze, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 154-159.
[339] W. Guo, M. Wang, W. Xia, L. Dai, *Langmuir* **2013**, *29*, 5944-5951.
[340] R. Mülhaupt, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 1054-1063.
[341] G. B. Kauffman, *Journal of Chemical Education* **1988**, *65*, 803.
[342] M. Wei, Y. Gao, X. Li, M. J. Serpe, *Polymer Chemistry* **2017**, *8*, 127-143.
[343] M. V. Gandhi, B. Thompson, *Smart materials and structures*, Springer Science & Business Media, **1992**.
[344] E. B. Berda, L. F. Deravi, E. J. Foster, Y. Simon, M. M. Thuo, ACS Publications, **2019**.
[345] A. K. Mishra, *Smart materials for waste water applications*, John Wiley & Sons, **2016**.
[346] D. J. Leo, *Engineering analysis of smart material systems*, John Wiley & Sons, **2007**.
[347] X. Hou, *Design, Fabrication, Properties and Applications of Smart and Advanced Materials*, CRC Press, **2016**.
[348] 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.
[349] D. Roy, J. N. Cambre, B. S. Sumerlin, *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 278-301.
[350] T. Ueki, *Polymer Journal* **2014**, *46*, 646-655.
[351] L. Hu, Y. Wan, Q. Zhang, M. J. Serpe, *Advanced Functional Materials* **2020**, *30*, 1903471.
[352] P. Schattling, F. D. Jochum, P. Theato, *Polymer Chemistry* **2014**, *5*, 25-36.
[353] F. Liu, M. W. Urban, *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 3-23.
[354] A. Espinha, M. C. Serrano, Á. Blanco, C. López, *Advanced Optical Materials* **2014**, *2*, 516-521.
[355] F. D. Jochum, P. Theato, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 7468-7483.

[356] C. J. Hawker, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 11185-11186.
[357] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chemical reviews* **2001**, *101*, 2921-2990.
[358] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polymer* **2008**, *49*, 1079-1131.
[359] H. C. Kolb, M. Finn, K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2004-2021.
[360] J. S. Scarpa, D. D. Mueller, I. M. Klotz, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 6024-6030.
[361] J. Lee, K. H. Ku, M. Kim, J. M. Shin, J. Han, C. H. Park, G. R. Yi, S. G. Jang, B. J. Kim, *Advanced Materials* **2017**, *29*, 1700608.
[362] M. A. Haq, Y. Su, D. Wang, *Materials Science and Engineering: C* **2017**, *70*, 842-855.
[363] F. Guo, Z. Guo, *RSC Advances* **2016**, *6*, 36623-36641.
[364] S. Thiele, J. Andersson, A. Dahlin, R. L. Hailes, *Langmuir* **2021**, *37*, 3391-3398.
[365] G. Pasparakis, C. Tsitsilianis, *Polymer* **2020**, *211*, 123146.
[366] F. Doberenz, K. Zeng, C. Willems, K. Zhang, T. Groth, *Journal of Materials Chemistry B* **2020**, *8*, 607-628.
[367] H. Du, R. Wickramasinghe, X. Qian, *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 16594-16604.
[368] S. Furyk, Y. Zhang, D. Ortiz-Acosta, P. S. Cremer, D. E. Bergbreiter, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 1492-1501.
[369] J. Dong, J. Weng, L. Dai, *Carbon* **2013**, *52*, 326-336.
[370] L. Pérez-Fuentes, D. Bastos-González, J. Faraudo, C. Drummond, *Soft Matter* **2018**, *14*, 7818-7828.
[371] C. H. Lee, Y. C. Bae, *Polymer* **2020**, *195*, 122428.
[372] H. Vihola, A. Laukkanen, L. Valtola, H. Tenhu, J. Hirvonen, *Biomaterials* **2005**, *26*, 3055-3064.
[373] M. Prabaharan, J. J. Grailer, D. A. Steeber, S. Gong, *Macromolecular Bioscience* **2008**, *8*, 843-851.
[374] M. Prabaharan, J. J. Grailer, D. A. Steeber, S. Gong, *Macromolecular Bioscience* **2009**, *9*, 744-753.
[375] A. Imaz, J. Forcada, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 1173-1181.
[376] S. Shah, A. Pal, R. Gude, S. Devi, *European Polymer Journal* **2010**, *46*, 958-967.
[377] N. A. Cortez-Lemus, A. Licea-Claverie, *Progress in Polymer Science* **2016**, *53*, 1-51.
[378] P. Arvidsson, A. Ivanov, I. Y. Galaev, B. Mattiasson, *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications* **2001**, *753*, 279-285.
[379] K. Takahashi, T. Imato, *Analytical Sciences* **1999**, *15*, 181-184.
[380] S. F. Medeiros, A. M. Santos, H. Fessi, A. Elaissari, *Journal of Colloid Science and Biotechnology* **2012**, *1*, 99-112.
[381] R. Y. Lochhead, ACS Symposium Series **2007**, Vol. 961, Chapter 1, pp3-56
[382] A. Moshaverinia, N. Roohpour, J. A. Darr, I. U. Rehman, *Acta Biomaterialia* **2009**, *5*, 2101-2108.
[383] S. Kurzhals, N. Gal, R. Zirbs, E. Reimhult, *Nanoscale* **2017**, *9*, 2793-2805.
[384] D. Roy, W. L. Brooks, B. S. Sumerlin, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 7214-7243.
[385] Y. Li, L. Zhu, B. Wang, Z. Mao, H. Xu, Y. Zhong, L. Zhang, X. Sui, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2018**, *10*, 27831-27839.

