

---

# **Einfluss von Benetzungsarchitektur und Porenwandladung auf Fluidverteilung und Protonentransport in mesoporösen Silicafilmen**

---



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

**vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades  
Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

**Dissertation**

von

**Laura Katarina Despot**  
aus Offenbach am Main

Erstgutachterin: Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen

Zweitgutachter: Prof. Dr. Markus Biesalski

Darmstadt 2023

---

---

Tag der Einreichung: 27. September 2023

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Dezember 2023

Despot Laura: Einfluss von Benetzungsarchitektur und Porenwandladung auf Fluidverteilung und Protonentransport in mesoporösen Silicafilmen  
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2024  
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-265064  
Tag der mündlichen Prüfung: 11.09.2023

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International  
<https://creativecommons.org/licenses/>







---

Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Makromolekulare und Technische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen in der Zeit von Januar 2020 bis September 2023 durchgeführt. Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht oder wurden im Rahmen von internationalen Tagungen vorgestellt:

**Wissenschaftliche Publikationen:**

L. Despot, A. Andrieu-Brunsen, Effects of the Polymer Amount and pH on Proton Transport in Mesopores, *Advanced Material Interfaces* **2023**, 2202456.

**Vorträge:**

L. Despot, A. Andrieu-Brunsen, Nanopore Wettability and Transport, SFB 1194 *Doktorandenkolloquium*, Virtuelles Seminar, **12/2022**

L. Despot, A. Khalil, A. Andrieu-Brunsen, Nanopore Wettability and Transport, *MRS Spring Meeting*, San Francisco, USA, **04/2023**

**Poster:**

L. Despot, C. Förster, M. Stanzel, A. Andrieu-Brunsen, (Visible) light induced RAFT and photoiniferter-mediated polymerization for the functionalization of silica mesopores, *Polymer Brushes: New Developments and Perspectives in Experiment, Theory and Applications*, Virtuelle Konferenz, **10/2021**

L. Despot, A. Andrieu-Brunsen, Wettability and ionic mass transport in mesopores, *SFB 1194 Workshop*, Darmstadt, Deutschland, **05/2022**

L. Despot, A. Andrieu-Brunsen, Wettability and ionic mass transport in mesopores, *SFB 1194 Jahrestagung*, Marktheidenfeld, Deutschland, **10/2022**

L. Despot, A. Andrieu-Brunsen, Polyelectrolyte amount dependent proton transport in mesopores, *Seventh International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials*, Genoa, Italien, **10/2022**

---

L. Despot, A. Andrieu-Brunsen, Molecular transport and water condensation inside mesopores with wettability step gradients, *Ostwald Colloquium: Interface-Mediated Processes in Soft Matter*, Darmstadt, Deutschland, **09/2023**

---

## Danksagung

---

Zuerst möchte ich mich bei meiner Doktormutter Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit in ihrem Arbeitskreis durchzuführen, das Vertrauen und die fachliche Unterstützung bedanken.

Bei Prof Dr. Markus Biesalski möchte ich mich für die Übernahme des Korreferats und die Bereitstellung von Laboren und Geräten bedanken.

Mein Dank geht auch an die Fachprüfer Prof. Dr. Wolfgang Ensinger und Prof. Dr. Christian Hess für die unkomplizierten Zusagen.

Vor allem möchte ich mich bei allen Smarties und MAPlern für die gute Zusammenarbeit, Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken. Hier danke ich besonders Dominik Richter und Laura Czerwenka fürs Korrekturlesen. Außerdem geht ein großer Dank an Mathias Stanzel und Adnan Khalil für die stetige Unterstützung und für die fachliche Unterstützung bei meinem Wechsel in den SFB1194.

Außerdem möchte ich mich bei Petra Krause, Marion Trautmann, Martina Ewald und Marianne Blascak für die Hilfe bei der Bewerkestellung von verwaltungstechnischen Dingen und stets freundlichen Gesprächen bedanken.

Ich bedanke mich auch bei allen Beteiligten im SFB1194 für die schnelle und angenehme Aufnahme in die Gruppe während Tagungen und Seminaren. Ein besonderer Dank geht an Chirag Hinduja und Timo Richter für die gute Zusammenarbeit.

Ein großer Dank geht auch an meinen Masteranden und meine Masterandin Oleksandr Moskalyk und Lisa Balonier. Danke für das gegenseitige Vertrauen und dass ich euch von unserem Arbeitskreis überzeugen konnte.

Zusätzlich danke ich der NMR-Abteilung und Ulrike Kunz, Raheleh Pardehkhorrām, Joanna Mikolei, Marcelo Ceolin und Robert Lehn für diverse Messungen (TEM, XRR/GISAXS, Fluoreszenzmikroskopie). Natürlich möchte ich mich auch bei meinen ehemaligen Kommilitonen und Kommilitonin Rimjhim Hossain, Filip Rivic, Marc Ziemba und Jonas Degenkolb für die gegenseitige Unterstützung in den letzten 9 Jahren an der Uni bedanken; auch wenn sich die Organisation der wöchentlichen Mittagessen immer als etwas schwierig erwiesen hat.

Zuletzt möchte ich mich noch bei meiner Familie, meinem Freund, meinen Freunden und Freundinnen für die Unterstützung, die stetige Motivation und die nötige Abwechslung zum Universitätsalltag bedanken.



---

## Inhaltsverzeichnis

---

Danksagung	vii
Inhaltsverzeichnis	ix
1. Einleitung	1
2. Stand der Forschung	5
2.1. Protonentransport durch Mesoporen	5
2.2. Einfluss von Benetzungsgradienten auf Fluidverteilung und Stofftransport	13
3. Methoden	23
3.1. Oberflächenfunktionalisierung mittels <i>grafting-through</i>	23
3.2. Cyclovoltammetrie	28
3.3. Elektrochemische Impedanzspektroskopie	33
3.4. Ellipsometrie	36
4. Ziele und Strategien	41
5. Ergebnisse und Diskussion	44
5.1. Protonenleitfähigkeit in polyelektrolytfunktionalisierten Mesoporen	44
5.1.1. Herstellung und PSPMA-Funktionalisierung von mesoporösen Silicafilmen zur Untersuchung des Protonentransports	44
5.1.2. Untersuchung des pH- und polymermengenabhängigen Stoff- und Protonentransports in PSPMA-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen	48
5.2. Benetzungsabhängiger Stofftransport und Fluidverteilung	57
5.2.1. Einstellung der Benetzbarkeit von mesoporösen Schichten über Cokondensation und Untersuchung des Stofftransports	57
5.2.2. Herstellung von Silicafilmen mit Benetzungsstufengradienten und Untersuchung der Fluidverteilung sowie des Stofftransports	64
5.2.3. Herstellung und Analyse verschiedener poröser Filme zur Untersuchung des ladungs- und benetzungsabhängigen Fluid- und Stofftransports	74
6. Zusammenfassung	83
7. Experimententeil	87
7.1. Arbeitstechniken und Analysemethoden	87
7.1.1. Edukte und Reagenzien	87
7.1.2. Verwendete Lösungsmittel	87
7.1.3. Inertbedingungen	87
7.1.4. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	87
7.1.5. Rasterelektronenmikroskop (REM)	88
7.1.6. Ellipsometrie	88
7.1.7. ATR-IR-Spektroskopie	89
7.1.8. Cyclovoltammetrie (CV)	89
7.1.9. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	89
7.1.10. Kontaktwinkel (CA)	90
7.1.11. Röntgenreflektometrie (XRR) und Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (GISAXS)	90

---

7.1.12. Fluoreszenzmikroskopie	91
7.1.13. Interferometrie	91
7.1.14. Imager	92
7.1.15. Permeationsmessung mittels UV/Vis-Spektroskopie	92
7.1.16. UV/Vis-Spektroskopie	93
7.1.17. Thermogravimetrische Analyse (TGA)	93
7.1.18. Wasserplasmabehandlung	93
7.1.19. CO <sub>2</sub> -Plasmabehandlung	93
7.1.20. Statistische Analyse	93
7.2. Synthesevorschriften	94
7.2.1. Herstellung von mesoporösen Silicaeinschichtfilmen	94
7.2.2. Herstellung von mesoporösen Silicameherschichtfilmen	95
7.2.3. Oberflächenfunktionalisierung mit ATRP-Initiator	95
7.2.4. Polymerisation von SPMA über SI-ATRP	95
7.2.5. Oberflächenfunktionalisierung mit Allyltriethoxysilan	96
7.2.6. Polymerisation von SPMA über <i>grafting-through</i>	96
7.2.7. Gasphasenabscheidung von PFODMCS und PFOTCS	96
8. Anhang	i
Abkürzungsverzeichnis	x
Erklärungen	xv
Literaturverzeichnis	xvii

## 1. Einleitung

Der globale Energieverbrauch sowohl im privaten als auch im industriellen Bereich nimmt stetig zu, wobei ca. 80 % der globalen Gesamtenergieversorgung auf fossile Energieträger wie Kohle, Erdöl und Erdgas zurückzuführen ist.<sup>1</sup> Im *World Energy Outlook* der Internationalen Energieagentur (IEA<sup>2</sup>) wird deutlich, dass energiebedingte Emissionen von Klimagasen und Luftschadstoffen sinken müssen, um eine weitere Erderwärmung und damit einhergehende Umweltkatastrophen zu verhindern. Eine Umstellung auf CO<sub>2</sub>-neutrale Energiequellen ist notwendig. Hierbei stellen Brennstoffzellen aufgrund ihrer hohen Energieeffizienz und der fehlenden Schadstoffemissionen eine attraktive Alternative zu Verbrennungsmotoren dar (Abbildung 1.1a).<sup>3</sup> Durch die Reaktion von Sauerstoff und Wasserstoff wird in der Brennstoffzelle elektrischer Strom erzeugt. Dabei erfolgt der Transport der Protonen von der Anode zur Kathode über eine Protonenaustauschmembran (engl.: *proton exchange membrane*, PEM), die zudem den Gastransport blockiert. Dadurch wird die PEM zum Schlüsselbestandteil der Zelle.<sup>4</sup>

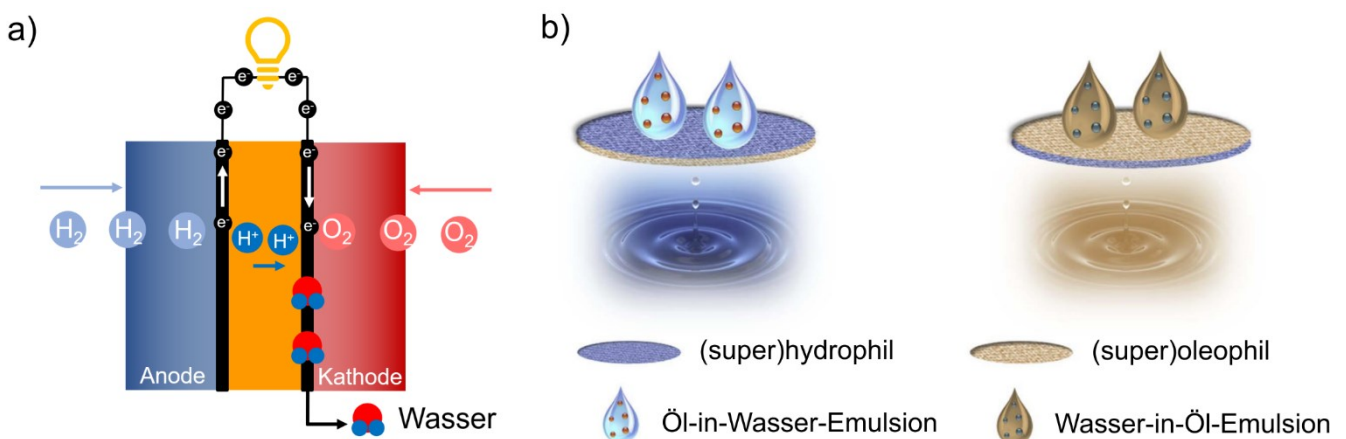


Abbildung 1.1: a) Schematische Darstellung einer Brennstoffzelle. Darstellung wurde in Anlehnung an die Literatur<sup>4</sup> angefertigt, Copyright 2010, mit freundlicher Genehmigung von *Elsevier*. b) Schematische Darstellung von Janus-Membranen zur Öl-Wasser-Trennung. Verwendet mit freundlicher Genehmigung von *Royal Society of Chemistry*. Die Genehmigung wurde über das Copyright Clearance Center, Inc. erteilt.<sup>5</sup>

Neben der Erderwärmung ist auch die steigende Umweltverschmutzung ein zunehmend wichtigeres Thema. Die Ölverschmutzung durch die Petrochemie-, Textil- und Lebensmittelindustrie sowie die häufigen Unfälle bei der Offshore-Ölförderung oder beim Seetransport sind zu drängenden globalen Umweltproblemen geworden.<sup>6</sup> Herkömmliche Öl-Wasser-Trennung wird über Zentrifugieren, Filtrieren, Neutralisation oder *in-situ* Verbrennung durchgeführt.<sup>7</sup> Um die negativen Aspekte wie geringe Trennleistung, Zeitaufwand, hohe Kosten oder sogar Sekundärverschmutzung dieser Methoden zu vermeiden sind neue Technologien gefragt. Die Natur bietet hierbei eine Vielzahl an Inspirationsquellen zu möglichen Materialien. So zeigen Lotus-Blätter superhydrophobe Eigenschaften, was für Materialien zur Öl-Wasser-Trennung relevant ist.<sup>8</sup> Der Nebeltrinker-Käfer überlebt in der Wüste durch seine spezielle

---

Panzeroberfläche, die Wasser aus Nebel sammelt.<sup>9</sup> Diese Eigenschaften basieren auf einer Kombination aus mikro- und nanoskaliger hierarchischer Oberflächenstruktur mit entsprechend hydrophober Oberflächenchemie. Im Hinblick auf technische Anwendungen in der Öl-Wasser-Trennung werden hier z. B. Janus-Membranen mit unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Membranseiten untersucht (Abbildung 1.1b).<sup>10</sup>

Das Ziel neue technologische Anwendungen zu erhalten, geht mit der Optimierung der üblicherweise eingesetzten Materialien wie kommerziell erhältliches Nafion® als PEM einher. Zudem kann durch neue Konzepte in der Wassergewinnung eine verbesserte Trennung durch nanoskalige Poren erreicht werden. Dafür ist eine präzise Einstellung des Stoff- und Fluidtransports in nanoskaligen Poren und ein systematisches Verständnis der beeinflussenden Parameter erforderlich. Vor allem das Zusammenspiel zwischen Ladung und Benetzung ist im Kontext des Protonentransports und dem PEM Nafion® wichtig, um Materialperformance zu steuern. Nafion® ist ein Polymer mit perfluoriertem, unpolarem Rückgrat und geladenen Sulfonsäuregruppen.<sup>11</sup> Die Protonenleitfähigkeit ist dabei stark vom Wassermanagement abhängig.<sup>12</sup> Der Einfluss der Benetzbarkeit und der Ladungsdichte auf z. B. die Protonenleitfähigkeit ist bei Nafion® nur schwer unabhängig voneinander zu untersuchen, da neben Transportvorgängen auch die poröse Struktur durch Änderungen der Molekülstruktur beeinflusst wird. Es sind nur wenige Beispiele bekannt, in denen Ladung und Benetzbarkeit zusammen betrachtet werden.<sup>13, 14</sup> In bisher bekannten Arbeiten wird vorwiegend die Auswirkung allein der Benetzbarkeit auf Fluidtransport und -imbibition untersucht.<sup>15, 16</sup> Dabei bieten mesoporöse keramische Materialien (Porengrößen von 2-50 nm nach IUPAC<sup>17</sup>) die Möglichkeit, Benetzbarkeit<sup>13, 18</sup> und Polyelektrolytmenge<sup>19, 20</sup> unabhängig voneinander einzustellen, wobei die poröse Struktur intakt bleibt und hoch geordnet vorliegen kann. Allgemein ist die Anwendungsvielfalt von mesoporösem Silica auf deren einstellbare Eigenschaften wie Porengröße, Porenvolumina und Morphologie zurückzuführen.<sup>21-23</sup> Mesoporöse Silicafilme weisen eine sehr geringe Protonenleitfähigkeit von  $\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  auf.<sup>24</sup> Um diese zu erhöhen wird die Vielseitigkeit hinsichtlich der Oberflächenchemie von Silica für mögliche Funktionalisierungsansätze genutzt. Durch *post-grafting*<sup>13 25-27</sup>, Cokondensation<sup>18, 24, 28</sup> oder Säureimprägnierung<sup>29, 30</sup> wurden unter anderem die Protonenleitfähigkeit oder Benetzbarkeit gezielt gesteuert. Dadurch wurden auch bei geringer Luftfeuchtigkeit, unter Verwendung von mit Sulfonsäuregruppen funktionalisierten Silicafilmen, mit Nafion® vergleichbare Protonenleitfähigkeiten beobachtet, wobei die Protonenleitfähigkeit mit Erhöhung der Temperatur zunahm.<sup>31</sup> Eine weitere Studie zeigt die Zunahme der Protonenleitfähigkeit mit der Sulfonsäuremenge in den Mesoporen.<sup>32</sup>

Strukturierte Nanokanäle und der Stofftransport durch diese sind Teil der aktuellen Forschung.<sup>33, 34</sup> Hierbei ist vor allem der Einfluss des *Confinement*, also der räumlichen Begrenzung, auf das Zusammenspiel von Ladung und Benetzbarkeit bisher noch wenig untersucht. Zudem ist der Zusammenhang von benetzungsabhängigem Stofftransport und Fluidverteilung in Mesoporen mit



---

Benetzungsgradienten eine bisher noch offene Fragestellung. Studien zeigten, dass durch *Confinement* die Adsorptionskapazität, Reaktionsgeschwindigkeit und Ionenselektivität beeinflusst und optimiert werden.<sup>35</sup> Zudem ist bekannt, dass physikalische Wechselwirkungen, chemische Gleichgewichte und molekulare Anordnung durch *Confinement* beeinflusst werden, was u. a. zur Verschiebung von  $pK_s$ -Werten oder zur Verschiebung von Schmelz- oder Glasübergangstemperaturen führt.<sup>36-38</sup> So zeigten ZHAO *et al.*<sup>39</sup>, dass die experimentell bestimmte Protonenleitfähigkeit durch Nanoporen mindestens viermal höher ist als die durch theoretische Modelle berechnete. Dies führten sie auf den *Confinement*-Effekt zurück, da die räumliche Begrenzung in den Simulationen nicht beachtet wurde. SZLEIFER und AZZARONI berichteten von einer Verschiebung des  $pK_s$ -Werts von Polyelektrolyten in Nanoporen im Vergleich zu Polyelektrolyten in Lösung aufgrund von Ladungsregulierung in räumlicher Begrenzung.<sup>37,38</sup> Dies wurde auch von BRILMAYER *et al.* in unserer Gruppe für mit Poly(2-(methacryloxy)-ethylphosphat) (PMEP) funktionalisierte mesoporöse Filme beobachtet.<sup>40</sup> Des Weiteren kondensiert eine Flüssigkeit in nanoporösen Medien bei deutlich geringeren Partialdrücken als in freier Atmosphäre, was als kapillare Kondensation bekannt ist.<sup>41</sup> Dies zeigt, dass *Confinement* neben der Untersuchung von Transportprozessen von Protonen und geladenen Molekülen auch bei der Flüssigkeitsverteilung eine entscheidende Rolle spielt und einen erheblichen Einfluss auf die Wasserausbreitung in Mesoporen hat.<sup>42,43</sup> Zudem ist bekannt, dass asymmetrische Benetzungsmuster entlang Nanoporen Flüssigkeitsverteilung und Stofftransport beeinflussen. Dies führt zu einer bevorzugten Transportrichtung von Masse und Ladung, wie es auch in biologischen Nanoporen und Kanälen vorkommt.<sup>34,44</sup> LIN *et al.*<sup>14</sup> nutzten doppelschichtige Filme aus einem hydrophilen mesoporösen Silicafilm und einer darauf angebundenen ~2 nm dicken hydrophoben Polydimethylsiloxan (PDMS) Schicht, um den Einfluss von Spannung, pH-Wert der Lösung und damit der Oberflächenladung und Salzkonzentration auf die Überwindung der hydrophoben Abstoßung zu zeigen. Neben dem Stofftransport wurde von FUERTES *et al.*<sup>45</sup> die Wasserdampfadsorption in mehrschichtigen mesoporösen Silicafilmen untersucht. Sie zeigten, dass sich das Sorptionsverhalten von Lösungsmitteldampf in einer mesoporösen Schicht innerhalb eines Mehrschichtfilms von dem einer isolierten Schicht unterscheidet. Die benachbarten Schichten beeinflussen sich gegenseitig. Dieser Ansatz wurde bereits von ANGELOMÉ und Mitarbeitenden für Tamm-Mode-basierte Dampfsensoren weiterentwickelt.<sup>46</sup> Dennoch wurde der Einfluss von Benetzungsgradienten in Kombination mit Kondensation noch nicht systematisch untersucht.

Zusammenfassend ist das Verstehen des Zusammenspiels zwischen Ladung und Benetzung in Nanoporen wichtig für die Optimierung von Transportprozessen. Ladung in Nanoporen und die Benetzbarkeit sind zwei essenzielle Parameter, die Stofftransport, Fluidverteilung und Wasserkondensation maßgeblich bestimmen. Aspekte wie das Wassermanagement und die pH-Verschiebung im *Confinement* müssen hierbei beachtet werden. Im Rahmen dieser Arbeit sollen deshalb diese Parameter, Ladung und Benetzung, unabhängig voneinander in mesoporösen Filmen eingestellt

---

und ihr Einfluss auf Fluidverteilung sowie Ionen- und Protonentransport untersucht werden. Dabei wird zunächst der pH-Einfluss und somit die Ladungsabhängigkeit vom Protonentransport durch polyelektrolytfunktionalisierte Mesoporen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht. In einem zweiten Teil dieser Arbeit werden neue Einblicke in die architekturabhängige Wasserverteilung und den durch Benetzungsgradienten gesteuerten Stofftransport durch mesoporöse Schichten gezeigt.

---

## 2. Stand der Forschung

---

Im Folgenden wird der aktuelle Stand der Forschung in Bezug auf Protonentransport und benetzungsabhängigen Stoff- und Fluidtransport durch Mesoporen zusammengefasst. Dafür wird zunächst die Abhängigkeit des Protonentransports von der Luftfeuchtigkeit, der Temperatur, dem Polyelektrolytanteil und dem pH-Wert im Detail diskutiert. Zudem werden die Herstellung und die Verwendung von Janus-Membranen beschrieben und der aktuelle Wissensstand zum Mechanismus des Wassertransports durch poröse Membranen mit Benetzungsgradienten anhand der aktuellen Literatur dargestellt.

### 2.1. Protonentransport durch Mesoporen

PEM werden in verschiedenen Bereichen eingesetzt, z. B. in der Elektrolyse zur Wasserstofferzeugung<sup>47</sup>, in Vanadium-Flow-Batterien zur Energiespeicherung<sup>48-50</sup> und in Brennstoffzellen zur Energieumwandlung<sup>51</sup>. In den 1970er Jahren wurde von DuPont eine PEM auf der Basis von Nafion® entwickelt (Abbildung 2.1a). Diese fluorierte Sulfonsäurepolymermembran wurde aufgrund ihrer thermischen und chemischen Stabilität und ihrer hohen Ionenleitfähigkeit ( $\sim 0,1 \text{ S cm}^{-1}$ , 20 °C, 100 % relative Luftfeuchtigkeit (engl.: *relative humidity*, RH)) zur Standardmembran für Brennstoffzellen.<sup>52</sup> Dabei ist die Phasentrennung zwischen der unpolaren C-F-Matrix und den polaren Sulfonsäuregruppen für die Bildung hydrophiler protonenleitender Ionenkanäle verantwortlich, wobei diese Kanäle statistisch verteilt in der Polymermembran eingebettet sind.<sup>53</sup> Die Morphologie der Nafion®-Membran hat erheblichen Einfluss auf ihre Eigenschaften, wie die mechanische, thermische oder oxidative Stabilität.<sup>54</sup> Der erste Versuch, die Morphologie zu beschreiben, erfolgte über einen Cluster-Kanal oder ein Cluster-Netzwerk. Dabei liegen in der Membran 4 nm große sulfonierte Ionencluster vor, die mit 1 nm schmalen Wasserkanälen verbunden sind.<sup>55-57</sup> Später wurden weitere Strukturen der ionischen Cluster vorgeschlagen, wie ein Kern-Schale-Modell mit ionenreichem Kern und ionenarmer Schale, ein Stabmodell, bei dem Sulfonsäuregruppen in kristallähnlichen Stäbchen angeordnet sind, und ein lamellares Modell mit lokal flachen ionenreichen Domänen.<sup>58</sup> Allgemein besteht jedes Strukturmodell aus einer ionenreichen Domäne, einer kristallinen Komponente, einer amorphen Phase und Wasser.<sup>54</sup> Unterschiede in den postulierten Modellen bestehen in der Verteilung jeder dieser Phasen, wobei noch kein endgültiges Modell gefunden wurde.

Allgemeine Anforderungen an eine PEM zur Erzielung hoher Wirkungsgrade sind eine hohe Protonenleitfähigkeit, minimale Widerstandverluste, keine elektrische Leitfähigkeit, chemische sowie elektrochemische Stabilität sowie eine geringe Sauerstoffdurchlässigkeit.<sup>59</sup> Da die Protonenleitfähigkeit einen der wichtigsten Aspekte in der Anwendung von PEM darstellt, wird in der folgenden Literatureinordnung der Fokus darauf gelegt.

---

Die Protonenleitfähigkeit ist von mehreren Faktoren abhängig. Zu diesen gehören unter anderem der Hydratisierungsgrad<sup>60, 61</sup> und die Dicke der Membran.<sup>62-64</sup> Um die Permeation von Wasser zu vermeiden, werden dünnere Membranen verwendet.<sup>65</sup> Dies erhöht zusätzlich die Leitfähigkeit, senkt die Kosten und beschleunigt den Hydratisierungsprozess und damit die Phasentrennung und Strukturausbildung. Die Dicke kann jedoch nur soweit verringert werden, dass die Haltbarkeit und die Permeation von Brennstoff oder Wasser nicht negativ beeinflusst werden. Für Nafion® und andere kommerzielle Polymermembranen liegt sie in der Regel bei mehreren 100  $\mu\text{m}$ .<sup>59</sup>

Bei Temperaturen unter 0 °C und über 100 °C weist Nafion® aufgrund von Dehydratisierung eine schlechte Protonenleitfähigkeit auf. Bei erhöhter Temperatur nimmt der Wassergehalt in der Membran erheblich ab, was zu einer Verringerung der Protonenleitfähigkeit führt.<sup>12, 61, 66</sup> Somit gehört Nafion® zu der Gruppe der Niedrigtemperatur-PEM. Ihre Betriebstemperatur liegt im Bereich von 60-80 °C.<sup>67</sup> Dies ist hauptsächlich auf die Protonentransportmechanismen zurückzuführen, deren Geschwindigkeit abhängig von Molekülbewegungen und Wassergehalt sind. Die Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit von dem Wassergehalt in Nafion®-Membranen wird in verschiedenen Studien über die unterschiedlichen GROTHUS- und *vehicular*-Mechanismen erklärt.<sup>68-70</sup> AGMON<sup>71</sup> beschrieb erstmals den GROTHUS-Mechanismus als ein Aufeinanderfolgen von brechenden und sich neu ausbildenden Bindungen in einem Netz aus Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 2.1b). Der später auch als *proton jumping* Mechanismus (Protonenspringmechanismus) bekannte Mechanismus beschreibt das Wandern von Protonen entlang der Wassermolekülketten, gefolgt von einer Neuorientierung der Wassermoleküle. Neben Wassermolekülen, erfolgt der Protonentransport auch über Wasserstoffbrückenbindungen zu z. B. Sulfonsäuregruppen ab.<sup>11</sup> Aufgrund dieses effizienten Transportmechanismus ist der Diffusionskoeffizient von Protonen in Wasser um eine Größenordnung größer als der anderer Ionen ohne Wasserstoffbrückenbindungen, wobei die Neuorientierung von Wassermolekülen auf einer Zeitskala von 1,5 ps auftreten.<sup>71</sup> Der Wassergehalt von Nafion® ist hierbei entscheidend für den Transportmechanismus. KREUER *et al.*<sup>72</sup> postulierten, dass bei geringerer Hydratisierung oder einem unterbrochenen Wassernetzwerk der langsamere *vehicular*-Mechanismus durch das Porenzentrum auftritt (Abbildung 2.1c). Dabei wandern hydratisierte Protonen einzeln durch die Membran.<sup>11</sup> Über Berechnungen zeigten PADDISON *et al.*<sup>73, 74</sup>, dass der Diffusionskoeffizient von Protonen durch eine Nafion®-Membran durch *Confinement* beeinflusst wird. Durch die hohe Dichte von Sulfonsäuregruppen ist die Diffusion von Wasser und hydratisierten Protonen bei geringem Wassergehalt zunächst behindert. Durch Zunahme des Wassergehalts nimmt die Diffusion von Protonen zu. PADDISON *et al.* führten dies auf das Auftreten des GROTHUS-Mechanismus zurück. KUNIMATSU *et al.*<sup>60</sup> untersuchten dies in einer Studie, bei der sie die Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit von Nafion®-Membranen von der Hydratisierung mit zeitaufgelösten ATR-FTIR-Messungen bei unterschiedlichem Wassergehalt verglichen haben. Die Änderung der Leitfähigkeit wurde über die Zustände von Wasser in

der Membran basierend auf verschiedenen Schwingungsbanden in den ATR-FTIR-Spektren abgeleitet. Die initiale Hydratisierung einer trockenen Membran führte zu keinem signifikanten Anstieg der Protonenleitfähigkeit. Aufgrund der OH-Schwingung bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  schließen sie auf vollständig dissoziierte Sulfonsäuregruppen und dadurch freigesetzte hydratisierte Protonen, die jedoch noch voneinander isoliert vorliegen. Durch weitere Hydratisierung beobachteten sie einen schnellen Anstieg der Protonenleitfähigkeit im Verhältnis zur Intensität einer neuen OH-Schwingung bei  $1630\text{ cm}^{-1}$ . KUNIMATSU *et al.* nahmen an, dass die isolierten hydrophilen Bereiche durch mit Wasser gefüllte Kanäle verbunden wurden und somit der Protonentransport über den GROTTHUS-Mechanismus möglich ist.

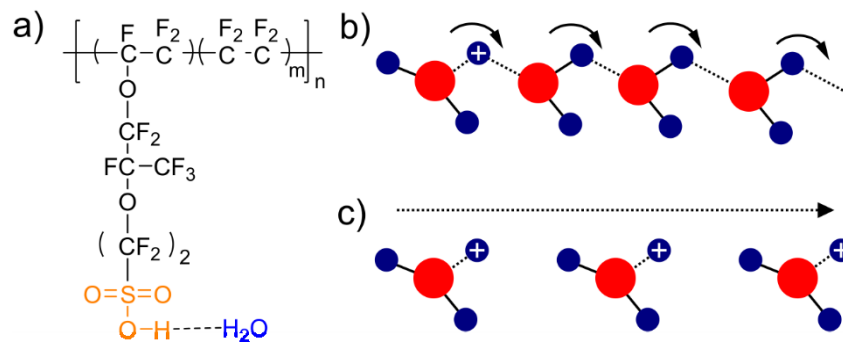


Abbildung 2.1: a) PEM-Ausgangspolymer Nafion®. Schematische Darstellung des Protonentransports entlang Wassermoleküle über den GROTTHUS- (b) und den *vehicular*-Mechanismus (c).

Aufgrund der ablaufenden Protonentransportmechanismen sind die Anwendungsmöglichkeiten von Nafion®, z. B. durch die nötige Hydratisierung und das damit begrenzte nutzbare Temperaturspektrum, eingeschränkt.<sup>52</sup> Diese Einschränkungen haben die Forschung zu neuen PEM-Materialien sowie zum Verständnis und zur Modulation des Protonentransports angeregt. Mehrere Studien zeigen die Modifizierung von Nafion®, um dessen Leistung in Bezug auf die Protonenleitfähigkeit und Anwendungsbereiche zu steigern.<sup>75-77</sup> Verschiedene Ansätze wurden dabei untersucht, um einerseits die Protonenleitfähigkeit und Stabilität von PEM bei niedrigen Temperaturen zu verbessern und andererseits höhere Anwendungstemperaturen zu ermöglichen. Eine Methode ist die Entwicklung von Kompositmaterialien ausgehend von einer Nafion®-Matrix und einem anorganischen Additiv.<sup>75-77</sup> Durch die Zugabe von Füllstoffen, wie Kohlenstoff<sup>78</sup>, Graphenoxid<sup>79</sup> oder Silica<sup>80</sup>, werden die Vorteile organischer Polymere (z. B. Flexibilität, Verarbeitbarkeit) und anorganischer Materialien (z. B. mechanische Festigkeit, thermische Stabilität) kombiniert.<sup>81</sup> Durch den Einbau von mesoporösen Silicapartikeln in die Nafion®-Matrix<sup>80</sup> oder durch die Verwendung von Titandioxid-Nanoröhrchen als anorganische Füllstoffe<sup>82</sup> wird die Brennstoffzellenleistung der Membranen bei Temperaturen bis  $130\text{ °C}$  erheblich verbessert, da die Wasseraufnahme und damit die Protonenleitfähigkeit verbessert werden. Poröse Strukturen vermindern dabei die Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit von der Luftfeuchtigkeit

---

aufgrund der Kapillarkondensation.<sup>83</sup> In solchen Kompositmaterialien findet somit ein besserer Protonentransport bei hohen Temperaturen und niedriger RH statt.

Bereits unter Verwendung von nicht porösen Silicananopartikeln als Additiv zeigten AMJADI *et al.*<sup>80</sup> verbesserte Eigenschaften im Vergleich zu einer Nafion®-Membran. Es wurde eine Wasseraufnahme von 43 wt-% bei Kompositmembranen mit 7 wt-% Nanopartikelanteil beobachtet. Dies ist 30 % höher als bei reinem Nafion® und auf die hydrophilen Eigenschaften der Silicapartikel zurückzuführen. Aufgrund der Blockierung der Sulfonsäuregruppen von Nafion® führte eine weitere Erhöhung des Silicaanteils zu einer Abnahme der Wasseraufnahme. Es wurde eine Protonenleitfähigkeit von  $0,007 \text{ S cm}^{-1}$  bei 23 °C und 30 % RH durch das Einbringen der Silicananopartikel erreicht. Diese ist im Vergleich zum reinen Nafion® bei denselben Messbedingung um ~40 % geringer. Jedoch wurde bei 110 °C und niedriger RH für die modifizierten Membranen eine höhere Brennstoffzellenleistung als von reinem Nafion® gezeigt. ALVAREZ *et al.*<sup>84</sup> verwendeten erstmals mesoporöse Silicananopartikel als Additiv in Nafion®-Kompositmembranen. Die Protonenleitfähigkeit bei  $< 100 \text{ °C}$  war auch hier vermutlich aufgrund von blockierten Poren geringer als bei reinem Nafion®. Bei einer Temperatur von 80 °C und 75 % RH wurden für Nafion® ohne Füllstoff  $0,144 \text{ S cm}^{-1}$  und mit mesoporösen Silicananopartikeln als Füllstoff  $0,114 \text{ S cm}^{-1}$  erreicht. Jedoch hat bei einer Erhöhung der Temperatur bis 120 °C die Protonenleitfähigkeit der Kompositmembran im Vergleich zur reinen Nafion®-Membran nicht abgenommen. Zusätzlich wurde durch das Einbringen von Silica eine geringere Quellung durch Wasseraufnahme bei Raumtemperatur beobachtet, was bei der Anwendung als PEM vorteilhaft ist.

Um den Verlust der Protonenleitfähigkeit durch anorganische Additive auszugleichen, wird der Vorteil der einfachen Oberflächenmodifikation von Silica genutzt und funktionalisierte Partikel verwendet. Säuregruppen an der Oberfläche der modifizierten Füllstoffe ermöglichen es ihnen, direkt zum Protonentransport beizutragen.<sup>85</sup> Silicananopartikel funktionalisiert mit Polystyrolsulfonsäure wurden von KIM *et al.*<sup>85</sup> als Füllstoff in einer Nafion®-Kompositmembran verwendet. Sie zeigten eine höhere Protonenleitfähigkeit von bis zu  $0,17 \text{ S cm}^{-1}$  bei 80 °C und 100 % RH, eine bessere mechanische Stabilität und eine geringere Methanoldurchlässigkeit als eine reine Nafion®-Membran. Dabei wird die gute Wasseraufnahme auf die starken Wechselwirkungen mit den Sulfonsäuregruppen auf der Silicapartikeloberfläche und die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt.

Um Membranen mit besserem Protonentransport zu entwickeln, wurden auch verschiedene Polymere wie Polyanilin<sup>86</sup>, Polybenzimidazol<sup>87</sup> oder sulfoniertes Polyphenylenoxid<sup>88</sup> untersucht. Im Vergleich zu reinem Nafion® wurden dabei höhere Protonenleitfähigkeiten und Brennstoffzellenleistungen bei erhöhten Temperaturen bis 150 °C erreicht<sup>86, 89</sup>, jedoch verschlechterte ein höherer Füllstoffgehalt in Kompositmembranen ausgehend von z. B. Polybenzimidazol die Stabilität und somit auch die Anwendung in Brennstoffzellen.<sup>90, 91</sup>

---

Eine weitere Strategie, um die Protonenleitfähigkeit einer Nafion®-Membran zu erhöhen, ist die Morphologie von Nafion®-Membranen zu verändern, um die Anwendung bei geringerer Luftfeuchtigkeit zu ermöglichen. Die hohe Empfindlichkeit gegenüber der RH ist hauptsächlich auf die ungeordnete poröse Nanostruktur zurückzuführen. Über die *soft template* Methode durch Zugabe eines mizellenbildenden Templats wurden Nafion®-Membranen mit geordneter mesoporöser Struktur hergestellt.<sup>92-94</sup> Die Membranen wiesen aufgrund von Kondensationseffekten im *Confinement* einen höheren Wasserrückhalt in den mesoporösen Kanälen auf als herkömmliche Nafion®-Membranen. Dies zeigt die Auswirkung der Morphologie auf den Protonentransport. Diese Einschränkung in Kombination mit der Temperaturabhängigkeit und Membranstabilität haben die Forschung zu neuartigen mesoporösen PEM-Materialien sowie zum Verständnis und zur Modulation des Protonentransports angeregt.<sup>95,96</sup>

Der Protonentransport durch strukturell starre und geordnete nanoskalig poröse Materialien, wie mesoporöses Silica, ist hierbei von besonderem Interesse. Änderungen der Protonenleitfähigkeit werden direkt mit den Membraneigenschaften korreliert, da aufgrund der festen keramischen porösen Struktur Einflussfaktoren wie Quellung ausgeschlossen werden<sup>97</sup> und somit in Kombination mit besserer Benetzung durch Kapillarkräfte das Wassermanagement erleichtert wird.<sup>42,98</sup> Bezüglich der Protonenleitfähigkeit weist mesoporöses Silica vorteilhafte Eigenschaften, wie eine hohe spezifische Oberfläche, mechanische und chemische Stabilität und einstellbare Porengeometrien auf.<sup>99,100</sup> Mesoporöse Silicafilme mit Porendurchmessern von 2-50 nm zeigen geringe Protonenleitfähigkeiten von  $\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  bei 90 % RH.<sup>24</sup> Die Protonenleitfähigkeit wird durch Funktionalisierung mit z. B. sulfonsäurehaltigen Molekülen deutlich erhöht,<sup>96</sup> wobei diese funktionellen Gruppen protonenleitende Pfade in hochgeordneten Kanälen bilden. Aufgrund der möglichen Oberflächenfunktionalisierungen bietet mesoporöses Silica eine Vielzahl an Funktionalisierungsansätze, wie *post-grafting*<sup>26,101</sup>, Cokondensation<sup>24,28</sup> oder Säureimpregnierung<sup>29,102</sup>, zur Verbesserung der Protonenleitfähigkeit.

So stellten FUJITA *et al.*<sup>31</sup> mesoporöse Silicafilme über Cokondensation von Tetramethoxysilan mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan mit darauffolgender Oxidation her und zeigten, dass mit einer Temperaturanstieg sowie mit einer Zunahme der Luftfeuchtigkeit ein Zunahme der Protonenleitfähigkeit einhergeht. Sie erreichten Protonenleitfähigkeiten von  $0,022-0,034 \text{ S cm}^{-1}$  bei 25 °C und RH > 40 %. Bei RH < 20 % wurde immer noch eine Protonenleitfähigkeit vergleichbar mit der von Nafion®<sup>52</sup> von  $0,0054 \text{ S cm}^{-1}$  erreicht. Sie beobachteten zusätzlich einen Anstieg der Protonenleitfähigkeit mit abnehmendem Porendurchmesser von 4 nm auf 2 nm, was sie auf eine zunehmende Wasserkondensation und eine höhere Säuredichte zurückführten.<sup>31</sup> Die Zunahme der Protonenleitfähigkeit mit steigender Temperatur bei Verwendung von sulfonsäurefunktionalisiertem porösen Silica wurde in verschiedenen Studien diskutiert. Dabei wurde gezeigt, dass die Zunahme der

Flexibilität der organischen Ketten mit Sulfonsäuregruppen und der Wasserdiffusion zu einem Anstieg der Protonenleitfähigkeit führt.<sup>28, 31, 101, 103</sup>

ZHAROV und Mitarbeitenden<sup>32</sup> wiesen die Auswirkungen des Sulfonsäuregehalts in mesoporösen kolloidalen Schichten auf die Protonenleitfähigkeit nach. Um den Gehalt kovalent gebundener Sulfonsäuregruppen in den Poren der kolloidalen Silicamembranen zu kontrollieren, verwendeten sie neben Sulfopropylmethacrylat (SPMA) 2-Ethoxyethylmethacrylat (EEMA) als Comonomer in einer oberflächeninduzierten Atomtransfer-radikalischen Polymerisation (engl.: *surface-induced*, SI-ATRP) und einem *grafting-from* Ansatz (Abbildung 2.2a). EEMA trägt dabei nicht zum Protonentransport bei, weist aber eine ähnliche Größe wie SPMA auf. Sie zeigten eine sigmoidale Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit von dem Gehalt der Sulfonsäuregruppen (Abbildung 2.2b). Dabei vermuteten sie, dass sich ab 50 mol-% Sulfonsäuregruppen zu ionenreichen Clustern zusammenschließen, was zu einem sprunghaften Anstieg der Leitfähigkeit führt. Oberhalb von  $\sim 75$  mol-% nimmt die Protonenleitfähigkeit nicht mehr signifikant zu.

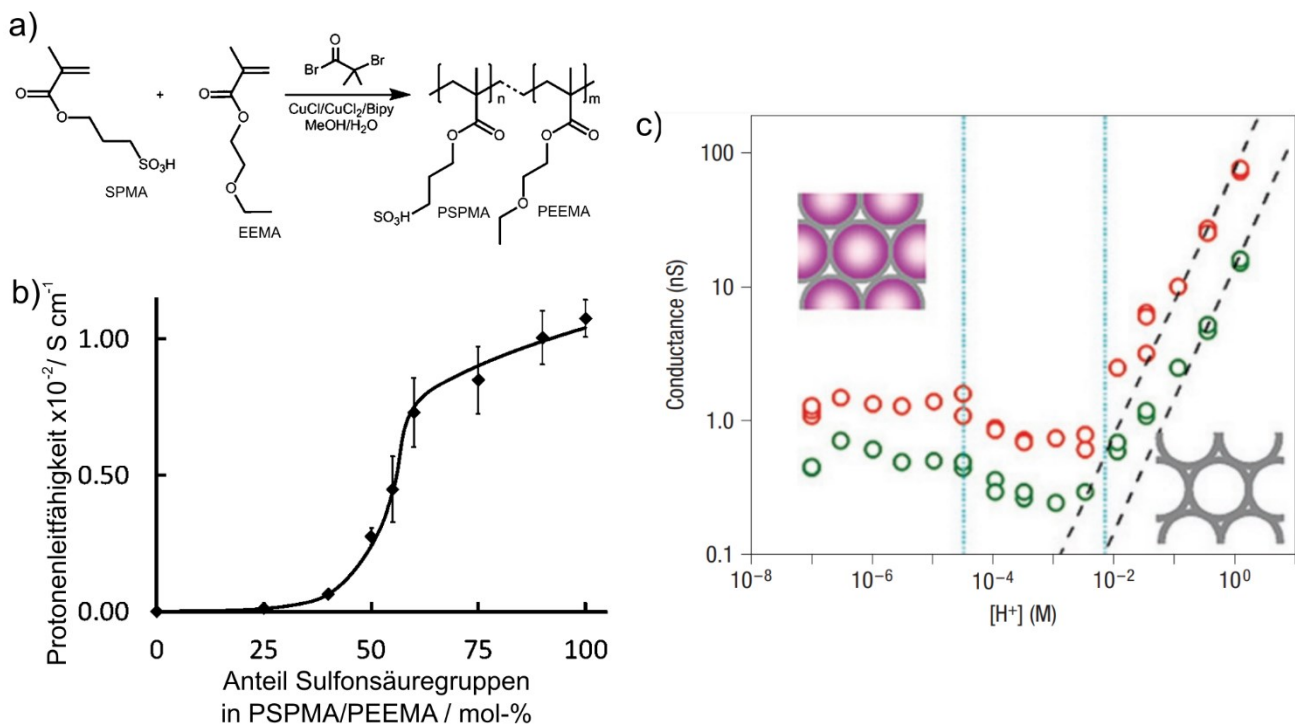


Abbildung 2.2: a) Copolymerisation von SPMA und EEMA. Angepasst mit Genehmigung von *Royal Society of Chemistry*.<sup>32</sup> b) Protonenleitfähigkeit von mesoporösen kolloidalen Membranen bei 23 °C und 98 % Luftfeuchtigkeit in Abhängigkeit des Sulfonsäureanteils in den Copolymerbürsten. Angepasst mit Genehmigung von *Royal Society of Chemistry*.<sup>32</sup> c) Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Protonenkonzentration mit dem Bulk-Verhalten in gestrichelter Linie eingezeichnet. Porenschemata zeigen elektrostatisches Potential in Magenta in den Nanokanälen. Die roten und grünen Kreise stellen Daten von zwei unabhängigen Messungen dar. Verwendet mit freundlicher Genehmigung von *Springer Nature*.<sup>107</sup>

RICHARD *et al.*<sup>104</sup> verwendeten einen Ansatz zur in-situ Mesoporenfunktionalisierung von mesoporösem Silica, um einen protonenleitenden Polyionenkomplex in die mesoporöse Struktur von Silicapartikeln zu



---

integrieren. Sie verwendeten eine schwache Polysäure mit Sulfonsäuregruppen und ein gegensätzlich geladenes Polyelektrolyt zur gleichzeitigen Strukturierung und Funktionalisierung. Sie erreichten Protonenleitfähigkeiten von bis zu  $0,024 \text{ S cm}^{-1}$  bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $95 \text{ \% RH}$  und zeigten damit eine direkte und umweltfreundliche Methode zur Herstellung alternativer PEM auf Basis von mesoporösem Silica. Aufgrund von komplexen Syntheseschritten und den damit verbundenen hohen Kosten stellt funktionalisiertes mesoporöses Silica noch keine realistische Alternative zu Nafion® dar, kann aber als Modellmaterial zu neuen Designkriterien beitragen.