[386] M. Sponchioni, U. C. Palmiero, D. Moscatelli, *Materials Science and Engineering: C* **2019**, *102*, 589-605.
[387] O. Bertrand, J.-F. Gohy, *Polymer Chemistry* **2017**, *8*, 52-73.
[388] H. i. Lee, W. Wu, J. K. Oh, L. Mueller, G. Sherwood, L. Peteanu, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 2453-2457.
[389] Y. Zhao, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 4887-4895.
[390] Y. Zhao, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3647-3657.
[391] F. D. Jochum, P. Theato, *Polymer* **2009**, *50*, 3079-3085.
[392] X. Tao, Z. Gao, T. Satoh, Y. Cui, T. Kakuchi, Q. Duan, *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 2068-2073.
[393] Q. Jin, G. Liu, J. Ji, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 2855-2861.
[394] C. Benoit, S. Talitha, F. David, S. Michel, S.-J. Anna, A.-V. Rachel, W. Patrice, *Polymer Chemistry* **2017**, *8*, 4512-4519.
[395] Q. Zhong, M. Lu, S. Nieuwenhuis, B.-S. Wu, G.-P. Wu, Z.-K. Xu, P. Muller-Buschbaum, J.-P. Wang, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2019**, *11*, 5414-5426.
[396] N. Casado, G. Hernandez, H. Sardon, D. Mecerreyes, *Progress in Polymer Science* **2016**, *52*, 107-135.
[397] D. Witker, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7636-7644.
[398] X. Guo, Y. Cheng, X. Zhao, Y. Luo, J. Chen, W.-E. Yuan, *Journal of Nanobiotechnology* **2018**, *16*, 1-10.
[399] J. Wu, L. Zhao, X. Xu, N. Bertrand, W. I. Choi, B. Yameen, J. Shi, V. Shah, M. Mulvale, J. L. MacLean, *Angewandte Chemie* **2015**, *127*, 9350-9355.
[400] P. Zhang, J. Wu, F. Xiao, D. Zhao, Y. Luan, *Medicinal Research Reviews* **2018**, *38*, 1485-1510.
[401] G. Hauffman, J. Rolland, J. P. Bourgeois, A. Vlad, J. F. Gohy, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2013**, *51*, 101-108.
[402] M. A. Sowers, J. R. McCombs, Y. Wang, J. T. Paletta, S. W. Morton, E. C. Dreaden, M. D. Boska, M. F. Ottaviani, P. T. Hammond, A. Rajca, *Nature Communications* **2014**, *5*, 1-9.
[403] M. Khodeir, S. Antoun, E. Van Ruymbeke, J. F. Gohy, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2020**, *221*, 1900550.
[404] Y. Chen, M. Su, Y. Li, J. Gao, C. Zhang, Z. Cao, J. Zhou, J. Liu, Z. Jiang, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2017**, *9*, 30519-30535.
[405] D. Yang, W. Chen, J. Hu, *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118*, 12311-12317.
[406] H. Gong, Z. Xie, M. Liu, H. Zhu, H. Sun, *RSC Advances* **2015**, *5*, 59576-59582.
[407] P. Kuppusamy, H. Li, G. Ilangovan, A. J. Cardounel, J. L. Zweier, K. Yamada, M. C. Krishna, J. B. Mitchell, *Cancer research* **2002**, *62*, 307-312.
[408] F. Meng, W. E. Hennink, Z. Zhong, *Biomaterials* **2009**, *30*, 2180-2198.
[409] G. Zarren, B. Nisar, F. Sher, *Materials Today Sustainability* **2019**, *5*, 100019.
[410] B. Häupler, A. Wild, U. S. Schubert, *Advanced Energy Materials* **2015**, *5*, 1402034.
[411] C. Han, H. Li, R. Shi, T. Zhang, J. Tong, J. Li, B. Li, *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7*, 23378-23415.
[412] S. Voskian, T. A. Hatton, *Energy and Environmental Science* **2019**, *12*, 3530-3547.

[413] J. H. Rheinhardt, P. Singh, P. Tarakeshwar, D. A. Buttry, *ACS Energy Letters* **2017**, *2*, 454-461.
[414] P. Sun, Y. Liu, Y. Li, M. A. Shehzad, Y. Liu, P. Zuo, Q. Chen, Z. Yang, T. Xu, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2019**, *58*, 3994-3999.
[415] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652-657.
[416] C. Friebe, A. Lex-Balducci, U. S. Schubert, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 4093.
[417] Z. Song, H. Zhan, Y. Zhou, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 8444-8448.
[418] H. Qin, Z. Song, H. Zhan, Y. Zhou, *Journal of Power Sources* **2014**, *249*, 367-372.
[419] X. Han, G. Qing, J. Sun, T. Sun, *Angewandte Chemie* **2012**, *124*, 5237-5241.
[420] T. Yasuda, N. Ogihara, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 11565-11567.
[421] Z. Song, T. Xu, M. L. Gordin, Y.-B. Jiang, I.-T. Bae, Q. Xiao, H. Zhan, J. Liu, D. Wang, *Nano Letters* **2012**, *12*, 2205-2211.
[422] Z. Song, H. Zhan, Y. Zhou, *Chemical Communications* **2009**, 448-450.
[423] H. Nohl, W. Jordan, R. J. Youngman, *Advances in Free Radical Biology & Medicine* **1986**, *2*, 211-279.
[424] D. K. Newman, R. Kolter, *Nature* **2000**, *405*, 94-97.
[425] R. Thomson, *Naturally occurring quinones*, Elsevier, **2012**.
[426] M. F. Hohmann-Marriott, R. E. Blankenship, *Annual Review of Plant Biology* **2011**, *62*, 515-548.
[427] D. Williams, J. Byrne, J. Driscoll, *Journal of the Electrochemical Society* **1969**, *116*, 2.
[428] J. B. Goodenough, *Nature Electronics* **2018**, *1*, 204-204.
[429] L. Yua, X. Chen, P. Ai, M. Zi, P. Wu, Z. Li, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* **2001**, *24*, 2961-2970.
[430] D. Wang, G. Yang, H. Engelhardt, H. Liu, J. Zhao, *Chromatographia* **2000**, *53*, 185-189.
[431] D. Simpson, S. Amos, in *Pharmacognosy*, Elsevier, **2017**, pp. 267-280.
[432] F. Lambert, Y. Danten, C. Gatti, C. Frayret, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22*, 20212-20226.
[433] N. Patil, A. Aqil, F. Ouhib, S. Admassie, O. Inganäs, C. Jérôme, C. Detrembleur, *Advanced Materials* **2017**, *29*, 1703373.
[434] C. Frontana, Á. Vázquez-Mayagoitia, J. Garza, R. Vargas, I. González, *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 9411-9419.
[435] K. C. Kim, T. Liu, S. W. Lee, S. S. Jang, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 2374-2382.
[436] N. Nagamura, R. Taniki, Y. Kitada, A. Masuda, H. Kobayashi, N. Oka, I. Honma, *ACS Applied Energy Materials* **2018**, *1*, 3084-3092.
[437] S. i. Tobishima, J. i. Yamaki, A. Yamaji, *Journal of the Electrochemical Society* **1984**, *131*, 57.
[438] A. Shimizu, Y. Tsujii, H. Kuramoto, T. Nokami, Y. Inatomi, N. Hojo, J. i. Yoshida, *Energy Technology* **2014**, *2*, 155-158.
[439] R. Zeng, L. Xing, Y. Qiu, Y. Wang, W. Huang, W. Li, S. Yang, *Electrochimica Acta* **2014**, *146*, 447-454.
[440] T. Yokoji, H. Matsubara, M. Satoh, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 19347-19354.
[441] Z. Lei, W. Wei-kun, W. An-bang, Y. Zhong-bao, C. Shi, Y. Yu-sheng, *Journal of the Electrochemical Society* **2011**, *158*, A991.