Bei der Verwendung pH-responsiver mesoporöser Materialien, wie es sowohl bei unfunktionalisiertem, als auch bei sulfonsäurefunktionalisiertem mesoporösem Silica der Fall ist, beeinflusst der pH-Wert der umgebenden Lösung durch ein Protonierungsgleichgewicht von Sulfonsäure- und Silanolgruppen bekanntermaßen die Oberflächenladung und somit die Transporteigenschaften des Materials.<sup>33</sup> Die Abhängigkeit des Protonentransports vom pH-Wert und der Elektrolytkonzentration wurden für nanofluidische Kanäle mit Durchmessern von  $50 \text{ nm}$  bis  $100 \text{ nm}$  untersucht.<sup>58, 105</sup> STEIN *et al.*<sup>105</sup> zeigten, dass die Protonenleitfähigkeit von wassergefüllten Silicaporen mit einem Durchmesser von  $\sim 70 \text{ nm}$  bei geringen Salzkonzentrationen im Vergleich zum Verhalten in Lösung signifikant größer ist. Sie führten das Verhalten bei geringer Salzkonzentration auf elektrostatische Effekte zwischen der Porenoberfläche und dem Fluid zurück. Bei geringer Salzkonzentration bildet sich eine Doppelschicht an der Porenwand, ausgelöst durch elektrostatische Abstoßung zwischen der Porenoberfläche und den gleichgeladenen Ionen und elektrostatischer Anziehung zu gegensätzlich geladener Ionen.<sup>106</sup> Über Simulationen zeigten sie dies unter Annahme einer negativ geladenen Porenwand und der dadurch limitierenden Kaliumleitfähigkeit bei geringen Konzentrationen. FAN *et al.*<sup>107</sup> erweiterten diese Untersuchungen auf Mesoporen mit einem Durchmesser von  $\sim 8 \text{ nm}$ . Sie beobachteten, dass bei hohen Protonenkonzentrationen die Protonenleitfähigkeit linear von der Protonenkonzentration in Lösung abhängt (Abbildung 2.2c). Dieses Bulk-Regime führen sie auf eine neutrale Porenwandladung zurück. Durch Verringern der Protonenkonzentration auf  $< 10^{-4} \text{ M}$  werden die Silanolgruppen an der Porenwand deprotoniert, was zu einer pH-unabhängigen, konstanten Protonenleitfähigkeit führt. Die Deprotonierung von Silanolgruppen beeinflusst den Protonentransport erheblich und hat den Übergang vom Bulk- zum oberflächenladungsdominierten Regime zur Folge.

Bulk- und Oberflächenladungsverhalten von mesoporösem Silica in Abhängigkeit der Protonenkonzentration wurden auch von ZHAO *et al.*<sup>39</sup> beobachtet. Sie verglichen die experimentell bestimmte Protonenleitfähigkeit einer mesoporösen Silicamembran mit Simulationen und zeigten, dass die experimentelle Leitfähigkeit bis zu viermal so hoch war wie die über theoretische Modelle berechnete. Sie vermuten einen starken Einfluss des räumlichen *Confinement*, da dies in den Modellen nicht berücksichtigt wurde. Der Einfluss einer zusätzlich protonenleitenden Gruppe auf den pH-abhängigen Protonentransport, wie Sulfonsäuregruppen bei Nafion®, wurde an dieser Stelle nicht

---

untersucht. LIU *et al.*<sup>108</sup> beobachteten unter Verwendung von modifizierten konischen track-etched Membranen mit einem Porendurchmesser von 11 nm auf einer Seite und 450 nm auf der anderen Seite ebenfalls pH-abhängiges Transportverhalten. Sie brachten zunächst eine positiv geladene Poly-L-Lysin-Schicht gefolgt von einer negativ geladenen Polyacrylsäure- oder Polystyrolsulfonsäure-Schicht auf der Nanoporenwand auf. Sie untersuchten die *ionic current rectification* (ICR) in Abhängigkeit der Salzkonzentration und des pH-Werts und beobachteten ebenfalls ein Plateau im ICR-Verhalten oberhalb des  $pK_s$ -Werts des Polymers im direkten Kontakt mit der Messlösung. Allerdings wurde die pH-Abhängigkeit des Protonentransports hier nicht beschrieben. Des Weiteren wurde die Polymermengen in der Beschichtung der Nanopore nicht variiert und somit wurde die Auswirkung von unterschiedlichen Polymer- bzw. Ladungsdichte nicht untersucht.

In den letzten Jahren wurden zahlreiche mögliche Materialien für die Anwendung als PEM eingeführt.<sup>109-111</sup> Um realistische Alternativen zu Nafion® zu entwickeln, müssen grundlegende Protonentransportmechanismen von PEM besser verstanden und Designkriterien definiert werden. Studien zur Untersuchung von pH-abhängigem Protonentransport durch Mesoporen sind vorhanden<sup>39, 107, 112</sup>, jedoch fehlen systematische Studien zum pH-abhängigen Protonentransport durch funktionale Hybridmaterialien wie funktionalisierte mesoporöse Silicamembranen. Zudem sind keine Studien bekannt, die das direkte Zusammenspiel zwischen zusätzlichen protonenleitenden Gruppen (z. B. Sulfonsäure) in Mesoporen und dem pH-Wert des umgebenden Mediums untersuchen.

---

## 2.2. Einfluss von Benetzungsgradienten auf Fluidverteilung und Stofftransport

Die Untersuchung von künstlichen biomimetischen Ionenkanälen hat in der aktuellen Forschung Aufmerksamkeit erhalten, da biologische Nanokanäle als Inspiration für Biosensoren, Molekülfiltration oder nanofluidische Anwendungen dienen.<sup>113-115</sup> Auch im Kontext der Energiegewinnung werden sie untersucht.<sup>116</sup> Biologische Ionenkanäle sind in der Regel asymmetrisch in ihrer Geometrie, der Verteilung der Oberflächenladungen, der chemischen Zusammensetzung und der Polarität.<sup>44, 117</sup> Übertragen auf technisch hergestellte Nanokanäle wurde gezeigt, dass eine asymmetrische Form von Nanoporen zu einer gerichteten Strömung führt, was in einer bevorzugten Transportrichtung von Masse und Ladung resultiert und somit Auswirkungen auf den Stofftransport und die Flüssigkeitsverteilung hat.<sup>34, 44, 118</sup> Diese bevorzugte Transportrichtung, ähnlich zur Transportrichtung von elektrischem Strom in Dioden, wurde in synthetischen Poren mit asymmetrischer, z. B. konischer, Porengeometrie<sup>119, 120</sup> oder bipolarer Ladungsverteilung<sup>121-123</sup> als ICR bezeichnet. SIWY *et al.*<sup>94, 95</sup> haben unter Verwendung von konischen Poren ICR erreicht, die mit denen biologischer Poren vergleichbar sind.<sup>124, 125</sup> Konische Nanokanäle weisen dabei eine Engstelle auf, wodurch sie einen gerichteten Ionentransport aufweisen.<sup>125</sup> Auf Grundlage von z. B. track-etched Membranen<sup>126</sup> oder Glaskapillaren<sup>127</sup> wurden verschiedene Membranen mit ICR Eigenschaften hergestellt.

Durch Einführen eines asymmetrischen Aufbaus in PEM wird auch der Protonentransport beeinflusst. ZAKERTABRIZI *et al.*<sup>128</sup> zeigten anhand von Simulationen, dass der Protonentransport durch einen Nanokanal bestehend aus zwei konvergierenden Graphenoxidschichten mit lokaler Funktionalisierung von Hydroxylgruppen an der 5-8 Å großen Öffnung  $\sim 70\%$  schneller abläuft als in wässriger Umgebung. JHENG *et al.*<sup>129</sup> stellten asymmetrische Polybenzimidazol-Membranen her, die aus einer porösen und einer unporösen Schicht bestehen. Sie verringerten die Permeation von Wasserstoff und Sauerstoff im Vergleich zu einer vollständig porösen Membran und erhöhten durch Phosphorsäuredotierung die Protonenleitfähigkeit auf bis zu  $0,066 \text{ S cm}^{-1}$  bei  $160^\circ\text{C}$  und geringer RH. Durch die Kombination mit einer porösen Polymerschicht haben sie die Protonenleitfähigkeit im Vergleich zu einer unporösen Polybenzimidazol-Membranen ungefähr verdreifacht. Grund hierfür war das Erreichen eines größeren Phosphorsäureanteils durch die poröse Schicht. Durch Einführen von hydrophilen und hydrophoben Silicananopartikeln in sulfoniertes Poly(arylenetherketon) haben BAE *et al.*<sup>130</sup> eine asymmetrische Kompositmembran mit hydrophiler Anodenseite und hydrophober Kathodenseite erhalten. Sie zeigten eine verbesserte Rückdiffusion von Wasser von der Kathode zur Anode innerhalb der Membran, was zu einer Erhöhung der Protonenleitfähigkeit vor allem bei niedriger Luftfeuchtigkeit führte. Dies führten sie auf unterschiedliche Wasserrückhaltung und Oberflächenenergiegradienten der oberflächenmodifizierten Silicananopartikel zurück.

Wenn ein Material gegensätzliche Eigenschaften wie positive/negative Ladung oder hydrophile/hydrophobe Benetzbarkeit an zwei gegenüberliegenden Grenzflächen aufweist, wird von

---

einem Janus-Material gesprochen.<sup>131, 132</sup> Dabei werden Janus-Partikel<sup>133</sup> in Form von Schichten<sup>134</sup> und Stäbchen<sup>135</sup> untersucht. Das Konzept der Janus-Membranen ist in der aktuellen Forschung vor allem in den Bereichen der Öl-Wasser-Trennung<sup>132, 136</sup>, Feuchtigkeitssensoren<sup>137, 138</sup> und Membrandestillation<sup>139, 140</sup> von Interesse. Eine poröse Janus-Membranstruktur ermöglicht das Zusammenwirken der gegensätzlichen Eigenschaften an den Grenzflächen und führt zu einem gerichteten Transportverhalten innerhalb der Membran.<sup>132, 141</sup>

Es gibt eine Vielzahl von Herstellungsmethoden von Janus-Membranen. Sie lassen sich einteilen in die Einzelschichtmodifikation oder die Herstellung eines Doppelschichtkomposit. Bei der Einzelschichtmodifikation erfolgt die Erzeugung der Benetzungsasymmetrie über eine asymmetrische Behandlung der Membran.<sup>136, 142</sup> Eine asymmetrische Benetzung wurde über oberflächeninitiierte Photopolymerisation erreicht.<sup>143</sup> Membranen aus Kohlenstoffnanoröhrchen wurden seitenselektiv mit unpolarem Polystyrol (PS) und polarem Poly(*N,N*-dimethylaminoethylmethacrylat) (PDMAEMA) funktionalisiert. Zur Herstellung von Doppelschichtkompositen werden zwei unabhängig voneinander hergestellte Membranen zusammengebracht. Dies wird z. B. über Vakuumfiltration<sup>144</sup>, Elektrospinnen<sup>145</sup> oder Verwebung von Fasern<sup>146</sup> durchgeführt. GENG *et al.*<sup>147</sup> haben über sequentielles Elektrospinnen Polymermembranen ausgehend von Polyacrylnitril- und Polyvinylpyrrolidon-Fasern hergestellt.

Ausgehend von den verwendeten Materialien werden Janus-Membranen in vier Kategorien eingeteilt: Polymermembranen, anorganische Membranen, Polymer-anorganische Hybridmembranen und andere Ausgangsmaterialien.<sup>10</sup> Polymermembranen werden in der Regel über die Herstellung von Doppelschichtkompositen ausgehend von zwei Polymeren mit unterschiedlicher Benetzbarkeit hergestellt. Durch *post-grafting* von PDMAEMA und PDMS auf unterschiedlichen Seiten eines Baumwollgewebes wurde eine Janus-Membran für die Abtrennung von Öl aus einer Öl-Wasser-Emulsion erhalten.<sup>148</sup> Anorganische Janus-Membranen werden in der Regel über Einzelschichtmodifikation hergestellt. Durch die Strukturierung eines Kupferschaums mit einem Femtosekundenlaser wurden Membranen hergestellt, die gerichteten Wassertransport zeigen.<sup>149</sup> Die seitenselektive Laserbehandlung führt zu einer Aufrauung der Oberfläche durch die Bildung mikro- und nanoskaliger Strukturen auf einer Seite der Kupfermembran. Diese Seite wird superhydrophil, wohingegen die unbehandelte Seite hydrophob bleibt. Anorganische Membranen werden auch durch Funktionalisierung mit niedermolekularen Verbindungen zur Herstellung von Janus-Hybridmaterialien verwendet. CHENG *et al.*<sup>150</sup> modifizierten ein Kupfernetz mit (Heptadecafluorodecyl)trimethoxysilan. Durch eine seitenselektive Hydrophobierung durch Gasphasenabscheidung wurde ein unidirektionaler Wassertransport erzielt, wobei Wasser von der hydrophoben zur hydrophilen Seite transportiert wird. Janus-Eigenschaften von Polymer-anorganischen Hybridmembranen werden über die Modifikation der anorganischen Matrix mit verschiedenen Polymeren erreicht. In einer Studie von TUFANI *et al.*<sup>151</sup> wurde eine Aluminiumoxidmembran mit pH-responsivem negativ geladenem Poly(methylacrylsäure-co-

---

ethylenglycoldimethacrylat) und positiv geladenem Poly(4-vinylpyridin-co-ethylenglycoldimethacrylat) durch chemische Gasphasenabscheidung beschichtet, um eine Membran mit einem pH-abhängigen Ladungskontrast auf den gegenüberliegenden Seiten herzustellen. Diese Janus-Membran wurde für das Schalten des Transports eines Modellproteins, Rinderalbumin, verwendet, indem die Moleküle bei Änderung des pH-Werts der umgebenden Lösung blockiert und wieder freigegeben wurden. Mit einem zweischichtigen Film, bestehend aus einem hydrophilen mesoporösen Silicafilm und einer ca. 2 nm dicken hydrophoben PDMS-Schicht, haben LIN *et al.*<sup>14</sup> den Einfluss einer angelegten elektrischen Spannung, des pH-Werts und einer damit induzierten Oberflächenladung und der Salzkonzentration auf die Überwindung der hydrophoben Abstoßung nachgewiesen. Durch Erhöhung der elektrostatischen Anziehungskraft und Überwindung der hydrophoben Barriere schlagen sie einen "EIN"- und einen "AUS"-Zustand vor, bei denen jeweils Stofftransport möglich ist oder verhindert wird. Bei einer geringen Salzkonzentration führen sie den Transport von Kationen durch den Doppelschichtfilm auf eine überlappende elektrische Doppelschicht zurück (Abbildung 2.3c) und bei einem geringen pH-Wert auf die negative Porenoberflächenladung durch Deprotonierung der Silanolgruppen (Abbildung 2.3h). In dieser Studie wurde die Variation der Dicke der hydrophoben oberen Schicht oder die Frage, wie weit dieser Effekt getrieben werden kann, nicht berücksichtigt, und es sind zudem keine genauen Designkriterien berichtet.

Neben der Janus-Benetzbarkeit, bei der zwei gegenüberliegende Seiten unterschiedliche Benetzbarkeit aufweisen, gibt es die Möglichkeit eines Benetzungsgradienten. Dabei verändert sich die Benetzbarkeit graduell entlang der Schichtdicke einer Einzelschicht. Der gerichtete Flüssigkeitstransport entlang solcher Benetzungsgradienten wurde vor allem unter Verwendung von Fasern in Bezug auf die Anwendung als Funktionsstoffe für Sportbekleidung untersucht. WANG *et al.*<sup>152</sup> beschichteten Polyestergewebe mit einer superhydrophoben Schicht aus Titanoxid, Hexadecyltrimethoxysilan und 3-Trimethoxysilylpropan-1-thiol. Eine anschließende UV-Bestrahlung von einer Seite führt zu einer Hydrophobierung des Stoffes, die mit zunehmender Schichtdicke und somit abnehmender UV-Lichtintensität abnimmt. Neben der UV-Bestrahlung führt auch eine Plasmabehandlung<sup>153</sup> oder chemische Modifikation<sup>154</sup> zu einem Benetzungsgradienten entlang des Gewebes. Eine weitere Möglichkeit ist die Herstellung von Mehrschichtmembranen. Dabei werden einzelne Gewebeschichten mit unterschiedlicher Benetzbarkeit kombiniert.<sup>155</sup>

Janus-Membranen können, abgesehen von unterschiedlichen Benetzbarkeiten, auch unterschiedliche Ladungen aufweisen. Hierbei bietet sich mesoporöses Silica als Ausgangsmaterial an, da es von sich aus pH-responsive Silanolgruppen aufweist, die bei basischem pH-Wert negativ geladen sind. Zudem gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten hybride mesoporöse Silicananopartikel<sup>156</sup>, -nanoschichten<sup>157</sup> oder -nanostrukturen<sup>158</sup> mit selektiver Ladungsverteilung herzustellen.

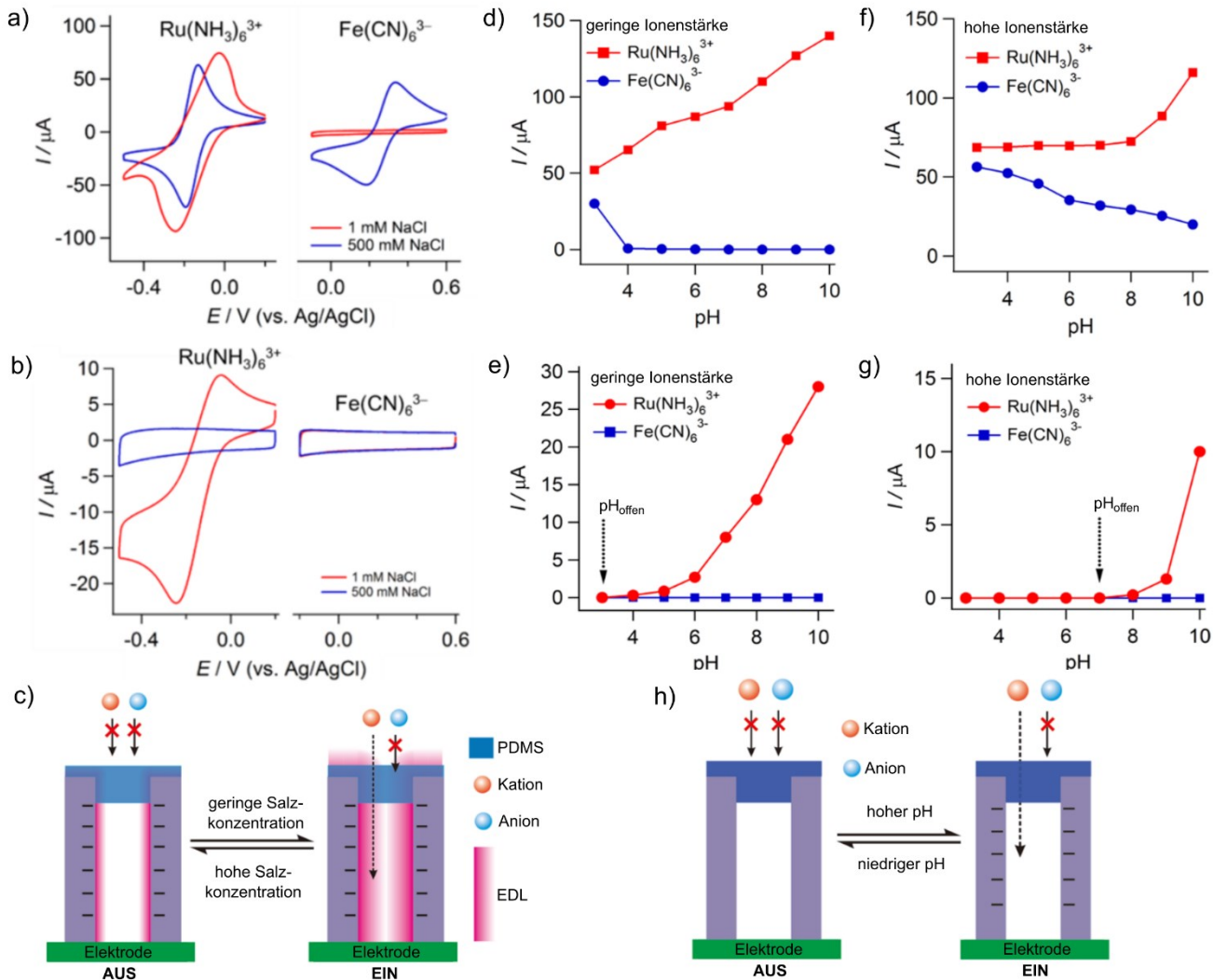


Abbildung 2.3: Cyclovoltammogramme eines unmodifizierten mesoporösen Silicafilms (a) und eines Doppelschichtfilms bestehend aus einer mesoporösen unteren Silicaschicht und einer hydrophoben PDMS Schicht (b) bei niedriger und hoher Salzkonzentration unter Verwendung von  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$  und  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ . c) Schematische Darstellung des selektiven Ionentransports bei niedriger und hoher Salzkonzentration in einem Doppelschichtfilm bestehend aus einer hydrophilen mesoporösen unteren Silicaschicht und einer hydrophoben PDMS Schicht mit eingezeichneter elektrochemischer Doppelschicht (engl.: *electrical double layer*, EDL). Cyclovoltammogramme eines unmodifizierten mesoporösen Silicafilms bei verschiedenen pH-Werten in 1 mM (d) und 0,5 mM wässriger NaCl-Lösung (f) unter Verwendung von  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$  und  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ . Cyclovoltammogramme eines Doppelschichtfilms bestehend aus einer hydrophilen mesoporösen unteren Silicaschicht und einer hydrophoben PDMS Schicht bei verschiedenen pH-Werten in 1 mM (e) und 0,5 mM wässriger NaCl-Lösung (g) unter Verwendung von  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$  und  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ . h) Schematische Darstellung des pH-gesteuerten Ionentransports in einem Doppelschichtfilm bestehend aus einer hydrophilen mesoporösen unteren Silicaschicht und einer hydrophoben oberen PDMS Schicht. Angepasst mit freundlicher Genehmigung von *American Chemical Society*.<sup>14</sup> Copyright 2016.

Poröse Doppelschichtfilme wurden von ZHOU *et al.*<sup>159</sup> bestehend aus einer mesoporösen Silicaschicht (Schichtdicke  $\sim 120$  nm, Porengröße  $\sim 8$  nm) und einer makroporösen Aluminiumoxidschicht (AAO, Schichtdicke  $\sim 60 \mu\text{m}$ , Porengröße  $\sim 80$  nm) für die Energiegewinnung durch Osmose in Salzwasser verwendet. Durch die unterschiedlichen Ladungen in den jeweiligen Schichten (positive Ladung des AAO, negative Ladung des Silicas) und der großen spezifischen Oberfläche des mesoporösen Silicas weist die Janus-Membran im Vergleich zur einfachen AAO-Membran einen niedrigeren Widerstand und eine

---

sehr gute Energieumwandlung sowie Ionenselektivität auf. Gassensorsysteme, die auf mesoporösen Kohlenstoff- und Silicafilmen mit asymmetrischen Mesostrukturen und unterschiedlichen Funktionalisierungen (COOH- und NH<sub>2</sub>-Gruppen) basieren, wurden von WANG *et al.*<sup>160</sup> über verdampfungsinduzierte Selbstanordnung (engl.: *evaporation-induced self-assembly*, EISA) und selektive Funktionalisierung hergestellt. Mesoporöse Doppelschichtfilme wurden durch konsekutive Rotationsbeschichtung erhalten. Auf der Oberfläche der Kohlenstoffschicht bildeten sich durch Oxidation bei 450 °C COOH-Gruppen. Durch Maskieren der mesoporösen Kohlenstoffschicht wurde die Silicaschicht selektiv mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) funktionalisiert. Dabei wurden Schichtdicken von ~100 nm (Silicaschicht) und ~200 nm (Kohlenstoffschicht) und Porengrößen von ~6,5 nm (Silicaschicht) und ~24 nm (Kohlenstoffschicht) erreicht. Schichtselektive Polymerfunktionalisierung von mesoporösen Silicadoppelschichten mit Schichtdicken von 160–240 nm und Porengrößen von 6–10 nm wurden von STANZEL *et al.*<sup>161</sup> durchgeführt. Bei einer konsekutiven Tauchbeschichtung wurde nur bei einer Silicaschicht TEOS mit APTES cokondensiert, wodurch in der darauffolgenden iniferterinitiierten Polymerisation nur eine Schicht selektiv mit dem positiv geladenen Poly(2-(methacryloyloxy)-ethyltrimethylammoniumchlorid (PMETAC) funktionalisiert wurde. Cyclovoltammetrische Messungen zeigten eine dominierende Rolle der unteren Schicht beim Stofftransport. Dabei wurde durch die positive Ladung in der unteren Schicht eine elektrostatische Abstoßung zwischen negativ geladenen Silanolgruppen an der Mesoporenwand und negativ geladenen Testmolekülen überwunden.

Zusammenfassend gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten Janus-Membranen herzustellen. Zur Optimierung von Janus-Membranen für technische Anwendungen ist die Kenntnis über Transportmechanismen essenziell und wichtig für die Bestimmung von Designkriterien sowie zur Optimierung von bereits bestehenden Materialien. Im Folgenden werden deshalb Transportphänomene und Abhängigkeiten anhand von Literaturbeispielen diskutiert.

### **Mechanistische Beschreibung des Fluidtransports durch poröse Membranen mit Benetzungsgradienten**

Bei einer Janus-Membran mit unterschiedlichen Benetzungseigenschaften, also einer hydrophilen und einer hydrophoben Seite, dringt ein Wassertropfen durch die hydrophobe Schicht, wenn diese dünn genug ist, und gelangt zur hydrophilen Schicht. Der Wasserkontaktwinkel (CA) bleibt dabei im hydrophoben Bereich, wobei der Tropfen trotzdem die Membran passiert. Auf der hydrophilen Seite breitet sich der Tropfen ohne Permeation durch die Membran aus (Abbildung 2.4).<sup>162</sup> Entgegengesetzt dazu wird Öl bei einer dünnen hydrophilen Schicht von der hydrophilen zur hydrophoben Seite transportiert. SI *et al.*<sup>163</sup> haben das Phänomen des unidirektionalen Fluidtransports unter Verwendung eines Janus-Nickelschaums und Wasser untersucht. Wenn ein Wassertropfen auf die hydrophobe Seite

---

einer Janus-Membran gelegt wird, wirkt einerseits der hydrostatische Druck (engl.: *hydrostatic pressure*, HP) aufgrund der Erdanziehungskraft auf den Tropfen, andererseits wirkt die hydrophobe Kraft (engl.: *hydrophobic force*, HF) entgegen der Permeation des Wassertropfens. Der notwendige Durchbruchdruck  $P_{Durchbruch}$ , um HF zu überwinden, wird über die YOUNG-LAPLACE-Gleichung beschrieben:<sup>311</sup>

$$P_{Durchbruch} = -\frac{2\gamma}{r} \cos \theta \quad (2.1)$$

Mit

$\gamma$  = Oberflächenspannung

$\theta$  = Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeitstropfen und Porenwand

$r$  = Porenradius

Wenn der HP groß genug ist, wird die HF überwunden und die Kapillarkraft (engl.: *capillary force*, CF) verstärkt den Wassertransport durch die Membran. Wenn der Wassertropfen auf die hydrophile Seite einer Janus-Membran gelegt wird, wird der Tropfen in die hydrophile Schicht aufgrund von der CF absorbiert. Dabei gleicht die HF die beiden anderen Kräfte CF+HP aus, wodurch das Wasser die Membran nicht durchdringt. Dies zeigt, dass die CF für einen unidirektionalen Fluidtransport in Janus-Membranen von großer Bedeutung ist.<sup>164</sup> Wenn ein gerichteter Wassertransport stattfindet, wird von einer Wasser-Diode gesprochen.<sup>162</sup> WU *et al.*<sup>162</sup> untersuchten die Abhängigkeit des Durchbruchdrucks, ab dem Wassertransport durch die hydrophobe Schicht möglich ist, von der Schichtdicke einer hydrophoben Polyurethan (PU)-Schicht und einer hydrophilen vernetzten Polyvinylacetat (engl.: *cross-linked*, c-PVA)-Schicht. Sie zeigten, dass bei dünneren PU-Schichten ein geringer Durchbruchdruck notwendig ist, weshalb Wasser die Membran einfacher durchdrang (Abbildung 2.4c). WU *et al.* haben die Schichtdicke der PU-Schicht konstant bei  $7 \mu\text{m}$  eingestellt, was - der Herstellungsmethode geschuldet - die dünnst mögliche Schichtdicke war, und variierten die Schichtdicke der c-PVA-Schicht. Bei einer Schichtdicke von  $29,1 \mu\text{m}$  wurde der geringste Durchbruchdruck bestimmt (Abbildung 2.4d). Sie vermuteten, dass bei dünneren c-PVA-Schichten die Kapillarkraft dominiert und somit der Durchbruchdruck gering ist. Im Gegensatz dazu nimmt die HF proportional mit der Schichtdicke zu und verhindert die Wasserpermeation. Als Voraussetzung für einen gerichteten Fluidtransport müssen die Schichtdicken von hydrophober und hydrophiler Schicht so weit voneinander abweichen, dass der Transmembrandruck ausreichend unterschiedlich ist. Zusätzlich haben Hydrophobizität oder Porengröße einen signifikanten Einfluss auf den Durchbruchdruck und somit den gerichteten Transport.<sup>165, 166</sup>



Dies ist in der Differenz der freien Gibbs-Energie  $\Delta G$  des Fluidtransports durch die Membran ausgehend von den beiden Beiträgen der hydrophilen ( $\Delta G_1$ ) und der hydrophoben Schicht ( $\Delta G_2$ ) definiert:<sup>312</sup>

$$\Delta G_1 = -P_1 \Delta V_1 = -2\pi r_1 \gamma \cos \theta_1 H_1 \quad (2.2)$$

$$\Delta G_2 = -P_2 \Delta V_2 = -2\pi r_2 \gamma \cos \theta_2 H_2 \quad (2.3)$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 \quad (2.4)$$

Dabei wird der Kapillardruck  $P$  ausgehend von der YOUNG-LAPLACE-Gleichung (2.1) berechnet.  $\Delta V$  beschreibt das durch Fluidpenetration eingenommene Porenvolumen.

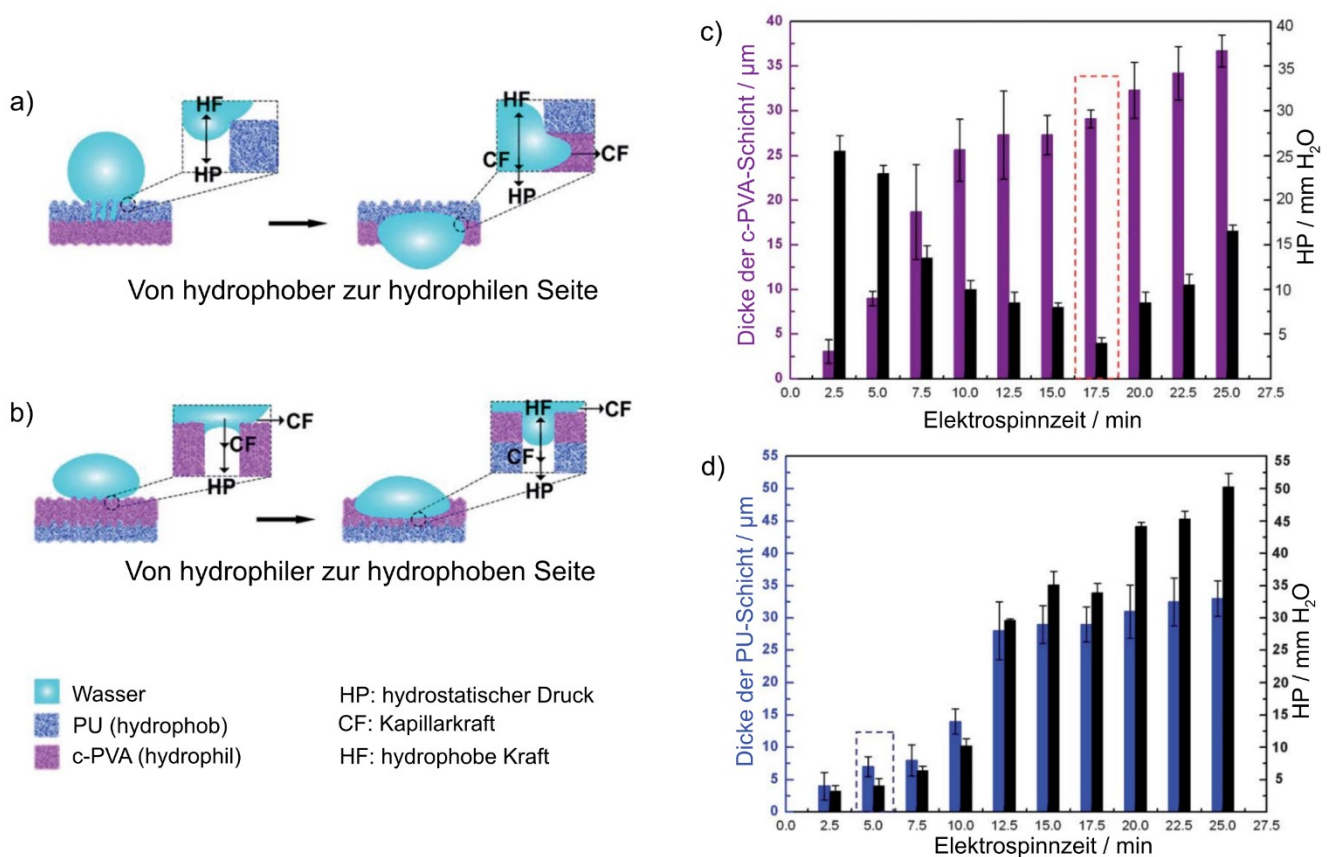


Abbildung 2.4: Mechanismus des unidirektionalen Wassertransports durch eine Janus-Membran bestehend aus einer hydrophoben PU- und einer hydrophilen c-PVA-Schicht. a) Wasser wird auf die hydrophobe Seite getropft. b) Wasser wird auf die hydrophile Seite getropft. c) Der Zusammenhang zwischen der Elektrospinnzeit, der Schichtdicke der PU-Schicht und dem hydrostatischen Druck ausgehend von einem Kompositfilm aus einer hydrophoben PU- und einer hydrophilen c-PVA-Schicht. d) Der Zusammenhang zwischen der Elektrospinnzeit, der Schichtdicke der c-PVA-Schicht und dem hydrostatischen Druck ausgehend von einem Kompositfilm aus einer hydrophoben PU- und einer hydrophilen c-PVA-Schicht. Angepasst mit freundlicher Genehmigung von *Royal Society of Chemistry*.<sup>162</sup>

TIAN *et al.*<sup>167</sup> verwendeten ein Modell aus Mikrozyklindern mit einem Benetzungsgradienten entlang der Membrandicke und zeigten in Simulationen, dass ein Fluid die Membran von der lyophoben Seite zur lyophilen Seite passiert. Von der anderen Seite ist dies nicht möglich. Dieser anisotrope

---

Durchdringwiderstand des Fluids wird auf den Unterschied im kritischen Durchbruchdruck aus den beiden verschiedenen Richtungen zurückgeführt. Zudem zeigten sie ein optimiertes Verhältnis des kritischen Durchbruchdrucks mit dem Abstandsverhältnis der Zylindermembran und durch Erhöhung des Benetzungsgradienten. Das Zusammenspiel aus synergistischem Verhalten und individuellen Eigenschaften der jeweiligen Grenzflächen von Janus-Membranen vor allem mit unterschiedlichen Benetzungseigenschaften wurde von AN *et al.*<sup>168</sup> unter Verwendung von Doppelschichtmembranen bestehend aus geladenen hydrophilen Kohlenstoffnanoröhrchen und einer hydrophoben Microfiltrationsmembran untersucht. Dabei wurde die Schichtdicke der hydrophoben Schicht variiert, um einerseits Wasserpermeation zu verhindern und andererseits den Kontakt zwischen einem Öltropfen und der hydrophoben Schicht zu ermöglichen. Somit wurden Leicht- und Schweröle aus einem Öl-Wasser-Gemisch abgetrennt. Sie zeigten auch einen direkten Zusammenhang zwischen der Schichtdicke der einzelnen Schichten und den Transporteigenschaften. In dieser Studie wurden die Schichtdicken jedoch als Massenschichtdicken angegeben, was ein Vergleich mit anderen Studien nicht ermöglicht. Janus-Membranen werden auch für den unidirektionalen Transport von Gasen verwendet, wobei Luftblasen wie andere Fluide z. B. Wasser die Janus-Membran nur von einer Seite aus passieren.<sup>169, 170</sup> MIAO *et al.*<sup>171</sup> untersuchten den gerichteten Wassertransport entlang eines Benetzungsgradienten eines dreischichtigen Gewebes bestehend aus einer hydrophoben Schicht (PU), einer Transferschicht (PU und hydrolisiertes Polyacrylnitril (HPAN)) und einer superhydrophilen Schicht (HPAN). Sie beobachteten einen verbesserten unidirektionalen Wassertransport entlang des dreischichtigen Gewebes im Vergleich zu einem doppelschichtigen PU/HPAN-Gewebe. Sie vermuten, dass die zusätzliche Transferschicht der Schlüsselaspekt des kontinuierlichen, gerichteten Wassertransports und des Verhinderns einer Wiederbenetzung der inneren Schicht ist, was mit deren vorgeschlagenen Mechanismus übereinstimmt (Abbildung 2.5): Wenn ein Wassertropfen auf die hydrophobe Seite gesetzt wird, wirken wie bei einer Janus-Doppelschicht die entgegengesetzten Kräfte HF und HP auf ihn. Dabei durchdringt der Tropfen auch hier die hydrophobe Barriere, wenn der HP größer als die HF ist (Abbildung 2.4). Bei der Dreischichtmembran wird die Wasserausbreitung in der Übertragungsschicht durch die Kapillarkraft der Übertragungsschicht ( $CF_1$ ) und den HP beschleunigt. Darauf folgend dringt Wasser in die superhydrophile Schicht wegen dessen zusätzlicher Kapillarkraft ( $CF_2$ ) ein und verursacht ein Austrocknen der hydrophoben Schicht (Abbildung 2.5a). Wenn ein Wassertropfen auf die superhydrophile HPAN-Schicht gegeben wird, dringt der Tropfen direkt ein. Ein weiteres Eindringen in die weniger hydrophile Transferschicht wird zum einen durch die abnehmende Benetzbarkeit und die darunterliegende hydrophobe PU-Schicht verhindert (Abbildung 2.5b). Dieser Mechanismus stimmt mit den experimentellen Analysen des Durchbruchdrucks überein.<sup>171</sup>

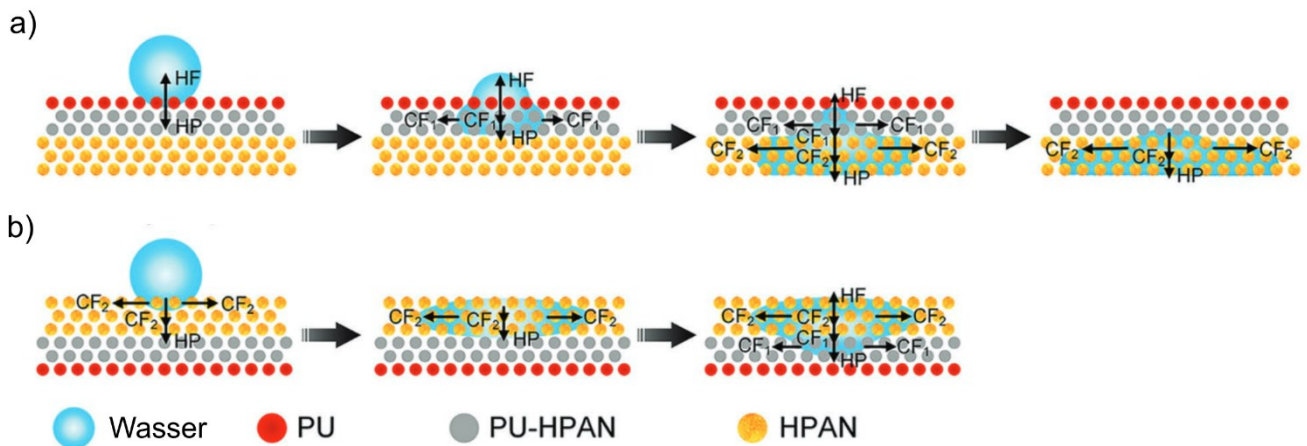


Abbildung 2.5: Gerichteter Wassertransportmechanismus durch eine dreischichtige Fasermembran bestehend aus einer hydrophoben PU-Schicht (rot), einer PU-HPAN-Transferschicht (grau) und einer superhydrophilen HPAN-Schicht (gelb). a) Wasser wird auf die hydrophobe Schicht getropft. b) Wasser wird auf die hydrophile Schicht getropft. Verwendet mit freundlicher Genehmigung von Wiley.<sup>171</sup>

### Fluidkondensation in porösen Mehrschichtmembranen

Die Fluidverteilung und Wasserkondensation in mesoporösen Silicaschichten mit unterschiedlichen Porengrößen wurde von FUERTES *et al.*<sup>45</sup> untersucht. Sie untersuchten die Wasserdampfadsorption in mehrschichtigen mesoporösen Filmen, wobei die Schichten unterschiedliche Porengrößen von 2,6 nm und 10 nm aufweisen. Sie zeigten, dass sich das Sorptionsverhalten von Lösungsmitteldampf in einer mesoporösen Schicht innerhalb einer Multischicht von dem eines isolierten Films unterscheidet. Dies wird auf den Einfluss von benachbarten Schichten auf die Sorption von Lösungsmitteldampf in einer bestimmten Schicht eines mehrschichtigen mesoporösen Films zurückgeführt. SANSIERRA *et al.*<sup>46</sup> entwickelten diesen Ansatz für Tamm-Modus-basierte Geräte weiter, die für Dampfsensoren eingesetzt werden. Hierbei fehlt jedoch der Einfluss der Benetzbarkeit einzelner Schichten und der Zusammenhang mit der Wasserkondensation in der mesoporösen Struktur.

Die meisten Studien zu porösen Janusmembranen konzentrieren sich auf eine Anwendung und verschiedene Membranarchitekturen, wie Benetzungsgradienten, Schichtdickenvariation oder unterschiedliche poröse Strukturen, wurden nicht systematisch berücksichtigt und untersucht. Das dahinterliegende Prinzip von Fluid- und dem einhergehenden Stofftransport ist bis heute nicht vollständig verstanden. Benetzungsgradienten wurden in Bezug auf mehrschichtige Gewebe untersucht, jedoch vor allem im Zusammenhang von Fasern mit Schichtdicken und Porengrößen im Mikrometer-Bereich. Vor allem auf der Nanoskala ist Wasserpermeation durch Membranen mit Benetzungsgradienten nicht systematisch untersucht. Um Limitierungen des gerichteten Transports auf der Nanoskala zu verstehen und den benetzungsabhängigen Transport zu optimieren, muss der Einfluss von Membraneigenschaften wie Benetzungsmuster oder Benetzungsgradienten in definierten Nanoporen weiter untersucht werden. Dabei sollten, wie in ersten Ansätzen von FUERTES *et al.*<sup>45</sup> und LIN *et al.*<sup>14</sup>

---

gezeigt, materialbedingte Eigenschaften wie die Porengeometrie und die Oberflächenladung berücksichtigt werden.

---

### 3. Methoden

---

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Methoden eingeführt. Zunächst wird die Funktionalisierung von Oberflächen und Nanoporen über *grafting-through* beschrieben. Danach folgen die analytischen Methoden Cyclovoltammetrie (CV), Ellipsometrie und EIS.

#### 3.1. Oberflächenfunktionalisierung mittels *grafting-through*

Vorteile von mesoporösem Silica liegen vor allem in der großen spezifischen Oberfläche und der geordneten, einstellbaren porösen Struktur. Durch Modifizierung der Silicaoberfläche werden Hybridmaterialien hergestellt, die auf äußere Reize wie den pH-Wert<sup>172, 173</sup>, Temperatur<sup>174</sup> oder Licht<sup>175</sup> reagieren. Funktionale Hybridmaterialien werden zum einen über Cokondensation und zum anderen über *post-grafting* hergestellt. Bei der Cokondensation werden die funktionalen Einheiten *in-situ* während der Herstellung des Silicas, z. B. über Alkoxysilan-Funktionen, direkt kovalent in das Silicanetzwerk eingebaut.<sup>176, 177</sup> Im Fall von *post-grafting* wird zunächst der mesoporöse Silicafilm hergestellt, um diesen dann durch Aufpfropfen von niedermolekularen Verbindungen oder Polymeren unter Ausbildung kovalenter Bindungen zu funktionalisieren.<sup>23, 176, 178</sup> Um mesoporöses Silica mit Polymeren zu funktionalisieren gibt es die Möglichkeit der *grafting-to*, *grafting-from* und *grafting-through* Methoden. Bei *grafting-to* wird ein vorab synthetisiertes Polymer über eine funktionelle Ankergruppe kovalent an die Oberfläche, bzw. an das mesoporöse Material, angebunden (Abbildung 3.1a). Bei *grafting-from* wird die Polymerisation direkt an der Oberfläche über einen angebundenen Initiator gestartet (Abbildung 3.1b).<sup>23</sup> *Grafting-through* ist eine Kombination aus beiden Methoden, bei der polymerisierbare Gruppen an der Oberfläche an der der in Lösung initiierten Polymerisation teilnehmen und somit sowohl Monomere als auch wachsende Polymerketten an der Oberfläche vorhanden sind (Abbildung 3.1c).<sup>179-182</sup> Dabei wird die Oberfläche zunächst mit einer polymerisierbaren Monomereinheit, bei radikalischen Polymerisationen in der Regel einer Vinyl-Einheit, modifiziert. Die Polymerisation wird dann in Lösung gestartet. Während der Polymerisation werden oberflächengebundene Monomereinheit in die wachsenden Ketten integriert, was zu einer kovalenten Anbindung der Polymerkette an die Oberfläche führt, ähnlich dem *grafting-to* Mechanismus. Anschließend wächst das Polymer nach dem *grafting-from* Mechanismus durch Monomere aus der Reaktionslösung weiter.<sup>183</sup> Somit ist eine Initiatoranbindung nicht notwendig, was das Spektrum an möglichen Initiatoren erweitern kann.

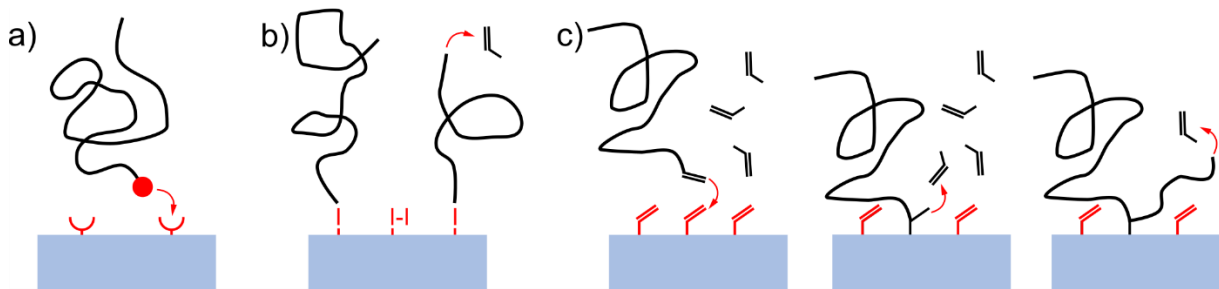


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der *grafting-to* (a), *grafting-from* (b) und *grafting through* Mechanismen (c). Darstellung wurde in Anlehnung an die Literatur<sup>182</sup> angefertigt. Angepasst mit freundlicher Genehmigung von *American Chemical Society*. Copyright 2016.

*Grafting-through* wird verwendet, um Polymer an andere Polymere<sup>167, 168</sup>, biologische Ausgangsprodukte<sup>165, 166</sup> oder anorganische Oberflächen<sup>164</sup> kovalent zu binden. So zeigen VAN HEST und Mitarbeitenden die Verwendung von *grafting-through* zur Anbindung von Peptiden an den Seitenketten von Polymeren.<sup>189</sup> Sie polymerisierten Makromonomere ausgehend von Glutaminsäure und dem Peptid VPGVG (V = Valin, P = Prolin, G = Glycin) über eine ATRP. Poly(2-oxazolin) wurde von GIESELER *et al.* als Makromonomer verwendet, wobei es über die Vinylendgruppen über einen *grafting-through* Mechanismus und eine ATRP polymerisiert wurde.<sup>190</sup> Zufällige Copolymere auf Basis von Polymethacrylaten mit polyedrischen oligomeren Silsesquioxan-Einheiten als Seitengruppen wurden über *grafting-through* und ATRP von ALEXANDRIS *et al.* hergestellt.<sup>191, 192</sup>

*Grafting-through* wird hauptsächlich zum Modifizieren von planaren Oberflächen oder unporösen Nanopartikeln verwendet. Dabei werden diese nach der Funktionalisierung, mit z. B. Allylgruppen wie Makromonomere, behandelt. NGO *et al.*<sup>193</sup> modifizierten die Oberfläche von Titandioxidnanopartikeln zunächst mit 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat. Durch die immobilisierte Vinylgruppe wurde Methylmethacrylat (MMA) radikalisch über eine RAFT-Polymerisation polymerisiert. LOWES *et al.*<sup>194</sup> verglichen *grafting-from* und *grafting-through* bei der Funktionalisierung von Titandioxidnanopartikel mit PS. Sie zeigten, dass bei der Funktionalisierung über *grafting-from* weniger Initiator notwendig ist als bei *grafting through*, um höhere Polymermengen an der Oberfläche zu erhalten. Über eine freie radikalische Polymerisation wurden oberflächengebundene Polymere mit einer Molmassen von 320.000 g mol<sup>-1</sup> über *grafting-from* und einer Molmasse von 78.000 g mol<sup>-1</sup> über *grafting-through* erhalten. Polymethylmethacrylat- (PMMA-) funktionalisierte Zinkoxidnanopartikel wurden über eine Photopolymerisation von MMA und Methacrylat-funktionalisierte Zinkoxidnanopartikel bei 365 nm hergestellt.<sup>195</sup> Es wurde beobachtet, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit zunächst mit der Zeit zunahm, da die wachsenden PMMA-Bürsten die Zinkoxidnanopartikel in der Dispersion stabilisierten und somit vermutlich den Initiierungsmechanismus beeinflussen. Die Polymerisationsgeschwindigkeit nahm jedoch nach 200-400 s wieder deutlich ab, als PMMA-Bürsten den Zugang zur Oberfläche für wachsende Polymerketten behinderten, wobei ein Monomerumsatz von bis zu 45 % erreicht wurde.