[442] M. Lee, J. Hong, H. Kim, H. D. Lim, S. B. Cho, K. Kang, C. B. Park, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 2558-2565.
[443] H. Chen, M. Armand, G. Demailly, F. Dolhem, P. Poizot, J. M. Tarascon, *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials* **2008**, *1*, 348-355.
[444] B. Murty, *Acta Crystallographica* **1955**, *8*, 113-114.
[445] A. Prakash, *Acta Crystallographica* **1967**, *22*, 439-440.
[446] G. Moss, *Pure and Applied Chemistry* **1998**, *70*, 143-216.
[447] M. H. Radha, N. P. Laxmipriya, *Journal of traditional and complementary medicine* **2015**, *5*, 21-26.
[448] S. A. Pandith, A. Hussain, W. W. Bhat, N. Dhar, A. K. Qazi, S. Rana, S. Razdan, T. A. Wani, M. A. Shah, Y. Bedi, *South African Journal of Botany* **2014**, *95*, 1-8.
[449] Z. Cui, H. Zhang, B. Li, Z. Jiang, Y. Zhang, Z. Li, *Macromolecular Materials and Engineering* **2019**, *304*, 1800692.
[450] Y. Ding, N. Mehraban, M. Szymczyk, L. Parrillo-Chapman, A. El-Shafei, H. S. Freeman, *Journal of Molecular Structure* **2019**, *1181*, 109-117.
[451] Y. Jing, H.-J. Zhang, K.-W. Wang, X.-X. Wang, M.-L. Chen, H. Wang, B. Wu, *Phytochemistry Letters* **2019**, *29*, 134-137.
[452] Z. Song, Y. Qian, M. L. Gordin, D. Tang, T. Xu, M. Otani, H. Zhan, H. Zhou, D. Wang, *Angewandte Chemie* **2015**, *127*, 14153-14157.
[453] W. Xu, A. Read, P. K. Koech, D. Hu, C. Wang, J. Xiao, A. B. Padmaperuma, G. L. Graff, J. Liu, J.-G. Zhang, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 4032-4039.
[454] K. Naoi, S. Suematsu, A. Manago, *Journal of the Electrochemical Society* **2000**, *147*, 420.
[455] A. Tsuzaki, H. Ando, M. Yao, T. Kiyobayashi, R. Kondo, H. T. Takeshita, *Energy Procedia* **2016**, *89*, 207-212.
[456] W. Choi, D. Harada, K. Oyaizu, H. Nishide, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 19839-19843.
[457] L. R. Brown, *The great transition: Shifting from fossil fuels to solar and wind energy*, WW Norton & Company, **2015**.
[458] J. Abanades, B. Arias, A. Lyngfelt, T. Mattisson, D. Wiley, H. Li, M. Ho, E. Mangano, S. Brandani, *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2015**, *40*, 126-166.
[459] M. E. Boot-Handford, J. C. Abanades, E. J. Anthony, M. J. Blunt, S. Brandani, N. Mac Dowell, J. R. Fernández, M.-C. Ferrari, R. Gross, J. P. Hallett, *Energy and Environmental Science* **2014**, *7*, 130-189.
[460] F. M. Baena-Moreno, M. Rodríguez-Galán, F. Vega, B. Alonso-Fariñas, L. F. Vilches Arenas, B. Navarrete, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* **2019**, *41*, 1403-1433.
[461] A. I. Osman, M. Hefny, M. Abdel Maksoud, A. M. Elgarahy, D. W. Rooney, *Environmental Chemistry Letters* **2021**, *19*, 797-849.
[462] B. R. Roger, Google Patents, **1930**.
[463] H. C. Mantripragada, H. Zhai, E. S. Rubin, *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2019**, *82*, 59-68.
[464] G. P. Hammond, S. O. Akwe, S. Williams, *Energy* **2011**, *36*, 975-984.
[465] T. Gelles, S. Lawson, A. A. Rownaghi, F. Rezaei, *Adsorption* **2020**, *26*, 5-50.
[466] W. Ward, *Nature* **1970**, *227*, 162-163.
[467] M. Kang, J. Winnick, *Journal of Applied Electrochemistry* **1985**, *15*, 431-439.

[468] P. Singh, J. H. Rheinhardt, J. Z. Olson, P. Tarakeshwar, V. Mujica, D. A. Buttry, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 1033-1036.
[469] J. Rheinhardt, D. A. Buttry, in *ECS Meeting Abstracts*, IOP Publishing, **2014**, p. 1431.
[470] R. Ranjan, J. Olson, P. Singh, E. D. Lorance, D. A. Buttry, I. R. Gould, *The journal of physical chemistry letters* **2015**, *6*, 4943-4946.
[471] H. Ishida, T. Ohba, T. Yamaguchi, K. Ohkubo, *Chemistry Letters* **1994**, *23*, 905-908.
[472] C. Huang, C. Liu, K. Wu, H. Yue, S. Tang, H. Lu, B. Liang, *Energy & Fuels* **2019**, *33*, 3380-3389.
[473] O. Oloye, A. P. O'Mullane, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 1767-1775.
[474] M. B. Mizen, M. S. Wrighton, *Journal of the Electrochemical Society* **1989**, *136*, 941.
[475] R. A. Shaw, T. A. Hatton, *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2020**, *95*, 102878.
[476] P. Scovazzo, J. Poshusta, D. DuBois, C. Koval, R. Noble, *Journal of the Electrochemical Society* **2003**, *150*, D91.
[477] L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, K. Xu, *Science* **2015**, *350*, 938-943.
[478] Y. Yamada, J. Wang, S. Ko, E. Watanabe, A. Yamada, *Nature Energy* **2019**, *4*, 269-280.
[479] S. Chen, R. Lan, J. Humphreys, S. Tao, *Energy Storage Materials* **2020**, *28*, 205-215.
[480] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. Whiting, R. Woodward, *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74*, 2125-2126.
[481] v. E. Fischer, W. Pfab, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1952**, *7*, 377-379.
[482] D. Astruc, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, *2017*, 6-29.
[483] S. S. Braga, A. M. Silva, *Organometallics* **2013**, *32*, 5626-5639.
[484] F. A. Larik, A. Saeed, T. A. Fattah, U. Muqadar, P. A. Channar, *Applied Organometallic Chemistry* **2017**, *31*, e3664.
[485] M. Patra, G. Gasser, *Nature Reviews Chemistry* **2017**, *1*, 1-12.
[486] A. Togni, *Ferrocenes: homogeneous catalysis, organic synthesis, materials science*, John Wiley & Sons, **2008**.
[487] R. Sun, L. Wang, H. Yu, Z.-u.-. Abdin, Y. Chen, J. Huang, R. Tong, *Organometallics* **2014**, *33*, 4560-4573.
[488] H. Hou, A. K. Schaper, F. Weller, A. Greiner, *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 3990-3994.
[489] M. Gallei, C. Rüttiger, *Chemistry - A European Journal* **2018**, *24*, 10006-10021.
[490] G. R. Whittell, I. Manners, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 3439-3468.
[491] Y. Wang, D. Astruc, A. S. Abd-El-Aziz, *Chemical Society Reviews* **2019**, *48*, 558-636.
[492] J.-C. Eloi, L. Chabanne, G. R. Whittell, I. Manners, *Materials Today* **2008**, *11*, 28-36.
[493] G. R. Whittell, M. D. Hager, U. S. Schubert, I. Manners, *Nature Materials* **2011**, *10*, 176-188.
[494] F. Arimoto, A. Haven Jr, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 6295-6297.
[495] R. D. Hudson, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *637*, 47-69.