---

ETXEBERRIA *et al.*<sup>196</sup> funktionalisierten CdSe-Nanopartikel mit PS über *grafting-through* ausgehend von einer radikalischen Polymerisation unter Zugabe von Azobisisobutyronitril (AIBN).

SCHIPP und Mitarbeitenden<sup>197</sup> stellten über *grafting-through* unter Nutzen einer reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungspolymerisation (engl.: *reversible addition-fragmentation chain transfer*, RAFT-Polymerisation) PMMA-Silicananopartikel her und kombinierten somit das erste Mal diese beiden Polymerisationsmethoden auf Silica. Neben einer Allylgruppe zeigten sie auch die *grafting-through* Polymerisation ausgehend von an die oberflächengebundenen Azoverbindungen. Sie wiesen auf den Vorteil hin, dass der gleiche Silicagehalt zur Herstellung verschiedener, gewünschter Molekulargewichte verwendet werden kann. Die Variation erfolgt dabei durch die Anpassung der Monomer- und der Initiatormenge. Dies kann ein Vorteil im Gegensatz zur *grafting-from* Methode sein, bei der die Menge des Initiators und der Partikelgehalt verknüpft sind. FAZLI *et al.*<sup>198</sup> kombinierten *simultaneous reverse* und normale Initiation der ATRP von MMA, um Silica-Aerogel über *grafting-through* zu funktionalisieren. Durch die Anbindung an die Oberfläche über eine Allylgruppe erhielten sie zweifache y-förmige PMMA-Ketten, wobei keine Untersuchung von möglichen mehrfachen Anbindungen an die Oberfläche durchgeführt wurde. Durch das Anbinden eines Azo-Initiators an die Oberfläche von Silicananopartikeln copolymerisierten TITIRICI *et al.*<sup>199</sup> Ethylenglycol-dimethacrylat und Methacrylsäure unter Verwendung eines Kettentransferreagens über eine RAFT-Polymerisation. Durch Verringern der Initiatormenge verringerten sie die angebundene Polymermenge und die damit einhergehende Gelierung.

*Grafting-through* weist, wie an der Vielzahl an Beispielen gezeigt, ein breites Anwendungsspektrum zur Funktionalisierung von diversen Polymeren oder Oberflächen auf. Doch nur wenige Studien haben sich mit dem mechanistischen Verständnis beschäftigt. HENZE *et al.*<sup>182</sup> untersuchten den Einfluss mehrerer Parameter, u. a. Polymerisationszeit, Monomerkonzentration und Monomerankerdichte auf der Oberfläche, auf die *grafting-through* Polymerisation von verschiedenen Monomeren auf Kieselgel. Sie zeigten, dass die *grafting-through* Polymerisation unabhängig der zuvor genannten Parameter selbstlimitierend ist. Durch fortschreitende Polymerisation wird die Oberfläche durch schon angebundene Polymere nicht mehr zugänglich für wachsende, noch nicht an die Oberfläche gebundene Polymerketten oder Monomere und es wird eine maximale Polymermenge erreicht. Dieser Vorgang ist über die Auftragung der Pfropfdichte gegen die Polymerisationszeit durch eine Sättigungskurve beschrieben (Abbildung 3.2a). Sie schließen daraus, dass die *grafting-through* Methode robust gegenüber schwankenden Prozessparametern ist, was in annähernd gleichen Polymerfilmdicken resultiert. Dies war zu erwarten, da aufgrund von sterischen Effekten ab einer kritischen Menge an oberflächengebundenem Polymer keine wachsenden Polymerketten mehr an die Oberfläche binden. Die Pfropfdichte ist durch den Gyrationradius und ein damit verbundener, möglicher Verlust der Entropie eingeschränkt.<sup>313</sup>

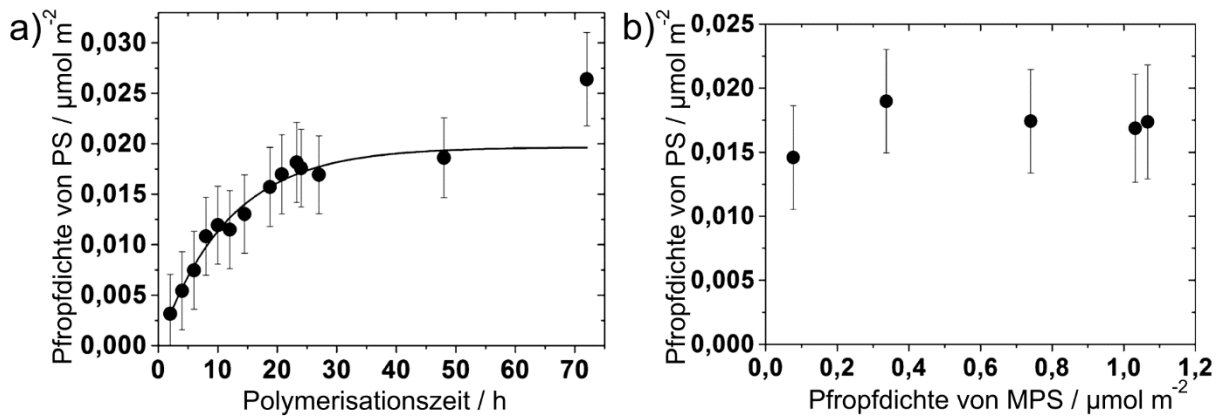


Abbildung 3.2: a) Einfluss der Polymerisationszeit auf die Pflropfdichte von PS auf Kieselgel bei konstanten Reaktionsbedingungen. b) Pflropfdichte von PS auf Kieselgel in Abhängigkeit der Pflropfdichte des oberflächengebundenen Monomers MPS. Angepasst mit freundlicher Genehmigung von *American Chemical Society*.<sup>182</sup> Copyright 2016.

Wachsende Polymerketten können nachdem sie an die Oberfläche angebunden sind auch ein weiteres Mal mit oberflächengebundenen Monomeren reagieren und Schleifen ausbilden. Dadurch bilden sich Mikroarme oder bimodal angebundene Polymerketten auf der Oberfläche. DATTA *et al.*<sup>183</sup> zeigten über Simulationen, dass dies erst bei einer hohen Initiatordichte der Fall ist. HENZE *et al.*<sup>182</sup> vermuten, dass mehr als eine Anbindung an die Oberfläche und eine dafür notwendige geknäulte Konformation der wachsenden Polymerkette an der Oberfläche unwahrscheinlich ist. Sie zeigten, dass eine geringe Menge an oberflächengebundenem Monomer (Methacryloyloxy-propyltrimethoxysilan MPS) die Bildung einer Polymerschicht nicht signifikant beeinflusst (Abbildung 3.2b).

LIN *et al.*<sup>200</sup> untersuchten den Einfluss von Silanolgruppen auf der Oberfläche von Silicananopartikeln auf die radikalische Polymerisation von MMA. Sie polymerisierten MMA unter Zugabe von MPS-funktionalisierten Silicananopartikeln und Benzoylperoxid über einen *grafting-through* Mechanismus. Die Silanolgruppen auf der Oberfläche der Nanopartikel beschleunigt die Zersetzung des Benzoylperoxids und erhöhen somit dessen Verbrauch ohne eine Polymerisation zu initiieren. Zudem wurde die Wahrscheinlichkeit eines Kettentransfers und die Polymerisationsgeschwindigkeit durch die Zunahme der MPS-Dichte erhöht, da durch Zunahme der MPS-Dichte die Anzahl an Silanolgruppen verringert wird. Des Weiteren bindet schneller eine größere Menge an Polymer an die Oberfläche, was die Nanopartikeloberfläche passiviert. Dies hat zur Folge, dass Benzoylperoxid nicht mehr mit den Silanolgruppen reagiert, jedoch auch, dass keine weiteren PMMA-Ketten mehr an die Oberfläche gebunden werden.

BIALK *et al.*<sup>201</sup> polymerisierten MMA und MPS-funktionalisierte Si-Wafer unter Zugabe von AIBN. Sie zeigten, dass durch Zunahme der Initiatormenge nur kurze Ketten gebildet werden, die jedoch einfacher durch eine bereits angebundene Polymerschicht bis zur Oberfläche diffundieren. Dies erhöht die Polymerdichte auf der Oberfläche. Die Filmdicke wird jedoch nicht beeinflusst, da unabhängig von der



---

Pfropfdichte die oberflächengebundenen Monomereinheiten ab einer bestimmten Segmentdichte und nicht ab einer bestimmten Polymerkettendichte blockiert werden.

Interessanterweise wurde gezeigt, dass *Confinement* den Mechanismus von *grafting-through* beeinflusst. Bei der ATRP-Polymerisation von Styrol unter Verwendung von MPS-funktionalisierten Graphen-Nanoplättchen<sup>202</sup> oder Nanoton<sup>203</sup> wurde gezeigt, dass im *Confinement* aufgrund der räumlichen Begrenzung kürzere Kettenlängen als in Lösung erreicht werden. Zudem ist die Polydispersität größer als in Lösung. Die geringere Kettenlänge und die höhere Polydispersität wird auf die gehinderte Diffusion von ungebundenen Monomeren im *Confinement* zurückgeführt. Eine Polymerisation über *grafting-through* lässt sich somit auf einer planaren Oberfläche besser kontrollieren als in räumlich begrenzten nanoskaligen Poren.

*Grafting-through* ist aufgrund der Vielseitigkeit der verwendeten Monomere, Initiatoren, Polymerisationsarten und möglichen Oberflächen eine geeignete Möglichkeit Mesoporen zu funktionalisieren, wobei nur wenige Beispiele für die Polymerfunktionalisierung von Mesoporen bekannt sind. WIKBERG *et al.*<sup>204</sup> verwendeten *grafting-through* für die Funktionalisierung von mesoporösen Silicapartikeln mit 10 nm Porendurchmesser zunächst mit MPS und einer nachfolgenden freien radikalischen oder RAFT-Polymerisation von zwitterionischen Sulfoalkylbetain-Monomeren. Im Vergleich zur freien radikalischen Polymerisation wiesen die Partikel, die über RAFT mittels *grafting-through* funktionalisiert wurden, geringere Beschichtungsmengen aber dafür eine bessere Polymerverteilung innerhalb der Mesoporen auf, wie durch die mittels Gassorption bestimmten Oberfläche und Porengrößenverteilung gezeigt. Eine *grafting-through* Polymerfunktionalisierung von mesoporösen Silicaschichten mit sichtbarem Licht und plasmoneninduzierter, iniferterinitiiert RAFT-Polymerisation wurden von JOHN *et al.*<sup>205</sup> aus unserer Gruppe gezeigt. Dabei wurden zunächst mesoporöse Silicafilme mit eingebetteten Goldnanopartikeln hergestellt. Im nächsten Schritt erfolgte unter Verwendung des Initiators 4-Cyano-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)-sulfanyl]pentansäure (CDTPA) eine lokale Polymerisation von DMAEMA mittels *grafting-through* durch sichtbares Licht und Oberflächenplasmonen. In einer neueren Studie von YISMAW *et al.*<sup>206</sup> wurden mesoporöse MCM-48 Silicananopartikel mit Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM) über *grafting-through* funktionalisiert, wobei die Polymerisation hauptsächlich an der äußeren Oberfläche der Partikel stattfindet und nur wenig Polymer innerhalb der Mesoporen nachweisbar war. YISMAW *et al.* führten dies auf Polymerketten an der äußeren Oberfläche zurück, die die Porenöffnungen blockieren. Unter den verwendeten Polymerisationsbedingungen wuchsen Polymerketten an der äußeren Oberfläche so schnell, dass die Diffusion von wachsenden Polymerketten aus der Lösung in die Mesoporen fast vollständig verhindert wurde. Dies wurde durch SAXS-Messungen und Gassorptionsmessungen nachgewiesen, da durch die Polymeranbindung sowohl Porosität, Porendurchmesser und Porenstruktur nicht signifikant beeinflusst wurde. WU *et al.*<sup>207</sup> funktionalisierten mesoporöse Titandioxidnanopartikel zunächst mit Vinyltri-

---

methoxysilan. Es folgte eine Oberflächenelektropolymerisation eines mit Vinylgruppen modifizierten Tris-(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)-Derivats über *grafting-through*. Durch REM- und EDX-Elementmapping zeigten sie, dass der Polymeranteil am Poreneingang am größten war und mit der Porentiefe abnahm.

Obwohl *grafting-through* einen weiten Anwendungsbereich vorweist und eines der robustesten Verfahren zur Oberflächenmodifizierung ist, ist der Polymerisationsmechanismus vor allem in Mesoporen nicht umfassend untersucht. Wenige Untersuchungen zeigen, dass im Vergleich zu planaren Oberflächen *grafting-through* störanfälliger ist und oft geringere Polymermengen im Vergleich zu *grafting-from* berichtet werden, was auf den begrenzten Raum im *Confinement* zurückzuführen ist. Trotzdem spricht die Anwendungsmöglichkeit vieler verschiedener Initiatoren und die Unempfindlichkeit gegenüber Reaktionsparametern für diese Methode zur Anbindung von Polymeren in Mesoporen. Zusätzlich muss beachtet werden, die Polymerisation auf die Porenoberfläche zu beschränken, um das Blockieren der Porenöffnung zu verhindern und die Menge an kovalent gebundenem Polymer in Nanoporen zu erhöhen.

### 3.2. Cyclovoltammetrie

CV gehört zu den dynamischen, elektroanalytischen Methoden, mit denen sich u. a. die Kinetik von Elektronentransferprozessen und elektrochemische Reaktionsmechanismen untersuchen lassen.<sup>208, 209</sup> In dieser Arbeit dient CV zur Quantifizierung der Zugänglichkeit von Mesoporen durch geladene Testmoleküle in Abhängigkeit des pH-Werts und der Ladung der verwendeten, an der Elektrode detektierbaren Testmoleküle ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  und  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ ). Wenn die verwendeten Testmoleküle die Poren des mesoporösen Silicafilms passieren und zur darunter liegenden Arbeitselektrode gelangen, werden diese reduziert bzw. oxidiert, wobei ein elektrisches Signal durch eine Elektronentransferreaktion an der Elektrode erzeugt wird. Wenn die Testmoleküle, z. B. durch elektrostatische Abstoßung, die Pore nicht passieren, ist kein Strom messbar.<sup>210</sup> Dabei ist der messbare Spitzenstrom über die NERNST-Gleichung (4.1) proportional zur detektierten Konzentration der Testmoleküle. Dieses Messprinzip wird in der Literatur häufig für die Charakterisierung der Porenzugänglichkeit mesoporöser Filme angewendet.<sup>211, 212</sup>

Die folgenden Beschreibungen zum Messprinzip von CV beziehen sich auf ein Review von HEINZE<sup>213</sup>, Arbeiten von MABBOTT<sup>209</sup> und einem Artikel von ELGRISHI *et al.*<sup>208</sup> Allgemein besteht der Messaufbau für CV aus drei Elektroden: der Arbeitselektrode (AE), der Gegenelektrode (GE) und der Referenzelektrode (RE) (Abbildung 3.3a). Zwischen der AE und der RE wird ein variierendes Potential  $U(t)$  angelegt, wobei zwischen der AE und der GE der Elektronentransfer  $i(t)$ , der durch mögliche Redox-Reaktionen an der AE ausgelöst wird, stattfindet. Bei einer Messung wird ein sich zeitlich linear änderndes Potential ausgehend von einem Anfangspotential  $U_1$  angelegt (Abbildung 3.3b). Wenn das Umkehrpotential  $U_2$

erreicht wird, wird ein weiteres sich zeitlich linear änderndes Potential in die umgekehrte Richtung angelegt. Nach Erreichen des zweiten Umkehrpotentials  $U_3$  wird das Potential zum Anfangspotential zurückgeführt.

Wenn für die Aktivitätskoeffizienten  $a = 1$  angenommen wird, wird das Konzentrationsverhältnis zwischen der oxidierten  $c_{ox}$  und der reduzierte Spezies  $c_{red}$  bei reversiblen Elektrodenprozessen über die NERNST-Gleichung 4.1 bestimmt:

$$E = E^0 \frac{RT}{zF} \log \left( \frac{c_{ox}}{c_{red}} \right) \quad (4.1)$$

Die Elektrodenspannung  $E$  wird über die Standard-Elektrodenspannung  $E^0$ , die ideale Gaskonstante  $R$ , die Temperatur  $T$ , die Anzahl übertragener Elektronen  $z$  und die FARADAY-Konstante  $F$  definiert. Weitere Größen, um ein Cyclovoltammogramm auszuwerten, sind die anodischen und kathodischen Spitzenströme  $i_{p,a}$  und  $i_{p,c}$  (Abbildung 3.3c). Diese Werte werden über das Anlegen einer Tangente ermittelt. Hierbei entsprechen die Spitzenströme den Abständen zwischen Maximum bzw. Minimum des Graphen senkrecht zur entsprechenden Tangente. Über diese Werte kann eine Aussage über die Reversibilität der Redox-Reaktion getroffen werden. Bei einem reversiblen Prozess, wie es in Abbildung 3.3c der Fall ist, findet sowohl eine Reduktion als auch eine Oxidation mit vergleichbarem Spitzenstrom statt.

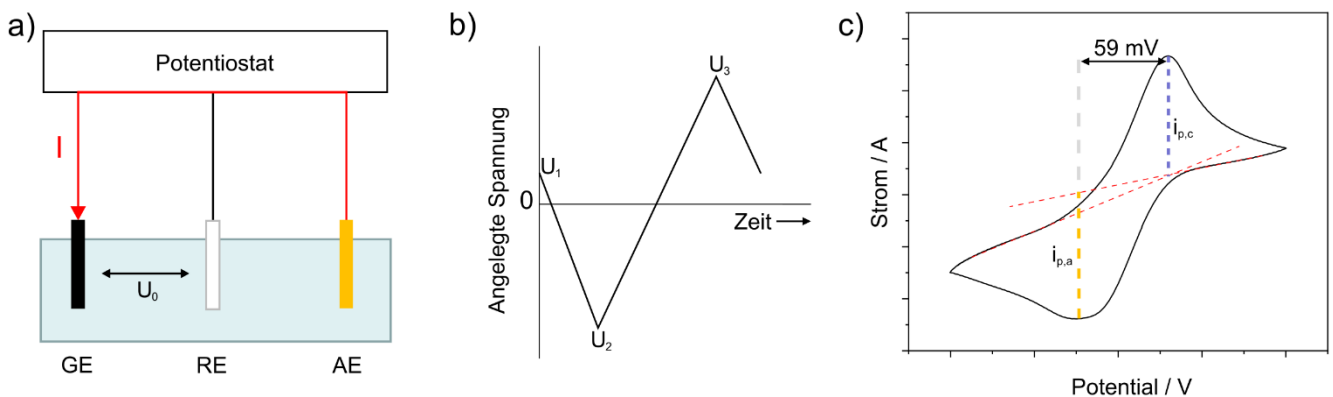


Abbildung 3.3: a) Schematischer Aufbau (Drei-Elektroden-Aufbau) einer Messzelle für CV. b) Variation der Spannung mit der Zeit bei einer CV-Messung. c) Cyclovoltammogramm einer reversiblen Redox-Reaktion. Die Bestimmung der Spitzenströme  $i_{p,a}$  und  $i_{p,c}$  ist schematisch eingezeichnet.

Bei einem reversiblen Prozess liegt der Abstand des anodischen und kathodischen Spitzenstroms bei 59 mV, was für eine ein-Elektronenreaktion bei  $T = 25^\circ\text{C}$  über die NERNST-Gleichung bestimmt wird.<sup>214</sup> Dies liegt an der Diffusionslimitierung des Transports von Testmolekülen an die Elektrode. Da die Messung an einer stationären Elektrode in einer ungerührten Lösung stattfindet, verläuft der Transport der Testmoleküle zur Elektrode über Diffusion entlang eines Konzentrationsgradienten. Durch diese

---

relativ langsame Art des Massentransports wird kein stationäres Konzentrationsprofil an der Elektrode aufrechterhalten und die Konzentration an Testmolekülen an der Elektrode nimmt durch deren Elektrolyse ab. Der Massentransport wird dadurch geschwindigkeitsbestimmend und der Strom erreicht ein Maximum. Dies ist über das FICK'sche Diffusionsgesetz beschrieben, das besagt, dass der Strom proportional zum Konzentrationsgefälle des Reaktanden ist.<sup>209</sup>

CV unter Verwendung eines frei diffundierenden redox-aktiven Testmoleküls ist zudem eine vielversprechende Methode zur Charakterisierung von Diffusionsprozessen durch mesoporöse Filme. Das Verstehen von solchen Transportprozessen ist vor allem in Bezug auf mögliche Anwendungen von porösen Filmen wichtig, da isolierende Materialien wie Silica oder Titandioxid Diffusionsregime signifikant beeinflussen.<sup>219</sup> Durch Abweichung der Form des Cyclovoltammograms wie Signalverbreiterung oder Verschiebung des Spitzenstroms werden Rückschlüsse über Diffusionswege in Mesoporen getroffen. Dabei wird ein geringerer Abstand zwischen anodischem und kathodischen Spitzenstrom als 59 mV auf eine Diffusion der Testmoleküle entlang der Porenwand oder auf an der Porenwand kovalent gebundene Testmoleküle zurückgeführt.<sup>212, 220</sup> Durch Anbindung eines Hexacyanoferrat-Derivats an einen mesoporösen Silicafilm haben ROHLFING *et al.*<sup>212</sup> gezeigt, dass bei einer Verringerung des Abstands der Spitzenströme die Diffusion in einer dünnen Schicht entlang der Porenwand abläuft.

Um Merkmale von Cyclovoltammogrammen mit der Struktur von mesoporösen Dünnschichtfilmen zu korrelieren, werden verschiedene Modelle hinzugezogen. Zum einen wird das RANDES-ŠEVČÍK-Modell zur Beschreibung der Diffusion verwendet. Hierbei resultiert ein linearer Zusammenhang zwischen dem aus Cyclovoltammogrammen bestimmte Spitzenstrom  $i_p$  und der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit  $v$ .<sup>221, 222</sup> Dies ist in folgender Gleichung (4.2) beschrieben:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^3 A_E D^{\frac{1}{2}} c_i v^{\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

Mit

$n$  = Anzahl der übertragenen Elektronen beim Redox-Prozess

$A_E$  = Elektrodenoberfläche

$D$  = Diffusionsrate

$c$  = Konzentration der redox-aktiven Moleküle

Unter den Randbedingungen einer linearen Abhängigkeit zwischen  $i_p$  und  $v^{\frac{1}{2}}$  und eines planaren Diffusionsprofils um die Probenoberfläche wird ein Diffusionskoeffizient nach Gleichung (4.2) bestimmt.<sup>223</sup> Hierbei ist zu beachten, dass die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten auch von der verwendeten Analytikmethode abhängt. Unter Verwendung von EIS haben OCHS *et al.*<sup>235</sup> einen geringeren Diffusionskoeffizienten für  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  durch einen mesoporösen Film von

---

$\sim 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Der mittels CV und der RANDLES-ŠEVČÍK-Gleichung (4.2) bestimmte Diffusionskoeffizient für  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  durch einen mesoporösen Film von  $7,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  entsprach dabei den Literaturwerten für eine Elektrolytlösung im direkten Kontakt mit der Elektrode. Daraus schließen OCHS *et al.*, dass die Diffusion außerhalb des Films in Lösung maßgeblich zu dem Diffusionskoeffizienten beitragen.

STEINBERG *et al.*<sup>219</sup> führten bei der Untersuchung von Massendiffusion durch mesoporöses Titandioxid mittels CV das bereits entwickelte MATSUDA-Modell<sup>224</sup> von teilweise bedeckten Elektroden mit aktiven und inaktiven Bereichen ein (Abbildung 3.4a). Hierbei entspricht die Form der Cyclovoltammogramme bei niedrigen  $\nu$  einem planaren und bei hohen  $\nu$  einem radialen Diffusionsprofil. Dazwischen ist eine Kombination aus planarem und radialen Diffusionsprofil zu beobachten (Abbildung 3.4c).<sup>219, 225, 226</sup> Die Verwendung des MATSUDA-Modells<sup>224</sup> ermöglicht die Modellierung der Form von Cyclovoltammogrammen als Funktion des Diffusionskoeffizienten des Testmoleküls, der Elektronenaustauschrate und von Inhomogenitäten der Elektrodenoberfläche. Dies impliziert das Vorhandensein von elektroaktiven und nicht elektroaktiven Bereichen, was vor allem in einer nicht-linearen Abhängigkeit von  $i_p$  von  $\nu^{\frac{1}{2}}$  resultiert (Abbildung 3.4b).

Es gibt verschiedene Aspekte, die bei der Wahl eines geeigneten Modells zur Beschreibung von Diffusion zu beachten sind. Dazu gehören unter anderem die elektrochemischen Eigenschaften des Testmoleküls wie die Ladung oder das reversible redox-Verhalten.<sup>227</sup> Zusätzlich sollte die Dicke der Diffusionsschicht abhängig von  $\nu$  berücksichtigt werden. Im Bereich der üblicherweise angewendeten  $\nu$  betragen die Diffusionsschichten der redox-aktiven Testmoleküle 20-200  $\mu\text{m}$ , abgeschätzt von STEINBERG *et al.*<sup>219</sup> unter Verwendung der SUTHERLAND-EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Gleichung.<sup>228-230</sup>

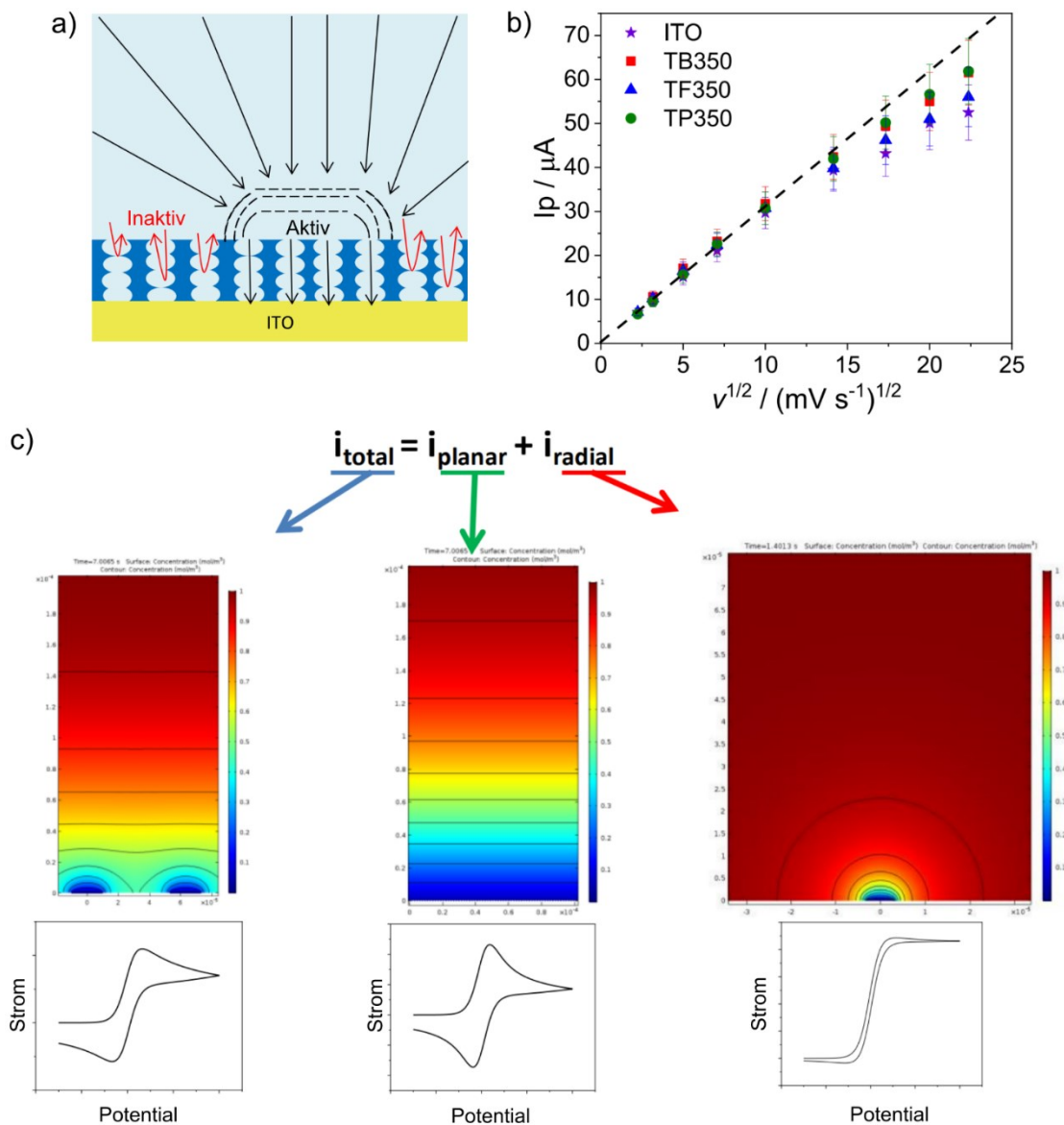


Abbildung 3.4: a) Schematische Darstellung der aktiven und inaktiven Bereiche einer teilweise blockierten Elektrode. b)  $I_p$  als Funktion von  $v^{1/2}$  von einem unbeschichteten und einem mit mesoporösem Titandioxid beschichteten Indium-Zinnoxid- (ITO-) Substrat in Kontakt mit  $(0,98 \pm 0,03)$  mM Ferrocenylmethanol in 100 mM KCl-Lösung. c) Konzentrationsprofile und Cyclovoltammogramme mit planarem (Mitte) und radialem (rechts) Diffusionsprofilen sowie für einen Fall dazwischen (links). Angepasst mit Genehmigung von *American Chemical Society*. Copyright 2016.<sup>219</sup>

Mit CV werden Transportprozesse in Nanoporen charakterisiert und verstanden. Zunächst wird mit CV überprüft, ob der abgeschiedene mesoporöse Silicafilm den gesamten Elektrodenbereich in Form einer rissfreien Schicht bedeckt. Vor der Entfernung des Templats in den Mesoporen sollte daher kein Spitzenstrom beobachtet werden, was auf einen geschlossenen, defektfreien Film hindeutet.<sup>215</sup> Des Weiteren wird die chemische Stabilität von porösen Silicafilmen untersucht.<sup>216</sup> Der Massentransport durch Nanoporen hängt von mehreren Faktoren wie der Porenstruktur, -größe und -anordnung<sup>215</sup> aber auch von einer möglichen Funktionalisierung ab, die die Benetzbarkeit<sup>13, 18</sup> oder die Ladung an der Porenwand beeinflussen.<sup>217, 218</sup> Letztere führt zu pH-abhängiger elektrostatischer Anziehung oder

---

Abstoßung zwischen der Porenwand und den geladenen Testmolekülen, was durch Funktionalisierung in Hybridmaterialien gezielt beeinflusst wird. Diese Permselectivität ist jedoch nur zu beobachten, wenn der Porenradius gleich oder kleiner der Debye-Screening-Länge ist. Diese beträgt beispielsweise für eine 100 mM KCl-Lösung ca. 1 nm und für eine 10 mM KCl-Lösung ca. 3 nm.<sup>211</sup>

Es ist bekannt, dass räumliches *Confinement* die Ladungsregulierung in Nanoporen stark beeinflusst. SZLEIFER und Mitarbeitenden<sup>37, 38</sup> zeigen über Simulationen, dass geladene Polymere sich im *Confinement* entgegen eines Entropiegewinns neu orientieren. Der geringe Platz und die eingeschränkte Beweglichkeit der Moleküle haben zudem Auswirkungen auf das Säure-Basen-Gleichgewicht und die Gegenionenverteilung. Eine Verschiebung des pKs-Wertes des positiv geladenen Polyelektrolyten Poly(4-vinylpyridin) in Lösung zu dem Polyelektrolyten in Mesoporen wurde von SZLEIFER und AZZARONI<sup>38</sup> gezeigt. Das Säure-Base-Gleichgewicht des negativ geladenen Polyelektrolyten PMEP in Mesoporen wurde durch Simulation von SZLEIFER *et al.*<sup>37</sup> und experimentell von BRILMAYER *et al.*<sup>40</sup> mittels CV gezeigt. BRILMAYER *et al.*<sup>40</sup> untersuchten die Ladungsveränderung in polyelektrolytfunktionalisierten mesoporösen Silicafilmen in Abhängigkeit des pH-Werts der Messlösung und demonstrierten, dass räumliches *Confinement* einen signifikanten Einfluss auf den pH-Wert in Nanoporen hat.

### 3.3. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

EIS ist eine Technik, die unter anderem für die Korrosionsanalysen<sup>231, 232</sup>, zur Überwachung der Funktion von Batterien und Brennstoffzellen<sup>233, 234</sup> und zur Untersuchung von Stofftransport durch poröse Schichten<sup>235, 236</sup> verwendet wird. Zunächst wird die Messmethode anhand der Reviews von WANG *et al.*<sup>237</sup> und CHANG *et al.*<sup>238</sup> beschrieben. Zusätzlich kann eine Übersicht zur Entwicklung der EIS in einem Artikel von MACDONALD<sup>239</sup> nachgelesen werden.

EIS zeigt das Verhalten eines Materials beim Anlegen von Wechselstrom. Dabei wird der Wechselstromwiderstand  $Z(\omega)$  (Impedanz) als Funktion der Frequenz  $\omega$  bestimmt. Durch Anlegen einer Wechselspannung  $E$  wird ein Antwortsignal als Stromstärke  $I$  erhalten. Dabei wird die Impedanz durch eine komplexe Funktion beschrieben:

$$-Z'' = \frac{E}{I} = Z' \exp(j\phi) \quad (4.3)$$

Dabei ist  $\phi$  der Phasenverschiebungswinkel und  $j$  die imaginäre Zahl  $\sqrt{-1}$ . Wenn der Imaginärteil  $-Z''$  gegen den Realteil  $Z'$  aufgetragen wird, wird der Nyquist-Plot erhalten (Abbildung 3.5a). Anhand des Nyquist-Plots werden Rückschlüsse auf das zur Auswertung der Impedanzmessung notwendige Ersatzschaltbild (EC, engl.: *equivalent circuit*) gezogen. Halbkreise sind hierbei charakteristisch für einzelne Schaltkreise. Dabei werden gängige elektrische Elemente wie Widerstände  $R$ , Kondensatoren  $C$

oder *CPE* (engl.: *constant phase element*) als nicht-idealer Kondensator verwendet. Die vereinfachte Randles-Schaltung ist eine der gängigsten Modelle. Sie beinhaltet einen Lösungswiderstand  $R_s$  (engl.: *solution resistance*), einen Ladungstransferwiderstand  $R_{ct}$  (engl.: *charge transfer resistance*) und den Doppelschichtkondensator  $C_{dl}$  (engl.: *double-layer capacitance*). Die Randles-Schaltung wird dabei nicht nur als Modell für sich verwendet, sondern auch als Ausgangspunkt für komplexere EC. Im Nyquist-Plot weist der Halbkreis einen Schnittpunkt mit der x-Achse bei hohen Frequenzen bei  $R_s$  und einen Durchmesser von  $R_{ct}$  auf. Um einen direkten Zusammenhang zur Frequenz zu beobachten, wird im Bode-Plot die absolute Impedanz  $|Z|$  und  $\phi$  gegen die Frequenz  $\omega$  aufgetragen (Abbildung 3.5b). Hierbei werden Widerstände als Plateau-Bereiche dargestellt.

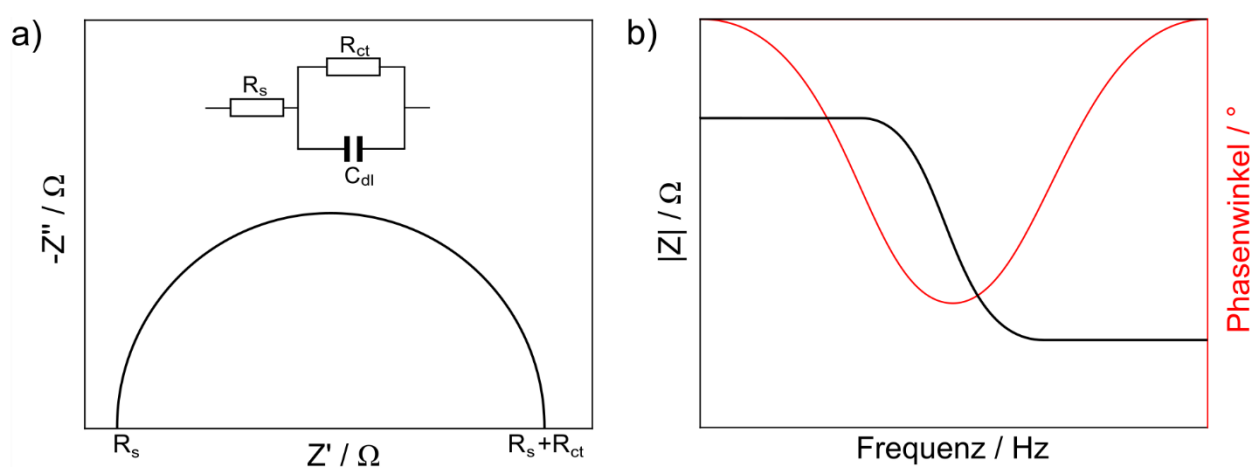


Abbildung 3.5: Nyquist-Plot mit EC (a) und Bode-Plot (b) einer vereinfachten Randles-Schaltung.

Über die graphische Auswertung werden Rückschlüsse über ablaufende Mechanismen gezogen. Hierfür muss ein EC definiert werden, der das untersuchte System bestmöglich beschreibt.<sup>240</sup> Durch Vergleich der erhaltenen Messergebnisse mit gängigen Schaltkreisen und der Kombination verschiedener elektrischer Elemente werden über ein geeignetes Analyseprogramm die Werte der einzelnen elektrischen Elemente im EC erhalten. Bei der Auswahl der Schaltkreise und Elemente ist zu beachten, dass allgemein bei hohen Frequenzen der Elektrolytwiderstand, bei niedrigen Frequenzen die Diffusionsimpedanz und im Mittelfrequenzbereich die Grenzflächenprozesse dominieren.<sup>237</sup> Dadurch werden unter anderem Ladungstransferwiderstände von Redox-Reaktionen<sup>241</sup>, Diffusionskoeffizienten von redox-aktiven Molekülen durch Mesoporen<sup>235; 236</sup> und Protonenleitfähigkeiten von PEM<sup>101, 242, 243</sup> bestimmt. Zudem wird über eine temperaturabhängige Impedanzmessungen ausgehend von der Protonenleitfähigkeit  $\sigma$  die Aktivierungsenergie  $E_a$  nach der Arrhenius-Gleichung bestimmt:<sup>241, 244</sup>

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_b T}\right) \quad (4.3)$$

$\sigma_0$  ist hierbei der vorexponentielle Faktor und  $k_b$  die Boltzmann-Konstante.



In Abhängigkeit der Probe wird ein zwei-, drei- oder vier-Elektrodenaufbau verwendet. Ein zwei-Elektrodenaufbau wird verwendet, wenn es nicht möglich ist, eine Referenzelektrode einzuführen. Dies ist z. B. bei Batterien<sup>245</sup> und Brennstoffzellen<sup>246, 247</sup> der Fall. Der hauptsächlich verwendete drei-Elektrodenaufbau besteht aus einer GE, RE und AE (Abbildung 3.6). Die Verwendung einer RE ermöglicht hierbei, die ablaufenden Transportprozesse und Reaktionen unabhängig von den an der GE ablaufenden Prozessen zu untersuchen.<sup>248, 249</sup> Der vier-Elektrodenaufbau wird z. B. für die Charakterisierung von Elektrolyten<sup>250</sup> oder der Grenzfläche zweier nicht mischbarer Elektrolytlösungen<sup>251</sup> verwendet. Dabei wird über zwei Elektroden elektrischer Strom durch die Probe geleitet, während mit den zwei RE auf beiden Seiten das Potential gemessen wird. Ein vier-Elektrodenaufbau hat den Vorteil, dass kein störender Einfluss von AE und GE ausgeht. Der verwendete Messaufbau wird in Abhängigkeit der Probe gewählt. In dieser Arbeit wird ein drei-Elektrodenaufbau verwendet, der den Kontakt zwischen mesoporösem Silicafilm und einer Messlösung ermöglicht (Abbildung 3.6d), wobei EIS zur Untersuchung der pH- und Polyelektrolytabhängigkeit des Protonentransports durch Mesoporen verwendet wird.

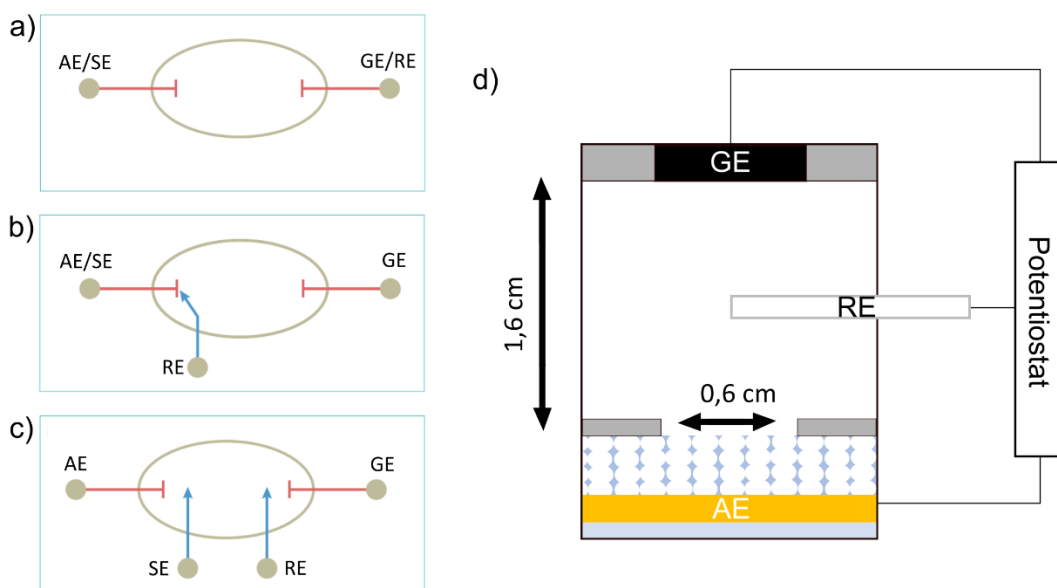


Abbildung 3.6: Zwei- (a), drei- (b) und vier-Elektrodenaufbau (c) für eine EIS-Messung. Verwendet mit freundlicher Genehmigung von *Springer Nature*.<sup>237</sup> d) Schematischer Drei-Elektroden-Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Impedanzmesszelle.

Es ist zu beachten, dass die Ergebnisse der EIS von mehreren äußeren Faktoren abhängen. In verschiedenen Studien wurde die Temperaturabhängigkeit des Protonentransports unter Verwendung von Nafion®<sup>12, 252</sup>, Polybenzimidazol<sup>253</sup>, Polyanilin<sup>86</sup> oder mesoporösem Silica<sup>28</sup> als PEM gezeigt. Zudem zeigt sich eine ausgeprägte Abhängigkeit des Filmwiderstands und der Protonenleitfähigkeit von der RH.<sup>12, 31</sup> Dies ermöglicht die Verwendung von mesoporösem Silica als Feuchtigkeitssensor.<sup>254, 255</sup> Des

---

Weiteren beeinflusst die Salzkonzentration oder der pH-Wert einer verwendeten Messlösung die Impedanz.<sup>39, 107, 112</sup> Zusätzlich sind EIS-Messungen auch abhängig von der Probenvorbereitung. OCHS *et al.*<sup>235</sup> zeigen die Variation von Filmwiderständen und Warburg-Koeffizienten mit variierender Probenvorbereitung und die dadurch eingeschränkte Reproduzierbarkeit exakter Diffusionskoeffizienten. Dies wird der Inkubation in wässriger KCl-Lösung, die die Oberflächenchemie von mesoporösem Silica verändert, zugeschrieben. Bei schwacher Stromstärke hat elektrisches Rauschen aus der Umgebung Einfluss auf die Messergebnisse. Durch Verwendung eines Faraday'schen Käfigs wird dieses Rauschen unterbunden.<sup>256</sup> Zusammenfassend sind die direkten Auswirkungen von Temperatur und RH auf die Protonenleitfähigkeit in Kapitel 2.1 näher erläutert. Die Auswirkung einer solchen Vielzahl von Faktoren auf die Leitfähigkeit von PEM hat dazu geführt, dass eine große Bandbreite von Protonenleitfähigkeiten für verschiedene Materialien veröffentlicht wurden, da keine einheitlichen Messbedingungen und Probenvorbehandlungen festgelegt sind. Um die Abhängigkeit der Messbedingungen auf die Ergebnisse von Impedanzmessungen zu verdeutlichen wird auf eine Veröffentlichung von SLADE *et al.*<sup>257</sup> aufmerksam gemacht. Sie geben einen Überblick über die in der Literatur zu findenden Protonenleitfähigkeiten von Nafion® 1100 EW bei unterschiedlichen Messbedingungen. In Abhängigkeit von Elektrolyt, Messtechnik, Temperatur, RH und Membrandicke sind Protonenleitfähigkeiten von  $0,231 \text{ S cm}^{-1}$  bis  $0,05 \text{ S cm}^{-1}$  bestimmt worden. Dies zeigt, dass die Angabe der Messbedingungen immer notwendig ist, um einen Vergleich mit der Literatur möglich zu machen. Allgemein ist EIS eine sehr spezifische Messmethode und die Messbedingungen und Ergebnisinterpretation muss für jede Anwendung gesondert definiert werden.

### 3.4. Ellipsometrie

Ellipsometrie ist eine berührungslose, nicht destruktive optische Analyseverfahren und basiert auf der Veränderung des Polarisationszustandes von Licht, nachdem es von einer Probenoberfläche reflektiert wird. Über Ellipsometrie werden strukturelle Eigenschaften wie die Filmdicke als auch optische Eigenschaften wie der Brechungsindex eines Materials bestimmt. Des Weiteren werden über die BRUGGEMAN Effektives-Medium-Näherung<sup>258</sup> Porosität und Porenfüllgrad bestimmt. Zunächst wird die Messmethode anhand des Buchs von TOMPKINS und IRENE<sup>259</sup> beschrieben.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Null-Ellipsometrie durchquert zunächst Licht ausgehend von einem Laser einen Polarisator P und einen Kompensator C (Abbildung 3.7). Dabei werden die Winkel von P und C so eingestellt, dass das elliptisch polarisierte Licht nach dem Reflektieren auf der Probe linear polarisiert ist. Das Licht trifft auf den Analysator, der sich in einem  $90^\circ$ -Winkel zur Achse des linear polarisierten Lichts stellt, sodass im CCD-Detektor (engl.: *charge-coupled device*) eine Intensität von Null detektiert wird.