[496] W. A. Amer, L. Wang, A. M. Amin, L. Ma, H. Yu, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2010**, *20*, 605-615.
[497] C. U. Pittman Jr, R. L. Voges, W. R. Jones, *Macromolecules* **1971**, *4*, 291-297.
[498] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 6246-6248.
[499] I. Manners, *Canadian Journal of Chemistry* **1998**, *76*, 371.
[500] V. Bellas, M. Rehahn, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 5082-5104.
[501] D. E. Herbert, U. F. Mayer, I. Manners, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 5060-5081.
[502] M. Gallei, R. Klein, M. Rehahn, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1844-1854.
[503] O. Nuyken, V. Burkhardt, C. Hübsch, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, *198*, 3353-3363.
[504] Y. Ni, R. Rulkens, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 4102-4114.
[505] R. Rulkens, Y. Ni, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 12121-12122.
[506] L. Cao, M. A. Winnik, I. Manners, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **1998**, *8*, 215-224.
[507] M. Gallei, B. V. Schmidt, R. Klein, M. Rehahn, *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, *30*, 1463-1469.
[508] A. Alkan, L. Thomi, T. Gleede, F. R. Wurm, *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 3617-3624.
[509] C. Herfurth, D. Voll, J. Buller, J. Weiss, C. Barner-Kowollik, A. Laschewsky, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, *50*, 108-118.
[510] M. Mazurowski, M. Gallei, J. Li, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, *Macromolecules* **2012**, *45*, 8970-8981.
[511] C. G. Hardy, L. Ren, T. C. Tamboue, C. Tang, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, *49*, 1409-1420.
[512] B. Yao, J. Z. Sun, A. Qin, B. Z. Tang, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2015**, *25*, 37-46.
[513] J. Camponovo, J. Ruiz, E. Cloutet, D. Astruc, *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 2990-3002.
[514] Z. Yu, L. Yang, H. Min, P. Zhang, C. Zhou, R. Riedel, *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 1057-1067.
[515] V. Rittscher, M. Gallei, *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 5653-5662.
[516] R. Pietschnig, *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 5216-5231.
[517] C. G. Hardy, L. Ren, J. Zhang, C. Tang, *Israel Journal of Chemistry* **2012**, *52*, 230-245.
[518] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Physics today* **2000**, *52*.
[519] M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer physics, Vol. 23*, Oxford university press New York, **2003**.
[520] Y. Mai, A. Eisenberg, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 5969-5985.
[521] V. Abetz, P. F. Simon, *Block copolymers I* **2005**, 125-212.
[522] C. Kloninger, D. Knecht, M. Rehahn, *Polymer* **2004**, *45*, 8323-8332.
[523] H. Wang, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3784-3789.
[524] J. K. Li, S. Zou, D. A. Rider, I. Manners, G. C. Walker, *Advanced Materials* **2008**, *20*, 1989-1993.