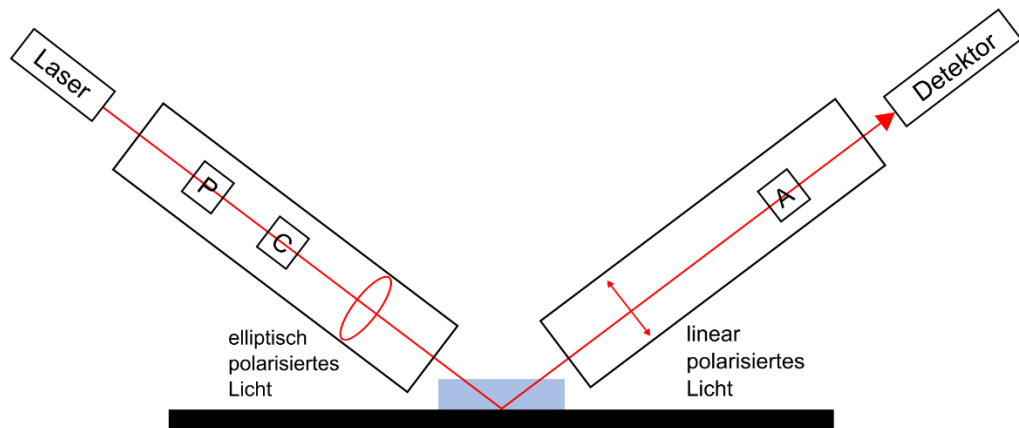


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau eines Null-Ellipsometers.

Die Winkel von P, C und A hängen mit den ellipsometrischen Winkeln wie folgt zusammen:

$$\psi = A \quad (4.4)$$

$$\Delta = 2P + \frac{\pi}{2} \quad (4.5)$$

Der ellipsometrische Winkel  $\psi$  entspricht dem Amplitudenverhältnis und wird über die FRESNEL-Gleichung aus dem Quotienten des parallelen  $R_p$  und senkrechten Reflexionskoeffizienten  $R_{se}$  beschrieben:

$$\tan \psi = \frac{|R_p|}{|R_{se}|} \quad (4.6)$$

Die Phasenverschiebung  $\Delta$  wird aus der Differenz der Phasendifferenzen vor  $\delta_i$  und nach der Reflexion  $\delta_r$  berechnet:

$$\Delta = \delta_i - \delta_r \quad (4.7)$$

Um die Schichtdicke  $d$  zu erhalten wird, das Amplitudenverhältnis gegen die Phasenverschiebung aufgetragen. Dabei werden die Wellenlänge  $\lambda$ , der Einfallswinkel  $\theta$  und die Brechungsindices des umgebenden Mediums  $n_{D1}$  und des Substrats  $n_{D2}$  verwendet:

$$d = \frac{\lambda}{n_{D2}^2 - n_{D1}^2 \sin^2 \theta} \quad (4.8)$$

Zur Bestimmung der Schichtdicke muss ein optisches Modell erstellt werden, mit dem die Messergebnisse graphisch ausgewertet werden. Dabei wird in dieser Arbeit ein Einschichtmodell verwendet (Kapitel 7.1.6).

Die BRUGGEMAN Effektives-Medium-Näherung<sup>258</sup> (Gleichung 4.9) wird unter Verwendung der Brechungsindices zur Bestimmung der Porosität und der Porenfüllgrade von polymerfunktionalisierten porösen Silicafilmen verwendet.<sup>260</sup> Dabei werden die Brechungsindices von Luft  $n_{\text{air}} = 1$  und  $n_{\text{Silica}} = 1,46$  verwendet.<sup>261</sup>

$$(p - V_p) \left[ \frac{\varepsilon_{\text{air}} - \varepsilon_s}{\varepsilon_{\text{air}} + 2\varepsilon_s} \right] + (V_p) \left[ \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_s}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_s} \right] + (1 - p) \left[ \frac{\varepsilon_{\text{Si}} - \varepsilon_s}{\varepsilon_{\text{Si}} + 2\varepsilon_s} \right] = 0 \quad (4.9)$$

Mit

$p$  = Porosität der Schicht

$V_p$  = Volumenanteil des Polymers

$\varepsilon$  = Dielektrizitätskonstante von Luft (engl.: *air*), Probe (s, engl.: *sample*) und Polymer ( $p$ )

Ellipsoporosimetrie ist eine Methode, um Porengrößen und Porenvolumen von mikro- und mesoporösen Filmen aus z. B. Silica<sup>42</sup>, MgF<sub>2</sub><sup>262, 263</sup> oder Titandioxid<sup>264, 265</sup> zu bestimmen.<sup>99, 264, 266</sup> Über diese Methode werden die Porosität einzelner Schichten in Mehrschichtfilmen bestimmt<sup>45</sup> oder Oberflächenenergien durch Adsorption verschiedener Adsorbate untersucht.<sup>267</sup> Durch Änderung des Partialdrucks eines organischen Lösungsmittels wird durch Kondensation in den Poren der Brechungsindex des Films beeinflusst. Durch Auftragung des Brechungsindex gegen den relativen Druck werden Adsorptions-Desorptions-Isothermen erhalten. Diese Analyse basiert meist auf der Verwendung der KELVIN-Gleichung (4.10):<sup>98, 268, 269</sup>

$$p_c = p_o \exp \left( - \frac{2\gamma V_m \cos\theta}{r^k R T} \right) \quad (4.10)$$

Mit

$p_c$  = Kondensationsdruck

$p_o$  = Sättigungsdampfdruck

$\gamma$  = Oberflächenspannung

$V_m$  = Molares Volumen

$\theta$  = Kontaktwinkel

$r^k$  = Kelvin-Porenradius

$R$  = Universelle Gaskonstante

$T$  = Temperatur

Die KELVIN-Gleichung (4.5) wird hauptsächlich zur Bestimmung von Porengeometrien unter Verwendung inerte Gase verwendet.<sup>270</sup> Wasser wird für diese Analysen nicht verwendet, da Wechselwirkungen mit den porösen Materialien die Ergebnisse verfälschen können. Des Weiteren ist zu

---

beachten, dass der makroskopische, apparente Kontaktwinkel von dem Kontaktwinkel auf der Nanoskala abweichen kann. Als Näherung wurden verschiedene Werte wie  $0^\circ$  für hydrophile Oberflächen<sup>266, 271</sup> oder der gemessene makroskopische, statische Kontaktwinkel in die KELVIN-Gleichung eingesetzt.<sup>272</sup> Unter räumlicher Begrenzung ist der nanoskalige Kontaktwinkel höher und BOUDOT *et al.* nehmen an, dass er dem dynamischen fortschreitenden Kontaktwinkel (ACA) während der kapillaren Kondensation entspricht.<sup>267</sup> FÜREDI *et al.*<sup>273</sup> untersuchten über Ellipsoporosimetrie Lösungsmitteladsorption von mesoporösen Silicafilmen, die durch eine Funktionalisierung mit Trimethylsilylchlorid eine graduell einstellbare Benetzbarkeit aufwiesen. Sie bestimmten die mikroskopischen Kontaktwinkel von mesoporösen Silicafilmen mit  $CA > 0^\circ$  durch den Vergleich von unfunktionalisiertem und funktionalisiertem Silica.

Zur Untersuchung der Fluidadsorption in Mesoporen wird die relative Luftfeuchtigkeit schrittweise erhöht, wobei die Wasseradsorption über die Zunahme des Brechungsindex beobachtet wird. Dabei wird für hydrophile mesoporöse Silicafilme zunächst die Filmkondensation und eine darauffolgende Kapillarkondensation beobachtet, bevor die Poren vollständig mit Wasser gefüllt sind (Abbildung 3.8).<sup>13, 274</sup> Bei der Filmkondensation bildet sich ein dünner Flüssigkeitsfilm. Zunächst bildet sich eine *Monolayer* aus, wobei alle adsorbierten Moleküle Kontakt zu der Oberfläche des Absorbens haben. Durch weitere Anlagerung der Moleküle in den Poren bildet sich eine *Multilayer*. Die Überschreitung des kritischen Kondensationsdrucks führt zur Ausbildung einer Flüssigkeitsbrücke. Durch weitere Kondensation füllt sich die Pore ausgehend von der Porenmitte zu den Porenöffnungen. Über die Hysterese von Ad- und Desorption werden Rückschlüsse über die Porenstruktur, wie Größe, Verteilung und Volumen gezogen.<sup>270</sup>

Ellipsoporosimetrie zeigt sich als vielversprechende und empfindliche Methode zur Untersuchung von Veränderungen der Oberflächeneigenschaften. CHEHADI *et al.*<sup>275</sup> schlagen eine Methode zur lokalen Temperaturmessung in Mesoporen über den Phasenübergang von flüssigem Wasser zu Wasserdampf vor. Unter Verwendung eines spektroskopischen Ellipsometers charakterisierten sie wärme- und lichtinduzierte Sorptionsvorgänge in plasmonischen kolloidalen Filmen aus Au-Nanostäbchen und mesoporösem Silica. Sie verwendeten Wasserdampf als optisches Testfluid und untersuchten den Phasenübergang von Dampf und Flüssigkeit unter *Confinement*. Wasseradsorption in Materialien mit komplexer Porenarchitektur unter Verwendung von mesoporösen Silicafilmen mit bimodaler Porengrößenverteilung wurde von LOIZILLON *et al.*<sup>276</sup> untersucht. Sie zeigten, dass mittels Ellipsoporosimetrie Wassersorptionsisothermen mit mehreren Stufen abhängig vom Durchmesser der Poren und der Porenverbindungen erhalten werden.

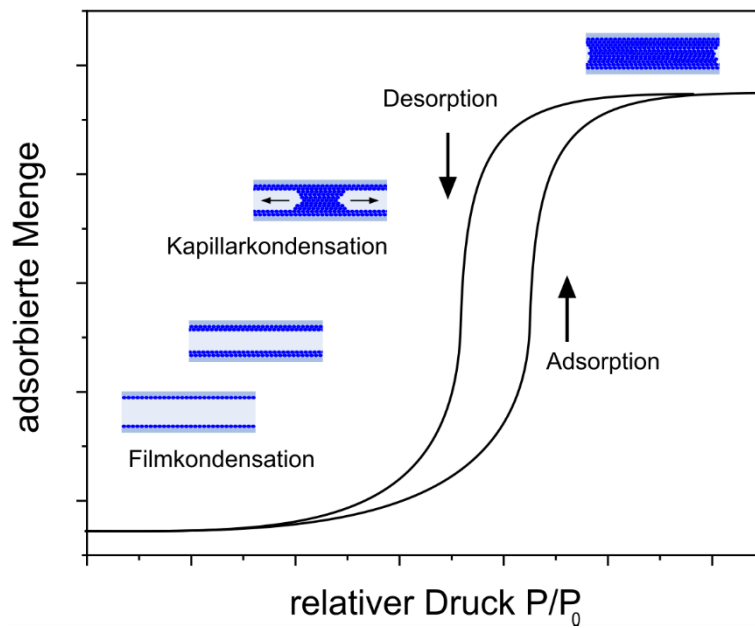


Abbildung 3.8: Beispielhafte Sorptionsisotherme eines mesoporösen Materials mit schematischer Darstellung der Film- und Kapillarkondensation. Adsorption und Desorption finden bei unterschiedlichen kritischen Dampfdrücken statt und äußern sich in einer Hysterese. Darstellung wurde in Anlehnung an die Literatur<sup>13</sup> angefertigt, Copyright 2020, mit freundlicher Genehmigung von *Elsevier*.

Ellipsometrie ist eine vielseitige Methode zur Oberflächencharakterisierung. In dieser Arbeit wird sie zur Untersuchung der Filmdicke, Porosität und Porenfüllgrade verwendet. Zudem wird Wasserdampfadsorption und -kondensation in Mesoporen mit unterschiedlicher Benetzbarkeit untersucht.

---

## 4. Ziele und Strategien

---

Nanoporen zeigen aufgrund der räumlichen Begrenzung einzigartige Benetzungseigenschaften, Transportverhalten und Fluidverteilungen.<sup>43, 45, 107, 277</sup> Der gegenseitige Einfluss von Benetzung und Ladung ist im Kontext der Steuerung von Transportprozessen, z. B. im Kontext des Protonentransports, von Interesse, um grundlegende Protonentransportmechanismen von PEM besser zu verstehen und Alternativen zu Nafion® zu entwickeln (Kapitel 2.1). Zudem ist der Einfluss von Benetzungsmustern und -gradienten im Zusammenhang mit dem gerichteten Transport von Molekülen und Fluiden wichtig für die Weiterentwicklung von technischen Anwendungen wie für die Energieumwandlung oder für Trennprozesse (Kapitel 2.2).

Ausgehend vom Stand der Literatur ergeben sich folgende offenen Forschungsfragen:

- Welchen Einfluss haben protonenleitende Gruppen auf den pH-abhängigen Protonentransport in Mesoporen
- Wie beeinflussen Benetzungsgradienten die Wasserimbibition, die Fluidverteilung und den Stofftransport in Mesoporen
- Inwieweit beeinflusst die Schichtdicke und Schichtarchitektur verschiedener mesoporöser Trennschichten molekulare Transportprozesse und Fluidverteilung
- Wie beeinflusst eine gemischte Funktionalisierung ausgehend von Polyelektrolyt und Benetzbarkeit Ionentransport und Fluidverteilung

Zur Untersuchung dieser Fragen sollen mesoporöse Silicafilme als Ausgangsmaterial gewählt werden. Die Porenstruktur von mesoporösem Silica lässt sich dabei einstellen.<sup>278, 279</sup> Zudem sind etablierte Methoden bekannt, um die Eigenschaften wie die Benetzbarkeit oder die Ladung der Porenoberfläche graduell zu verändern. Dies kann wie in Kapitel 1 und Kapitel 3.1 beschrieben über ein *post-grafting*<sup>13, 25-27</sup> oder eine Cokondensation<sup>18, 24, 28</sup> durchgeführt werden. Strukturell starre und geordnete nanoskalige poröse Materialien ermöglichen den direkten Vergleich zwischen den Filmeigenschaften und dem Transportverhalten, da Faktoren wie Quellung ausgeschlossen werden.<sup>97</sup> Zudem weisen sie durch charakteristische Kapillarkondensation, im Vergleich zu Polymermembranen wie Nafion®, eine weitere Möglichkeit zum Wassermanagement auf, was im Zusammenhang mit dem wasserunterstützten Protonentransport von Vorteil ist.<sup>42, 98</sup>

Ein Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung des pH-Einflusses und somit der Ladungsabhängigkeit vom Protonentransport durch polyelektrolytfunktionalisierte Mesoporen. Hierfür sollen mesoporöse Silicafilme mit unterschiedlichen Mengen PSPMA über *grafting-through* und eine RAFT-Polymerisation in Anlehnung an JOHN *et al.*<sup>205</sup> funktionalisiert werden. PSPMA weist dabei, ähnlich wie Nafion®, Sulfonsäuregruppen auf, die den Protonentransport beschleunigen. *Grafting-through* wird

---

hierbei gewählt, da es unempfindlich gegenüber verschiedenen Reaktionsparametern und mit verschiedenen Initiatoren kompatibel ist, da diese nicht an die Silicaoberfläche angebunden werden müssen, wie es bei *grafting-form* notwendig ist (Kapitel 3.1). Um die Polymerisation auf die innere Oberfläche, die Porenwände, zu begrenzen, um somit Effekte durch Polymerketten auf der äußeren Filmoberfläche auszuschließen, soll eine CO<sub>2</sub>-Plasmabehandlung zur Entfernung von Monomereinheiten auf der äußeren Oberfläche der mesoporösen Silicafilme angewendet werden. Zur Untersuchung der Protonenleitfähigkeit mittels EIS soll ein drei-Elektrodenaufbau gewählt werden. Dies ermöglicht unter anderem den Vorteil des direkten Kontakts zwischen Messlösung und Probe (Kapitel 3.3).

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll der Einfluss von Benetzungstufengradienten auf die Fluidverteilung, die Wasserkondensation und den Stofftransport untersucht werden. In der Literatur finden sich kaum Beispiele zum Einfluss von Benetzungsgradienten auf den Wasser- und Stofftransport durch Mesoporen, insbesondere im Bezug zur Schichtdicke oder Ladung innerhalb der Poren (Kapitel 2.2). Somit soll in dieser Arbeit der Zusammenhang zwischen Benetzungsmustern und Ladung entlang der Mesoporen berücksichtigt und besser verstanden werden. Hierfür sollen mesoporöse Silicadoppelschichtfilme mit asymmetrischer Benetzbarkeit mit einer hydrophilen, pH-responsiven, geladenen unteren Schicht und einer hydrophoben, wasserabweisenden oberen Schicht hergestellt werden. Mesoporöses Silica als Ausgangsmaterial bietet hier den Vorteil, da es von sich aus pH-responsive Silanolgruppen aufweist, die bei basischem pH-Wert negativ geladen sind. Die Benetzbarkeit soll hierbei durch die Cokondensation von TEOS mit den methylierten Silanen TEMS und DEDMS - inspiriert durch Arbeiten von HAYASE *et al.*<sup>280</sup> - graduell einstellbar gestaltet werden. Arbeiten von STANZEL *et al.*<sup>161</sup> dienen hierbei als Ausgangsbasis, weshalb die Doppelschichtfilme über konsekutive Tauchbeschichtung hergestellt werden sollen. Die Herstellung von mesoporösen Silicafilmen mit kontinuierlichen Benetzungsgradienten soll über mehrere konsekutive Tauchbeschichtungen unter Verwendung von Sol-Gel-Lösungen mit unterschiedlichen Anteilen von TEOS, TEMS und DEDMS durchgeführt werden. Dies bietet die Grundlage, den Einfluss von Benetzungsgradienten auf den Fluidtransport im *Confinement* zu untersuchen. Die strukturelle Untersuchung der Silicafilme soll über Ellipsometrie, REM, TEM und in Zusammenarbeit mit JOANNA MIKOLEI, M. Sc. (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. ANDRIEU-BRUNSEN, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt in Zusammenarbeit mit M. CEOLÍN, Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas; Universidad Nacional de La Plata und CONICET) über XRR und GISAXS erfolgen. Zur Untersuchung des Stofftransports sollen, wie in der Literatur als etablierte Methode zur Untersuchung der Porenzugänglichkeit mesoporöser Filme gezeigt, CV<sup>211, 212</sup> (Kapitel 3.2) oder als neuere Methode im Kontext mesoporöser Schichten Fluoreszenzmikroskopie<sup>281</sup> genutzt werden. Zum Untersuchen von Wasserkondensation und -adsorption in den einzelnen Schichten soll Ellipsoporosimetrie (Kapitel 3.4) genutzt werden. Zudem soll in Zusammenarbeit mit TIMO RICHTER, M. Sc. (Arbeitsgruppe von Prof. Dr.



---

HUSSONG, Institut für Strömungslehre und Aerodynamik, Technische Universität Darmstadt) Interferometrie zum Untersuchen von Wasserimbibition verwendet werden. Der benetzungs- und pH-abhängige Stofftransport soll zusätzlich über die Permeation von Testmolekülen durch AAO-Membranen untersucht werden. Der Stofftransport findet hierbei unter Ausschluss von Elektrokonvektion, wie bei CV oder EIS, entlang eines Konzentrationsgradienten an einem von DIEFENBACH *et al.*<sup>282</sup> etablierten Messaufbaus statt. Freistehende AAO-Membranen sollen gewählt werden, da sie ähnliche Funktionalisierungsmöglichkeiten wie Silica aufweisen, jedoch aufgrund ihrer Filmstärke robuster sind.<sup>283, 284</sup>

Abschließend sollen erste Versuche zur Herstellung von asymmetrisch funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen mit einstellbarer Porenladung und Oberflächenbenetzung gezeigt werden. Dabei soll die Ladungsabhängigkeit vom Protonentransport durch polyelektrolytfunktionalisierte Mesoporen mit benetzungsabhängigem Stofftransport kombiniert werden. Es soll ein mesoporöser Silicafilm zunächst mit PSPMA funktionalisiert werden. Die Benetzbarkeit soll nachträglich mit dem perfluorierten Silan PFODMCS eingestellt werden, um der chemischen Zusammensetzung von Nafion® näher zu kommen.

---

## 5. Ergebnisse und Diskussion

---

Die Ergebnisse werden in zwei Kapitel unterteilt. In Kapitel 5.1 wird die Abhängigkeit des Protonentransports von der Polyelektrolytmenge und des pH-Werts untersucht. Dafür wird die Herstellung der PSPMA-funktionalisierten mesoporösen Silicafilme und die Untersuchung des pH- und polyelektrolytabhängigen Protonentransports über EIS beschrieben und diskutiert. In Kapitel 5.2 erfolgt die Untersuchung der benetzungs- und ladungsabhängigen Fluidverteilung und des Stofftransports in Mesoporen. Hierfür werden Silicafilme mit Benetzungsstufengradienten hergestellt und unter anderem über Ellipsoporosimetrie, CV und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Zuletzt werden Ansätze zur Herstellung von Silicafilmen mit kontinuierlichen Benetzungsgradienten und asymmetrischer Funktionalisierung und die Untersuchung von benetzungs- und pH-abhängiger Permeation durch AAO-Membranen gezeigt.

### 5.1. Protonenleitfähigkeit in polyelektrolytfunktionalisierten Mesoporen

Im folgendem Kapitel wird die PSPMA-Funktionalisierung über eine ATRP unter Verwendung der *grafting-from* Methode und über eine RAFT-Polymerisation unter Verwendung der *grafting-through* Methode beschrieben. Danach erfolgt die Diskussion der Ergebnisse der EIS bei unterschiedlichen pH-Werten und PSPMA-Mengen. Teile der Ergebnisse sind bereits in *Advanced Materials Interfaces* 2023, 2202456 publiziert.

#### 5.1.1. Herstellung und PSPMA-Funktionalisierung von mesoporösen Silicafilmen zur Untersuchung des Protonentransports

Um Einfluss von räumlichem *Confinement* auf den Protonentransport zu untersuchen, wurden mesoporöse Silicafilme mittels Tauchbeschichtung und EISA<sup>100</sup> hergestellt. Hierbei wurden in Anlehnung an DUNPHY *et al.*<sup>279</sup> und BRILMAYER *et al.*<sup>40</sup> mesoporöse Silicafilme erhalten. Unter Berücksichtigung der Literatur<sup>279</sup> und mittels TEM-Aufnahmen (Abbildung 5.1) werden Porendurchmesser von 12-16 nm angenommen. Durch ellipsometrische Messungen bei 15 % RH und unter Verwendung der BRUGGEMAN Effektives-Medium-Näherung<sup>258</sup> wird eine Porosität von 62 vol.-% ausgehend von den Brechungsindizes berechnet (Tabelle 8.1).

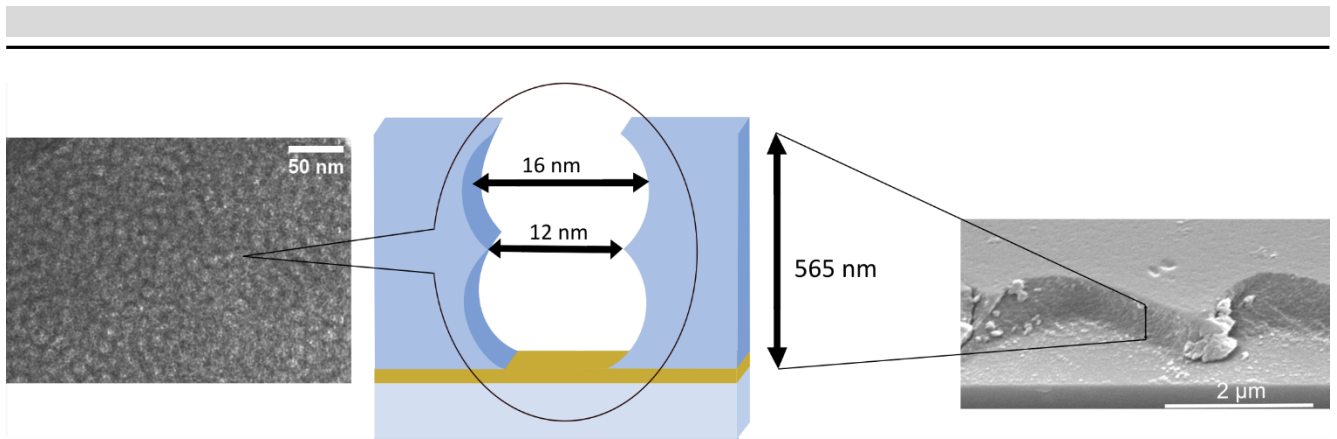


Abbildung 5.1: TEM- und REM-Aufnahmen des für die Untersuchung des Protonentransports verwendeten mesoporösen Silicafilms. TEM-Bilder aufgenommen von ULRIKE KUNZ (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. KLEEBE, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, TU Darmstadt). Maßstabsbalken: 50 nm (TEM) und 2 µm (REM).

Zur Untersuchung des Einflusses von pH-Wert und Polyelektrolytdichte auf den Ionen- und Protonentransport in Mesoporen wurden die mesoporösen Silicafilme mit unterschiedlichen Mengen an PSPMA funktionalisiert. Hierfür wurde zunächst ein *grafting-from* Ansatz in Anlehnung an die Arbeiten von RAMSTEDT *et al.*<sup>283</sup> getestet (Abbildung 5.2). Zunächst erfolgte die Anbindung des ATRP-Initiators. Hierfür wurde als erster Schritt 3-Aminopropylethoxydimethylsilan kovalent an die Oberfläche des mesoporösen Silicafilms angebunden. Danach wurde 2-Bromoisobutyrylbromid in der Gegenwart von Triethylamin (TEA) in einer Veresterung umgesetzt. Damit die darauffolgende Polymerisation nur in den Mesoporen stattfindet, wurden die funktionellen Gruppen durch eine CO<sub>2</sub>-Plasmabehandlung nach einem Protokoll von BABU *et al.*<sup>284</sup> auf der äußeren Oberfläche entfernt. Die SI-ATRP wurde mit Sulfopropylmethacrylat Kaliumsalz (SPMAK) unter Zugabe von 2,2'-Bipyridin, Cu(I)Br und Cu(II)Br<sub>2</sub> in einem Methanol-Wasser-Gemisch durchgeführt. Der Ionenaustausch zum Erhalt von Sulfonsäuregruppen erfolgte in 0,01 M wässriger Salzsäure.

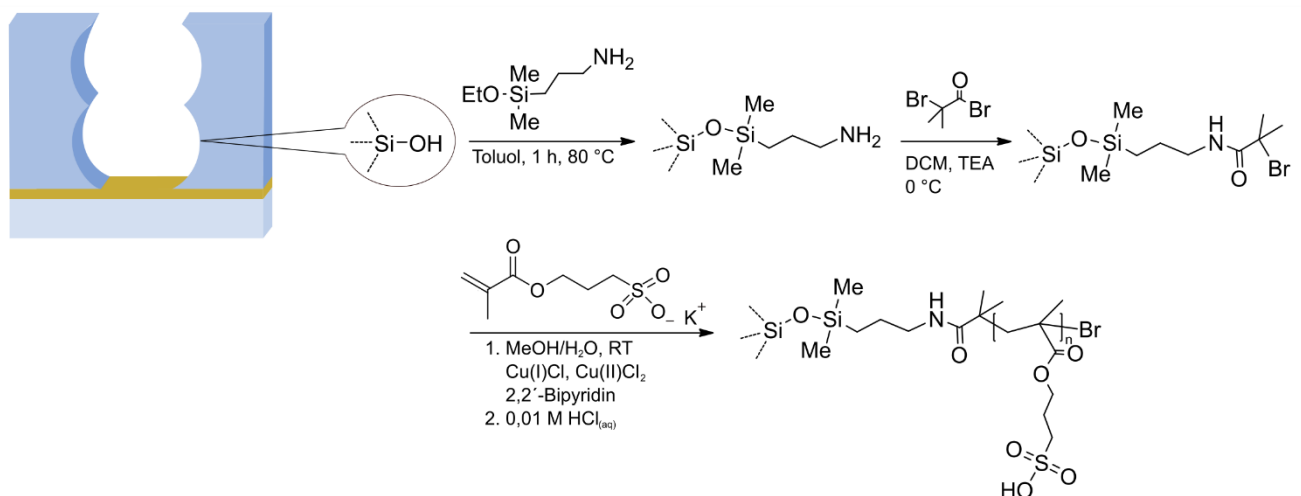


Abbildung 5.2: PSPMA-Funktionalisierung über eine SI-ATRP ausgehend von der Anbindung von 3-Aminopropylethoxydimethylsilan, der Veresterung mit 2-Bromoisobutyrylbromid und der SI-ATRP von SPMAK unter Zugabe von 2,2'-Bipyridin, Cu(I)Br und Cu(II)Br<sub>2</sub> mit anschließendem Ionenaustausch in 0,01 M wässriger Salzsäure.

Die Ermittlung der PSPMA-Menge erfolgte über ATR-IR-Spektroskopie, wobei der Silicafilm von dem Substrat entfernt wurde. Die ATR-IR Spektren wurden auf die Si-O-Si-Streckschwingung ( $1100\text{ cm}^{-1}$ ) normiert. Die für Methacrylate typische C=O Valenzschwingung liegt hier bei  $1760\text{ cm}^{-1}$  und wird für die Untersuchung der Polymerisation verwendet (Abbildung 5.3a). Durch Variation der Polymerisationszeit wurde keine ausreichende Kontrolle über die PSPMA-Menge erlangt, was in Abbildung 5.3b anhand der großen Fehlerbalken zu sehen ist. Mesoporöses Silica adsorbieren bekanntermaßen Kupferspezies leicht an dessen großer Oberfläche.<sup>285</sup> Da bei der ATRP Kupfer essentiell für die Polymerisation ist, nimmt deshalb die Kontrolle über die Polymyermenge in Silicamesoporen vermutlich ab.

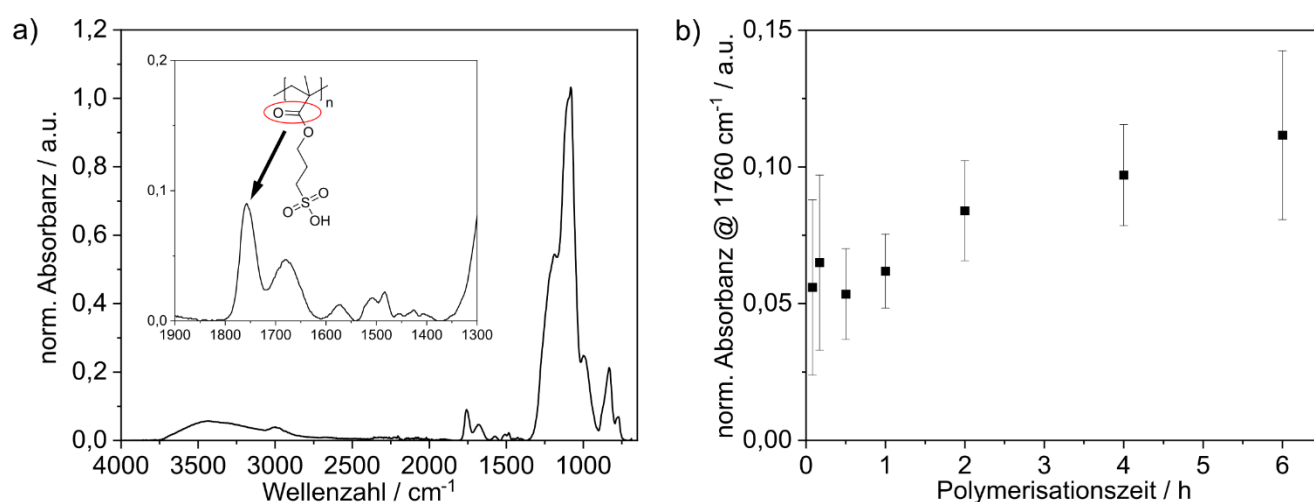


Abbildung 5.3: a) Normiertes ATR-IR Spektrum von PSPMA-funktionalisierten Silicafilmen über SI-ATRP nach einer Polymerisationszeit von 10 min. Für die Messung wurden die Silicafilme vom Substrat entfernt. Es wurde eine automatische Hintergrund- und Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Spektren sind normiert auf die Si-O-Si-Streckschwingung bei ca.  $1045\text{ cm}^{-1}$ . b) C=O-Absorption bei  $1760\text{ cm}^{-1}$ , die auf PSPMA in den Poren zurückzuführen ist und in einer Serie von 2-3 Polymerisationen beobachtet wurde, aufgetragen gegen die Polymerisationszeit.

Eine weitere Methode, die zur PSPMA-Funktionalisierung von mesoporösen Filmen verwendet wurde, ist das *grafting-through* über eine RAFT-Polymerisation in Anlehnung an JOHN *et al.*<sup>205</sup> (Abbildung 5.4, Kapitel 3.1). Hierbei wurde Allyltriethoxysilan als polymerisierbare Gruppe zunächst kovalent an die Oberfläche angebunden. Durch  $\text{CO}_2$ -Plasmabehandlung nach einem Protokoll von BABU *et al.*<sup>284</sup> wurden die funktionellen Allylgruppen auf der äußeren planaren Oberfläche entfernt, wodurch sich die Polymerfunktionalisierung im nächsten Schritt auf die innere Porenoberfläche beschränkt. Für die Polymerisation wurde SPMAK und CDTPA verwendet. CDTPA absorbiert blaues Licht bei einer Wellenlänge von  $440\text{ nm}$ , weshalb die Polymerisation bei sichtbarem Licht bei  $440\text{ - }550\text{ nm}$  durchgeführt wurde (Abbildung 8.1, UV-Vis-Spektren von CDTPA und für Polymerisation verwendete Lampe). Der Ionenaustausch zum Erhalten von Sulfonsäuregruppen fand in  $0,01\text{ M}$  wässriger Salzsäure statt.

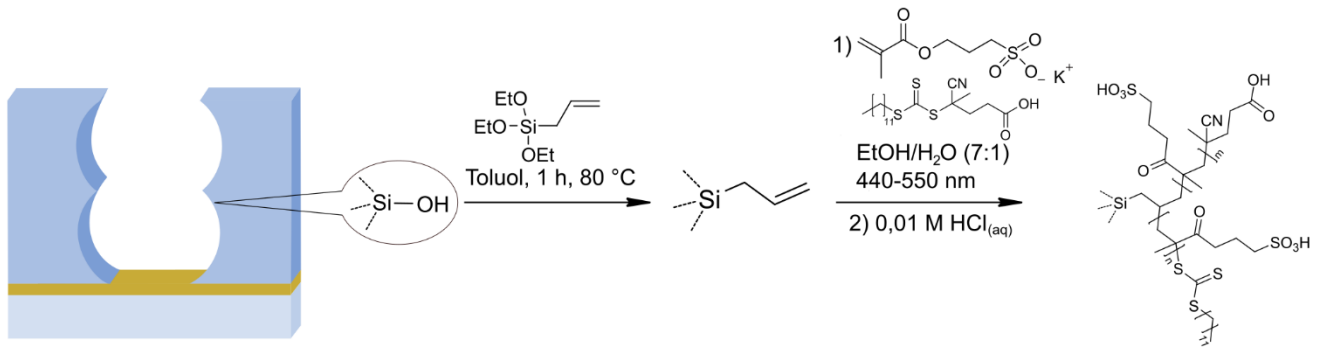


Abbildung 5.4: PSPMA-Funktionalisierung über den *grafting-through* Ansatz ausgehend von der Allylsilanbindung mit nachfolgender Polymerisation unter Verwendung des Monomers SPMAC und des Iniferters CDTA mit anschließendem Ionentausch in wässriger Salzsäure.

Eine erfolgreiche Polymerisation wird über die PSPMA C=O Valenzschwingung bei  $1710\text{ cm}^{-1}$  im ATR-IR-Spektrum beobachtet. Der funktionalisierte Silicafilm wurde dabei vom Substrat entfernt und auf den ATR-IR Kristall aufgebracht. Die ATR-IR Spektren wurden auf die Si-O-Si-Streckschwingung bei  $1100\text{ cm}^{-1}$  normiert (Abbildung 5.5a). Die PSPMA-Menge wurde über die Belichtungszeit von 10 min bis 2,5 h stufenweise eingestellt. Bis zu einer Belichtungszeit von 2,5 h wurde eine Polymermenge von 0,043 a. u. relativ zur C=O Valenzschwingung bei  $1710\text{ cm}^{-1}$  beobachtet (Abbildung 5.5b). Eine nahezu lineare Polymerzunahme mit der Reaktionszeit bis 2,5 h deutet auf eine Polymerisationskontrolle hin, die eine reproduzierbare Einstellung der Polymermenge in den Mesoporen ermöglicht. Über REM- und TEM-Aufnahmen wurde eine intakte poröse Struktur nach der Polymerisation festgestellt (Abbildung 8.2). Darüber hinaus wurden mittels TGA Polymermengen bis zu 22 wt-% bestimmt (Abbildung 8.3). Über Ellipsometrie, unter der Verwendung der BRUGGEMAN Effektives-Medium-Näherung<sup>258</sup>, wurde eine Porenfüllung von 33 vol.-% bestimmt (Tabelle 8.2). Dies ist im Vergleich mit Literaturwerten, unter der Verwendung anderer Polymerisationsmethoden, weniger. TOM *et al.*<sup>286</sup> und FÖRSTER *et al.*<sup>287</sup> haben bei der Polymerisation von PDMAEMA in Mesoporen über oberflächeninduzierte RAFT-Polymerisationen und *grafting-from* Porenfüllungen von  $\sim 80\text{--}86\text{ vol.-%}$  erreicht. Die geringere Porenfüllung, die über *grafting-through* erzielt wurde, ist vermutlich auf dessen Selbstlimitierung zurückzuführen und in Übereinstimmung mit Ergebnissen von JOHN *et al.*<sup>205</sup>, wobei Monomereinheiten an der Oberfläche durch wachsende Polymerketten blockiert werden (Kapitel 3.1).<sup>182</sup>

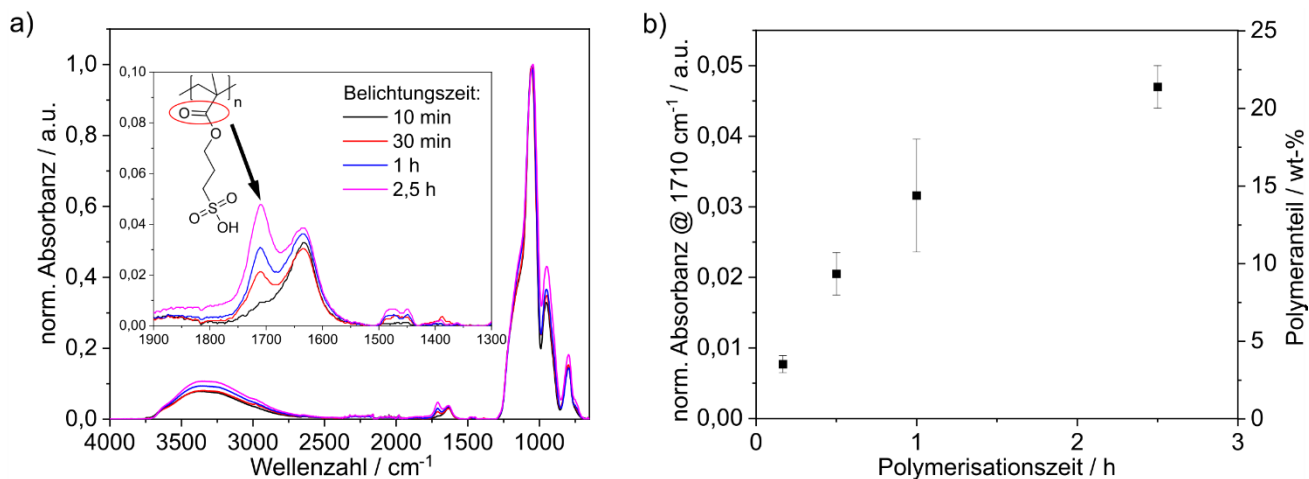


Abbildung 5.5: a) Normierte ATR-IR Spektren von PSPMA-funktionalisierten Silicafilmen nach unterschiedlicher Belichtungszeit. Für die Messung wurden die Silicafilme vom Substrat entfernt. Es wurde eine automatische Hintergrund- und Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Spektren sind normiert auf die Si-O-Si-Streckschwingung bei ca. 1045 cm<sup>-1</sup>. b) C=O-Absorption bei 1710 cm<sup>-1</sup>, die auf PSPMA in den Poren zurückzuführen ist und in einer Serie von 2-3 Polymerisationen beobachtet wurde, und Polymeranteil, der mit TGA in Abhängigkeit von der Belichtungszeit bestimmt wurde, aufgetragen gegen die Polymerisationszeit.

Zusammenfassend wurden über die *grafting-through* Methode und eine RAFT-Polymerisation mesoporöse Silicafilme mit PSPMA funktionalisiert, wobei gezielt Polymermengen eingestellt wurden. Dies ermöglicht die Verwendung der PSPMA-funktionalisierten mesoporösen Silicafilme zur systematischen Untersuchung des pH- und polyelektrolytmengenabhängigen Stoff- und Protonentransports mittels CV und EIS.

### 5.1.2. Untersuchung des pH- und polymermengenabhängigen Stoff- und Protonentransports in PSPMA-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen

Um Kenntnisse über die Permselectivität und die Oberflächenladung zu erhalten, wurden die PSPMA-funktionalisierten Silicafilme mittels CV untersucht. Es wurden das anionische, redoxaktive Testmolekül [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> und das kationische, redoxaktive Testmolekül [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+/3+</sup> (je 1 mM in 100 mM KCl-Lösung) verwendet. Durch Diffusion der Testmoleküle durch den mesoporösen Silicafilm gelangen sie an eine Elektrode (ITO-Schicht des Substrats), wobei durch Reduktion bzw. Oxidation an der Elektrode ein Strom gemessen wird. (Kapitel 3.2) Aufgrund der Silanolgruppen des mesoporösen Silicafilms und der Sulfonsäuregruppen des Polymers führt eine Änderung des Lösungs-pH-Wertes von sauer zu basisch zu einer Zunahme der Zahl negativer Ladungen in den Mesoporen.<sup>25, 40, 288</sup> Erwartungsgemäß nahm die Spitzenstromdichte beim Wechsel von saurem zu basischem Lösungs-pH-Wert unter Verwendung des positiv geladenen Testmoleküls [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+/3+</sup> zu. Die Zunahme der negativen Ladungsdichte in der Pore führt zur elektrostatischen Anziehung zwischen Mesoporenwand und positiv geladenem Testmolekül. Das negativ geladene Testmolekül [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> gelangt unabhängig vom pH-Wert nicht

durch den PSPMA-funktionalisierten Silicafilm zur darunterliegenden Elektrode, was an der geringen Stromdichte im Cyclovoltammogramm zu sehen ist (Abbildung 5.6b, durchgezogene Linien). Selbst bei einem sauren pH-Wert sind in einem PSPMA-funktionalisierten mesoporösen Silicafilm genügend Sulfonsäuregruppen deprotoniert, so dass es zu einer elektrostatischen Abstoßung des negativ geladenen Testmoleküls kommt. Dies ist zu beobachten, da die Porengröße im Bereich der doppelten Debye-Screening-Länge und damit unter den hier vorliegenden Bedingungen im Bereich weniger Nanometer liegt.<sup>211</sup> Durch die Änderung des pH-Werts von pH 3 auf pH 10 nimmt die Spitzenstromdichte unter Verwendung des positiv geladenen Testmoleküls zu (Abbildung 5.6b, gestrichelte Linie). Dies lässt darauf schließen, dass durch die Zunahme des pH-Werts noch weitere Sulfonsäuregruppen oder Silanolgruppen an der Porenwand deprotoniert werden und somit die elektrostatische Anziehung zwischen dem positiv geladenen Testmolekül und der negativ geladenen Porenwand erhöht wird.

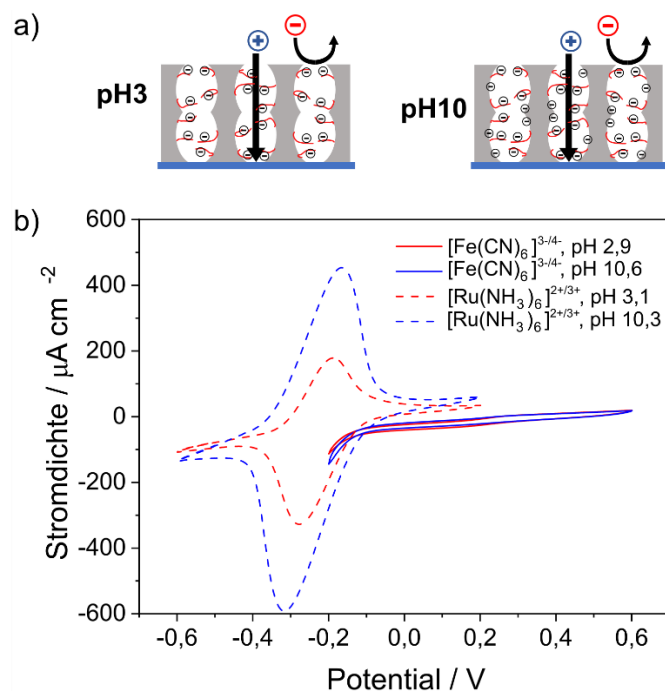


Abbildung 5.6: a) Schematische Darstellung der Permeabilität von PSPMA-funktionalisierten Mesoporen. b) Cyclovoltammogramm eines PSPMA-funktionalisierten Silicafilms (9 wt-% PSPMA) für das anionische Testmolekül [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> (durchgezogene Linie) und das kationische Testmolekül [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+/3+</sup> (gestrichelte Linie) bei pH ~3 (rot) und ~10 (schwarz) und einer Konzentration von je 1 mM Testmolekül in 100 mM wässriger KCl-Lösung. Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s<sup>-1</sup>.

Zur Untersuchung der verschiedenen Ladungszustände der PSPMA-funktionalisierten Silicafilme wurden CV Messungen bei pH-Werten von 3,0 bis 10,2 unter Verwendung des positiv geladenen Testmoleküls [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+/3+</sup> in Anlehnung an BRILMAYER *et al.*<sup>40</sup> durchgeführt (Abbildung 5.7a). Die Messzeit wurde dabei auf unter 10 min festgelegt, um die Stabilität der Silicafilme bei basischen pH-Wert zu gewährleisten.<sup>216</sup> Um sicherzustellen, dass sich während der Messung ein Gleichgewicht eingestellt hat, wurden die Messergebnisse, wie in Kapitel 7.1.8 beschrieben, einer Qualitätskontrolle unterzogen. Die

erhaltenen Werte der Spitzenstromdichten ( $j_p$ ) wurden gegen den eingestellten pH-Wert der Lösung aufgetragen und einem empirischen Boltzmann-Fit unterzogen. Der resultierende Wendepunkt des Fits wurde mit dem pKs-Wert der PSPMA-Funktionalisierung (Abbildung 5.7b) oder der Silanolgruppen (Abbildung 5.7c) des mesoporösen Films gleichgesetzt. Mit dieser Methode wurde ein pKs-Wert von  $8,5 \pm 0,1$  für einen unfunktionalisierten und  $7,1 \pm 0,1$  für einen PSPMA-funktionalisierten Silicafilm erhalten. Der pKs-Wert von 8,5 wird hauptsächlich auf geminale oder vicinale Silanolgruppen zurückgeführt, wobei die Stabilisierung durch Wasserstoffbrückenbindungen den pKs-Wert im Vergleich zu dem der isolierten Silanolgruppen erhöht.<sup>288, 289</sup> Die pKs-Werte von Polymeren in Lösung, die Sulfonsäuregruppen enthalten, liegen im Bereich von 2-3.<sup>290</sup> Der verringerte pKs-Wert von 7,1 für PSPMA-funktionalisierte Silicafilme im Vergleich zu dem unfunktionalisierten Silicafilm wird somit auf eine Mischung der Silanolgruppen auf der Silicafilmoberfläche und den Sulfonsäuregruppen des Polymers zurückgeführt.