[525] K. N. Power-Billard, I. Manners, *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, *23*, 607-611.
[526] L. Jia, G. Guerin, Y. Lu, Q. Yu, I. Manners, M. A. Winnik, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 17205-17210.
[527] M. Cruz, J. Xu, Q. Yu, G. Guerin, I. Manners, M. A. Winnik, *Macromolecular Rapid Communications* **2018**, *39*, 1800397.
[528] V. P. Chuang, J. Gwyther, R. A. Mickiewicz, I. Manners, C. A. Ross, *Nano Letters* **2009**, *9*, 4364-4369.
[529] R. G. Lammertink, M. A. Hempenius, J. E. van den Enk, V. H. Chan, E. L. Thomas, G. J. Vancso, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 98-103.
[530] J. Y. Cheng, C. Ross, V. H. Chan, E. L. Thomas, R. G. Lammertink, G. J. Vancso, *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1174-1178.
[531] C. G. Hardy, L. Ren, S. Ma, C. Tang, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 4373-4375.
[532] A. Nunns, J. Gwyther, I. Manners, *Polymer* **2013**, *54*, 1269-1284.
[533] C. Rüttiger, H. Hübner, S. Schöttner, T. Winter, G. Cherkashinin, B. r. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2018**, *10*, 4018-4030.
[534] A. M. Oliver, J. Gwyther, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromolecules* **2018**, *51*, 222-231.
[535] B.-Z. Tang, R. Petersen, D. A. Foucher, A. Lough, N. Coombs, R. Sodhi, I. Manners, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1993**, 523-525.
[536] M. Ginzburg, M. J. MacLachlan, S. M. Yang, N. Coombs, T. W. Coyle, N. P. Raju, J. E. Greedan, R. H. Herber, G. A. Ozin, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 2625-2639.
[537] R. Petersen, D. A. Foucher, B.-Z. Tang, A. Lough, N. P. Raju, J. E. Greedan, I. Manners, *Chemistry of materials* **1995**, *7*, 2045-2053.
[538] M. J. MacLachlan, M. Ginzburg, N. Coombs, T. W. Coyle, N. P. Raju, J. E. Greedan, G. A. Ozin, I. Manners, *Science* **2000**, *287*, 1460-1463.
[539] K. Kim, S. Cotty, J. Elbert, R. Chen, C. H. Hou, X. Su, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1906877.
[540] J. Elbert, M. Gallei, C. Rüttiger, A. Brunsen, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, *Organometallics* **2013**, *32*, 5873-5878.
[541] D. P. Puzzo, A. C. Arsenault, I. Manners, G. A. Ozin, *Angewandte Chemie* **2009**, *121*, 961-965.
[542] X. Su, H. J. Kulik, T. F. Jamison, T. A. Hatton, *Advanced Functional Materials* **2016**, *26*, 3394-3404.
[543] X. Su, A. Kushima, C. Halliday, J. Zhou, J. Li, T. A. Hatton, *Nature Communications* **2018**, *9*, 1-9.
[544] M. Saleem, H. Yu, L. Wang, H. Khalid, M. Akram, N. M. Abbasi, J. Huang, *Analytica Chimica Acta* **2015**, *876*, 9-25.
[545] R. H. Staff, M. Gallei, M. Mazurowski, M. Rehahn, R. d. Berger, K. Landfester, D. Crespy, *ACS Nano* **2012**, *6*, 9042-9049.
[546] N. L. Abbott, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1994**, *10*, 1493-1497.
[547] O. Azzaroni, A. A. Brown, W. T. Huck, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 151-154.
[548] B. Y. Kim, E. L. Ratcliff, N. R. Armstrong, T. Kowalewski, J. Pyun, *Langmuir* **2010**, *26*, 2083-2092.

[549] J. Elbert, F. Krohm, C. Rüttiger, S. Kienle, H. Didzoleit, B. N. Balzer, T. Hugel, B. Stühn, M. Gallei, A. Brunsen, *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 1591-1601.
[550] L. Q. Xu, D. Wan, H. F. Gong, K.-G. Neoh, E.-T. Kang, G. D. Fu, *Langmuir* **2010**, *26*, 15376-15382.
[551] C. I. Aguirre, E. Reguera, A. Stein, *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 2565-2578.
[552] A. C. Arsenault, D. P. Puzzo, I. Manners, G. A. Ozin, *Nature Photonics* **2007**, *1*, 468-472.
[553] H. Fudouzi, T. Sawada, *Langmuir* **2006**, *22*, 1365-1368.
[554] J. M. Weissman, H. B. Sunkara, S. T. Albert, S. A. Asher, *Science* **1996**, *274*, 959-963.
[555] M. Quan, B. Yang, J. Wang, H. Yu, X. Cao, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2018**, *10*, 4243-4249.
[556] K. Matsubara, M. Watanabe, Y. Takeoka, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 1718-1722.
[557] G. Bazin, X. Zhu, *Soft Matter* **2012**, *8*, 1909-1915.
[558] M. Zhou, F. Xing, M. Ren, Y. Feng, Y. Zhao, H. Qiu, X. Wang, C. Gao, F. Sun, Y. He, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 523-526.
[559] S. Jung, K. I. MacConaghy, J. L. Kaar, M. P. Stoykovich, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2017**, *9*, 27927-27935.
[560] Y. J. Lee, P. V. Braun, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 563-566.
[561] J. Wang, Y. Cao, Y. Feng, F. Yin, J. Gao, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 3865-3871.
[562] M. Kumoda, M. Watanabe, Y. Takeoka, *Langmuir* **2006**, *22*, 4403-4407.
[563] J. H. Holtz, S. A. Asher, *Nature* **1997**, *389*, 829-832.
[564] S. A. Asher, A. C. Sharma, A. V. Goponenko, M. M. Ward, *Analytical Chemistry* **2003**, *75*, 1676-1683.
[565] Z. Z. Gu, T. Iyoda, A. Fujishima, O. Sato, *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1295-1298.
[566] S. Kubo, Z.-Z. Gu, K. Takahashi, A. Fujishima, H. Segawa, O. Sato, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 8314-8319.
[567] J. Ge, Y. Yin, *Advanced Materials* **2008**, *20*, 3485-3491.
[568] T. Ding, G. Cao, C. G. Schäfer, Q. Zhao, M. Gallei, S. K. Smoukov, J. J. Baumberg, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2015**, *7*, 13497-13502.
[569] R. Xuan, J. Ge, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 367-372.
[570] J. Hou, M. Li, Y. Song, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 2544-2553.
[571] R. A. Musgrave, A. D. Russell, I. Manners, *Organometallics* **2013**, *32*, 5654-5667.