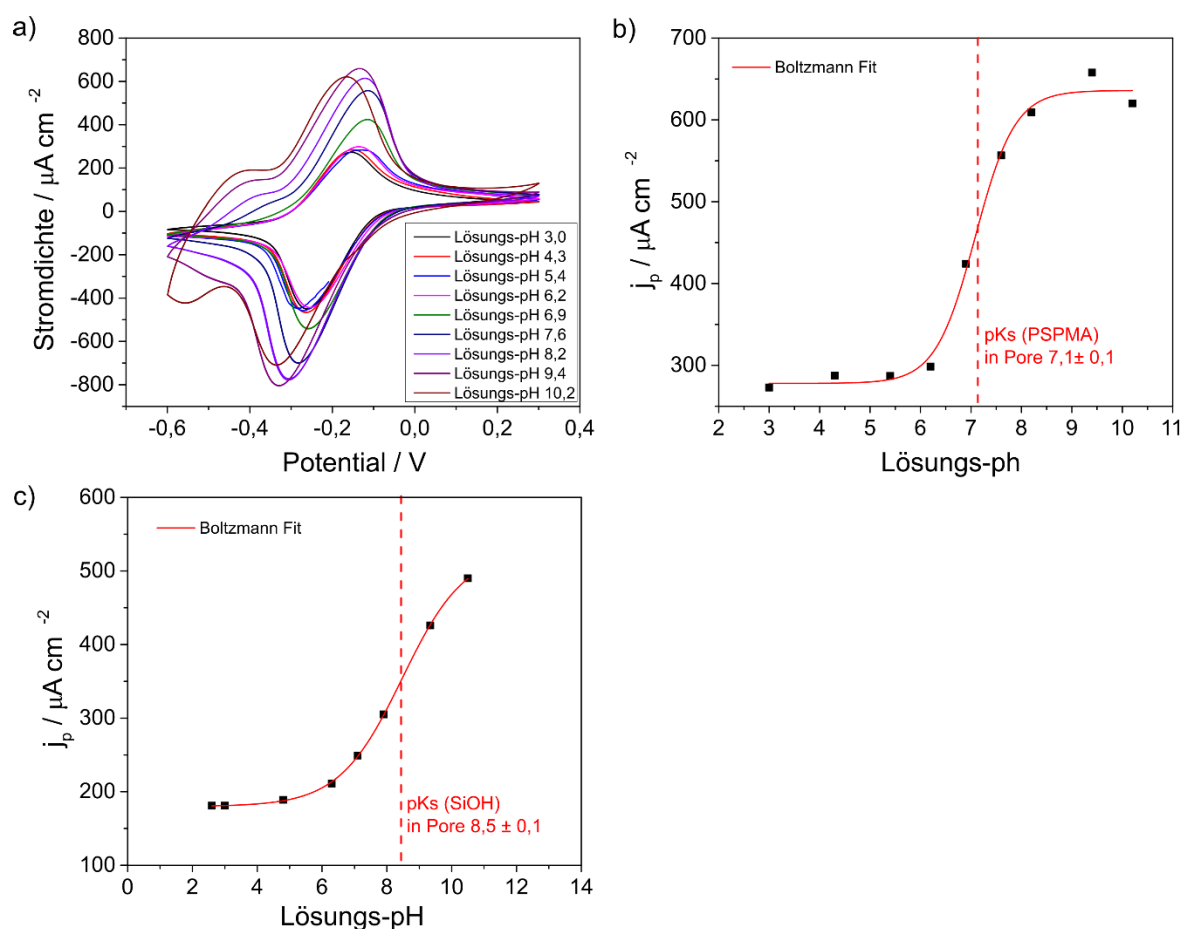


Abbildung 5.7: a) Cyclovoltammogramme eines PSPMA-funktionalisierten Silicafilms (22 wt-% PSPMA) für das kationische Testmolekül  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  bei unterschiedlichen pH-Werten und einer Konzentration von je 1 mM in 100 mM wässriger KCl-Lösung. Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . b) Werte der Spitzenstromdichte aufgetragen gegen den pH-Wert der Messlösung unter Verwendung von PSPMA-funktionalisiertem mesoporösem Silicafilm. pKs-Wert, erhalten aus Boltzmann-Fit, angezeigt durch rote gestrichelte Linie. c) Werte der Spitzenstromdichte aufgetragen gegen den pH-Wert der Messlösung unter Verwendung eines unfunktionalisierten mesoporösen Silicafilms. pKs-Wert, erhalten aus Boltzmann-Fit, angezeigt durch rote gestrichelte Linie.



Zur Untersuchung des Einflusses von Polymermenge und Ladungsregulation in Mesoporen auf den Filmwiderstand und die Protonenleitfähigkeit wurden EIS Messungen in Wasser bei pH-Werten von 1,1 bis 10,9 durchgeführt. Um konstante pH-Bedingungen während der Messung sicherzustellen, wurde der pH-Wert vor und nach den EIS-Messungen mit einer pH-Elektrode überprüft. Die Polymerstabilität und Filmstabilität wurde durch ATR-IR-Spektroskopie vor und nach der Inkubation des PSPMA-funktionalisierten Silicafilms unter den Messbedingungen der Impedanzspektroskopie überprüft (Abbildung 8.4). Abbildung 5.8a zeigt das EC, das für die Analyse der Messungen von unfunktionalisierten und PSPMA-funktionalisierten Silicafilmen verwendet wurde. Das EC enthält einen Parallelwiderstand  $R_s$  und einen Kondensator  $C_s$ , die die Messlösung darstellen, einen Porenwiderstand  $R_{Pore}$  in Reihe mit dem Polymerwiderstand  $R_{Polymer}$  und ein  $CPE_{DS}$ , das die elektrische Doppelschicht an der Elektroden-Wasser-Grenzfläche darstellt (nach BISQUERT *et al.*<sup>235, 291</sup>), sowie einen Porenwandkondensator  $C_{Porenwand}$ . Für die Analyse der Messdaten des allylfunktionalisierten Silicafilms wurde das in Abbildung 5.8b dargestellte EC verwendet. Die organischen unpolaren Allylgruppen des allylfunktionalisierten Silicafilms führen vermutlich zu einer hydrophoberen Oberfläche, was vermutlich in einer geringeren Wassermenge in den Mesoporen resultiert und wiederum zu einem geringeren Protonentransport. Zusätzlich musste das EC für den allylfunktionalisierten Silicafilm vermutlich auch aufgrund der geringeren Anzahl an Silanolgruppen und des Fehlens einer zusätzlichen protonenleitenden funktionellen Gruppe, wie Sulfonsäuregruppen, durch Entfernen von  $R_{Polymer}$  und  $C_{Porenwand}$  angepasst werden (Abbildung 5.8b).

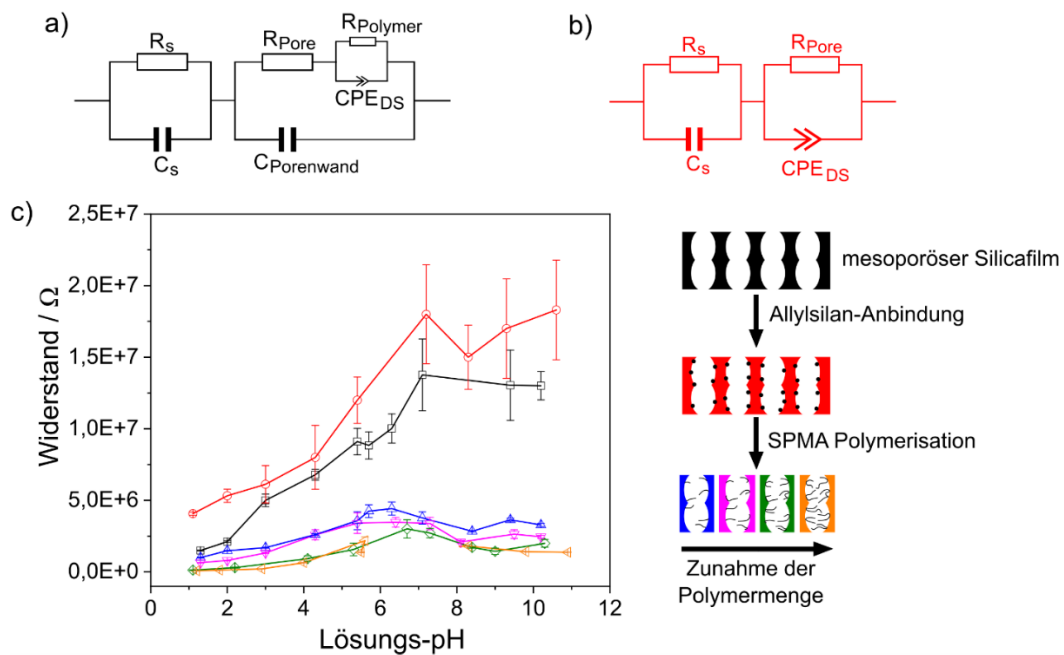


Abbildung 5.8: a) EC zum Fitten der Impedanzdaten des unfunktionalisierten und PSPMA-funktionalisierten Silicafilms. b) EC zum Fitten der Impedanzdaten des allylfunktionalisierten Silicafilms. c) Widerstände von mesoporösen Silicafilmen auf einer ITO-Elektrode gegen den pH-Wert der umgebenden Lösung. Die Daten werden als angepassten Widerstand  $\pm$  Fehler dargestellt, der für den Parameter mit RelaxIS 3 von rhd instruments berechnet wurde.

---

Wie zu erwarten nimmt der Widerstand des mesoporösen Silicafilms (Abbildung 5.8c, schwarz) nach dem Einbringen von Allylgruppen zu, da durch die Funktionalisierung die Anzahl der verfügbaren Silanolgruppen verringert, das Porenvolumen leicht reduziert und die Porenwand etwas hydrophober wird. Durch temperaturabhängige Impedanzmessungen (Abbildung 5.10) wird angenommen, dass der Protonentransport über den GROTTHUS-Mechanismus abläuft. Dabei findet der Protonentransport entlang der Wassermolekülketten oder Säuregruppen statt<sup>11</sup>, weshalb ein zunehmender Widerstand nach der Funktionalisierung mit Allyltriethoxysilan erwartet wird.

Wie ebenfalls erwartet, verringert sich der Porenwiderstand nach dem Einbringen von Sulfonsäuregruppen durch die PSPMA-Funktionalisierung von  $4,1 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7 \Omega$  (Abbildung 5.8, rot) auf  $1,0 \cdot 10^6 - 3,3 \cdot 10^6 \Omega$  über den gesamten pH-Bereich (Abbildung 5.8, blau). Dieser signifikant geringere Widerstand bei niedrigen Porenfüllgraden im Vergleich zu dem des unfunktionalisierten mesoporösen Films deutet auf einen starken Einfluss der ionischen Sulfonsäuregruppen auf den Protonentransport hin. Eine weitere leichte Verringerung des Widerstands von  $1,0 \cdot 10^6 - 3,3 \cdot 10^6 \Omega$  auf  $8 \cdot 10^4 - 1,5 \cdot 10^6 \Omega$  ist zu sehen, wenn der PSPMA-Anteil von 3 wt-% auf 22 wt-% erhöht wird (Abbildung 5.8c, blau, orange).

Neben der Polymerfunktionalisierung wird die Protonenleitfähigkeit auch durch den pH-Wert der Lösung beeinflusst. Bei unfunktionalisierten, allyl- und PSPMA-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen wurden zwei unterschiedliche pH-Bereiche festgestellt, bei denen sich die pH-Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit deutlich unterscheiden. Bei sauren pH-Werten für unfunktionalisierte und allylfunktionalisierte mesoporöse Silicafilme wurde ein fast linearer Anstieg des Widerstands mit zunehmendem pH-Wert bis zu einem pH-Wert der Messlösung von  $\sim 7$  beobachtet. Im Bereich  $\text{pH} < 7$  sind die Silanolgruppen an den Mesoporenwänden protoniert. Dadurch wird die mit zunehmendem pH-Wert abnehmende Protonenkonzentration in der Lösung als  $\text{pH} = -\lg(\text{Protonenkonzentration})$ <sup>292</sup> als Grund für den steigenden Widerstand angenommen. Bei einem pH-Wert von 7 wurde ein maximaler Widerstand festgestellt, der auch nach weiterem Anstieg des pH-Werts der Messlösung nicht weiter zunahm. Dies deutet auf die entscheidende Rolle des pKs-Werts der Silanolgruppen an der Porenwand hin, die bei diesem pH-Wert deprotoniert werden (Abbildung 5.7c). Diese Deprotonierung führt zu einer zusätzlichen Aufkonzentration der ionischen Spezies und wahrscheinlich zu einer erhöhten Anzahl von Protonen in der Pore. Der pH-Wert, bei dem der maximale Widerstand erreicht wird, und damit der Übergangspunkt vom pH-dominiertem Widerstand zum konstanten Widerstand, verschiebt sich nach der PSPMA-Funktionalisierung um etwa einen pH-Wert in Richtung eines saureren pH-Wertes auf 6,5 (Abbildung 5.8c, schwarz, blau). Bei einer weiteren Zunahme der Polymermenge verschiebt sich dieser ÜbergangspH-Wert wiederum von pH 6,5 auf pH 7,5 (Abbildung 5.8c, blau und rosa gegenüber grün und gelb). Dieser Trend stimmt mit berichteten pKs-Verschiebung in räumlichem *Confinement* in nanoskaligen Poren überein, wobei bekannt ist, dass die räumliche Begrenzung die Ladungsregulierung

---

in Nanoporen stark beeinflusst.<sup>37, 38, 40, 105</sup> Dies wurde zudem zuvor bei CV Messungen gezeigt (Abbildung 5.6, Abbildung 5.7).

Die Reproduzierbarkeit der EIS Messungen sind in Abbildung 8.5 für zwei unfunktionalisierte mesoporöse Silicafilme und PSPMA-funktionalisierte Silicafilme mit sieben verschiedenen Polymermengen dargestellt. Es ist zu beachten, dass aufgrund der hohen Empfindlichkeit von EIS selbst geringe Abweichungen in der Polymermenge, in den Eigenschaften der Silicafilme oder in der Vorbehandlung zu Veränderungen der absoluten Werte von Widerstand und Leitfähigkeit führen, was in unserer Arbeitsgruppe systematisch nachgewiesen wurde.<sup>235</sup> Dennoch wurde der Trend zu niedrigeren Widerständen mit zunehmender PSPMA-Menge eindeutig und reproduzierbar festgestellt.

Ausgehend von dem bisher diskutierten Widerstand  $R_{Film}$  wurde die Protonenleitfähigkeit  $\sigma$  unter Verwendung der Gleichung

$$\sigma = \frac{L}{R_{Film}A} \quad (5.1)$$

berechnet, wobei  $L = 1,6$  cm die Länge der Lösungsmittelkammer und  $A = 0,6$  cm  $\cdot$  560 nm (Breite  $\cdot$  Membrandicke) die für den Protonentransport verfügbare Fläche ist. Die Ergebnisse zeigen eine Zunahme der Protonenleitfähigkeit durch das Einbringen von PSPMA. Dabei werden Protonenleitfähigkeiten bis zum Bereich von Nafion®<sup>257</sup> erreicht (Vgl. Abbildung 8.6, Protonenleitfähigkeit bei neutralem pH-Wert). Abbildung 5.9 zeigt die Protonenleitfähigkeit für mesoporöse Silicafilme ohne und mit zunehmender PSPMA-Menge bei saurem und basischen pH-Wert der Messlösung.

Die Protonenleitfähigkeiten der Silicafilme mit der höchsten PSPMA-Menge von 22 wt-% von  $0,62$  S  $\text{cm}^{-1}$  bei saurem pH-Wert (Abbildung 5.9, schwarze) ist bis zu 18-mal höher als bei basischen pH-Wert mit einer Protonenleitfähigkeit von  $0,035$  S  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 5.9, rot). Da die Protonenleitfähigkeit stark von der Menge vorhandener Protonen, also der Protonenkonzentration in Lösung, abhängt, führt deren geringe Menge in der Lösung bei basischem pH-Wert zu einer niedrigen Protonenleitfähigkeit. Die hohe Protonenleitfähigkeit bei pH 1 wird, wie es im pH-dominierten Widerstandsbereich der Fall ist, hauptsächlich auf die hohe Protonenkonzentration in der Lösung zurückgeführt. Bei Silicafilmen mit geringerer Polymermenge zeigt sich bei saurem pH-Wert der Lösung eine Zunahme der Protonenleitfähigkeit von  $0,032$  S  $\text{cm}^{-1}$  bei 0 wt-% auf  $0,074$  S  $\text{cm}^{-1}$  bei 9 wt-%. Bei einer Zunahme des Polymeranteils auf 22 wt-% zeigt sich eine weitere Zunahme der Protonenleitfähigkeit auf  $0,62$  S  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 5.9). Dieser deutliche Anstieg der Protonenleitfähigkeit bei über 10-15 wt-% PSPMA wird durch das Überschreiten einer kritischen Menge an Sulfonsäuregruppen erklärt, die wesentlich zum Protonentransport beitragen. Diese kritische Polymermenge wird bei basischem pH-Wert der Lösung nicht beobachtet. Bei basischem pH-Wert ist die Protonenleitfähigkeit ab dem niedrigsten Polymergehalt

fast linear von der Polymermenge abhängig. Dies deutet darauf hin, dass neben der Protonenkonzentration in der Lösung auch die in den Poren durch deprotonierte Sulfonsäuregruppen vorliegende negative Ladung einen Einfluss hat.

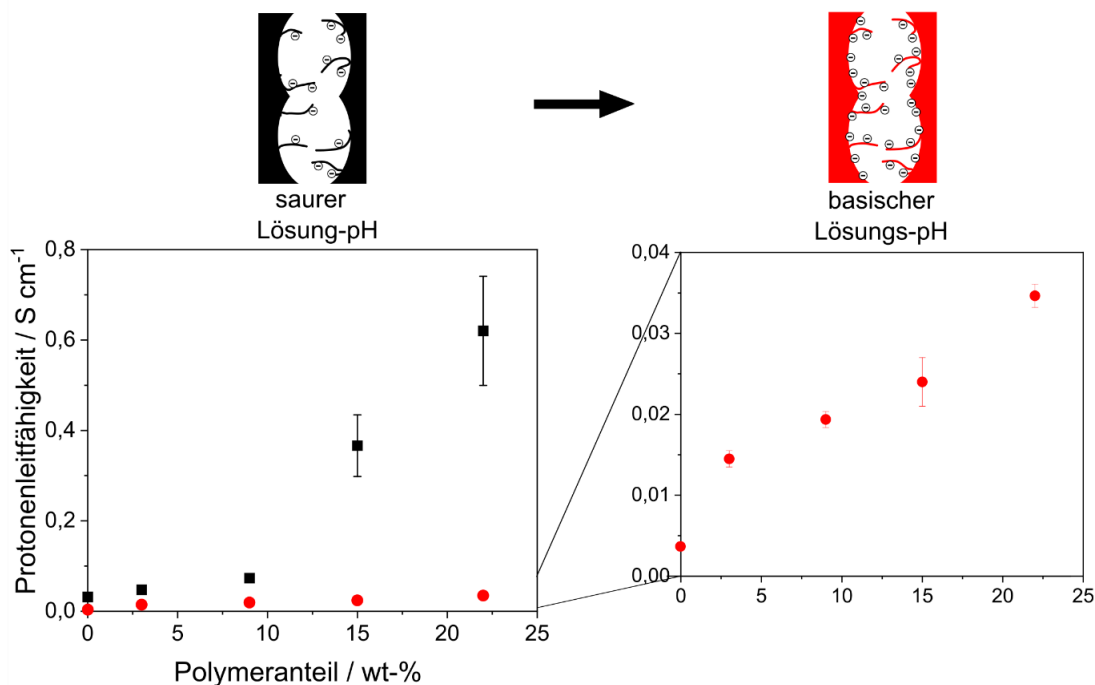


Abbildung 5.9: Protonenleitfähigkeit von unfunktionalisierten (0 wt-% PSPMA) und PSPMA-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen gegen den Polymeranteil bei pH-Werten der Messlösung von 1 (schwarz) und 10 (rot). Die Protonenleitfähigkeit wurde durch  $\sigma=L/RA$  unter Verwendung der Widerstände sowie der Proben- und Messzellenabmessungen berechnet. Die Daten werden als berechnete Protonenleitfähigkeit  $\pm$  Fehler dargestellt, die über die Fortpflanzung der Unsicherheit unter Verwendung der Fehler aus den Impedanzdaten berechnet wurde.

Um Informationen über den Mechanismus des Protonentransports zu erhalten, wurden temperaturabhängige Impedanzmessungen zwischen 30 °C und 60 °C bei einem neutralen pH-Wert der Messlösung von CHRISTOFFER KARLSSON (rhd instruments GmbH & Co. KG) durchgeführt. Hierfür wurden unfunktionalisierte und PSPMA-funktionalisierte Silicafilme nach einer Polymerisationszeit von 1 h mit 15 wt-% PSPMA verwendet. Abbildung 5.10a zeigt, dass mit steigender Temperatur die Protonenleitfähigkeit zunimmt, was auf eine verbesserte Mobilität der leitenden Spezies zurückzuführen ist. Um über die temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit die Aktivierungsenergie zu bestimmen, wurde die ARRHENIUS-Gleichung (4.3) verwendet. Es wurden  $E_a$  von 0,19 eV für den unfunktionalisierten und 0,14 eV für den mit PSPMA funktionalisierten Silicafilm ermittelt (Abbildung 5.10b). Typische  $E_a$  des GROTHIUS-Mechanismus liegen in dem Bereich von 0,14-0,40 eV,<sup>293</sup> was darauf hindeutet, dass der primäre Mechanismus für den Protonentransport mit mesoporösen Silicafilmen der GROTHIUS-Mechanismus ist. Dies entspricht den Erwartungen ausgehend der Literatur. Dort werden für

sulfonsäurefunktionalisiertes mesoporöses Silica  $E_a$  von 0,11-0,26 eV angegeben.<sup>31, 294</sup> Im Vergleich dazu wird die  $E_a$  von Nafion® mit 0,1-0,2 eV in der Literatur angegeben.<sup>12, 295</sup>

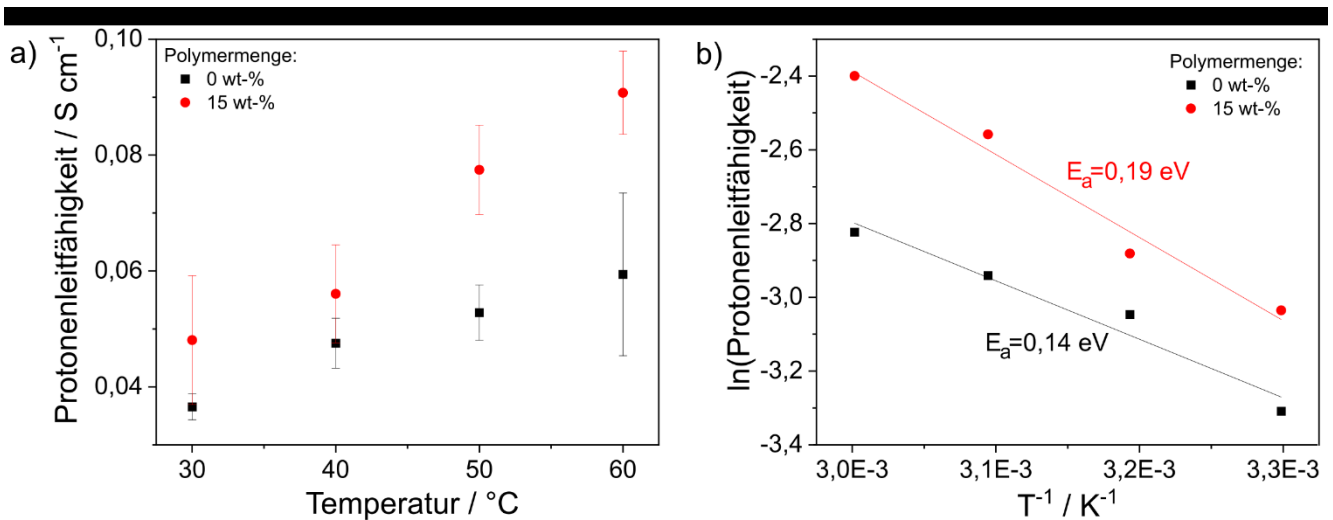


Abbildung 5.10: a) Protonenleitfähigkeit eines unfunktionalisierten (schwarz) und eines mit PSPMA funktionalisierten mesoporösen Silicafilms (rot) gegen die Temperatur bei neutralem pH-Wert der Lösung. Die Protonenleitfähigkeit wurde durch  $\sigma=L/RA$  unter Verwendung der Widerstände sowie der Proben- und Messzellenabmessungen berechnet. Die Daten werden als berechnete Protonenleitfähigkeit  $\pm$  Fehler dargestellt, die über die Fortpflanzung der Unsicherheit unter Verwendung der Fehler aus den Impedanzdaten berechnet wurde. b) Arrhenius-Plots der Protonenleitfähigkeiten und der erhaltenen Aktivierungsenergien.

Zusammenfassend wurde der pH- und polyelektrolytmengenabhängige Stoff- und Protontransport durch PSPMA-funktionalisierte Silicafilme mittels CV und EIS untersucht. Über CV wurde gezeigt, dass die PSPMA-funktionalisierten Mesoporen pH-unabhängig negative Ladungen aufweisen. Der pH-abhängige Transport des positiv geladenen Testmoleküls wird auf Deprotonierung der Silanolgruppen zurückgeführt. Der Einfluss der Ladungsregulierung im *Confinement* auf den Stofftransport ist in der Verschiebung des  $pK_s$ -Werts des PSPMA-funktionalisierten Silicafilms zu beobachten, der im Vergleich zu Sulfonsäuregruppen in Lösung mit 7,1 mehr als doppelt so hoch ist als für Sulfonsäuregruppen in Lösung. Dieser Einfluss des *Confinement* ist auch in den EIS-Messungen zu sehen, was in einer Verschiebung des maximalen Widerstands von einem pH-Wert von 7,5 auf 6,5 nach der Funktionalisierung des mesoporösen Silicafilms mit PSPMA resultiert. Durch temperaturabhängige EIS-Messungen wird beobachtet, dass der Protonentransport über den GROTTHUS-Mechanismus abläuft, wobei der Protonentransport entlang der Wassermolekülketten oder Säuregruppen abläuft.<sup>11</sup> Allgemein wird die Protonenleitfähigkeit durch das Einbringen von Sulfonsäuregruppen und durch Verringern des pH-Werts der Messlösung erhöht. Dies zeigt, dass die Protonenleitfähigkeit hauptsächlich von der Anzahl der Säuregruppen in den Poren abhängt, wobei auch die Protonenkonzentration in Lösung berücksichtigt werden muss. Damit wurde gezeigt, dass durch die Sulfonsäurefunktionalisierung von mesoporösem

---

Silica über eine RAFT-Polymerisation und *grafting-through* geeignete Modellsysteme hergestellt wurden und die Protonenleitfähigkeit durch Mesoporen durch *Confinement* und Polymermenge einstellbar ist.

## 5.2. Benetzungsabhängiger Stofftransport und Fluidverteilung

Im folgenden Kapitel wird die Herstellung von mesoporösen Silicafilmen mit graduell einstellbarer Benetzbarkeit über die Cokondensation von TEOS mit TEMS und DEDMS beschrieben. Diese wurden im nächsten Schritt zur Herstellung von mesoporösen Silicadoppelschichtfilmen verwendet. Stofftransport, Wasserkondensation, -adsorption und -imbibition wurde mit CV, Fluoreszenzspektroskopie, Interferometrie und Ellipsoporosimetrie untersucht. Des Weiteren werden Ansätze zur Weiterentwicklung der Doppelschichtfilme und die Herstellung von mesoporösen Silicafilmen mit kontinuierlichen Benetzungsgradienten untersucht. Eine asymmetrische Funktionalisierung von mesoporösen Silicafilmen zur Einstellung von Ladung und Benetzbarkeit wurde über die Funktionalisierung mit PSPMA und PFODMCS gezeigt. Zuletzt wird die Untersuchung von benetzungs- und pH-abhängiger Permeation durch AAO-Membranen beschrieben. Teile der Ergebnisse wurden zur Publikation bei einem Journal eingereicht.

### 5.2.1. Einstellung der Benetzbarkeit von mesoporösen Schichten über Cokondensation und Untersuchung des Stofftransports

Allgemein führt die Kondensation von TEOS zu einem anorganischen, hydrophilen Silicamaterial, wohingegen die Cokondensation von TEMS und DEDMS (Abbildung 5.11b) zu hydrophoberen, methylierten Silica-basierten Materialien führt. Durch die Kombination von TEOS, TEMS und DEDMS wurden mesoporöse Silicafilme mit einstellbarer Benetzbarkeit durch Cokondensation, Sol-Gel-Chemie und EISA hergestellt.

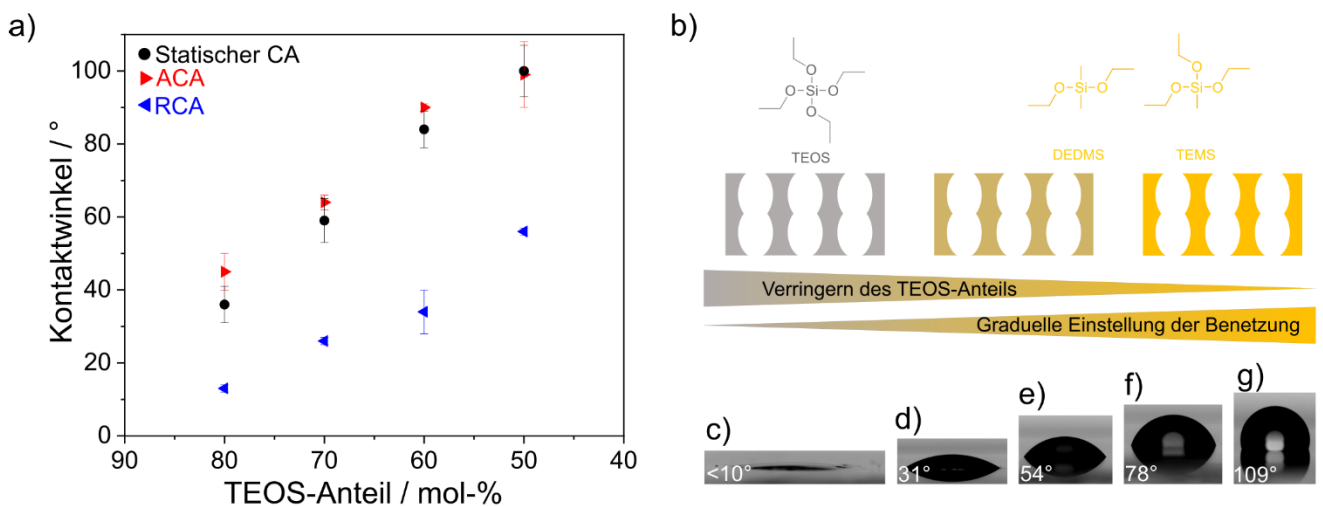


Abbildung 5.11: a) Einfluss des TEOS-Anteils auf den makroskopischen Kontaktwinkel bei der Herstellung von ~150 nm dicken mesoporösen Silicafilmen. b) Verringern des TEOS-Anteils mit einhergehender Erhöhung des Anteil an TEMS und DEDMS zur graduellen Einstellung der Benetzbarkeit. Bilder eines 2 µL Wassertropfens auf einem mesoporösen Silicafilm mit molaren TEOS-Anteilen von 100 (c), 80 (d), 70 (e), 60 (f) und 50 mol-% (g).

Das Verhältnis von TEOS:(DEDMS:TEMS) liegt dabei bei 1-x: x(0,4: 0,6), wobei x graduell von 0 auf 0,5 erhöht wurde. Das Verringern des molaren Anteils von TEOS in der Sol-Gel-Lösung von 100 mol-% auf 50 mol-% führt zu zunehmend hydrophoberen mesoporösen Silicafilmen mit einem ACA bis zu 100° (Abbildung 5.11a, f).

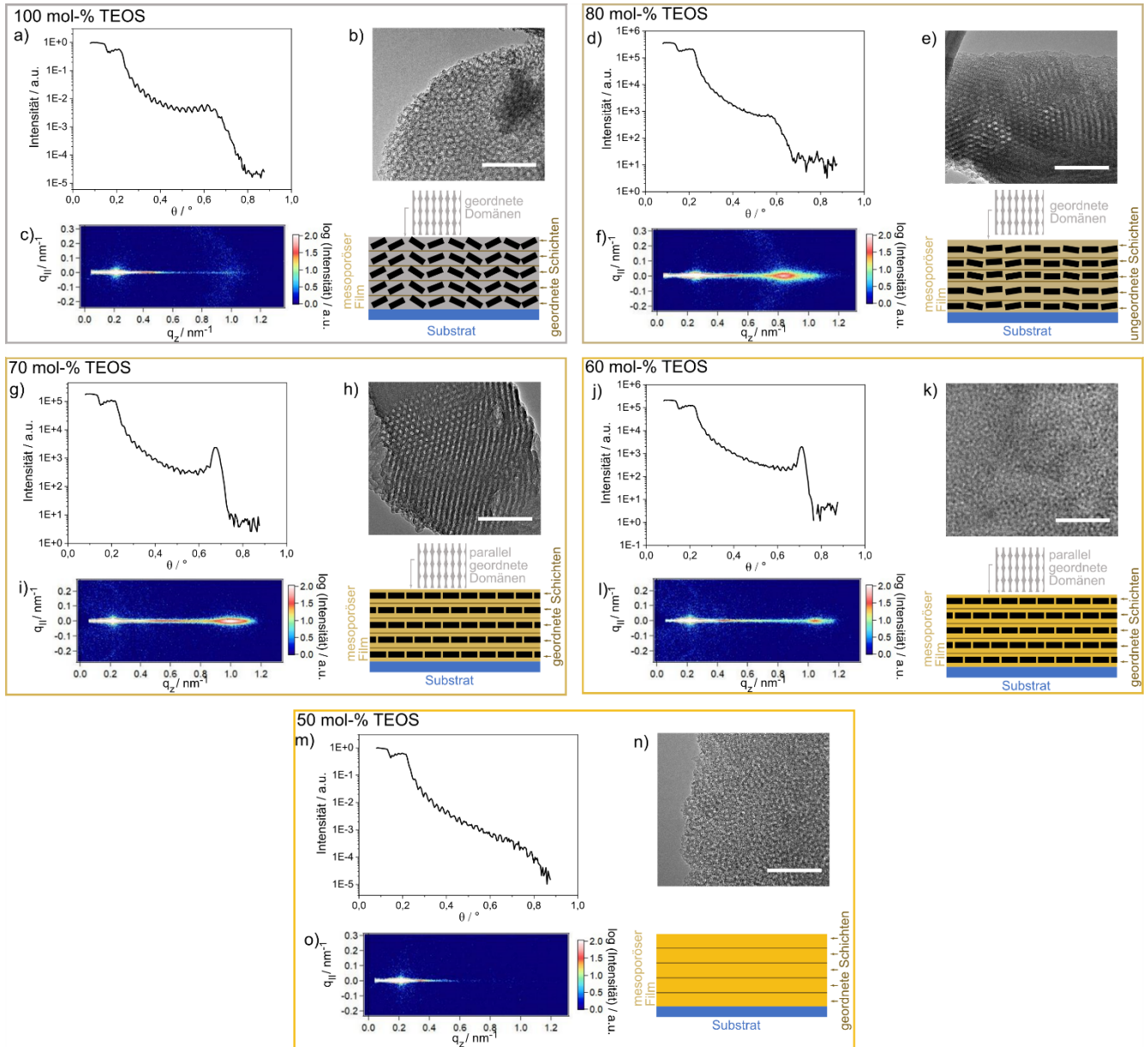


Abbildung 5.12: Ergebnisse der XRR- (a, d, g, j, m) und GI-SAXS-Messungen (c, f, i, l, o) sowie TEM-Aufnahmen (b, e, h, k, n) von mesoporösen Silicafilmen mit unterschiedlichen TEOS-Anteilen auf Si-Wafern. XRR- und GISAXS-Daten aufgenommen von JOANNA MIKOLEI, M. Sc. (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. ANDRIEU-BRUNSEN, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt in Zusammenarbeit mit M. CEOLIN, Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas; Universidad Nacional de La Plata und CONICET). TEM-Bilder aufgenommen von Dr. RAHELEH PARDEKHORRAM (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. ANDRIEU-BRUNSEN, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt, Gerät zur Verfügung gestellt von Prof. Dr. KLEEBE, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, TU Darmstadt); Maßstabsbalken: 50 nm. Zusätzlich sind die schematischen Darstellungen der Schicht- und Domänenanordnungen in den Silicafilmen gezeigt.



---

Die mesoporösen Silicafilme weisen Filmdicken von  $\sim 150$  nm sowie eine Porosität von  $\sim 50$  vol.-% auf, die mittels REM und Ellipsometrie, unter der Verwendung der BRUGGEMAN Effektives-Medium-Näherung,<sup>258</sup> bestimmt wurden (Abbildung 8.7, Tabelle 8.3). Porendurchmesser von  $\sim 6-7$  nm wurden aus TEM-Bildern bestimmt (Abbildung 5.12b, e, h, k, n). Die Silicafilme weisen, bis auf der Silicafilm mit 80 mol-% TEOS (Abbildung 5.12d), eine regelmäßige Anordnung der Schichten entlang des Filmquerschnitts auf. Dies ist aus den XRR Spektren anhand der Kiessig-Oszillation zu erkennen (Abbildung 5.12a, g, j, m). Die GISAXS-Ergebnisse zeigen zum Substrat parallel ausgerichtete Domänen. Die Ordnung dieser parallel zum Substrat ausgerichteten Domänen nimmt mit steigendem TEOS-Anteil von 70 mol-% auf 80 mol-% zu und dann bis 100 mol-% wieder ab (Abbildung 5.12c, f, i,). Bei einem TEOS-Anteil von 50 mol-% sind die Domänen weder orientiert noch geordnet, so dass in den GISAXS-Bildern keine Muster oder Halos sichtbar sind (Abbildung 5.12o). Zusätzlich sind bei 80 mol-% und 70 mol-% TEOS hexagonal angeordnete Poren in den TEM-Aufnahmen zu sehen (Abbildung 5.12e, h). Es lässt sich zusammenfassen, dass die Ordnung der mesoporösen Silicafilme etwas unterschiedlich ist, sich aber alle mesoporösen Filme durch ähnlich große Mesoporen im Bereich von  $\sim 6-7$  nm und eine Porosität im Bereich von  $\sim 50$  vol.-% auszeichnen, wodurch der Einfluss von Benetzbarkeit auf Stofftransport und weitere Filmeigenschaften untersucht werden kann.

Der benetzungs- und pH-abhängige Stofftransport durch die Mesoporen wurde mittels CV untersucht. Bei sauren pH-Werten, und somit neutral geladenen Mesoporenwänden, wird, allein unter Berücksichtigung elektrostatischer Einflüsse, eine ähnliche Zugänglichkeit der Mesoporen für die positiv und negativ geladenen Moleküle erwartet. Die Cyclovoltammogramme in Abbildung 5.13c und Abbildung 5.13e zeigen die Zugänglichkeit für die Testmoleküle  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  und  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  bei pH 3. Es ist ein direkter Einfluss der Benetzbarkeit des Silicafilms auf den Stofftransport festzustellen, der zu einem zunehmenden Ausschluss der Testmoleküle mit zunehmendem Kontaktwinkel führt. Dieser zunehmende Ausschluss zeigt sich in einer abnehmenden Spitzenstromdichte mit zunehmender Hydrophobizität des mesoporösen Silicafilms. Bei einem ACA von  $100^\circ$  ist keine Zugänglichkeit der Mesoporen mehr feststellbar, was sich im Fehlen eines Spitzenstroms im Cyclovoltammogramm widerspiegelt (Abbildung 5.13c, e, orange). Es ist zu beachten, dass der Stofftransport der Testmoleküle, neben der Benetzbarkeit, auch durch die Ordnung und die Orientierung der Mesoporen beeinflusst wird.<sup>215, 236</sup> Der mesoporöse Silicafilm mit einem molaren TEOS-Anteil von 100 mol-% zeigt die höchste Spitzenstromdichte, wobei die XRR- und GISAXS-Messungen auf unorientierte Domänen aber auf geordnete Schichten hindeuten (Abbildung 5.12a, c). Im Gegensatz dazu weist der Silicafilm mit einem TEOS-Anteil von 50 mol-% eine ungeordnete und nicht orientierte mesoporöse Struktur auf (Abbildung 5.12m, o). Im Unterschied zu den CV-Messungen bei pH 3 (Abbildung 5.13c, e) ist kein deutlicher Trend in der Orientierung und der Ordnung mit abnehmendem TEOS-Anteil von 100 mol-% auf 50 mol-% zu sehen. Während die Silicafilme unabhängig vom TEOS-Anteil eine relativ hohe Porosität von  $\sim 50$  vol.-% aufweisen, scheint die Kontrolle des Stofftransports überwiegend aus der

---

zunehmenden Hydrophobizität der Silicafilme und nicht wesentlich aus einem strukturellen Einfluss zu resultieren.

Beim Wechsel vom sauren zum basischen pH-Wert der Lösung und damit vom Wechsel von einer neutralen zu einer negativ geladenen Mesoporenwand sind die Spitzenstromdichten in den Cyclovoltammogrammen für das positiv geladene  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  zwischen einem ACA von  $45^\circ$  und  $90^\circ$  vergleichbar und größer als für pH 3. Dies weist auf die Diffusion des positiv geladenen Testmoleküls in die Mesopore und eine Aufkonzentration bei basischem pH-Wert aufgrund elektrostatischer Anziehung hin (Abbildung 5.13d, f). Zusätzlich deutet es darauf hin, dass die negative Ladung der Silanolgruppen über die zunehmende Hydrophobizität der Silicafilme in Bezug auf die Zugänglichkeit der ionischen Mesoporen dominiert. Die Spitzenstromdichte für mesoporöse Filme mit einem höheren Kontaktwinkel von bis zu  $90^\circ$  (Abbildung 5.13d, blau) ist im Vergleich zu hydrophileren mesoporösen Filmen aus 100 mol-% TEOS (Abbildung 5.13d, schwarz) leicht reduziert und mit mesoporösen Filmen bei saurem pH-Wert vergleichbar (Abbildung 5.13c). Dies deutet auf einen geringeren Einfluss der verbleibenden Silanolgruppen nach der Funktionalisierung mit Methylsilan hin. Insgesamt zeigen die CV-Messungen, dass unabhängig vom Testmolekül und dem pH-Wert der Lösung kein molekularer Transport zwischen einem ACA von  $90^\circ$  und  $100^\circ$  stattfindet. Ein Übergangs-ACA von  $\sim 90^\circ$  wird somit definiert. Dies wird durch Ellipsometriemessungen in Kontakt mit flüssigem Wasser bestätigt. Die Messungen zeigen, dass die Mesoporen für  $\text{ACA} < 90^\circ$  aufgrund von Wasserimbibition mit Wasser gefüllt sind (Abbildung 5.13g, h). Für  $\text{ACA} > 90^\circ$  wird kein Wasser in den Mesoporen beobachtet (Abbildung 5.13g, h, orange).

Um den Einfluss der Hydrophobierung der mesoporösen Silicafilme auf die Benetzbarkeit und die Wasserkondensation in den Poren zu verstehen, wurden die Silicafilme mit Wasserdampfellipsoporosimetrie untersucht. Hierfür wurde die RH schrittweise von 45 % auf 96 % erhöht. Die Wasseradsorption wurde über den Brechungsindex, der unter der Verwendung der BRÜGGEMAN Effektives-Medium-Näherung<sup>258</sup> bestimmt wurde, untersucht (Abbildung 5.13g). Dabei wurde ein Brechungsindex für Luft von  $n=1$  und für Wasser von  $n=1,33$ <sup>296</sup> verwendet. Unter Verwendung des Silicafilms mit 100 mol-% TEOS-Anteil ( $\text{ACA} < 10^\circ$ ) werden, wie auch in der Literatur beschrieben<sup>41</sup>, zwei Adsorptionsregime beobachtet (Abbildung 5.13g, schwarz). Zunächst nimmt der Brechungsindex nur wenig zu, was auf die Bildung eines dünnen Wasserfilms an den Porenwänden zurückgeführt wird. Nach Erreichen des kritischen Dampfdrucks findet die Kapillarkondensation durch Bildung von Flüssigkeitsbrücken statt, was zu einer Zunahme des Brechungsindex führt. Durch die Anlagerung, bzw. Kondensation, weiterer Wassermoleküle wandert der Meniskus zum Poreneingang bis die Pore vollständig mit Wasser gefüllt ist. Durch Verringern des TEOS-Anteils und Zunahme der Hydrophobizität der mesoporösen Filme findet die Kapillarkondensation, wie erwartet (s. KELVIN-Gleichung (4.10). Kapitel 3.4) bei höheren Luftfeuchtigkeiten sowie in einem engeren Luftfeuchtigkeitsbereich im Vergleich zum hydrophilen Silicafilm statt (Abbildung 5.13g, schwarz, magenta). Dies ist durch die steilere Zunahme des Brechungsindex zu sehen. Die Kapillarkondensation verschiebt sich

durch Hydrophobierung von 70 % RH bei einem ACA von  $< 10^\circ$  (Abbildung 5.13g, schwarz) zu 90 % RH bei einem ACA von  $45^\circ$  (Abbildung 5.13g, magenta). Durch weitere Hydrophobierung findet die Kapillarkondensation zunächst nicht vollständig bis zu einer RH von 96 % statt (Abbildung 5.13g, rot). Ab einem ACA von  $90^\circ$  wird die Kapillarkondensation bis 96 % RH vollständig verhindert (Abbildung 5.13g, blau). Die Ergebnisse der Untersuchungen von Stofftransport und Wasserkondensation stimmen mit früheren Arbeiten unserer Gruppe überein<sup>13</sup>. Dabei wurde das Zusammenspiel von Benetzung und molekularem Transport unter Verwendung von mesoporösen Silicafilmen untersucht, bei denen die Benetzbarkeit über Postfunktionalisierung anstelle von Kokondensation graduell eingestellt wurde.

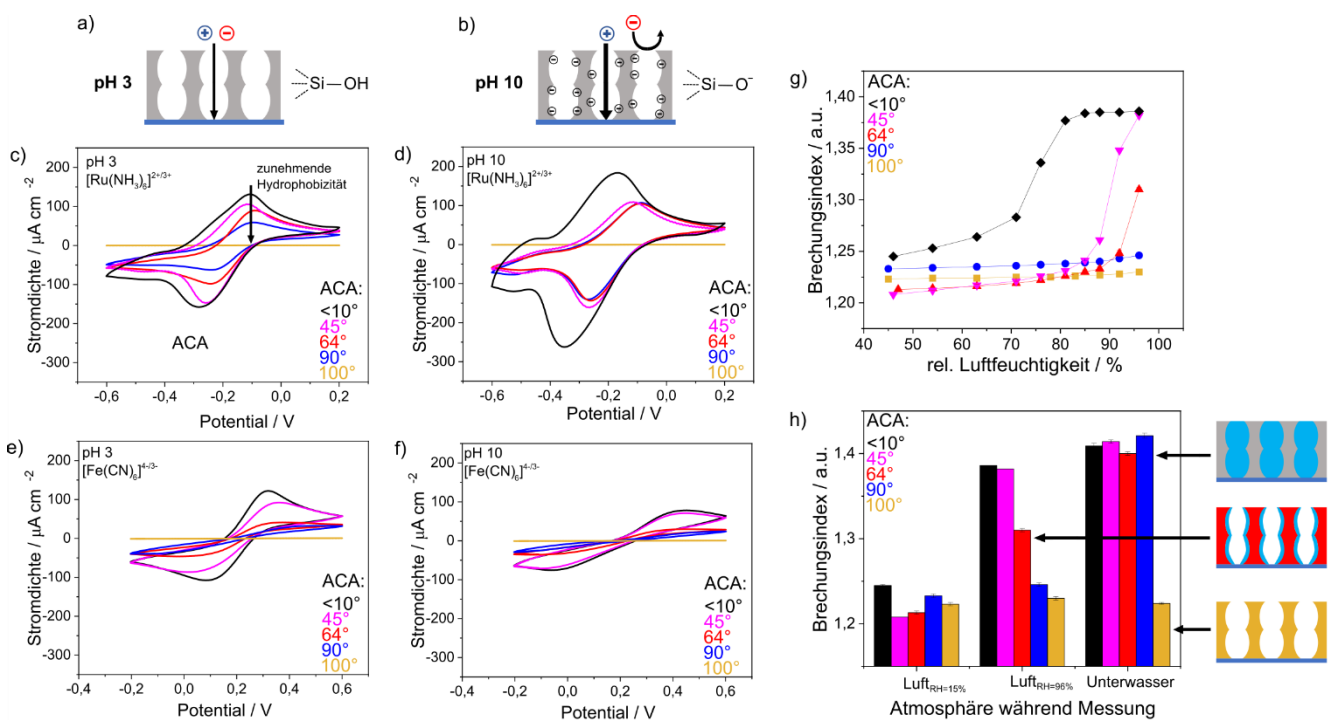


Abbildung 5.13 Permeabilität eines ungeladenen Silicafilms bei saurem pH-Wert (a) und eines negativ geladenen Silicafilms bei basischem pH-Wert (b) für ein positiv und negativ geladenes Testmolekül. Cyclovoltammogramme von mesoporösen Silicafilmen mit unterschiedlicher Benetzbarkeit bei einem pH-Wert der Lösung von 3 (c) und 10 (d) unter Verwendung des positiv geladenen Testmoleküls  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ . Cyclovoltammogramme von mesoporösen Silicafilmen mit unterschiedlicher Benetzbarkeit bei einem pH-Wert der Lösung von 3 (e) und 10 (f) unter Verwendung des negativ geladenen Testmoleküls  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ . Die Messungen wurden mit 1 mM Testmolekül in 100 mM wässriger KCl-Lösung durchgeführt. g) Einfluss der Benetzungseigenschaften auf das Adsorptionsverhalten von Wasser. Auftragung des Brechungsindex gegen die relative Luftfeuchtigkeit. h) Ellipsometrisch bestimmter Brechungsindex von Silicafilmen mit unterschiedlichen Benetzungseigenschaften. Die Messungen wurden bei 15 % RH, 96 % RH und unter Wasser durchgeführt.

Fluoreszenzmikroskopie wurde genutzt, um die Zugänglichkeit von mesoporösen Silicafilmen mit unterschiedlicher Benetzbarkeit für positiv geladene Testmoleküle unabhängig eines angelegten Potentials an einer Elektrode unterhalb des mesoporösen Films wie in der CV zu untersuchen. Die Adsorption des positiv geladenen Fluorophors ATTO647N(-amin) wurde von Dr. ROBERT LEHN (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. ANDRIEU-BRUNSEN, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare

Chemie, Technische Universität Darmstadt) mit einem Fluoreszenzmikroskop mit totaler interner Reflexion (TIRF) beobachtet. Die Fluoreszenzintensität wurde auf die Hintergrundintensität normiert. Sowohl unter sauren (Abbildung 5.14a) als auch unter basischen Bedingungen (Abbildung 5.14b) zeigen mesoporöse Filme mit einem ACA  $> 90^\circ$  (60 und 50 mol-% TEOS, Abbildung 5.14, blau, orange) fast keine Adsorption von ATTO647N, während Filme mit einem niedrigeren ACA eine deutliche Adsorption von ATTO647N zeigen (80 und 70 mol-% TEOS, Abbildung 5.14, rot, magenta). Beim Vergleich mit den CV-Messungen ist bei dem mesoporösen Film mit einem ACA von  $90^\circ$  (60 mol-% TEOS, Abbildung 5.13c, d, blau) eine Zugänglichkeit für das positiv geladene Testmolekül  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  zu sehen. Dies deutet auf den Einfluss des angelegten Potentials auf den Transport durch Mesoporen hin.

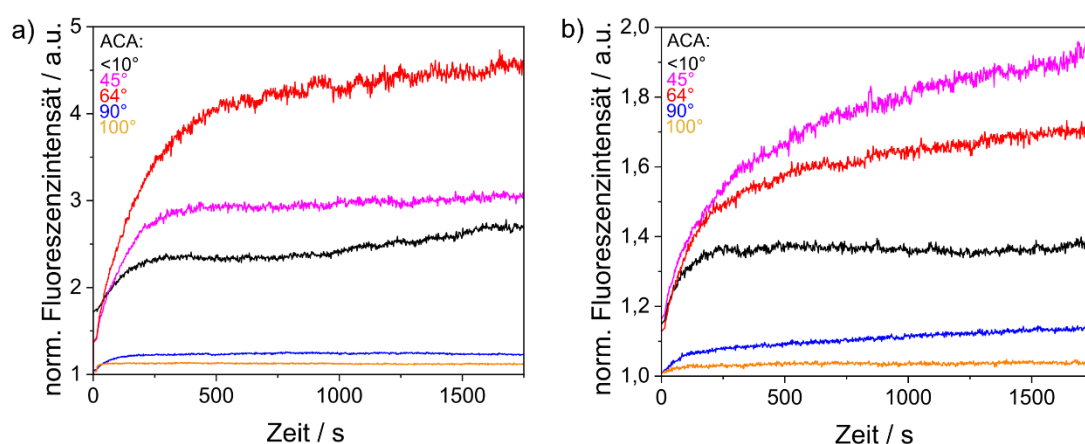


Abbildung 5.14: Durchschnittliche Fluoreszenzintensität im Zentrum des beleuchteten Bereichs nach der Adsorption von ATTO647N aus einer  $1 \mu\text{g ml}^{-1}$  wässrigen Lösung bei pH 2 (a) und 10 (b) in mesoporösen Silicafilmen mit unterschiedlichen TEOS-Anteilen (100-50 mol-%) über die Zeit. Die Belichtung erfolgte mit dem evaneszenten Feld eines TIRF-Laserstrahls. Die Bilder wurden mit 0,5 fps für 45 min aufgenommen. Fluoreszenzspektren aufgenommen von Dr. ROBERT LEHN (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. ANDRIEU-BRUNSEN, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt).

Zusätzlich zu den 170 nm dicken mesoporösen Silicafilmen wurden dickere mesoporöse Silicafilme hergestellt, um die Materialbibliothek zu erweitern und perspektivisch mesoporöse Filme mit Benetzungsgradienten unterschiedlicher Größenskala herstellen zu können. Die Möglichkeit über die Ziehgeschwindigkeit beim Tauchbeschichten die Filmdicke zu erhöhen ist begrenzt<sup>297</sup>, weshalb die Anteile an TEOS, TEMS und DEDMS und des Templats in der Sol-Gel-Lösung erhöht wurden. Durch die Variation der molaren Verhältnisse von TEOS, TEMS und DEDMS wurde die Benetzbarkeit wie zuvor bei den dünneren Silicafilmen (Abbildung 5.11) auch hier graduell eingestellt. Silicafilme mit 50 mol-% weisen hierbei einen ACA  $> 100^\circ$  auf (Abbildung 5.15a). Es wurden Schichtdicken von 450 nm bis 520 nm abhängig vom TEOS-Anteil erreicht, wobei die Silicafilme eine Porosität von  $\sim 55 \text{ vol.-%}$  aufweisen (Tabelle 8.4). Wie in den TEM-Aufnahmen zu sehen, wurde bei einem TEOS-Anteil von 80 und 65 mol-% Mesoporen mit einem Durchmesser von  $\sim 7-9 \text{ nm}$  erhalten (Abbildung 5.15b, c). Durch weiteren Austausch von TEOS mit den methylierten Silanen nimmt die Ordnung der mesoporösen

Struktur ab. Dabei ist bei 60 und 50 mol-% TEOS eine poröse Struktur erkennbar (Abbildung 5.15d, e), die jedoch keine Porengrößenbestimmung zulässt. Die Filmdicken der hier beschriebenen Silicafilme sind bis zu 3,5-mal dicker, wobei ähnliche Porendurchmesser und Porositäten wie die zuvor beschriebenen dünneren Silicafilme erzielt wurden.

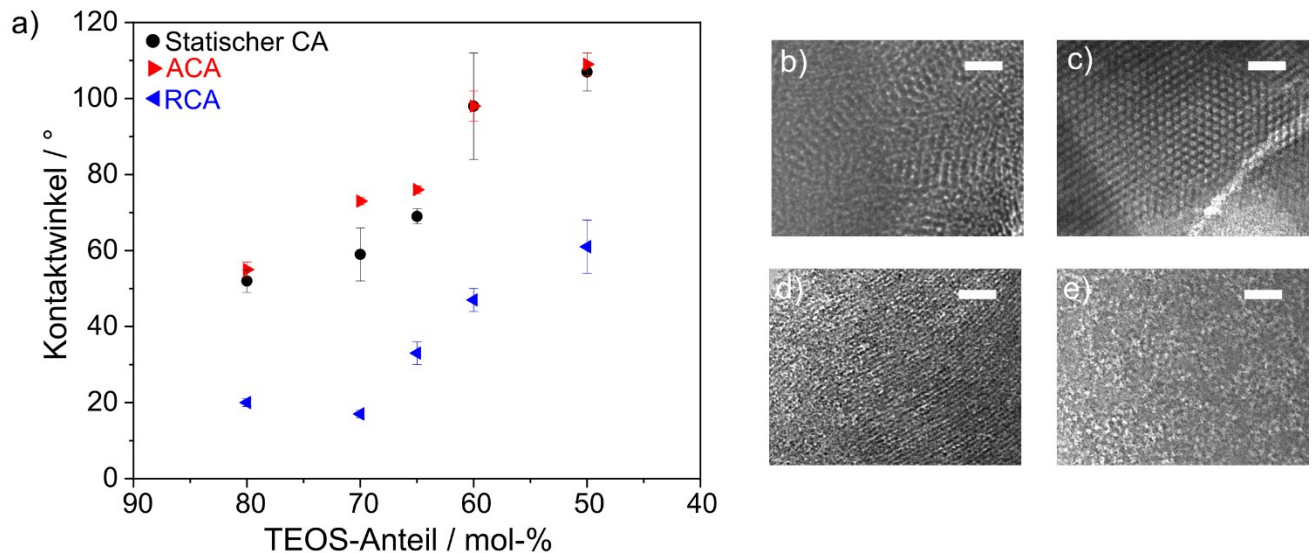


Abbildung 5.15: a) Einfluss des TEOS-Anteils auf den makroskopischen Kontaktwinkel bei der Herstellung von 450-520 nm dicken mesoporösen Silicafilmen. TEM Aufnahmen der 450-520 nm dicken mesoporösen Silicafilme mit TEOS-Anteilen von 80 (b), 65 (b), 60 (d) und 50 mol-% (e). TEM-Bilder aufgenommen von Dr. RAHELEH PARDEHKHORRAM (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. ANDRIEU-BRUNSEN, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt, Gerät zur Verfügung gestellt von Prof. Dr. KLEEBE, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, TU Darmstadt). Maßstabsbalken: 50 nm.

Zusammenfassend wurden mesoporöse Silicafilme mit durch Cokondensation einstellbarer Benetzbarkeit über Sol-Gel-Chemie, EISA und Tauchbeschichtung hergestellt. Die Wasseradsorption und der ionische Stofftransport von den ~150 nm dicken Silicafilmen wurden mit Ellipsometrie und CV untersucht, wobei ein kritischer ACA von ~90° definiert wird. Dies ist in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten unserer Gruppe, die das Zusammenspiel von Benetzungseigenschaften und molekularem Transport unter Verwendung von post-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen anstelle von cokondensierten Silicafilmen mit graduell eingestellter Benetzbarkeit untersuchten.<sup>13</sup> Zudem wurde durch Anpassung der molaren Verhältnisse der Komponenten in den Sol-Gel-Lösungen dickere Silicafilme mit ähnlicher Porosität hergestellt. Dies ermöglicht die Verwendung der Sol-Gel-Lösungen mit unterschiedlichem TEOS-Anteil zur Herstellung von Mehrschichtfilmen mit Benetzungsgradienten entlang der Schichtdicke.

## 5.2.2. Herstellung von Silicafilmen mit Benetzungstufengradienten und Untersuchung der Fluidverteilung sowie des Stofftransports

Um den Einfluss von nanoskaligen Benetzungsgredienten bzw. Benetzungsstufen auf den molekularen Transport, die Wasserdampfkondensation und die Flüssigkeitsverteilung innerhalb solcher Silicaschichten zu untersuchen, wurden die in Kapitel 5.2.1 vorgestellten  $\sim 150$  nm dicken Silicafilme mit graduell einstellbarem ACA für die Herstellung von definierten Doppelschichten mit einem Benetzungstufengradienten verwendet. Hierfür wurden mesoporöse Silicadoppelschichtfilme, bestehend aus einer hydrophilen unteren Silicaschicht (100 mol-% TEOS,  $ACA < 10^\circ$ ) und einer hydrophoben oberen Silicaschicht (50 mol-% TEOS,  $ACA \sim 100^\circ$ ), durch aufeinanderfolgende Tauchbeschichtungsschritte hergestellt. Die Ziehgeschwindigkeit der ersten Tauchbeschichtung wurde bei allen Proben konstant bei  $2 \text{ mm s}^{-1}$  gehalten, was zu einer Schichtdicke der unteren mesoporösen Silicaschicht von  $\sim 175$  nm führte. Dies ist anhand von Ellipsometriemessungen und REM-Aufnahmen zu sehen (Tabelle 8.5, Abbildung 5.16b-f). Durch Änderung der Ziehgeschwindigkeit wurde, wie in der Literatur beschrieben<sup>297</sup>, die Dicke der hydrophoben oberen Schicht variiert. Wie mit Ellipsometrie und REM-Aufnahmen gezeigt (Abbildung 5.16), wurde durch die zunehmende Ziehgeschwindigkeit die Schichtdicke schrittweise erhöht und Schichtdicken von 70 bis 205 nm erhalten. Über Ellipsometriemessungen, unter der Verwendung der BRUGGEMAN Effektives-Medium-Näherung<sup>258</sup>, wurde eine Porosität von  $\sim 40$  vol.-% für beide Schichten bestimmt (Tabelle 8.6), wobei TEM-Aufnahmen eine mesoporöse Struktur zeigen (Abbildung 8.8). Der Vergleich der Brechungsindices der Einzelschicht mit einem TEOS-Anteil von 100 mol-% von 1,210 (Tabelle 8.3) und der hydrophilen unteren Schicht bei den Doppelschichtfilmen von 1,246-1,298 (Tabelle 8.5) zeigt einen höheren Brechungsindex der unteren hydrophilen Silicaschicht innerhalb des Doppelschichtfilms im Vergleich zu der identisch hergestellten Einzelschicht. Dies deutet auf eine Infiltration der Sol-Gel-Lösung beim zweiten Tauchbeschichten in die untere Schicht hin, wobei der Brechungsindex und die Schichtdicke der unteren Schicht unabhängig von der Ziehgeschwindigkeit des zweiten Tauchbeschichtens ist. Dies ist ebenfalls aus XRR-Messungen zu entnehmen. Während für die Einzelschichten mit jeweils 100 mol-% (Abbildung 8.10a) und 50 mol-% (Abbildung 8.10b) jeweils ein unterschiedlicher kritischer Winkel beobachtet wird, zeigen die XRR-Messungen der Doppelschichtfilme ebenfalls nur einen kritischen Winkel (Abbildung 8.10c). Bei einem Doppelschichtfilm mit unterschiedlichen Brechungsindices analog zu den Einzelschichtfilmen wären erwartungsgemäß zwei kritische Winkel zu sehen. Dies lässt darauf schließen, dass sich die einzelnen Schichten in ihrer strukturellen Anordnung für diese Messmethode zum einen nicht ausreichend unterscheiden, zum anderen aber auch eine Infiltration der Sol-Gel-Lösung beim zweiten Tauchbeschichten als Ursache vorliegen kann. Nichtsdestotrotz sind alle Doppelschichtfilme ausreichend porös mit einer Porosität von  $\sim 40$  vol.-%. Die kritischen Winkel der Doppelschichtfilme, bestimmt über XRR-Messungen, nehmen mit zunehmender Schichtdicke der

hydrophoben oberen Schicht von  $0,151^\circ$  bei 70 nm bis  $0,134^\circ$  bei 205 nm graduell ab und nähern sich dem kritischen Winkel der hydrophoben Einschichtfilm mit 50 mol-% TEOS-Anteil von  $0,129^\circ$  an (Abbildung 8.10). Dies liegt vermutlich an dem Messaufbau, mit dem nur Schichtdicken von maximal 300 nm untersucht werden können. Da die REM-Aufnahmen jedoch zwei definierte Schichten zeigen und in einer Studie von STANZEL *et al.*<sup>161</sup> ähnliche Doppelschichtfilme zur schichtselektiven Funktionalisierung von mesoporösen Silicafilmen verwendet wurden, wird auf Basis der REM-Aufnahmen und Ellipsometrie-Messungen von einer für weitere Untersuchungen der Fluidverteilung und des Stofftransports ausreichenden Trennung der hydrophoben und hydrophilen Schichten ausgegangen. Der makroskopische ACA der äußeren Filmoberfläche bleibt unabhängig von der Filmdicke der oberen Schicht bei  $\sim 100^\circ$  (Abbildung 5.16). Dies deutet darauf hin, dass Wasser unabhängig von der Schichtdicke der hydrophoben oberen Schicht nicht in den Silicafilm imbibierte. Eine fehlende Wasserimbibition ist auch anhand der makroskopischen statischen CA zu erwarten. Würde eine signifikante Menge an Wasser aus dem Tropfen in den Silicafilm eindringen, würde sich der statische Kontaktwinkel abhängig von der Schichtdicke verringern.<sup>42</sup>

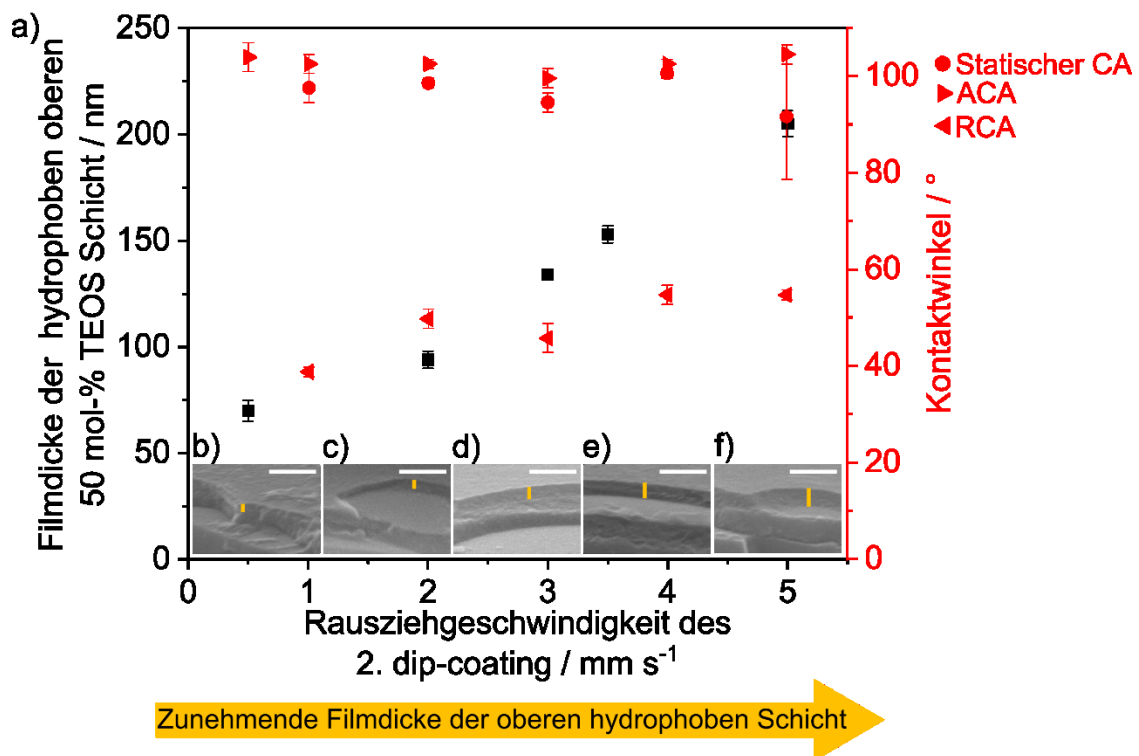


Abbildung 5.16: a) Ellipsometrisch ermittelte Schichtdicke der oberen Schicht (schwarz) und ACA (rot) eines mesoporösen Silicafilms, der aus einer hydrophilen unteren Schicht und einer hydrophoben oberen Schicht besteht, in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit bei der Tauchbeschichtung der zweiten Schicht. REM-Aufnahmen des Doppelschichtfilms bei unterschiedlicher Ziehgeschwindigkeit der Tauchbeschichtung der zweiten Schicht von 0,5 (b), 2 (c), 3 (d), 4,5 (e) und 5 mm s<sup>-1</sup> (f). Maßstabsbalken: 500 nm.

---

Um die Auswirkung der Benetzungssymmetrie auf die Wasseradsorption, -kondensation und -verteilung in Silicadoppelschichtfilmen zu untersuchen, wurden ellipsometrische Messungen unter variierenden atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Abbildung 5.17 zeigt die Brechungsindizes der hydrophoben oberen Schicht (Abbildung 5.17a) und der hydrophilen unteren Schicht (Abbildung 5.17b) in trockener Luft (RH=15 %), feuchter Luft (RH=96 %) sowie in Kontakt mit flüssigem Wasser. Es wird erwartet, dass die mit Wasser gefüllten Mesoporen einen Brechungsindex von  $\sim 1,4$  aufweisen. Dies wurde, unter der Verwendung der BRUGGEMAN Effektives-Medium-Näherung<sup>258</sup>, des Brechungsindex von Wasser ( $n = 1,33$ )<sup>296</sup>, des Brechungsindex für nicht poröses Silica ( $n = 1,455$ )<sup>261</sup> und der bekannten Porosität ausgehend von Ellipsometriemessungen unter trockenen Bedingungen, bestimmt.

Die Zunahme der relativen Luftfeuchtigkeit von 15 % auf 96 % führt nur zu einer geringen Zunahme der Brechungsindizes der hydrophoben oberen Schicht. Eine Ausnahme ist nur für die dünnste obere Schicht von 70 nm zu beobachten. Hier nimmt sich der Brechungsindex von 1,271 bei 15 % RH auf 1,314 bei 96 % RH zu. Die Reproduzierbarkeit dieser Beobachtung wurde in mehreren Experimenten gezeigt. Abgesehen von dieser Ausnahme wurde unabhängig von der Filmdicke der oberen Schicht zwischen 180 und 205 nm weder bei einer RH von bis zu 96 % noch in Kontakt mit Wasser eine Kondensation von Wasserdampf in der oberen hydrophoben Schicht ( $ACA \sim 100^\circ$ ) beobachtet (Abbildung 5.17). Beim Kontakt mit flüssigem Wasser mit einem pH-Wert von 7 oder höher sind die oberen hydrophoben Schichten mit Schichtdicken von 94-134 nm ausgehend von den Brechungsindizes nur teilweise mit Wasser gefüllt. Dies ist vermutlich auf Wasseradsorption an die verbleibenden negativ geladenen Silanolgruppen der Mesoporenwände zurückzuführen. Währenddessen ist die hydrophile untere Schicht unabhängig von der Schichtdicke der oberen Schicht vollständig mit Wasser gefüllt, was von dem Brechungsindex von 1,4 hervorgeht. Die Zunahme des Brechungsindex der 70 nm dicken oberen Schicht von 1,271 auf 1,378 (Abbildung 5.17a, schwarz) bei Kontakt mit Wasser wird auf Wasseradsorption zurückgeführt. Dies zeigt, dass die durch Kondensation wassergefüllte untere Schicht das Wasseradsorptionsverhalten der oberen Schicht beeinflusst, wobei dieser Einfluss mit zunehmender Schichtdicke der hydrophoben oberen Schicht graduell abnimmt. Bei einer Schichtdicke der oberen Schicht von 205 nm bleibt der Brechungsindex von 1,229 konstant (Abbildung 5.17a, magenta), während der Brechungsindex der hydrophilen unteren Schicht immer noch eine Wasserfüllung durch Kondensation anzeigt. Daraus folgt, dass Wasserdampf unabhängig von der Schichtdicke der oberen Schicht die hydrophobe Schicht passiert und in der hydrophilen unteren Schicht kondensiert. Durch Erwärmen der Messlösung wurde zudem gezeigt, dass im Vergleich zur Messung im eiskalten Wasser der Brechungsindex einer 180 nm dicken hydrophoben oberen Schicht von  $1,277 \pm 0,000$  auf  $1,314 \pm 0,000$  zunimmt während der Brechungsindex der unteren Schicht konstant bei  $1,406 \pm 0,001$  bleibt. Dies wird auf eine Zunahme der Luftfeuchtigkeit bei höheren Temperaturen und damit verstärkter



Kondensation als Ursache zurückgeführt. Der Zusammenhang zwischen der Kondensation von Wasser im *Confinement* und der Temperatur wurde bereits von BROVCHENKO *et al.*<sup>298</sup> über Simulationen gezeigt.

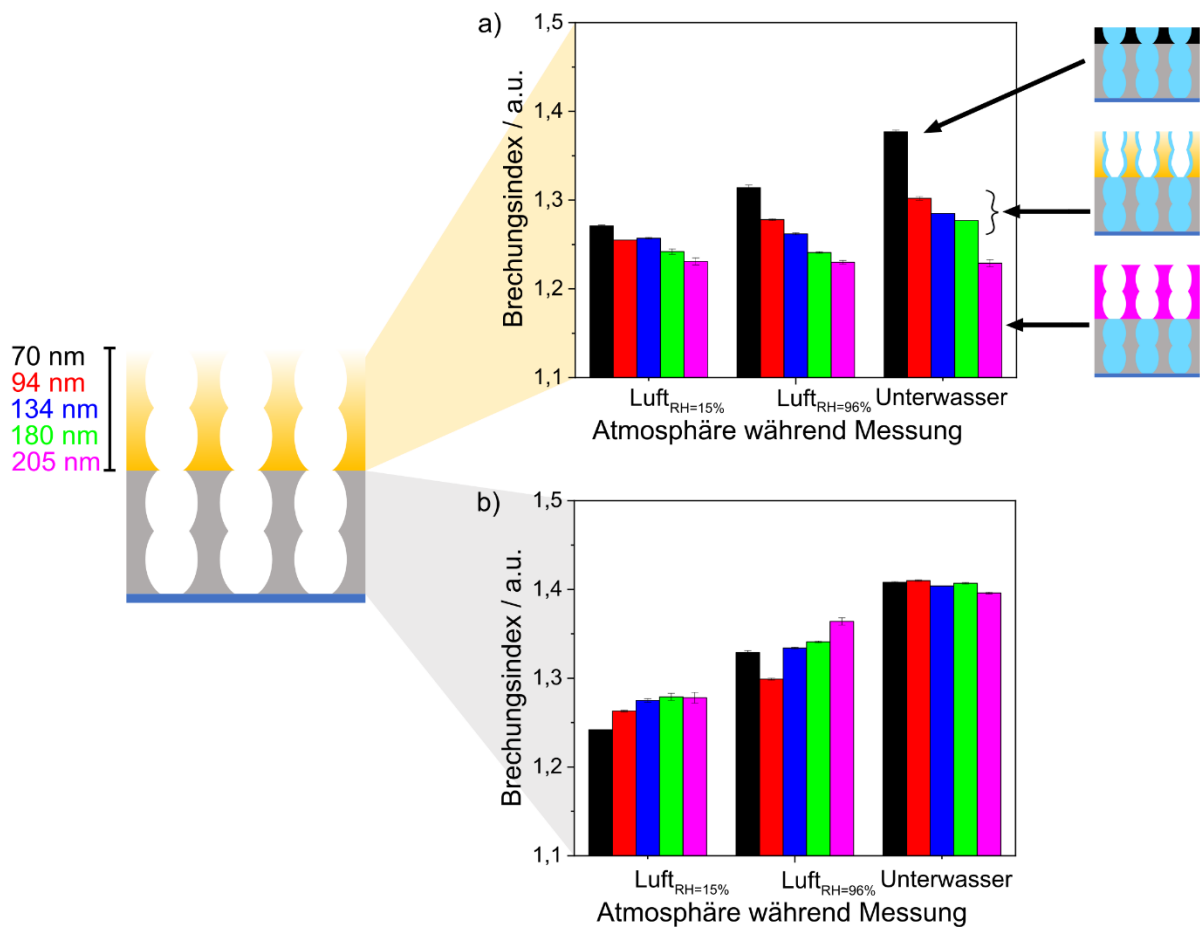


Abbildung 5.17: Ellipsometrisch ermittelte Brechungsindizes von Silicadoppelschichtfilmen mit einer hydrophilen unteren Schicht und einer hydrophoben oberen Schicht. Die Dicke der unteren Schicht wurde konstant gehalten, während die Dicke der oberen Schicht schrittweise von 70 nm auf 205 nm erhöht wurde. Die Messungen wurden bei 15 % RH, 96 % RH und Unterwasser durchgeführt.

In Zusammenarbeit mit TIMO RICHTER, M. SC. (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. HUSSONG, Institut für Strömungslehre und Aerodynamik, Technische Universität Darmstadt) wurden die mit Ellipsometriemessungen gezeigte Wasserimbibition und -kondensation in der hydrophilen unteren Schicht eines mesoporösen Doppelschichtfilms zusätzlich mit Interferometrie untersucht. Hierbei wurde zunächst ein Wassertropfen auf den mesoporösen Silicafilm gelegt und die Probe mit einem Laser mit drei Wellenlängen von 457 nm (blau), 532 nm (grün) und 639 nm (rot) beleuchtet. Gemäß den FRESNEL-Gleichungen<sup>299</sup> ist der reflektierte Anteil des Lichts eine Funktion des Brechungsindex der verschiedenen Schichten, weshalb die Anwesenheit von Wasser durch die Änderung des Brechungsindex der Schichten die Intensität des reflektierten Lichts beeinflusst. Dies ist besonders deutlich bei der Messung eines hydrophilen Silicaeinschichtfilms zu sehen (Abbildung 5.18b). Der grüne Ring deutet hierbei auf Wasserimbibition in dem mesoporösen Film hin (Abbildung 5.18a). Dies ist auch der

Interferometriemessung eines Doppelschichtfilm mit einer 70 nm dicken hydrophoben oberen Schicht zu entnehmen (Abbildung 5.18d, e). Die relative Änderung der Intensität des blauen Lichts um die Dreiphasenkontaktklinie des Wassertropfens ist auf eine Änderung des Brechungsindex zurückzuführen und lässt auf das Vorhandensein von Wasser in dem mesoporösen Film schließen. Die Intensitätsänderung nimmt mit zunehmender Schichtdicke der hydrophoben oberen Schicht ab. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Ellipsometriemessungen überein (Abbildung 5.17). Während in der hydrophilen unteren Schicht Wasserkondensation und -imbibition beobachtet wird, bildet sich in der hydrophoben oberen Schicht aufgrund von Adsorption ein dünner Wasserfilm, wobei diese Wasseradsorption mit zunehmender Schichtdicke abnimmt.

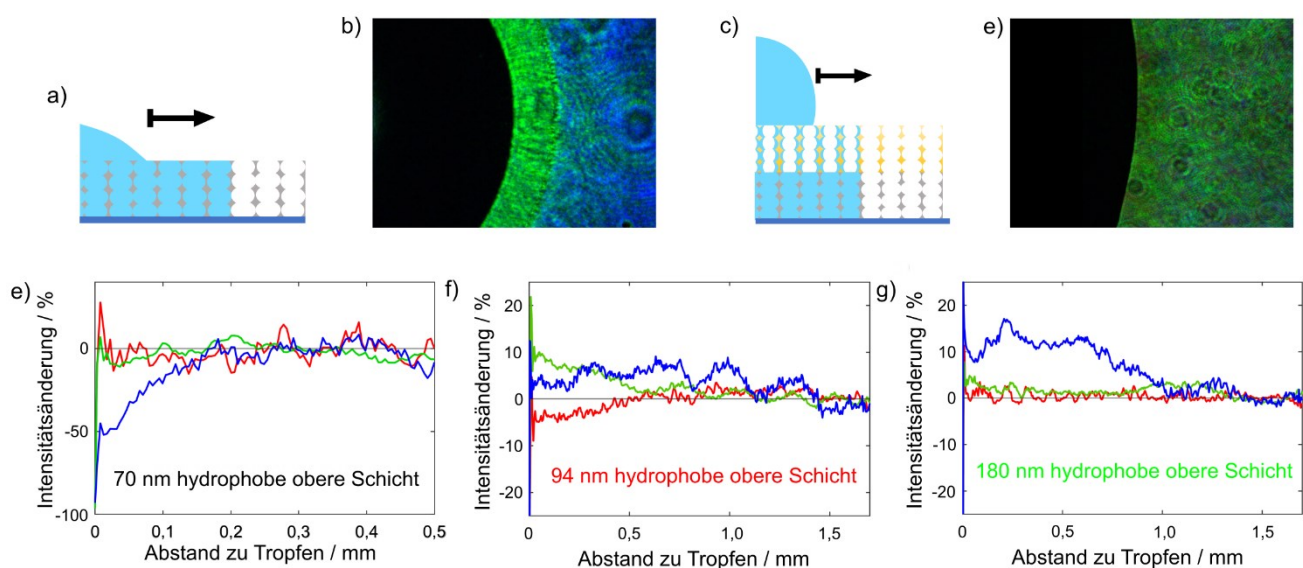


Abbildung 5.18: a) Schema eines Wassertropfens auf einem hydrophilen mesoporösen Silicaeinschichtfilm mit Wasserimbibition in den Poren. b) Untersuchung der Wasserkondensation in einem hydrophilen Silicaeinschichtfilm mittels Interferometrie ausgehend von einem Wassertropfen (schwarz). c) Porenschema mit Wasseradsorption in der hydrophoben oberen Schicht und Wasserkondensation in der hydrophilen unteren Schicht. d) Untersuchung der Wasseradsorption und -kondensation in einem Silicadoppelschichtfilm mit einer hydrophilen unteren Schicht und einer hydrophoben, 70 nm dicken oberen Schicht mittels Interferometrie ausgehend von einem Wassertropfen (schwarz). Relative Änderung der Intensität des reflektierten Lichts in Abhängigkeit zum Abstand eines Wassertropfens auf einem Silicadoppelschichtfilm mit einer hydrophilen unteren Schicht und einer hydrophoben 70 nm (e), 94 nm (f) und 180 nm (g) dicken oberen Schicht. Die Interferometriemessungen wurden bei einer Luftfeuchtigkeit von 57 % und 24 °C von TIMO RICHTER, M. Sc. (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. HUSSONG, Institut für Strömungslehre und Aerodynamik, Technische Universität Darmstadt) durchgeführt.

Der Einfluss der pH-responsiven, hydrophilen unteren Schicht auf die ionische Mesoporenzugänglichkeit für das positiv geladene Testmolekül  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  wurde in Abhängigkeit vom pH-Wert der Messlösung mittels CV untersucht. Bei einem sauren pH-Wert von 3 und damit in Abwesenheit negativ geladener Silanolgruppen an der Mesoporenwand werden Wasser und damit die gelösten Ionen aufgrund der hydrophoben oberen Schicht, unabhängig von der Dicke der hydrophoben oberen Schicht, aus dem mesoporösen Film ausgeschlossen (Abbildung 5.19a). Bei basischem pH-Wert der Lösung und somit negativ geladenen Mesoporenwänden sind die mesoporösen Filme jedoch trotz des hohen ACA

---

von 100° der oberen Schicht für  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  zugänglich (Abbildung 5.19b). Die Spitzenstromdichte nimmt jedoch mit zunehmender Schichtdicke dieser hydrophoben oberen Schicht ab, bis ein vollständiger Ausschluss von  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  bei einer Schichtdicke der oberen Schicht von 180-205 nm beobachtet wird (Abbildung 5.19b, grün, magenta). Im Vergleich dazu zeigt ein hydrophober Einschichtfilm mit einer geringeren Schichtdicke von z. B. ~150 nm bei basischem pH-Wert der Messlösung keine Porenzugänglichkeit für ein positiv geladenes Testmolekül (Abbildung 5.13d, orange). Daraus lässt sich schließen, dass die Veränderung der Mesoporenzugänglichkeit bei unterschiedlicher Schichtdicke der hydrophoben oberen Schicht auf die hydrophile untere Schicht und deren pH-Responsivität zurückzuführen ist. Die Form der Cyclovoltammogramme der Silicadoppelschichtfilme bei basischem pH-Wert deuten auf eine starke elektrostatische Anziehung zwischen Testmolekül und Porenwand und somit einen Transport entlang der Mesoporenwand hin.<sup>300</sup> Der Abstand des anodischen und kathodischen Spitzenstroms verschiebt sich von 175 mV für einen hydrophilen Einschichtfilm (Abbildung 5.19b, grau) auf 96 mV, 101 mV und 122 mV für einen Doppelschichtfilm mit einer 70 nm, 94 nm bzw. 180 nm dicken hydrophoben oberen Schicht (Abbildung 5.19b, rot, blau, grün). Da Ellipsometriemessungen unter Wasser (Abbildung 5.17a) minimale Wasserkondensation in der hydrophoben oberen Schicht zeigen, erfolgt der Ionen transport vermutlich durch diese minimale Wassermenge an der Porenwand. Dies wurde in unserer Arbeitsgruppe bereits für mittels *post-grafting* funktionalisierte Einschichtfilme gezeigt.<sup>13</sup> Zusätzlich zu dem zunehmenden Abstand des anodischen und kathodischen Spitzenstroms deutet die Form der Cyclovoltammogramme auch auf eine irreversible Reduktion des negativ geladenen Testmoleküls ab einer Schichtdicke von 134 nm hin.<sup>208</sup> Über den linearen Zusammenhang der Spitzenstromdichte und der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit, der in der RANDLES-ŠEVČÍK-Gleichung (4.2) beschrieben ist, wird dennoch von einem diffusionskontrollierten Transportprozess durch die Mesoporen, unabhängig der Schichtdicke der oberen Schicht, ausgegangen (Abbildung 8.9).<sup>221, 222</sup>

ROHLFING *et al.*<sup>300</sup> beschreibt für hydrophile mesoporöse Silicafilme eine mit der Filmdicke proportionale Zunahme der Anzahl an redox-aktiven Molekülen, die durch die Mesoporen an die Elektrode gelangen und am Ladungstransfer beteiligt sind. Dies geht mit einer zur Filmdicke proportionalen Zunahme der Spitzenstromdichte einher. Dies ist im Fall der Filmdickenzunahme der hydrophoben Schicht nicht analog zu beobachten. Hier nimmt die Anzahl an redox-aktiven Molekülen, die die Elektrode erreichen, mit zunehmender Schichtdicke der oberen hydrophoben Schicht ab. Darüber hinaus wird der Stofftransport durch die hydrophobe obere Schicht vermutlich durch Elektrokonvektion aufgrund des bei CV angelegten Potentials verstärkt. Experimentelle Studien haben gezeigt, dass in verdünnten Elektrolytlösungen aufgrund eines angelegten elektrischen Feldes eine spannungsgetriebene Konvektionsströmung durch poröse Membranen auftritt, die zu einer Verstärkung des Stofftransports führt.<sup>301-303</sup>

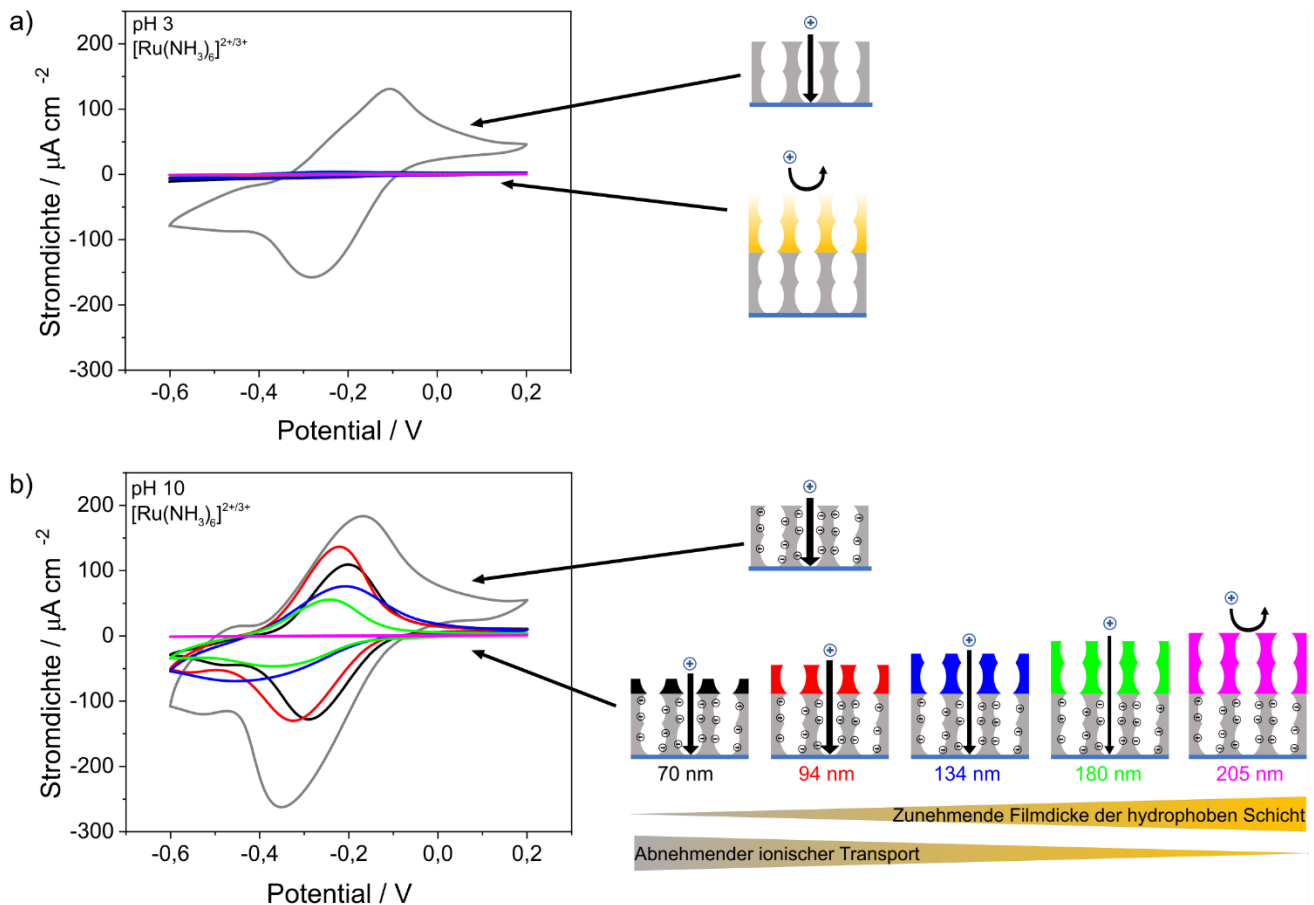


Abbildung 5.19: Cyclovoltammogramme eines mesoporösen Einschichtfilms (grau) und von Silicadoppelschichtfilmen mit einer hydrophilen unteren Schicht und einer hydrophoben oberen Schicht. Die Dicke der unteren Schicht wurde konstant gehalten, während die Dicke der oberen Schicht schrittweise von 70 nm auf 205 nm erhöht wurde. Die Messungen wurden bei sauren (a) und basischen (b) pH-Werten mit 1 mM  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  als Testmolekül in 100 mM wässriger KCl-Lösung durchgeführt. Vorschubgeschwindigkeit 100  $\text{mV s}^{-1}$ .

Um den Effekt des angelegten Potentials auf den Stofftransport zu untersuchen wurde nach der CV Messung bei basischem pH-Wert die CV-Messung bei saurem pH-Wert unter Verwendung des positiv geladenen Testmoleküls  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  wiederholt. Silicafilme weisen pH-responsive Silanolgruppen an den Porenwänden auf, die reversibel zwischen einem protonierten (saurer pH-Wert der Lösung) und einem deprotonierten Zustand (basischer pH-Wert der Lösung) schalten (Abbildung 5.7c). Dieser Effekt ist bei einem hydrophilen Einschichtfilm zu beobachten (Abbildung 5.20a): Der Spitzenstrom nimmt nach dem Wechsel von basischen zu saurem pH-Wert seinen Ausgangswert wieder an. Der ionische Stofftransport und die Diffusion des Testmoleküls sind somit reversibel pH-schaltbar. Im Gegensatz dazu wird bei der Verwendung des Doppelschichtfilms, der aus einer hydrophilen unteren Schicht und einer hydrophoben oberen Schicht mit einer Dicke von 205 nm besteht, kein Signal nachgewiesen, was auf einen vollständigen Ausschluss des Testmoleküls unabhängig vom pH-Wert der Lösung hindeutet (Abbildung 5.20g). Die Cyclovoltammogramme der Doppelschichtfilme mit Schichtdicken der hydrophoben oberen Schicht von 70-134 nm zeigen, dass das positiv geladene Testmolekül  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  auch nach Extraktion in basischem oder saurem Wasser nicht vollständig aus dem

mesoporösen Film entfernt wird und zu einem Anteil von 35-10 %  $j_p$  vermutlich in der unteren Schicht verbleibt. Dies ist an den zunehmenden Spitzenstromdichten beim Wiederholen der CV-Messungen bei saurem pH-Wert der Messlösung zu sehen (Abbildung 5.20c, d, e, rot)). Das Testmolekül  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  scheint aufgrund der hydrophoben Barriere der oberen Schicht und des fehlenden elektrischen Flusses von der gegenüberliegenden Seite im Silicafilm eingeschlossen zu sein. Dieser Effekt nimmt mit der Schichtdicke der oberen Schicht von 70 nm auf 134 nm zu (Abbildung 5.20c, d, e, Vergleich von blau und rot).

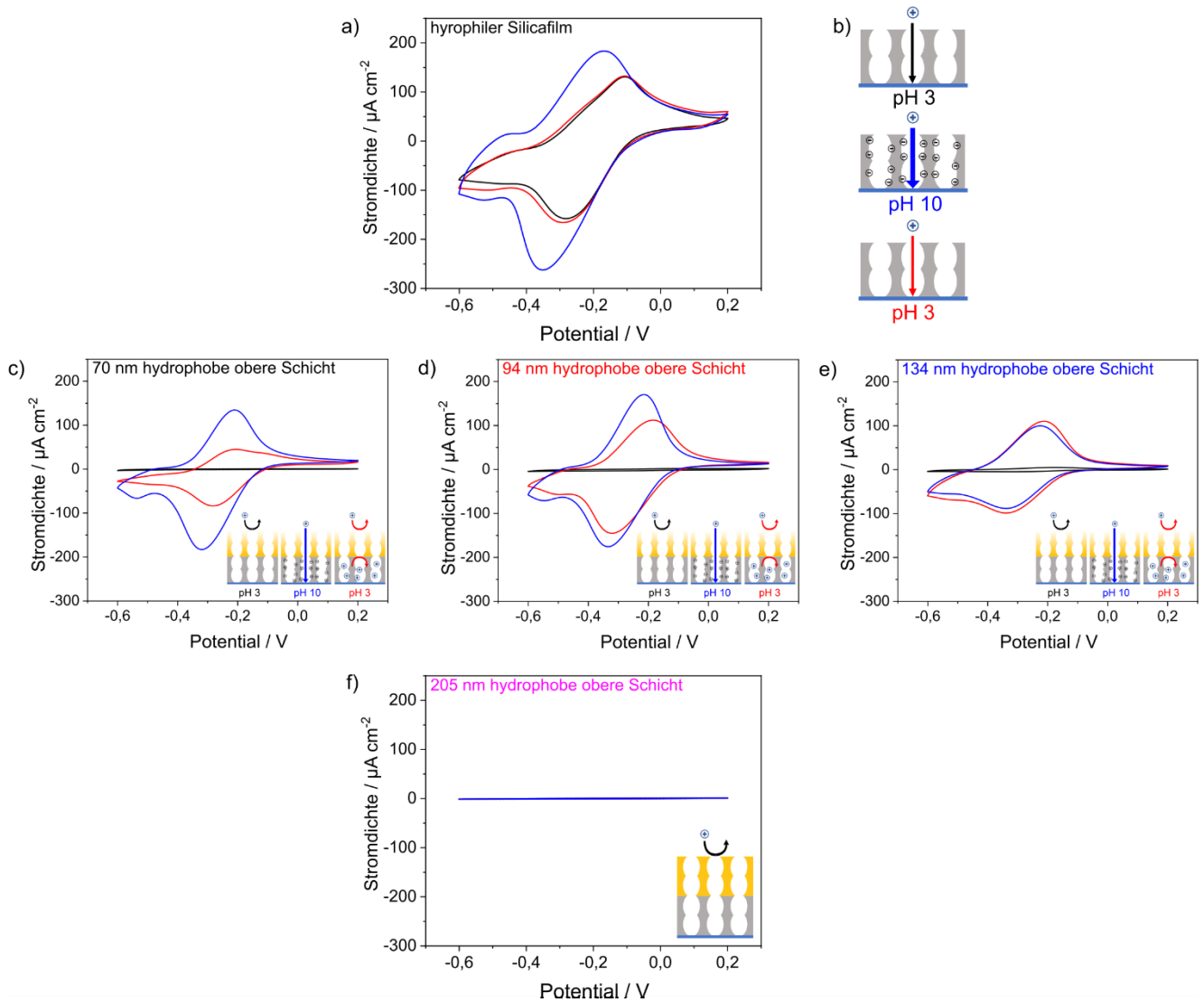


Abbildung 5.20: Cyclovoltammogramme eines mesoporösen Silicaeinschichtfilms (a) und von Silicadoppelschichtfilmen mit einer hydrophilen unteren Schicht und einer hydrophoben oberen Schicht mit schematischen Darstellungen der Permselectivität eines einschichtigen hydrophilen Silicafilms (b) und Silicadoppelschichtfilmen mit einer hydrophoben oberen Schicht von 70-205 nm Dicke bei saurem und basischem Lösungs-pH. Die Dicke der unteren Schicht wurde konstant gehalten, während die Dicke der oberen Schicht schrittweise von 70 nm (c) auf 94 nm (d), 134 nm (e) und 205 nm (f) erhöht wurde. Die Messungen wurden bei sauren (schwarz), basischen (blau) und erneut bei saurem pH-Werten (rot) mit 1 mM  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  als Testmolekül in 100 mM wässriger KCl-Lösung durchgeführt. Vorschubgeschwindigkeit 100 mV  $\text{s}^{-1}$ .