Tamara Winter

Darmstadt, 21.12.2021

Erklärung zur Dissertation

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

_____

(Tamara Winter)

Tamara Winter

Darmstadt, 21.12.2021

Erklärung zur Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

_____

(Tamara Winter)

Tamara Winter

Darmstadt, 21.12.2021

Erklärung zum Eigenanteil an den Veröffentlichungen

Im Folgenden ist aufgelistet, mit welchem Anteil ich an den Veröffentlichungen beteiligt war.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 75 %.

T. Winter, X. Su, T. A. Hatton, M. Gallei, „Ferrocene-Containing Inverse Opals by Melt-Shear Organization of Core/Shell Particles“, *Macromolecular Rapid Communications*, **2018**, 39(22), 1800428.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 35 %.

T. Winter, A. Boehm, V. Presser, M. Gallei, „Dye-Loaded Mechanochromic and pH-Responsive Elastomeric Opal Films“, *Macromolecular Rapid Communications*, **2021**, 42(1), 2000557.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 40 %.

T. Winter, W. Haider, A. Schießer, V. Presser, M. Gallei, A. Schäfer, „Rings and Chains: Synthesis and Characterization of Polyferrocenylmethylene“, *Macromolecular Rapid Communications*, **2021**, 42(9), 2000738.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 65 %.

T. Winter, M. Bitsch, F. Müller, S. Voskian, T. A. Hatton, K. Jacobs, V. Presser, M. Gallei, „Redox Responsive 2-Aminoanthraquinone Core-Shell Particles for Structural Colors and Carbon Capture“, *ACS Applied Polymer Materials*, **2021**, 3(9), 4651-4660.

_____

(Tamara Winter)

Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichungen

_____ _____

(Referent, Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei) (Datum)

_____ _____

(Korreferent, Prof. Dr. Markus Biesalski) (Datum)

Weder Referent (Prof. Dr.-Ing Markus Gallei) noch Korreferent (Prof. Dr. Markus Biesalski) der vorliegenden kumulativen Doktorarbeit waren an der Begutachtung nachstehender Veröffentlichungen beteiligt:

1) T. Winter, X. Su, T. A. Hatton, M. Gallei, Ferrocene-Containing Inverse Opals by Melt-Shear Organization of Core/Shell Particles, Macromol. Rapid Commun. 2018, 39, 1800428.

2) T. Winter, A. Boehm, V. Presser, M. Gallei, Dye-Loaded Mechanochromic and pH-Responsive Elastomeric Opal Films, Macromol. Rapid Commun. 2021, 42, 2000557.

3) T. Winter, W. Haider, A. Schießer, V. Presser, M. Gallei, A. Schäfer, Rings and Chains: Synthesis and Characterization of Polyferrocenylmethylene, Macromol. Rapid Commun. 2021, 2000738.

4) T. Winter, M. Bitsch, F. Müller, S. Voskian, T. A. Hatton, K. Jacobs, V. Presser, M. Gallei, „Redox Responsive 2-Aminoanthraquinone Core-Shell Particles for Structural Colors and Carbon Capture“, ACS Appl. Polym. Mater., accepted

Datum

_____

_____ _____

(Referent, Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei) Korreferent (Prof. Dr. Markus Biesalski)