Um den Effekt des angelegten Potentials an der Elektrode unterhalb des mesoporösen Doppelschichtfilms auf das Einschließen von Testmolekülen innerhalb der hydrophilen unteren Silicaschicht zu untersuchen, wird die Adsorption des Fluorophors Methylenblau durch die Kombination von Messmethoden mit und ohne Potentialanlegung beobachtet. Zunächst wird eine CV-Messung mit einer 1 mM Methylenblaulösung in 100 mM wässriger KCl-Lösung durchgeführt. Dabei wird sichergestellt das die Messbedingungen dieselben wie unter der Verwendung des positiv geladenen Testmoleküls  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  sind (Abbildung 5.20). Nach der CV-Messung bei einem pH-Wert von 10 erfolgt eine Extraktion des Fluorophors in saurem Wasser und nachfolgend eine Untersuchung des möglicherweise zurückgebliebenen Fluorophors mit Fluoreszenzimaging. Der dunkle oder helle Ring um den Messbereich ist eine Auswirkung des Dichtungsringes des Messaufbaus, der den Silicafilm zusammendrückt und wurde zur Auswertung nicht berücksichtigt. Durch die Extraktion in saurem Wasser wurde das Fluorophore vollständig aus dem hydrophilen Einschichtfilm entfernt, sodass im Fluoreszenzimager keine Fluoreszenz ausgehend von Methylenblau detektierbar ist (Abbildung 5.21b). Mit zunehmender Schichtdicke der hydrophoben oberen Schicht nimmt die Retention des Fluorophors in Kontakt mit dem Doppelschichtfilm bei einem pH-Wert von 10 zunächst bis zu einer Schichtdicke von  $\sim 80$  nm zu (Abbildung 5.21c, d). Eine weitere Zunahme der Schichtdicke der oberen hydrophoben Silicaschicht auf 205 nm führt zu einem Ausschluss des Fluorophors (Abbildung 5.21h), wie dies auch für  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  gezeigt wurde (Abbildung 5.19).

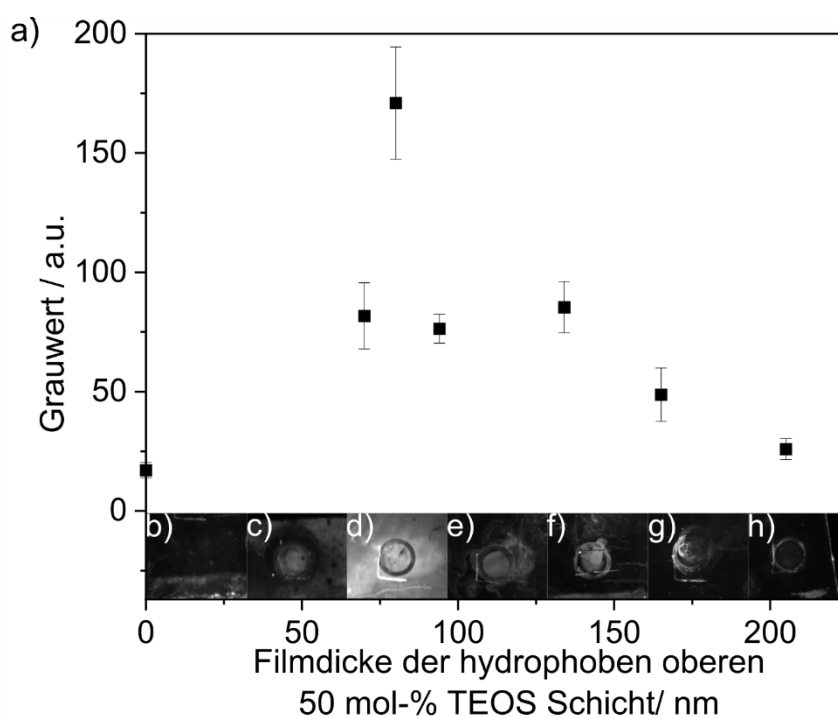


Abbildung 5.21: Grauwert der Messfläche in Abhängigkeit der Schichtdicke der hydrophoben oberen Silicaschicht nach CV-Messungen mit 1 mM Methylenblau in 100 mM wässriger KCl-Lösung. Die Schichtdicken der oberen Silicaschicht sind 0 nm (b), 70 nm (c), 80 nm (d), 94 nm (e), 134 nm (f), 180 nm (g) und 205 nm (h).

Um detailliert zu untersuchen, welche Auswirkung das angelegte Potential auf den ionischen Stofftransport hat, wurde die Adsorption des positiv geladenen Fluorophors ATTO647N(-amin) unter Verwendung eines TIRF-Mikroskops von Dr. ROBERT LEHN (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. ANDRIEU-BRUNSEN, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt) untersucht. Verglichen mit der Adsorption von Fluorophoren in einem hydrophilen mesoporösen Silicafilm (Abbildung 5.14) wurde eine geringe Zunahme der Fluoreszenzintensität für Doppelschichtfilme mit einer hydrophoben Silicaschicht mit einer Dicke von bis zu 134 nm beobachtet (Abbildung 5.22, schwarz, rot, blau). Silicafilme mit dickeren hydrophoben Silicaschichten zeigen keine Adsorption von Fluorophoren (Abbildung 5.22, grün, magenta). Dies deutet darauf hin, dass die Adsorption positiv geladener Testmoleküle ohne zusätzlich angelegtes Potential durch eine hydrophobe Silicaschicht je nach Dicke dieser Schicht stark behindert oder vollständig verhindert wird.

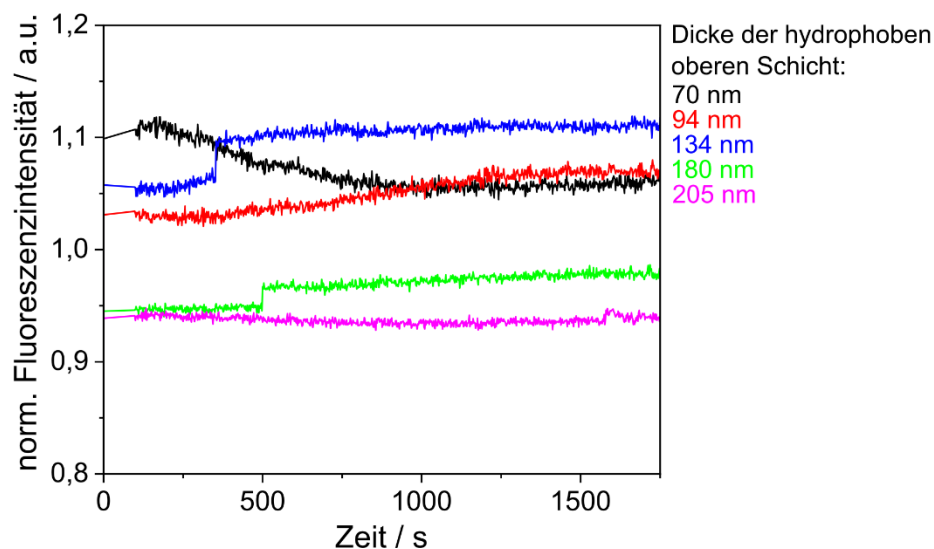


Abbildung 5.22: Durchschnittliche Fluoreszenzintensität im Zentrum des beleuchteten Bereichs nach der Adsorption von ATTO647N aus einer  $1 \mu\text{g ml}^{-1}$  wässrigen Lösung bei pH 10 in mesoporöse Doppelschichtfilme mit unterschiedlicher Schichtdicke der hydrophoben oberen Silicaschicht über die Zeit. Die Beleuchtung erfolgte mit dem evaneszenten Feld eines TIRF-Aufbaus, um nur die Fluorophore in den unteren  $\sim 250$  nm des Films anzuregen. Die Bilder wurden mit 0,5 fps für 45 min aufgenommen. Fluoreszenzspektren aufgenommen von Dr. ROBERT LEHN (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. ANDRIEU-BRUNSEN, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt)

Zusammenfassend wurden mesoporöse Doppelschichtfilme mit einer hydrophilen unteren Silicaschicht und einer hydrophoben oberen Silicaschicht mit einstellbarer Schichtdicke hergestellt, um den Einfluss von nanoskopischen Benetzungsgradienten auf die Flüssigkeitsverteilung und den molekularen Stofftransport zu untersuchen. Es wird gezeigt, dass die hydrophile untere Silicaschicht die Wasserkondensation in der oberen hydrophoben Silicaschicht ( $\text{ACA} \sim 100^\circ$ ) beeinflusst. Bei Ellipsometriemessungen in Kontakt mit flüssigem Wasser wurden in der unteren hydrophilen mesoporösen Silicaschicht vollständig mit Wasser gefüllte Poren beobachtet, während die obere

---

Silicaschicht nur teilweise oder ab einer Schichtdicke von 205 nm gar nicht mit Wasser gefüllt war (Abbildung 5.17). Die Wasserfüllung der unteren hydrophilen mesoporösen Schicht wird auf Diffusion von Wasserdampf durch die hydrophobe obere Schicht und Kondensation in der hydrophilen unteren Schicht zurückgeführt. Auch ein Transport über adsorbiertes Wasser in den Mesoporen der oberen Schicht für Silicadoppelschichtfilme mit einer oberen hydrophoben Schicht von < 180 nm kann nicht ausgeschlossen werden. Dies zeigt die Möglichkeit eines lokalen Wassermanagements in nanoskaligen hierarchisch porösen Materialien und bietet eine interessante Perspektive zum Materialdesign. Der Einfluss der pH-responsiven, hydrophilen unteren Silicaschicht auf den Stofftransport wurde bei CV-Messungen deutlich. Bis zu einer Schichtdicke der oberen Silicaschicht von 180-205 nm wurde eine Zugänglichkeit des positiv geladenen Testmoleküls  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  bei basischen pH-Wert der Messlösung beobachtet, wobei bei saurem pH-Wert kein Transport zu beobachten war (Abbildung 5.19). Zusätzlich zu den negativ geladenen Silanolgruppen in der unteren Silicaschicht bei einem basischen pH-Wert wurde der Stofftransport auch durch Elektrokonvektion aufgrund des bei CV angelegten Potentials verstärkt. Die Verstärkung des Stofftransports wurde bereits in verdünnten Elektrolytlösungen gezeigt, wobei aufgrund eines angelegten elektrischen Feldes eine spannungsgetriebene Konvektionsströmung durch poröse Membranen auftritt. Zudem wurde gezeigt, dass durch Anlegen eines Potentials, Moleküle in den Doppelschichtfilm hinein transportiert werden, sie dann aber nicht mehr die hydrophobe Barriere überwinden und im Film eingeschlossen sind (Abbildung 5.20, Abbildung 5.21). Hierbei greift der Einfluss der Filmarchitektur und eines angelegten Potentials sowie der pH-induzierten Porenwandladung zusammen. Die Diffusion von positiv geladenen Molekülen in die Mesoporen wird durch Elektrokonvektion und eine negative Porenwandladung in der unteren Schicht ausgelöst. Die hydrophobe Barriere wird durch die obere hydrophobe Schicht ohne externen Stimulus nicht überwunden.

### **5.2.3. Herstellung und Analyse verschiedener poröser Filme zur Untersuchung des ladungs- und benetzungsabhängigen Fluid- und Stofftransports**

Im folgenden Kapitel werden verschiedene erste Ansätze zur Herstellung und Analyse verschiedener poröser Filme zur Untersuchung von Protonentransport oder Fluidverteilung in komplexeren Systemen aufgezeigt. Zunächst wird die Herstellung von Mehrschichtfilmen über das Tauchbeschichten vorgestellt, um mesoporöse Silicafilme mit Benetzungsgradienten zu erhalten. Darauf folgt die asymmetrische Funktionalisierung von mesoporösen Silicafilmen mit PSPMA in den Poren und PFODMCS hauptsächlich auf der äußeren Oberfläche. Zuletzt wird die benetzungs- und pH-abhängige Diffusion durch AAO-Membranen untersucht.



## Herstellung weiterer Schichtarchitekturen im Kontext kontinuierlicher Benetzungsgradienten

Der Einfluss von Benetzungsgradienten auf den Fluidtransport durch Membranen mit Poren im Mikrometer-Bereich ist durch MIAO *et al.*<sup>171</sup> untersucht worden (Abbildung 2.5). Wie sich der Effekt in der Nanoskala verändert und welchen Effekt *Confinement* hat wurde jedoch nicht untersucht. Um neben dem Einfluss von Stufengradienten auch den Einfluss von kontinuierlichen Benetzungsgradienten auf Fluidverteilung und Stofftransport im *Confinement* zu untersuchen, wurden in ersten Versuchen Mehrschichtfilme mit graduell einstellbarer Benetzbarkeit entlang der Filmdicke hergestellt.

Hierfür wurden Silicameherschichtfilme mit entlang des Filmquerschnitts vom Substrat aus zunehmender Hydrophobizität über konsekutive Tauchbeschichtung hergestellt. Dafür wurden die Sol-Gel-Lösungen mit unterschiedlichen TEOS, DEDMS und TEMS-Anteilen aus Kapitel 5.2.1 verwendet. Ein zunehmender TEOS-Anteil (Abbildung 5.23) führt dabei zu abnehmender Hydrophobizität. In der REM-Aufnahme in Abbildung 5.23 ist beispielhaft ein Silicafilm bestehend aus vier Silicaschichten mit variierenden TEOS-Anteilen gezeigt. Die TEOS-Anteile betragen von unten nach oben 100, 80, 60 und 50 mol-%, wodurch die Hydrophobizität entlang der Schichtdicke nach oben zunimmt.

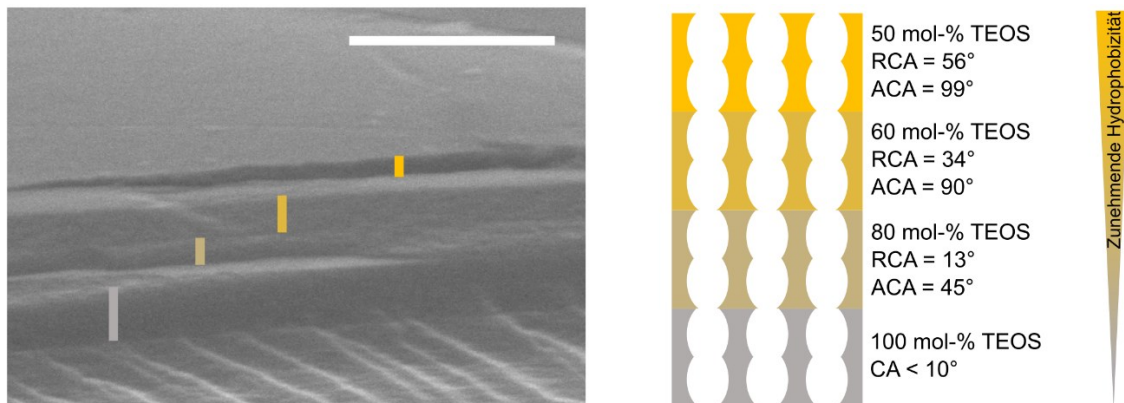


Abbildung 5.23: REM-Aufnahme eines Silicameherschichtfilms mit Benetzungsgradient entlang der Filmdicke. Die TEOS-Anteile der jeweiligen Silicaschichten von unten nach oben betragen 100, 80, 60, 50 mol-%. Maßstabsbalken: 1  $\mu\text{m}$ .

Zur strukturellen Analyse der Mehrschichtfilme wurden diese von JOANNA MIKOLEI, M. Sc. (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. ANDRIEU-BRUNSEN, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt in Zusammenarbeit mit M. CEOLÍN, Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas; Universidad Nacional de La Plata und CONICET) mit XRR untersucht. XRR-Messungen des Dreischichtfilms mit der Schichtkombination bestehend aus 100, 70 und 50 mol % TEOS zeigen zwei kritische Winkel (Abbildung 5.24). Dies deutet darauf hin, dass Strukturunterschiede im Film vorliegen. Diese sind vermutlich auf die einzelnen Schichten zurückzuführen, was eine schichtselektive Analyse ermöglicht. Der kritische Winkel reagiert empfindlich auf Wasserkondensation oder -verdampfung in mesoporösen Silicafilmen. Wenn in Nanoporen Wasser kondensiert verringert sich der Kontrast der Elektronendichte zwischen den Poren und der

Silicamatrix.<sup>98</sup> Dabei wird erwartet, dass sich die Intensität des kritischen Winkels durch Wasserkondensation verringern, wobei der kritische Winkel zunimmt.<sup>304</sup> Wenn die Winkel auf unterschiedliche Schichten im Mehrschichtfilm mit abweichender Hydrophobizität zurückzuführen sind, findet diese Intensitätsabnahme bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten statt. Dies könnte in Zukunft für die Untersuchung der Fluidverteilung, z. B. bei XRR-Messungen bei variierender Luftfeuchtigkeit, genutzt werden. Der Mehrschichtfilm weist Schichtdicken von 181-200 nm für jede Einzelschicht sowie Porositäten der einzelnen Silicaschichten von 35-46 vol.-% auf. Diese wurden mittels Ellipsometrie, unter der Verwendung der BRUGGEMAN Effektives-Medium-Näherung<sup>258</sup>, abgeschätzt (Tabelle 8.7). Die erste auf eine hergestellte Schicht folgende Tauchbeschichtung scheint den Brechungsindex der unteren Schicht leicht zu erhöhen (Verlust von ~10-20 vol.-% Porosität, Tabelle 8.3, Tabelle 8.5). Dies wurde bereits bei der Herstellung von Doppelschichtfilmen beobachtet (Kapitel 5.2.2). Weitere Abscheidungen einzelner Schichten scheinen die darunterliegenden Schichten, die nicht in direktem Kontakt mit der Sol-Gel-Lösung stehen, allerdings nicht weiter in ihrer Struktur zu beeinflussen (Tabelle 8.5). Dies ermöglicht ein Vergleich von Mehrschichtfilmen mit unterschiedlicher Anzahl an Silicaschichten.

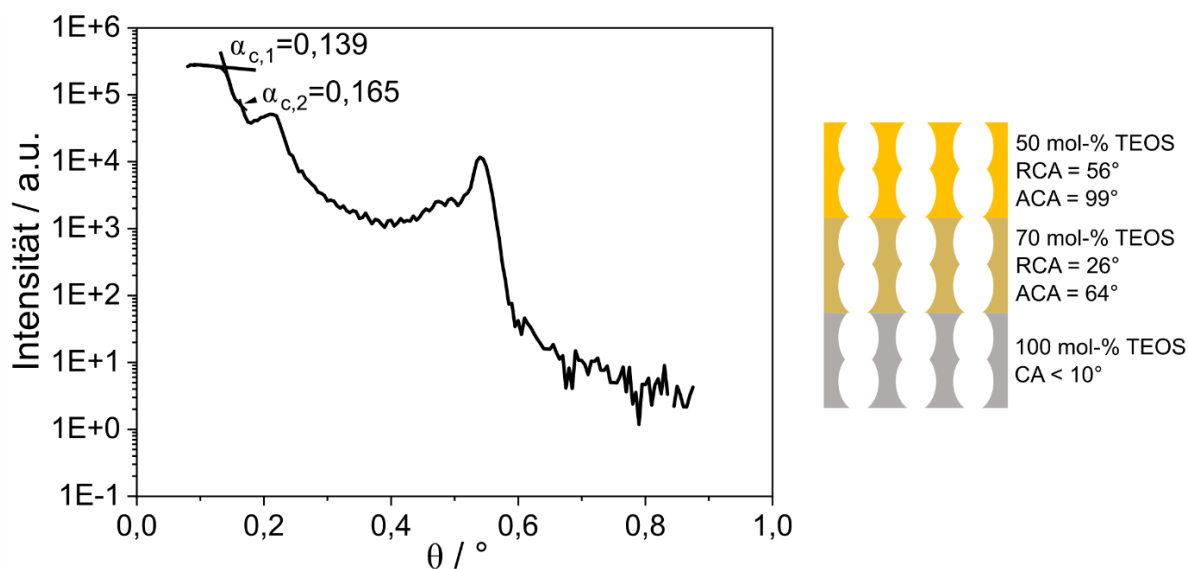


Abbildung 5.24: Ergebnisse der XRR-Messungen mit kritischen Winkeln  $\alpha_c$  eines Silicamehrschichtfilms mit Benetzungsgradient entlang der Filmdicke. Die TEOS-Anteile der jeweiligen Silicaschichten von unten nach oben betragen 100, 70 und 50 mol-%. XRR-Daten aufgenommen von JOANNA MIKOLEI, M. Sc. (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. ANDRIEU-BRUNSEN, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt in Zusammenarbeit mit M. CEOLÍN, Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas; Universidad Nacional de La Plata und CONICET).

Mit diesen ersten Versuchen wurden Grundlagen für die Herstellung von Silicamehrschichtfilmen mit Benetzungsgradienten gelegt, die zur Untersuchung des gerichteten, benetzungsabhängigen Transport verwendet werden können. Darüber hinaus wurde mit XRR eine Methode vorgestellt, über die die architekturabhängige Wasserkondensation untersucht werden kann.

---

## Asymmetrische Funktionalisierung von mesoporösen Silicafilmen zur Einstellung der Porenladung und der Oberflächenbenetzung

Wie in Kapitel 5.2.2 anhand von mesoporösen Doppelschichtfilmen mit einem Benetzungstufengradienten gezeigt wurde, hat eine asymmetrische Mesoporenfunktionalisierung einen Einfluss auf Fluidverteilung und ionische Porenzugänglichkeit. Die mesoporösen Silicadoppelschichtfilme besitzen dabei pH-responsive Silanolgruppen an der Porenwand. Um einen gemischten Einfluss von geladenen Gruppen und Benetzbarkeit als Analogon zu Nafion® zu untersuchen, wird ein alternativer Funktionalisierungsansatz als die Cokondensation von unterschiedlichen Silicapräkursoren genutzt. Die Poren werden mit sulfonsäurehaltigen PSPMA funktionalisiert, während die Benetzbarkeit der äußeren Filmoberfläche über die Funktionalisierung mit PFODMCS gesteuert wird (Abbildung 5.25a). Zunächst wird ein mesoporöser Silicafilm mit einem TEOS-Anteil von 100 mol-%, einer Filmdicke von ~150 nm, einem Porendurchmesser von ~6-7 nm sowie einer Porosität von ~50 vol.-% (Kapitel 5.2.1) wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben über *grafting-through* mittels RAFT-Polymerisation mit dem sulfonsäurehaltigen Polymer PSPMA funktionalisiert. Sowohl nach der Monomeranbindung als auch nach der Polymerisation wird eine CO<sub>2</sub>-Plasmabehandlung nach einem Protokoll von BABU *et al.*<sup>284</sup> durchgeführt, damit die Polymerisation nur in den Poren stattfindet und Polymerketten auf der äußeren planaren Oberfläche entfernt werden. Die Polymerisation wird mittels ATR-IR-Spektroskopie über die C=O Valenzschwingung bei 1710 cm<sup>-1</sup> verfolgt. Nach 2,5 h Belichtungszeit wurden Polymermengen von 0,015 relativ zur C=O Valenzschwingung erreicht, was im Vergleich mit den TGA-Daten in Kapitel 5.1.1 (Abbildung 5.5) einem PSPMA-Anteil von ~7 wt-% entspricht. Der Polymeranteil liegt im Vergleich zu der Menge an PSPMA, die nach einer Polymerisationszeit von 2,5 h in mesoporösen Silicafilmen mit Porendurchmessern von 12-16 nm erreicht wurde, ungefähr bei 30 %. Dies ist vermutlich auf den geringeren Porendurchmesser und die damit einhergehende Limitierung der Polymerisation über *grafting-through* zuzuschreiben. Im nächsten Schritt wird die Benetzbarkeit des Silicafilms durch die Anbindung von PFODMCS über eine Gasphasenabscheidung eingestellt. Hierbei wurden bereits nach 15 min Reaktionszeit Kontaktwinkel von ~109° erreicht.

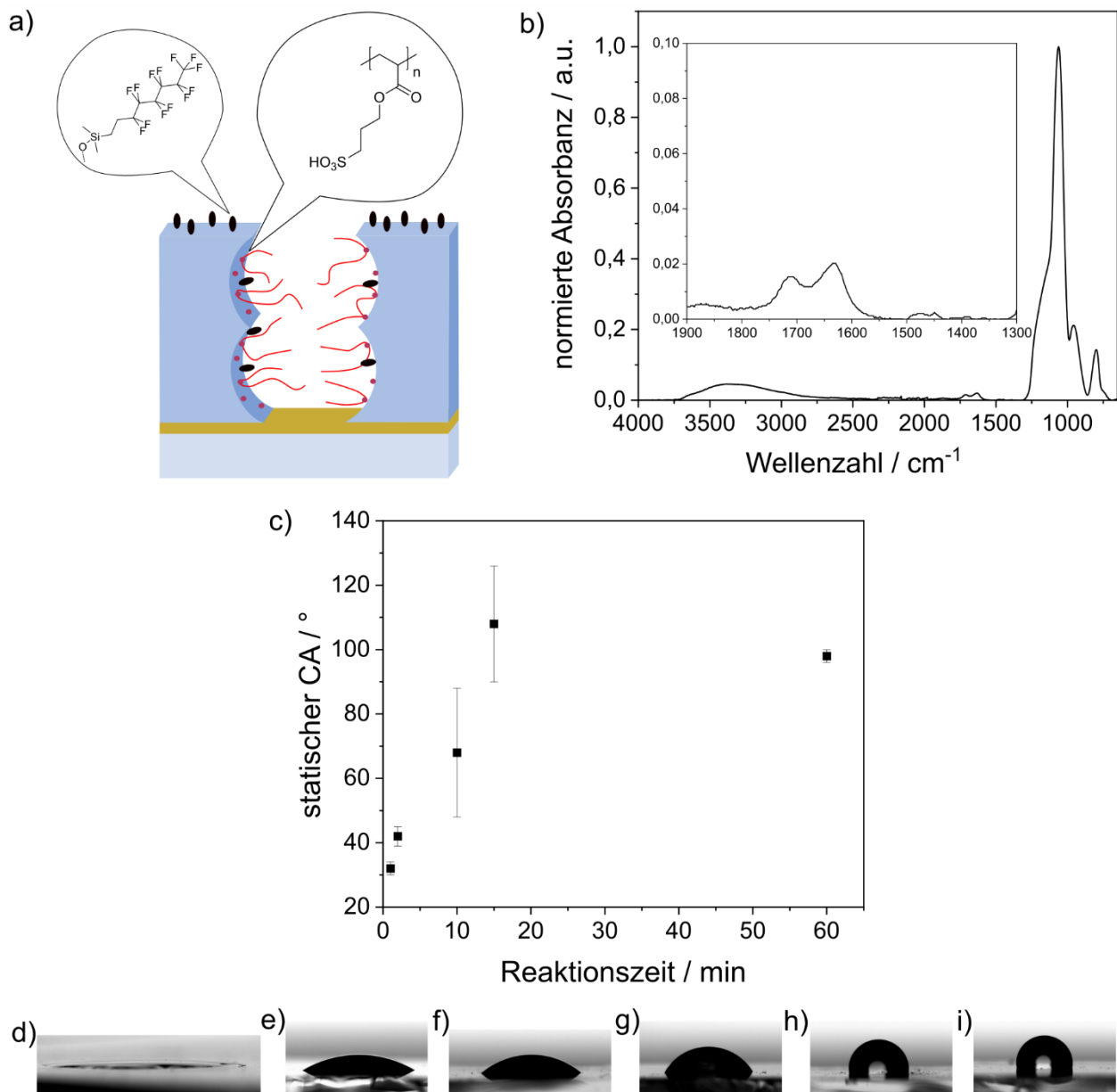


Abbildung 5.25: a) Mesoporöser Silicafilm mit pH-responsivem PSPMA in den Poren und PFODMCS auf der äußeren Filmoberfläche. b) Normiertes ATR-IR Spektrum eines PSPMA-funktionalisierten Silicafilms nach 2,5 h Belichtungszeit. Für die Messung wurden die Silicafilme vom Substrat entfernt. Es wurde eine automatische Hintergrund- und Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Spektren sind normiert auf die Si-O-Si-Streckschwingung bei ca. 1045  $\text{cm}^{-1}$ . c) Statischer CA von PSPMA-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen nach der Gasphasenanbindung von PFODMCS aufgetragen gegen die Reaktionszeit. Bilder eines 2  $\mu\text{L}$  Wassertropfens auf einem PSPMA-funktionalisierten mesoporösen Silicafilm nach der Gasphasenanbindung von PFODMCS mit einer Reaktionszeit von 0 min (d), 1 min (e), 2 min (f), 10 min (g), 15 min (h) und 60 min (i).

Die hier vorgestellten Mehrschichtfilme bieten eine Grundlage zur Herstellung von Silicafilmen mit kontinuierlichem Benetzungsgradienten. Auf Basis der Vorarbeiten unter Verwendung der Silicafilme mit einem Benetzungsstufengradient wird eine variierende Fluidverteilung entlang eines solchen Gradienten erwartet. Dabei stellen sich die zentralen Fragen nach dem Einfluss der Gesamt- und Einzelschichtdicken sowie nach dem Einfluss der Schichtkombination, also der Stärke des Gradienten auf die Selektivität des Fluidtransports und Stofftransportraten, sowie die Fluidimbibition und die

---

Fluidverteilung. In der Literatur wurde dies bisher nur an Mehrschichtfilmen mit alternierenden Schichten mit unterschiedlichen Porendurchmessern und Oberflächenchemie untersucht.<sup>45, 46</sup> Der asymmetrische Funktionalisierungsansatz bietet die Möglichkeit den Einfluss von nanoskopischer Benetzungsasymmetrie in Kombination mit pH-responsiven funktionellen Gruppen auf den Stofftransport in Mesoporen zu untersuchen.

### **Benetzungs- und pH-abhängige Permeation durch AAO-Membranen**

Wie in Kapitel 5.2.2 bereits beschrieben, ist der Diffusionsprozess in eine poröse Schicht von einem angelegten Potential, wie es bei CV der Fall ist, mitbestimmt. Um die Permeation durch Mesoporen unter Ausschluss von Elektrokonvektion aber entlang eines Konzentrationsgradienten zu untersuchen, wurde ein von DIEFENBACH *et al.*<sup>280</sup> etablierter Messaufbau verwendet (Abbildung 5.26a). Die zu untersuchende Membran trennt hierbei zwei Flüssigkeitsreservoirs. Auf der Vorlageseite befindet sich das Testmolekül, wohingegen die Permeatseite mit zwei Schläuchen (Vor- und Rücklauf) mit einer Flussküvette über eine Peristaltikpumpe verbunden wird. Dies ermöglicht eine kontinuierliche Untersuchung der Messlösung mittels UV-Vis-Spektroskopie. Als freistehende Membranen wurden kommerzielle anodische AAO-Membranen mit Porengrößen von 20 nm verwendet (Abbildung 5.26b). Um den benetzungsabhängigen Transport zu untersuchen, wurden die AAO-Membranen über Gasphasenabscheidung mit 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyldtrichlorosilan (PFOTCS) funktionalisiert (Abbildung 5.26c). Ein Verlängern der Reaktionszeit führt dabei zu graduell zunehmend hydrophoberen AAO-Membranen mit einem statischen CA von bis zu  $\sim 119^\circ$  (Abbildung 5.26d). Weitere Analytik zur Untersuchung der Anbindung von PFOTCS wie ATR-IR-Spektroskopie oder TGA konnten aufgrund des geringen Silananteils im Vergleich zu AAO keinen Nachweis für die Funktionalisierung bieten, was der Nachweisgrenze der Analysemethoden geschuldet ist.

Zur Untersuchung der benetzungsabhängigen Permeabilität von Mesoporen wird der positiv geladene Farbstoff Methylviologen ( $MV^{2+}$ ) verwendet. Durch Zunahme der Hydrophobizität nimmt die Konzentration an  $MV^{2+}$  auf der Permeatseite bei neutralem pH-Wert graduell, bis ein nahezu vollständiger Ausschluss von  $MV^{2+}$  detektiert wird, ab (Abbildung 5.27a, schwarz). Im Vergleich zu CV Messungen (Abbildung 5.13) findet der Ausschluss und damit ein Rückhalt des Permeats erst bei höheren Kontaktwinkeln von  $98 - 119^\circ$  statt. Dies wird vermutlich auf eine mindestens dreifach größeren Porenradius zurückgeführt. Des Weiteren kann eine inhomogene Funktionalisierung auf kleiner Skala oder nur teilweise funktionalisierte Poren Ursachen dafür sein. Mittels Kontaktwinkelmessungen wurde eine homogene Funktionalisierung sowohl auf der Oberseite als auch auf der Unterseite lediglich makroskopisch überprüft. Allerdings ist die beobachtete Ausschlussgrenze in Übereinstimmung mit der Literatur. VELLEMAN *et al.*<sup>305</sup> zeigten, dass durch mit einem perfluorierten Alkylsilan funktionalisierte AAO-Membranen mit ähnlichem Porendurchmesser und einem statischen Kontaktwinkel von  $109^\circ$  der positiv geladene Farbstoff Tris(bipyridin)ruthenium(II)chlorid und der negativ geladene Farbstoff

Bengalrosa die Membran passieren. Hydrophobere Membranen wurden von VELLEMAN *et al.* nicht untersucht.

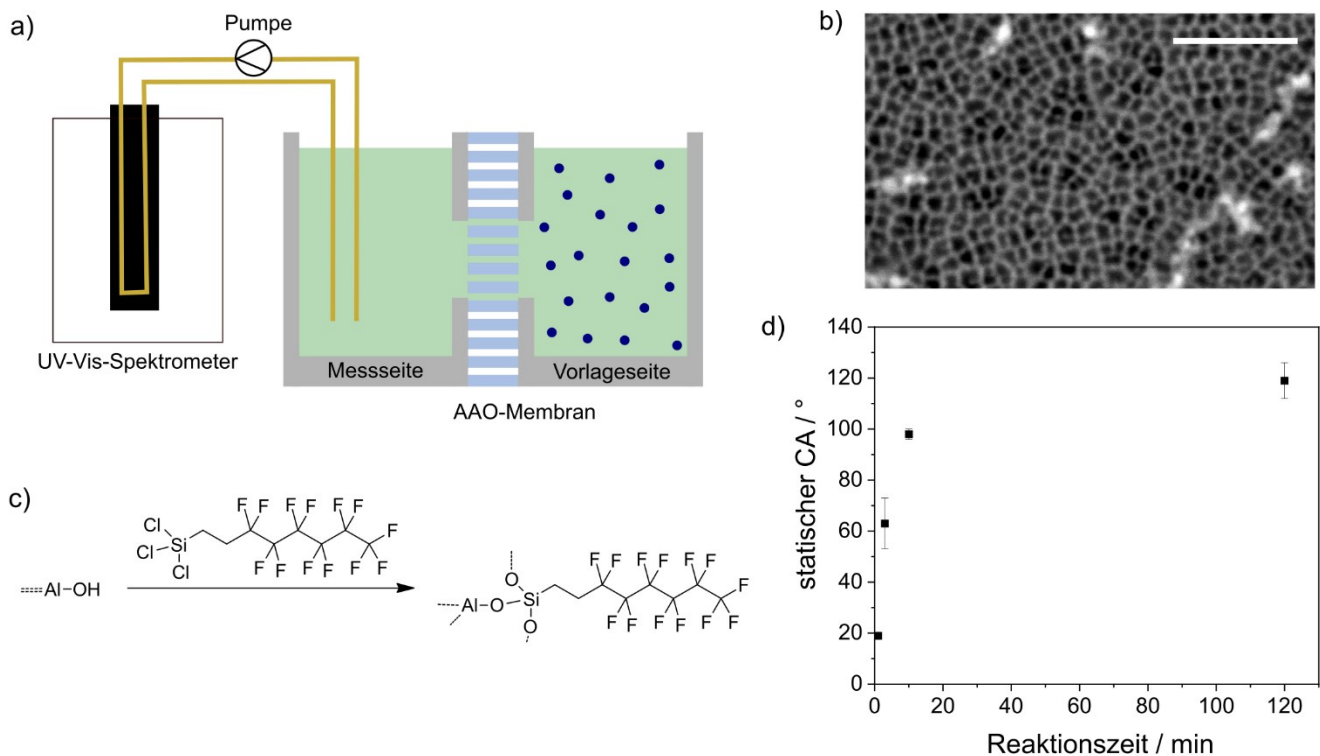


Abbildung 5.26: a) Querschnitt der Messzelle zur *inline*-Messung des diffusiven Stofftransports durch eine poröse Membran mittels UV/Vis-Spektroskopie. REM-Aufnahme der für Diffusionsexperimente verwendeten AAO-Membran. Maßstabsbalken: 500 nm. c) Funktionalisierung einer AAO-Membran mit PFOTCS. d) Statischer CA von AAO Membranen nach der Gasphasenanbindung von PFOTCS aufgetragen gegen die Reaktionszeit.

Da die Aluminiumhydroxyl-Gruppen auf der Porenoberfläche bei basischen pH-Wert deprotoniert und bei saurem pH-Wert protoniert vorliegen<sup>306</sup>, wird der Einfluss des pH-Werts der Permeationslösung auf die Permeabilität von unfunctionalisierten AAO-Membranen untersucht. Wie erwartet ist die Konzentration des positiv geladenen Farbstoffs  $MV^{2+}$  auf der Permeatseite bei basischen pH-Wert nach 10 min 1,7-fach höher als bei saurem pH-Wert (Abbildung 5.27b, rot). Dies ist auf elektrostatische Anziehungen zu der negativ geladenen Porenwand bei basischen pH-Wert und elektrostatische Abstoßung zu der positiv geladenen Porenwand bei saurem pH-Wert zurückzuführen.

Um die pH-abhängigen Permeationseigenschaften in Abhängigkeit der Ladung des Permeats zu untersuchen, wird neben  $MV^{2+}$  (Abbildung 5.27b, rot) auch der negativ geladene Farbstoff Dinatrium-1,5-naphthalendisulfonat ( $NDS^{2-}$ , Abbildung 5.27b, blau) verwendet. Er wurde gewählt, weil er eine sehr ähnliche Struktur und die gleiche Ladungszahl wie  $MV^{2+}$ , jedoch entgegengesetzt, aufweist. Zusätzlich besitzen beide Farbstoffe ähnliche Volumina<sup>307</sup> und Diffusionskoeffizienten<sup>307-309</sup>.

Wie erwartet ist die Konzentration des positiv geladenen Farbstoffs  $MV^{2+}$  auf der Permeatseite höher als für den negativ geladenen Farbstoff  $NDS^{2-}$  (Abbildung 5.27b, durchgezogene Linie). Bei saurem pH-Wert

nimmt die Menge an  $MV^{2+}$ , die die AAO-Membran passieren, um 40 mol-% ab und die Menge an  $NDS^{2-}$  nimmt um 63 mol-% zu. Dies ist zu erwarten, da im Gegensatz zu dem positiv geladenen Permeat  $MV^{2+}$  bei dem negativ geladenen Permeat  $NDS^{2-}$  elektrostatische Abstoßung zu der negativ geladenen Porenwand bei basischen pH-Wert und elektrostatische Anziehung zu der positiv geladenen Porenwand bei saurem pH-Wert stattfinden. Aufgrund des experimentellen Aufbaus konnte die Durchbruchzeit nicht untersucht werden, da zwischen der Zugabe der Analytlösung auf der Vorlageseite und Beginn der Messung kein einheitlicher Zeitabstand möglich war.

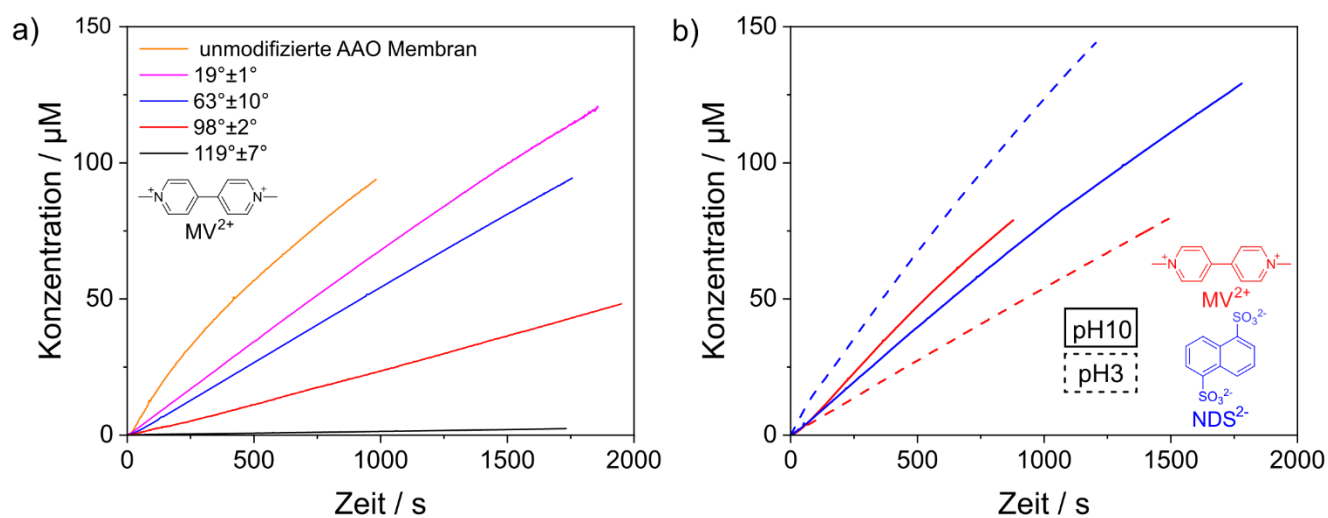


Abbildung 5.27: a) Benetzungsabhängiger diffusiver Stofftransport von  $MV^{2+}$  durch PFOTCS-funktionalisierte poröse AAO-Membranen. b) PH-abhängiger diffusiver Stofftransport von  $MV^{2+}$  (rot) und  $NDS^{2-}$  (blau) durch eine unfunktionalisierte AAO-Membran. Diffusionsexperimente wurden bei pH 10 (durchgezogene Linie) und pH 3 (gestrichelte Linie) durchgeführt.

Damit wurde die erste Grundlage für die Untersuchung des Zusammenspiels von molekularem Stofftransport und Benetzung unter Ausschluss einer angelegten Spannung gelegt, wie es bei EIS (Kapitel 5.1.2) und CV (Kapitel 5.2.2) der Fall ist.





---

## 6. Zusammenfassung

---

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Abhängigkeit des Protonentransports durch Mesoporen vom pH-Wert und der Polyelektrolytmenge untersucht. Hierzu wurde das protonenleitende Polymer PSPMA mittels RAFT-Polymerisation und *grafting-through* in variierender Menge in mesoporöse Filme eingebracht. Es wurden Polymermengen von 22 wt-% (Abbildung 5.5) und Porenfüllungen von 33 vol.-% (Tabelle 8.2) erreicht. Dies ist analog zu Ergebnissen von JOHN *et al.*<sup>205</sup>, aber im Vergleich mit Literaturwerten unter Verwendung anderer Polymerisationsmethoden ungefähr die halbe Menge<sup>286, 287</sup>, was auf die Selbstlimitierung des *grafting-through* zurückzuführen ist (Kapitel 3.1).<sup>182</sup> Der Protonentransport durch Mesoporen nimmt sowohl mit der Protonenkonzentration in Lösung (abnehmender pH-Wert), als auch mit der Ladungsdichte in den Mesoporen (zunehmende PSPMA Menge) zu (Abbildung 5.8c), was mittels EIS gezeigt wurde. Schon geringe Mengen an PSPMA von ~10 wt-% beeinflussen die Protonenleitfähigkeit von Mesoporen signifikant (Abbildung 5.9). Es wurde ein minimaler Widerstand von 76.600  $\Omega$  unter verwendeten optimalen Bedingungen (22 wt-% PSPMA, pH 1) gemessen, wobei die Werte der Protonenleitfähigkeit mit der Protonenleitfähigkeiten von Nafion®<sup>257</sup> vergleichbar sind. Bei basischem pH-Wert ist die Protonenleitfähigkeit fast proportional zur PSPMA-Menge. Die Protonenleitfähigkeit steigt um einen Faktor ~1,3 von 14,5 mS cm<sup>-1</sup> auf 19,4 mS cm<sup>-1</sup>, 24,0 mS cm<sup>-1</sup> und 34,7 mS cm<sup>-1</sup> bei basischem pH-Wert mit zunehmendem Polymermenge von jeweils 3 wt-% auf 9 wt-%, 15 wt-% und 22 wt-% (Abbildung 5.10). Dies deutet darauf hin, dass neben dem pH-Wert auch die durch deprotonierten Sulfonsäuregruppen vorliegenden negativen Ladung in den Mesoporen Einfluss auf den Protonentransport hat. Für pH-Werte unterhalb des pK<sub>s</sub> steigt der Filmwiderstand mit zunehmendem pH-Wert und damit mit abnehmender Protonenkonzentration (Bulkregime). Bei pH-Werten oberhalb des pK<sub>s</sub> bleibt der Widerstand konstant, was auf eine pH-unabhängige Ladung, die die Protonenleitfähigkeit bestimmt, innerhalb der Mesoporen in diesem pH-Bereich schließen lässt (oberflächenladungsdominiertes Regime). Die Ladungsregulierung in Mesoporen ausgehend vom *Confinement* ist hierbei ein bestimmender Faktor im Bezug zum Filmwiderstand, was in einer Verschiebung der pK<sub>s</sub>-Werte von pH 7,5 zu pH 6,5 nach der Funktionalisierung mit PSPMA zu beobachten ist (Abbildung 5.8). Dies zeigt, dass die Protonenleitfähigkeit hauptsächlich von der Anzahl der Säuregruppen in den Poren abhängt, wobei auch die Protonenkonzentration in Lösung berücksichtigt werden muss.

Somit zeigt diese Arbeit die Erweiterung des pH-abhängigen Protonentransport durch Silicamesoporen mit dem Aspekt der Polyelektrolytmenge ausgehend von den Arbeiten von ZHAO *et al.*<sup>39</sup> und KHABIBULLIN *et al.*<sup>32</sup> Die gewonnenen Daten zeigen eine Korrelation zwischen Ladungsregulierung und *Confinement*-Effekt auf die Protonenleitfähigkeit. Die Ergebnisse bieten Designkriterien für protonenleitende Membranen, wobei eine minimale PSPMA-Menge von ~10 wt-% in mesoporösen Silicafilmen mit

---

Porendurchmesser von 12-16 nm und Porosität von 62 vol.-% erreicht werden sollte. Mesoporöse Silicamembranen können für den Protonentransport aufgrund ihres Wassermanagement von Interesse sein, da bereits durch Wasserdampf Wasserkondensation innerhalb der Mesoporen erfolgt. In zukünftigen Arbeiten können die Messungen in Lösung um Messungen bei unterschiedlicher RH erweitert werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden molekulare Transportprozesse und Fluidverteilung in Mesoporen mit asymmetrischer Schichtarchitektur im Kontext Benetzung und Ladung hergestellt und untersucht. Inspiriert durch Vorarbeiten von HAYASE *et al.*<sup>280</sup> und STANZEL *et al.*<sup>161</sup> wurde durch Cokondensation von TEOS mit TEMS und DEDMS mesoporöse Silicaeinschichtfilme mit graduell einstellbarer Benetzbarkeit und einem ACA von bis zu 100° hergestellt. Sie hatten Filmdicken von ~150 nm und 450-520 nm, eine Porosität von ~50-55 vol.-% (Abbildung 8.6, Tabelle 8.2, Tabelle 8.3) und Porendurchmesser von ~6-9 nm (Abbildung 5.12b, e, h, k, n, Abbildung 5.15b, c). Silicafilme mit einem ACA > 90° zeigen keine Porenzugänglichkeit, Wasseradsorption oder -kondensation, wie durch CV und Ellipsometrie beobachtet (Abbildung 5.13). Dies ist konsistent mit Vorarbeiten zur Benetzungseinstellung von mesoporösen Silicafilmen mittels *post-grafting*,<sup>13</sup> wobei in der vorliegenden Arbeit die Benetzungseinstellung direkt bei der Herstellung einzelner mesoporöser Silicaschichten erfolgt und somit die Herstellung von Mehrschichtfilmen mit Benetzungsgradienten möglich ist. Um den Einfluss von Benetzungsgradienten auf den Stofftransport und die Fluidverteilung zu untersuchen, wurden diese Einzelschichten in asymmetrischen Schichtarchitekturen auf Wasserkondensation und Mesoporenzugänglichkeit untersucht. Es wurden mesoporöse Doppelschichtfilme mit einem Benetzungsstufengradienten, bestehend aus einer hydrophilen mesoporösen unteren Silicaschicht (ACA < 10°) und einer hydrophoben mesoporösen oberen Silicaschicht (ACA~100°) hergestellt (Abbildung 5.16). Die Schichtdicke der unteren Schicht betrug ~175 nm und die Schichtdicke der oberen Schicht wurde zwischen 70 nm und 205 nm variiert. Dabei kondensiert Wasser bei einer hohen RH von 96 % in der hydrophilen unteren Schicht unabhängig von der Schichtdicke der oberen Schicht, wohingegen in der hydrophoben oberen Schicht die Wasseradsorption schichtdickenabhängig ist, wie mit Ellipsometrie gezeigt (Abbildung 5.17). Bei einer Schichtdicke oberhalb von 180-205 nm kondensiert kein Wasser in der oberen Schicht, was durch einen konstanten Brechungsindex zu sehen ist. Bei Kontakt mit flüssigem Wasser (pH > 7) werden interessanterweise teilweise gefüllten Mesoporen in der hydrophoben oberen Schicht beobachtet, während die hydrophile mesoporöse untere Schicht, wahrscheinlich aufgrund von Wasserkondensation, vollgefüllt ist.

Auch die ionische Porenzugänglichkeit durch die Mesoporen nimmt mit zunehmender Schichtdicke der hydrophoben oberen Schicht ab, werden die  $j_p$  in CV-Messungen betrachtet (Abbildung 5.19). Ein vollständiger Ausschluss eines positiv geladenen Testmoleküls wird bei einer hydrophoben mesoporösen

---

oberen Schicht von 180-205 nm beobachtet. Der Stofftransport durch die hydrophobe Barriere wird vermutlich aufgrund negativ geladener Silanolgruppen in der unteren Silicaschicht bei einem basischen pH-Wert und durch Elektrokonvektion aufgrund des bei CV angelegten Potentials beobachtet. Dies wurde durch keine signifikante Akkumulation von positiv geladenen Fluorophoren in den Mesoporen bestätigt (Abbildung 5.22). Interessanterweise führt der Stofftransport in den mesoporösen Doppelschichtfilm, zum Einschluss der positiv geladenen Testmoleküle in den Mesoporen und zur Beladung insbesondere der hydrophilen unteren Schicht. Die Permeation von geladenen Testmolekülen durch mesoporöse AAO-Membranen zeigen ebenfalls eine Benetzungs- und pH-Abhängigkeit (Abbildung 5.27). Dabei bietet dies die Möglichkeit, Diffusionsprozess in Mesoporen unter Ausschluss von Elektrokonvektion zu untersuchen.

Der vorgestellte Ansatz der schrittweisen Herstellung von mesoporösen Silicafilmen mit einem Benetzungsstufengradienten bietet einen Ansatz zur Herstellung von kontinuierlichen Benetzungsgradienten. Studien zu Benetzungsgradienten in Makroporen zeigen bereits beschleunigten Wassertransport durch die Poren.<sup>155, 171</sup> In Mesoporen ist hierzu noch wenig untersucht worden (Kapitel 2.2), wobei Schichtdickenvariation oder verschiedene Benetzungsabfolgen noch nicht untersucht wurden. Diese sind jedoch relevant, um Limitierungen des gerichteten Transports auf der Nanoskala zu verstehen und den benetzungsabhängigen Transport zu optimieren. Die Bildung von Benetzungsgradienten (Abbildung 5.23) zeigt somit neue Einblicke in die architekturabhängige Wasserkondensation sowie die Zugänglichkeit ionischer Poren, was im Zusammenhang mit der Filtration von Interesse ist. In nachfolgenden Arbeiten wird die Herstellung von mesoporösen Mehrschichtfilmen mit Benetzungsgradienten weiter untersucht. Dabei werden Schichtabfolgen, Schichtdicken und die Anzahl der Stufen variiert.

Inspiziert durch die unpolare C-F-Matrix und den polaren  $-SO_3H$ -Gruppen von Nafion®<sup>53</sup> wurden durch eine asymmetrische Funktionalisierung mit PSPMA und PFODMCS Silicafilme mit einstellbarer Ladung und Benetzbarkeit hergestellt (Abbildung 5.25). Dies legt die Grundlage für weitergehende Untersuchung zu dem Einfluss und Zusammenspiel von Ladung und Benetzung auf Protonentransport und Fluidverteilung. Dabei ist der Vergleich von hydrophilen Mesoporen mit dem Übergangsbereich einer nicht voll Wasser gefüllten Pore interessant, genauso wie die Untersuchung des Wassermanagement in Mehrschichtfilmen mit kontinuierlichem Benetzungsgardienten. Der Effekt der Wasserkondensation ohne direkten Kontakt mit Wasser sollte im Vergleich zu Nafion® ein Vorteil darstellen.



---

## 7. Experimentalteil

---

Im folgenden Kapitel werden zuerst die Arbeitstechniken und Analysemethoden erläutert. Danach werden die Synthesevorschriften aufgelistet.

### 7.1. Arbeitstechniken und Analysemethoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten Chemikalien und Arbeitstechniken wie Arbeiten unter Inertbedingungen beschrieben. Des Weiteren werden die verwendeten Messmethoden aufgelistet und das genaue Vorgehen erläutert.

#### 7.1.1. Edukte und Reagenzien

Die kommerziell erworbenen Edukte und Reagenzien wurden bei verschiedenen Anbietern (Fisher Scientific, Sigma-Aldrich, Carl Roth, Merck, ABCR, Alfa Aesar etc.) gekauft und, wenn nicht weiter erwähnt, ohne weitere Aufreinigung direkt eingesetzt.

#### 7.1.2. Verwendete Lösungsmittel

Für feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden trockene Lösungsmittel benötigt. Hierfür wurde DCM („extra dry“, 99.8 %, AcroSeal®), Toluol (Rotidry,  $\leq 50$  ppm H<sub>2</sub>O) und Methanol („anhydrous“, 99.8 %) kommerziell erworben.

#### 7.1.3. Inertbedingungen

Feuchtigkeits- und sauerstoffempfindliche Reaktionen wurden unter Inertbedingungen durchgeführt. Hierfür wurden die verwendeten Glasgeräte an einer Schlenklinie angeschlossen. Nach dem Evakuieren unter Vakuum wurden die Glasgeräte mit einem Heißluftfön ausgeheizt und im Anschluss mit Stickstoff der Reinheit 99,9999 % (vertrieben von der Firma AIR LIQUID Deutschland GmbH, Düsseldorf, Deutschland) geflutet.

#### 7.1.4. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Aufnahmen wurden von ULRIKE KUNZ (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. KLEEBE, Fachbereich Materialwissenschaft, TU Darmstadt) an einem Philips FEI CM20 Transmissionselektronenmikroskop (Philips, Amsterdam Niederlande) ausgestattet mit einer LAB-6-Kathode und einer CCD-Kamera (Olympus, Shinjuku, Japan) mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV aufgenommen. Weitere

---

Messungen wurden von RAHELEH PARDEHKHORRAM (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. ANDRIEU-BRUNSEN, Fachbereich Chemie, TU Darmstadt) an einem JOEL JEM 2100F TEM (JOEL, Tokyo, Japan) ebenfalls bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV.

Für die Untersuchung der porösen Silicafilme wurden die Proben vom Substrat abgekratzt und in wenig Ethanol suspendiert. Die Suspension wurde für 5-10 min im Ultraschallbad behandelt und dann auf ein TEM-Netz gegeben.

#### **7.1.5. Rasterelektronenmikroskop (REM)**

Es wurde ein Rasterelektronenmikroskop Zeiss DSM 962 (Zeiss, Oberkochen, Deutschland) mit einem SE-Detektor verwendet (Auflösung: 10 nm lateral). Die Proben wurden zugeschnitten und mit einem Kohlefilm auf einen Probenhalter geklebt. Für Querschnittsaufnahme wurden die Proben mit einem Leitungsbandstreifen befestigt. Die Proben werden mit einem Cression 208 HR Sputter-Beschichter mit einer 7 nm dicken Schicht Pd/Pt-Legierung bedeckt.

#### **7.1.6. Ellipsometrie**

Filmdicken und Brechungsindizes von mesoporösen Einzel- und Doppelschichtfilmen wurden mit dem Accurion Nanofilm EP3 Ellipsometer (Park Systems, Suwon, Südkorea) bestimmt. Die Messungen wurden mit Einfallswinkeln von 38° bis 68° bei einer Schrittweite von 2° an drei Messpunkten entlang der Ziehrichtung der Tauchbeschichtung durchgeführt. Für die modellbasierte Auswertung mit dem Programm EP4-Model (Version 1.2.0) von Accurion-Park Systems wird zunächst ein Einschichtmodell festgelegt. Die unterste Schicht ist die Siliciumoxid-Schicht des verwendeten Si-Wafers als Substrat zur Filmherstellung. Die nachfolgenden Schichten ergeben sich aus dem Schichtaufbau des analysierten Films. Für jede Silicaschicht wird eine einzelne Schicht in der Software festgelegt. Dies ermöglicht die Bestimmung der einzelnen Schichtdicken und Brechungsindices. In dieser Arbeit wird die Schichtdicke der untersten porösen Silicaschichten konstant gehalten und nur die Schichtdicke der obersten Schicht und die Brechungsindices aller Schichten bestimmt. Dadurch wird die Rechenzeit des Fit-Programms enorm verkürzt. Durch REM wird sichergestellt, dass durch weitere Tauchbeschichtungen die Filmdicke unterer Schichten nicht beeinflusst werden.

Mit Hilfe eines Luftfeuchtigkeitsreglers und des Programms Regul'Hum (Version 3.3) der Firma SolGelWay (Paris, Frankreich) wurde die relative Luftfeuchtigkeit während Standardmessungen bei 15 % gehalten oder erhöht/verringert, um das Sorptionsverhalten von Wasser im mesoporösen Silicafilm gemäß BOISSIERE *et al.* zu untersuchen.<sup>99</sup> Darüber hinaus wurden Ellipsometriemessungen in Kontakt mit flüssigem Wasser durchgeführt.

---

### 7.1.7. ATR-IR-Spektroskopie

Die Untersuchungen mittels ATR-IR-Spektroskopie erfolgten an einem Spectrum One FT-IR-Spektrometer (Perkin Elmer, Waltham, USA). Die Messungen wurden bei Wellenzahlen von 4000 bis  $650\text{ cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  und bei einem Anpressdruck von 30 aufgenommen. Unter der Verwendung der Software *Spectrum* (Version 10.5.4) von Perkin Elmer wurden die Spektren basislinien- und untergrundkorrigiert. Die Spektren wurden auf die Si-O-Si-Schwingung bei  $1045\text{ cm}^{-1}$  mithilfe der Software OriginPro9 normiert. Die Zuordnung der charakteristischen Schwingungen des Silicafilms erfolgte nach LENZA *et al.*<sup>310</sup>

### 7.1.8. Cyclovoltammetrie (CV)

CV-Messungen wurden unter der Verwendung eines Autolab PGSTAT204 Potentiostaten der Firma Metrohm (Herisau, Schweiz) durchgeführt. Als anionisches Testmolekül wurde  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  und als kationisches Testmolekül wurde  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  (je  $1\text{ mM}$  in  $100\text{ mM}$  KCl-Lösung) verwendet. Als Arbeitselektrode diente die Indiumzinnoxid-Schicht der jeweiligen Substrate, die von der Firma Delta Technology (Loveland, USA) bezogen wurden und einen Widerstand von  $4\text{--}8\ \Omega$  aufweisen. Als Arbeitselektrode diente eine Ag/AgCl-Elektrode (RE-6, BASi, West Lafayette, USA) und als Gegenelektrode eine Graphitelektrode. Die pH-Werte wurden mit Salzsäure und Natriumhydroxyd-Lösung unter Verwendung eines Seven Compact S220 pH-Meters von Mettler Toledo (Columbus, USA) eingestellt. Die Messungen mit  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  erfolgten bei einer Spannung von  $-0,2\text{ V}$  bis  $0,6\text{ V}$ , die Messungen mit  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  bei einer Spannung von  $-0,6\text{ V}$  bis  $0,3\text{ V}$ . Es werden mit Vorschubgeschwindigkeiten von  $200\text{ mV s}^{-1}$ ,  $100\text{ mV s}^{-1}$ ,  $25\text{ mV s}^{-1}$ ,  $300\text{ mV s}^{-1}$ ,  $500\text{ mV s}^{-1}$  und zum Schluss nochmal mit  $200\text{ mV s}^{-1}$  gemessen. Bei jeder Vorschubgeschwindigkeit wurden drei Zyklen durchlaufen, um sicherzustellen, dass sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Die Auswertung erfolgte nur, wenn die erste und die letzte Messung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $200\text{ mV s}^{-1}$  nahezu identisch waren. Für die Auswertung wurde jeweils die Messung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100\text{ mV s}^{-1}$  betrachtet. Nach Einbeziehung der Elektroden-Oberfläche ( $0,21\text{ cm}^2$ ) wurde die Stromdichte  $J$  in  $\mu\text{A cm}^{-2}$  gegen das Potential  $E$  in V aufgetragen.

### 7.1.9. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Transverse EIS wurden mit einem Autolab PGSTAT204 Potentiostat mit einem FRA32M-Modul in Kombination mit der Nova2 Software (Metrohm, Herisau, Schweiz) und der Messzelle TSC surface von rhd Instruments (Darmstadt, Deutschland) mit ihren Elektroden bei Raumtemperatur durchgeführt. Im Drei-Elektroden-Aufbau diente eine Ag/AgCl-Mikroelektrode als Referenzelektrode, Glaskohlenstoff als

---

Gegenelektrode und der mesoporöse Silicafilm auf einem leitfähigen ITO-Substrat (Widerstand von 4-8  $\Omega$ , Delta-Technology, Loveland, USA) als Arbeitselektrode. Die Impedanz wurde über eine Frequenz von 0,1 Hz bis 1 MHz (für pH  $\approx$ 1: 0,1 Hz bis 100 kHz) mit einer Amplitude von 10 mV gemessen. Die Messungen wurden in Wasser durchgeführt, wobei die pH-Werte der Messlösungen mit Salzsäure und Natronlauge und dem Seven Compact S220 pH-Meter von Mettler Toledo (Columbus, USA) eingestellt wurden. Temperaturabhängige EIS wurde bei rhd Instruments von C. KARLSSON durchgeführt. Hierfür wurde die Messzelle in einer Klimakammer in Schritten von jeweils 10 °C von 30 °C auf 60 °C aufgeheizt. Die Temperatur wurde vor der Messung 2 h lang gehalten.

Die Datenanalyse der Impedanzspektren wurde mit der Software RelaxIS 3 von rhd Instruments durch Anpassung an die in Abbildung 5.8 gezeigten EC durchgeführt.

#### **7.1.10. Kontaktwinkel (CA)**

Makroskopische Kontaktwinkel wurden mit einem Kontaktwinkelmessgerät OCA 35 von dataPhysics Instruments (Filderstadt, Deutschland) unter Verwendung der SCA 4.5.2-Software und der Sessile-Drop-Methode unter Standardatmosphäre (T = 23 °C, RH = 60 %) gemessen. Es wurde ein Tropfenvolumen von 2  $\mu$ l verwendet und der CA durch Anpassen der Tropfenform mithilfe des Näherungsalgorithmus der SCA-Software ermittelt. Dynamische CA wurde durch Erhöhen und Verringern des Tropfenvolumens von 2  $\mu$ l auf 10  $\mu$ l mit einer Dosiergeschwindigkeit von 1  $\mu$ l s<sup>-1</sup> gemessen. Gleichzeitig wurde ein Video aufgezeichnet und später von der SCA 4.5.2-Software auf die dynamische CA analysiert.

#### **7.1.11. Röntgenreflektometrie (XRR) und Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (GISAXS)**

XRR- und GISAXS-Messungen wurden in einem XEUSS 1.0 SAXS-Aufbau (XENOCs, Grenoble, Frankreich) bei einer Temperatur von 25 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von weniger als 20 % durchgeführt. Monochromatische Röntgenstrahlen ( $\lambda = 0,15419$  nm) wurden mit einer GENIX 3D-Mikrofokusröhre erzeugt. Der einfallende Röntgenstrahl wurde so kollimiert, dass er an der Probenposition eine Größe von 0,5 x 0,15 mm<sup>2</sup> aufwies. Gestreute Photonen wurden mit einem PILATUS 100 K-Detektor nachgewiesen, der in einem Abstand von d = 2500 mm zwischen Probe und Detektor angebracht war (kalibriert mit Silberbehenat als Standard). XRR- und GISAXS-Messungen wurden von JOANNA MIKOLEI, M. Sc. (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. ANDRIEU-BRUNSEN, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt in Zusammenarbeit mit M. GEOLÍN, Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas; Universidad Nacional de La Plata und CONICET) durchgeführt.



---

### 7.1.12. Fluoreszenzmikroskopie

Für die Fluoreszenzmikroskopie wurde eine Nikon Eclipse Ti2-E (Nikon, Tokio, Japan) verwendet, die mit einem N-Storm-Modul ausgestattet ist. Das verwendete Objektiv war ein Nikon CFI Apo TIRF 60XC Oil (MRD01691) und für die Bildaufnahme wurde ein Andor ZYLA 4.2 PLUS (Andor Technology, Belfast, UK) verwendet. Zur Anregung von ATTO647N (ATTO-TEC GmbH, Siegen, Deutschland) wurde eine Cobolt 06-MLD 638 nm Laserlinie (HÜBNER GmbH & Co. KG, Kassel, Deutschland) verwendet. Das Setup wurde durch die Software NIS-Elements (Version 5.20) gesteuert.

Für die Aufnahme der Fluorophorakkumulation wurde die Probe in einen speziell angefertigten Probenhalter aus Edelstahl auf dem Mikroskop platziert. Der Beleuchtungslaser wurde abgewinkelt, um eine Konfiguration eines Totalreflexions-Fluoreszenzmikroskop (TIRF) zu erhalten, sodass nur der untere Teil der Probe durch das resultierende evaneszente Feld beleuchtet wird.

Wasser mit dem richtigen pH-Wert wurde mindestens fünf Minuten vor Beginn der Messung auf die Probe aufgetragen. Unmittelbar nach Beginn der Aufnahme wurde das Wasser aus der Probe entfernt und eine  $1 \mu\text{g ml}^{-1}$  ATTO647N-Lösung in Wasser (mit dem richtigen pH-Wert) hinzugefügt. Die Bilder wurden 45 min lang kontinuierlich mit 0,5 fps aufgenommen. Für die Nachbearbeitung wurde der Grauwert des beleuchteten Bereichs gemessen und auf den Grauwert eines nicht beleuchteten Bereichs in der Ecke des Bildes (Hintergrund) normiert. Experimente mit einem mesoporösen Silicafilm mit unterschiedlichem ACA wurden bei pH 2 und 10 durchgeführt, während das Experiment mit einem hydrophilen/hydrophoben Doppelschichtfilm nur bei pH 10 durchgeführt wurde.

Messungen wurden von Dr. ROBERT LEHN (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. ANDRIEU-BRUNSEN, Fachbereich Chemie, TU Darmstadt) durchgeführt.

### 7.1.13. Interferometrie

Zur Untersuchung von Wasserkondensation und -adsorption in der mesoporösen Silicaschichten werden die reflektierten Lichtintensitäten analysiert. Dabei wurde ein Tropfen destilliertes Wasser mit einem Volumen von  $2 \mu\text{l}$  auf den zunächst trockenen mesoporösen Silicafilm gegeben. Drei Laserstrahlen mit den Wellenlängen 457 nm (blau), 532 nm (grün) und 639 nm (rot) wurden im Normaleinfall auf die Probe gerichtet. Das reflektierte Licht wird von einer UI-3080SE-CHQ Farbkamera (iDS, Obersulm, Deutschland) gemessen. Hierbei wurde ein Objektiv der Firma Navitar (Rochester, USA) mit einer maximalen Vergrößerung von 14 verwendet. Die Messungen wurden etwa zwei Minuten nach der Ablagerung des Tropfens auf die Probe durchgeführt. Die gemessene Intensität des vorhandenen Tropfens wurde mit der Hintergrundintensität verglichen. Dies erfolgt für jeden Farbkanal (Rot, Grün und Blau). Die Experimente wurden bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 57 % und einer Temperatur von ca.  $24 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Interferometriemessungen wurden von TIMO RICHTER, M. SC.

---

(Arbeitsgruppe von Prof. Dr. HUSSONG, Institut für Strömungslehre und Aerodynamik, Technische Universität Darmstadt) durchgeführt.

#### 7.1.14. Imager

Die Fluoreszenzbildaufnahme wurde in einem Vilber Fusion FX (VILBER LOURMAT Deutschland GmbH, Eberhardzell, Deutschland) durchgeführt. Für den Nachweis von Methylenblau wurde ein Anregungsfilter mit einer Bande zwischen 620 und 660 nm (C640) und ein Emissionsfilter mit einer Bande zwischen 660 und 730 nm (F-695) verwendet. Die Anregungszeit betrug 7 s. Vor der Bildgebung wurden die Proben etwa 7 min lang in einer Methylenblaulösung (1 mM in 100 mM wässriger KCl-Lösung) gefärbt, während unter Verwendung des Cyclovoltammetrie-Aufbaus mit dem gleichen Messanlauf ein Potential angelegt wurde. Die Messungen wurden bei einer Spannung von -0,6 V bis 0,3 V und bei Vorschubgeschwindigkeiten von 200 mV s<sup>-1</sup>, 100 mV s<sup>-1</sup>, 25 mV s<sup>-1</sup>, 300 mV s<sup>-1</sup>, 500 mV s<sup>-1</sup> und schließlich wieder bei 200 mV s<sup>-1</sup> durchgeführt. Bei jeder Vorschubgeschwindigkeit wurden drei Zyklen durchgeführt. Dem Verfahren folgte ein 10-minütiger Waschschrift in 0,01 M wässriger HCl-Lösung.

#### 7.1.15. Permeationsmessung mittels UV/Vis-Spektroskopie

Der Transport von MV<sup>2+</sup> und NDS<sup>2-</sup> wird mit dem in Abbildung 5.26a schematisch gezeigten Messaufbau untersucht. Die Zellen haben jeweils ein Volumen von ~7 mL und eine Messfläche von 3,14 cm<sup>2</sup>. Die Durchflussküvette für die *in-line* UV/Vis-Messungen wurde mit zwei Schläuchen (Solvent Flex, Innendurchmesser 0,64 mm, Wanddicke 0,9 mm, Firma SPETEC GmbH, Erding, Deutschland) mit der Messeite über eine Peristaltikpumpe (Ismatec) mit einer Rotationsfrequenz von 120 rpm verbunden. Für die Messung wurde in der Vorlageseite eine wässrige 1 mM Lösung des jeweiligen Farbstoffs bei einem pH-Wert von 3 und 10. Die pH-Werte wurden mit Salzsäure und Natriumhydroxyd-Lösung unter Verwendung Seven Compact S220 pH-Meters von Mettler Toledo eingestellt. Die Messeite wurde nur mit vollentsalztem Wasser befüllt. Die UV/Vis-Messung erfolgte mit einem Agilent Cary 60 UV-Vis Spektrometer (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) und der Software *Cary WinUV Scan Application* (Version 5.0.0.9999). Dabei wurden bei 256 nm für MV<sup>2+</sup> und bei 287 nm für NDS<sup>2-</sup> in Zeitintervallen von 2 s die Absorbanz gemessen. Während der Messungen wurden die Lösungen in den Messeite und in der Vorlageseite gerührt. Über die von DOMINIK RICHTER, M. SC. (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. ANDRIEU-BRUNSEN, Fachbereich Chemie, TU Darmstadt) bestimmten Extinktionskoeffizienten von 0,018793 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> für MV<sup>2+</sup> und 0,007216 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> von NDS<sup>2-</sup> wurden die Konzentration ausgehend von der gemessenen Absorbanz bestimmt.

---

### 7.1.16. UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektroskopie erfolgte an einem Agilent Cary 60 UV-Vis Spektrometer (Agilent Technologies, Santa Clara, USA). Das verwendete Software heißt *Cary WinUV Scan Application* (Version 5.0.0.9999). Die Messungen wurden in PMMA-Küvetten (Brand, Wertheim, Deutschland) mit einer Küvetten-Weglänge  $d = 1$  cm in einem Wellenlängenbereich von 350 bis 800 nm durchgeführt.

### 7.1.17. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

TGA wurden an einer Mettler Toledo TGA1 ((Columbus, USA) von CLAIRE FÖRSTER (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. ANDRIEU-BRUNSEN, Fachbereich Chemie, TU Darmstadt) durchgeführt. Es wurde die Software STAR SW (Version 16.00) verwendet. Die Proben wurden an Luft und sofern nicht anders erwähnt mit einem Temperaturprogramm bis 600 °C (mit 1 °C/min) vermessen.

### 7.1.18. Wasserplasmabehandlung

Wasserplasmabehandlung wurde an einem Diener Femto Plasmaofen der Firma Diener electronic GmbH (Ebhausen, Deutschland) bei einem Druck von 0,2-1 mbar und einer Leistung von 10 % (10 W) für 10 min durchgeführt.

### 7.1.19. CO<sub>2</sub>-Plasmabehandlung

CO<sub>2</sub>-plasmabehandlung wurde an einem Diener Electronic 20 Femto Plasmaofen der Firma Diener electronic GmbH (Ebhausen, Deutschland) bei einem Druck von 0,3 mbar und einer Leistung von 20 % (10 W) für 12 s nach einem Protokoll von BABU *et al.*<sup>284</sup> durchgeführt.

### 7.1.20. Statistische Analyse

Für die Auswertung der IR-Messungen wurden die arithmetischen Mittelwerte und Standardabweichungen der Mittelwerte von zwei bis drei Wiederholungen verwendet. Die aus den Impedanzmessungen resultierenden Widerstände wurden mit RelaxIS 3 (rhd instruments, Darmstadt, Deutschland) angepasst, wobei Die Fehler von der Software berechnet wurden. Die Protonenleitfähigkeitsdaten werden als berechnete Protonenleitfähigkeit  $\pm$  Fehler dargestellt, wobei die Abweichung über die Fehlerfortpflanzung bestimmt wurde. In allen Fällen wurden keine Datenpunkte als Ausreißer ausgeschlossen. Kontaktwinkel werden als Mittelwert und Standardabweichung von mindestens fünf Messungen dargestellt.

## 7.2. Synthesevorschriften

### 7.2.1. Herstellung von mesoporösen Silicaeinschichtfilmen

Mesoporöse Silicafilme wurden über das EISA-Verfahren mittels Tauchbeschichtung hergestellt. Für die Synthese mesoporöser Silicafilme mit Porengrößen von 10-16 nm wurde eine Sol-Gel-Lösung mit den Molverhältnissen von 1 TEOS:0,01 Pluronic F127:17 H<sub>2</sub>O:20Ethanol:0,015HCl (37 %) nach DUNPHY *et al.*<sup>279</sup> verwendet.

Für die Synthese mesoporöser Silicafilme mit Porengrößen von 6-7 nm, einer Filmdicke von ~170 nm und einstellbarer Benetzbarkeit wurden ein Sol-Gel-Lösungen mit den Molverhältnissen von x TEOS:1-x (0,6 TEMS:0,4 DEDMS):0,0075 F127:10 H<sub>2</sub>O:40 EtOH:0,03 HCl (37%) verwendet.

Für die Synthese mesoporöser Silicafilme mit Porengrößen von 6-7 nm, einer Filmdicke von 450-520 nm und einstellbarer Benetzbarkeit wurden ein Sol-Gel-Lösungen mit den Molverhältnissen von x TEOS:1-x (0,6 TEMS:0,4 DEDMS):0,01 Pluronic F127:17 H<sub>2</sub>O:20Ethanol:0,015HCl (37 %) verwendet.

Die Komponenten werden nacheinander wie oben gelistet in Ethanol unter Rühren gelöst. Die Lösung wurde für 20 min (Silicafilm mit 10-16 nm Porengröße) bzw. über Nacht (Silicafilm mit 6-7 nm Porengröße) bei Raumbedingungen gerührt und wenn nicht weiter verwendet bei -19 °C gelagert. Vor der Tauchbeschichtung zur Herstellung der Silicafilme, die für die Impedanzmessung verwendet werden, wurden die Substrate (Glas, ITO-beschichtetes Glas) einer Wasserplasmabehandlung (Kapitel 7.1.18) unterzogen. Die Tauchbeschichtung wurde mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2 mm s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von ~50 % und einer Temperatur von ~25 °C durchgeführt. Die Silicafilme wurden für 1 h bei diesen Bedingungen gelagert, bevor sie mit dem nachfolgenden Ofenprogramm thermisch behandelt wurden (Tabelle 7.1).

Tabelle 7.1: Temperaturprogramm zur Herstellung von mesoporösen Silicaeinschichtfilmen.

Temperatur	Dauer
Aufheizen auf 60 °C	10 min
60 °C	1 h
Aufheizen 130 °C	10 min
130 °C	1 h
Aufheizen auf 350 °C	1 °C min <sup>-1</sup>
350 °C	2 h
Abkühlen auf Raumtemperatur	-

---

### 7.2.2. Herstellung von mesoporösen Silicameherschichtfilmen

Für die Herstellung von mesoporösen Silicameherschichtfilmen wurde die in Kapitel 7.2.1 beschriebenen Sol-Gel-Lösungen verwendet. Die erste Silicaschicht wurde mit einer Ziehgeschwindigkeit von  $2 \text{ mm s}^{-1}$  mittels Tauchverfahren hergestellt bei einer RH von  $\sim 50 \%$  und einer Temperatur von  $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$  und 1 h bei Umgebungsbedingungen gehalten. Anschließend wurde sie durch eine Temperaturbehandlung bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  für jeweils 1 h stabilisiert. Die mesoporöse untere Silicaschicht wurde dann mit weiteren Silicaschichten mittels Tauchbeschichtung beschichtet. Nach jeder Beschichtung wurde die Probe erneut bei  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $50 \%$  RH 1 h lang gelagert und anschließend durch eine Temperaturbehandlung bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  für jeweils 1 h stabilisiert. Nach der Herstellung der obersten Silicaschicht wurde der Film bis  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  im Ofen behandelt, um das Templat zu entfernen (Tabelle 7.1).

### 7.2.3. Oberflächenfunktionalisierung mit ATRP-Initiator

Die Funktionalisierung von mesoporösen Silicafilmen mit einem ATRP-Initiator wurde in Anlehnung an die Arbeiten von RAMSTEDT *et al.*<sup>283</sup> durchgeführt. Zunächst erfolgte die Anbindung von (3-Aminopropyl)-ethoxydimethylsilan (APTMS). Dafür wurde der mesoporöse Silicafilm unter Stickstoffatmosphäre mit einer Lösung aus  $6,75 \mu\text{L}$  ( $0,04 \text{ mmol}$ ,  $1 \text{ } \ddot{\text{A}}\text{q.}$ ,  $97 \text{ wt-}\%$ ) APTMS in  $18 \text{ mL}$  wasserfreiem Toluol überdeckt. Die Anbindung erfolgte bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  für eine Stunde. Danach wurde der Silicafilm in Toluol für 1 h extrahiert und mit Ethanol gewaschen. Die Anbindung des ATRP Initiators und die aminfunktionalisierten Silicafilme erfolgte in  $15 \text{ mL}$  wasserfreiem DCM. Die Zugabe von  $0,75 \text{ mL}$  trockenen Triethylamin ( $0,542 \text{ g}$ ,  $5,35 \text{ mmol}$ ,  $1,2 \text{ } \ddot{\text{A}}\text{q.}$ ,  $99,5 \text{ wt-}\%$ ) und darauffolgend tropfenweise  $0,56 \text{ mL}$  2-Bromisobutyrylbromid ( $1,021 \text{ g}$ ,  $4,44 \text{ mmol}$ ,  $1 \text{ } \ddot{\text{A}}\text{q.}$ ,  $98 \text{ wt-}\%$ ) erfolgte in einem Eisbad. Die Reaktionslösung wurde noch für weiter 5 min im Eisbad behalten. Nach der Anbindung wurde der Silicafilm mit DCM und Ethanol gewaschen.

### 7.2.4. Polymerisation von SPMA über SI-ATRP

Die Funktionalisierung von mesoporösen Silicafilmen mit PSPMA durch eine SI-ATRP wurde in Anlehnung an die Arbeiten von RAMSTEDT *et al.*<sup>283</sup> durchgeführt.  $4,607 \text{ g}$  PSPMAK ( $18,3 \text{ mmol}$ ,  $50 \text{ } \ddot{\text{A}}\text{q.}$ ,  $98 \text{ wt-}\%$ ) wurden in  $18,3 \text{ mL}$  eines Methanol-H<sub>2</sub>O-Gemischs ( $2:1$ ;  $12,1 \text{ mL}:6,2 \text{ mL}$ ) bei Raumtemperatur gelöst.  $171,7 \text{ mg}$  2,2'-Bipyridin ( $1,1 \text{ mmol}$ ,  $3 \text{ } \ddot{\text{A}}\text{q.}$ ,  $98 \text{ wt-}\%$ ) und  $5,0 \text{ mg}$  of Cu(II)Cl<sub>2</sub> ( $0,036 \text{ mmol}$ ,  $0,1 \text{ } \ddot{\text{A}}\text{q.}$ ,  $98 \text{ wt-}\%$ ) wurden zugegeben. Die Mischung wurde für 30 min durch Durchleiten von Stickstoff entgast. Danach wurden  $38,3 \text{ mg}$  Cu(I)Cl ( $0,36 \text{ mmol}$ ,  $1 \text{ } \ddot{\text{A}}\text{q.}$ ,  $97 \text{ wt-}\%$ ) zugegeben. Die Mischung wurde für weitere 10 min entgast. Die initiatorfunktionalisierten mesoporösen Silicafilme

---

wurden in Schlenk-Gefäßen durch zwei Vakuum/Stickstoffbelüftungscyclen entgast. Die Polymerisationslösung wurde unter geringem Vakuum zugegeben. Nach Ende der Polymerisation erfolgte die Extraktion in Wasser über Nacht.

### 7.2.5. Oberflächenfunktionalisierung mit Allyltriethoxysilan

Mesoporöse Silicafilme wurden in einen Rundkolben unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit 20 mL einer 1 mM-Lösung von Allyltriethoxysilan (4,5 µL, 5,5 mg, 0,025 mmol) in trockenem Toluol (20 mL) bedeckt. Die Funktionalisierung erfolgte im Wasserbad bei 80 °C für eine Stunde. Danach wurden die Filme in einem Becherglas für 15 min in Toluol extrahiert, mit 10 mL Ethanol gespült und unter Raumbedingungen getrocknet. Um die funktionellen Gruppen auf der äußeren Oberfläche zu entfernen, wurden die Substrate CO<sub>2</sub>-Plasmabehandlung (Kapitel 7.1.19).

### 7.2.6. Polymerisation von SPMA über *grafting-through*

7,576 g (30 mmol, resultierende Konzentration: 1 M, 1 Äq.) SPMAK 98 % wurden in 30 mL EtOH/H<sub>2</sub>O (7:1, 26,2 mL EtOH, 3,8 mL H<sub>2</sub>O) und 44,2 mg CDTPA (102 µmol, 0,0034 Eq) in einem Rundkolben gelöst. 15 min lang wurde N<sub>2</sub> durch die Lösung geleitet, bevor die Lösung in Küvetten gegossen wurde, die allylfunktionalisierte Silicafilme auf Glas oder ITO-beschichtetem Glas enthielten. Die Bestrahlungszeiten für die Polymerisationen mit einer Lumatec-Lampe superlite 400 (Filter 6: 12 mW cm<sup>-2</sup>) wurden zwischen 10 min und 2,5 h gewählt. Die Filme wurden nach der Polymerisation 10 min in Wasser und 20 min in Ethanol extrahiert. Anschließend wurde der Ionenaustausch in 0,01 M wässriger HCl-Lösung für eine Dauer von maximal 45 min durchgeführt.

### 7.2.7. Gasphasenabscheidung von PFODMCS und PFOTCS

Die Gasphasenabscheidung von perfluorierten Silanen wurde in einer Vakuumkammer mit dem Volumen von 1 L bei Raumtemperatur durchgeführt. Zunächst wurde die Kammer über eine Vakuumpumpe für mindestens 10 min bei einem Druck von ~4 mbar evakuiert. Die Proben werden unter Stickstoffgegenstrom in der Kammer platziert. Die Kammer mit den Proben wurde dann drei Mal evakuiert und mit gasförmigem Stickstoff geflutet. Für AAO-Membranen wurden 5 µL PFOTCS (6,5 mg, 0,013 mmol, 97 wt-%) und für mesoporöse Silicafilme 10 µL PFODMCS (0,015 mg, 0,032 mmol, 98 wt-%) im Stickstoffgegenstrom auf den Boden der Kammer gegeben. Die Anbindung fand bei 100 mbar statt. Zuletzt wurde die Probe für 10 min in Toluol oder Ethanol extrahiert.

---

## 8. Anhang

---

Tabelle 8.1: Ellipsometriemessungen (RH=15 %), die die Filmdicke und die Brechungsindizes von mesoporösen Silicafilmen zur Untersuchung des Protonentransports unter Verwendung der Grenzen von 400-600 nm für die Filmdicke und 1,0-1,5 für den Brechungsindex zeigen. Darüber hinaus wird die unter der Verwendung der BRUGGEMAN Effektives-Medium-Näherung berechnete Porosität angegeben. Die Daten werden als Schichtdicken/Brechungsindex  $\pm$  Fehler dargestellt, die für den jeweiligen Parameter mit EP4-Model (Version 1.2.0) von Accurion berechnet wurden.

#	Filmdicke / nm	Brechungsindex / a.u.	RMSE	Porosität / vol.-%
1	561 $\pm$ 3	1,161 $\pm$ 0,003	1,469	63 $\pm$ 1
2	579 $\pm$ 4	1,175 $\pm$ 0,003	1,771	60 $\pm$ 1
3	566 $\pm$ 3	1,170 $\pm$ 0,003	1,572	61 $\pm$ 1
4	568 $\pm$ 3	1,170 $\pm$ 0,003	1,605	61 $\pm$ 1
5	561 $\pm$ 3	1,163 $\pm$ 0,003	1,472	63 $\pm$ 1
6	573 $\pm$ 3	1,173 $\pm$ 0,003	1,680	61 $\pm$ 1
7	552 $\pm$ 3	1,162 $\pm$ 0,003	1,409	63 $\pm$ 1
8	559 $\pm$ 3	1,169 $\pm$ 0,003	1,514	62 $\pm$ 1
9	575 $\pm$ 4	1,173 $\pm$ 0,003	1,757	61 $\pm$ 1
10	552 $\pm$ 3	1,163 $\pm$ 0,003	1,379	63 $\pm$ 1

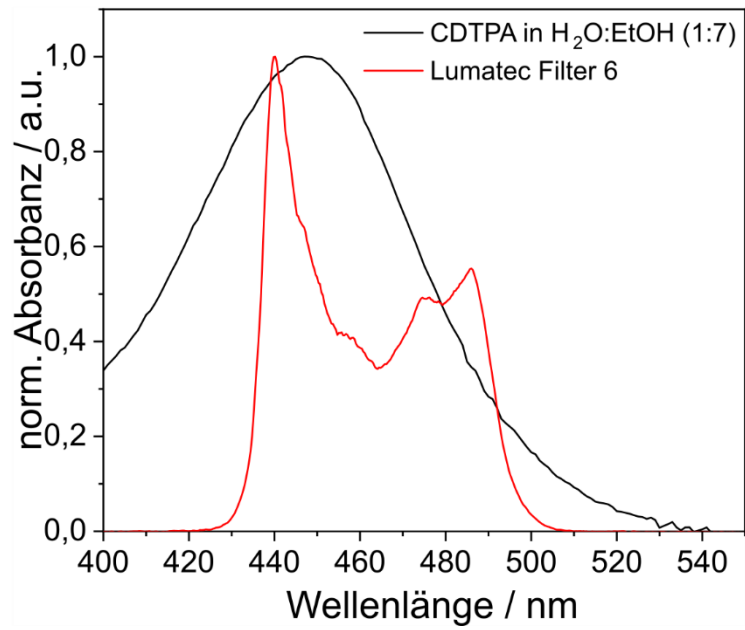


Abbildung 8.1: UV-Vis-Spektrum der für die *grafting-through* Polymerisation von SPMAK verwendete Filter der Lumatec Lampe und CDTPA in H<sub>2</sub>O:EtOH (1:7).

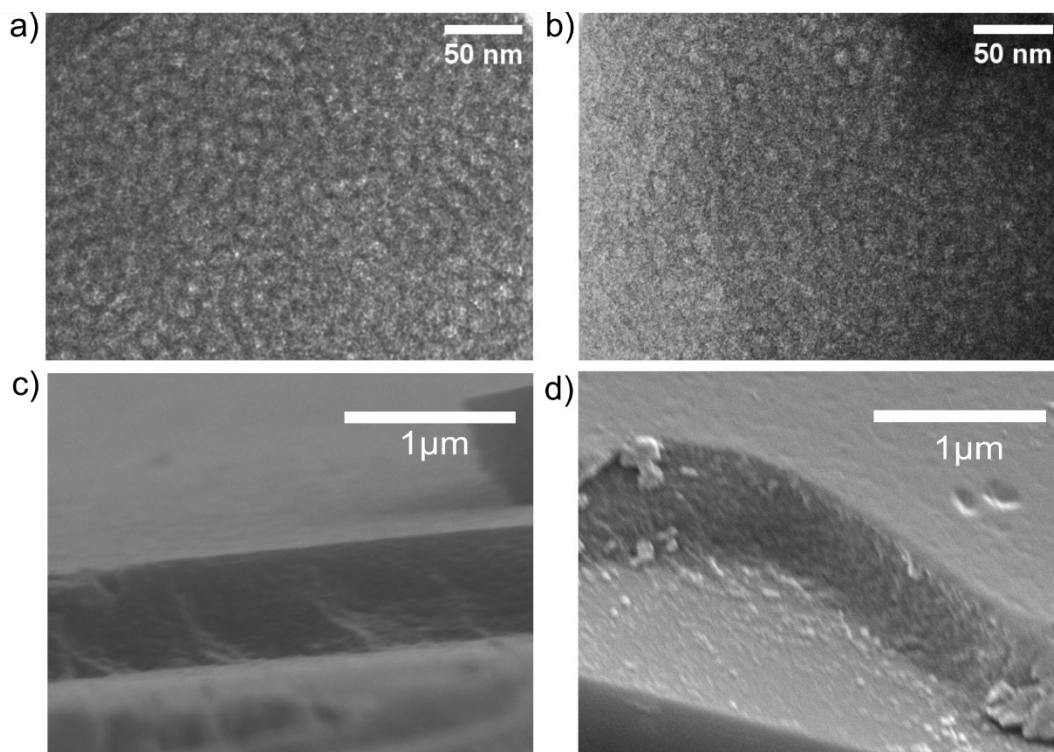


Abbildung 8.2: TEM-Bilder von mesoporösen Silicafilmen vor (a) und nach (b) der lichtinduzierten Polymerisation von SPMAK von 2,5 h (Aufgenommen von ULRIKE KUNZ, Arbeitsgruppe von Prof. Dr. KLEEBE, Fachbereich Materialwissenschaften, TU Darmstadt) und REM-Bilder von mesoporösen Silicafilmen vor (c) und nach (d) der lichtinduzierten Polymerisation von SPMAK von 2.5 h.



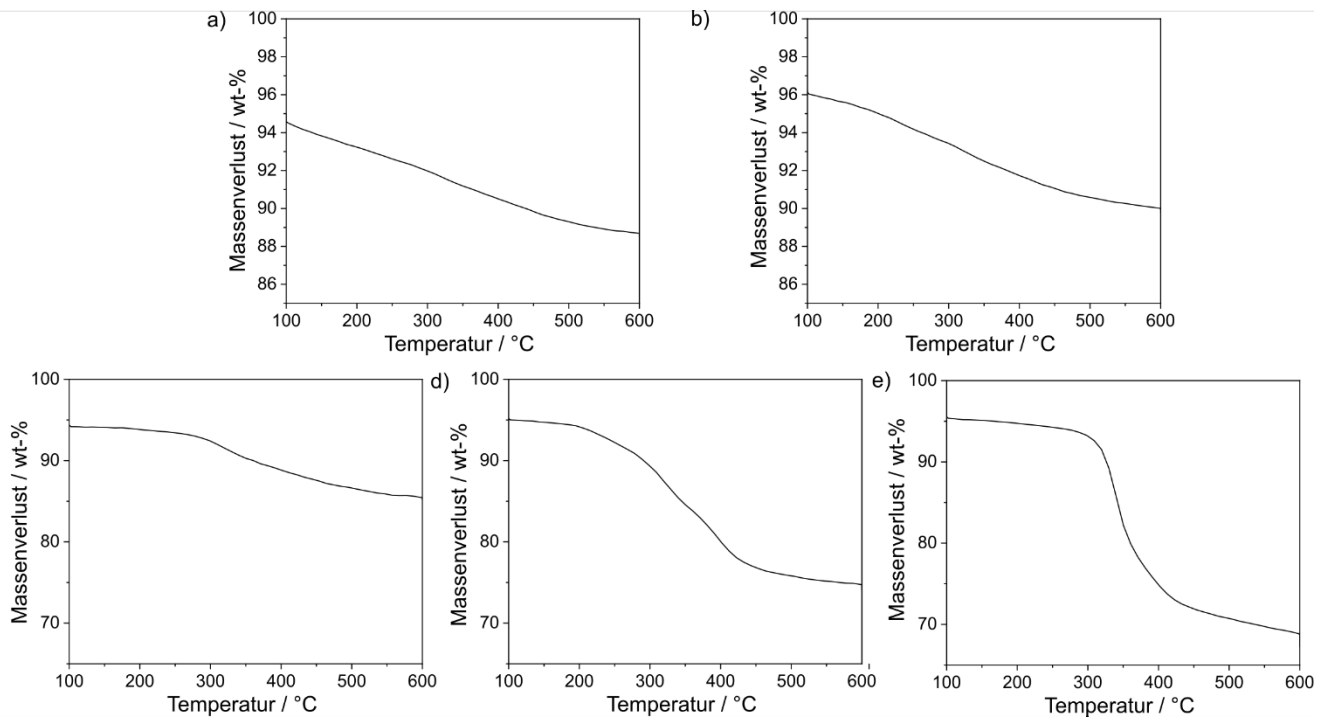


Abbildung 8.3: Bestimmung des Polymeranteils durch TGA. Massenverlust von einem unmodifizierten Silicafilm (a), einem allyltriethoxysilanmodifizierten Silicafilm (b) und PSPMA-modifizierten Silicafilmen nach Belichtungszeiten von 10 min (c), 1 h (d) und 2,5 h (e). Die Silicafilme wurden von den Substraten vor der Messung entfernt.

Tabelle 8.2: Ellipsometriemessungen (RH=15%), die die Filmdicke und die Brechungsindizes von einem mesoporösen Silicafilm als unfunktionalisierten, allylfunktionalisierten und PSPMA-funktionalisierten Silicafilmen (Polymerisationszeit: 2,5 h) zur Untersuchung des Protonentransports unter Verwendung der Grenzen von 400-600 nm für die Filmdicke und 1,0-1,5 für den Brechungsindex zeigen. Darüber hinaus wird die unter der Verwendung der BRUGGEMAN Effektives-Medium-Näherung berechnete Porosität (nur unfunktionalisierter Silicafilm) und Porenfüllung (allyl- und PSPMA-funktionalisierter Silicafilm) angegeben. Die Daten werden als Schichtdicken/Brechungsindex  $\pm$  Fehler dargestellt, die für den jeweiligen Parameter mit EP4-Model (Version 1.2.0) von Accurion berechnet wurden.

Probe	Messpunkt	Filmdicke / nm	Brechungsindex / a.u.	RMSE	Porosität bzw. Porenfüllung / vol.-%
unfunktionalisierter Silicafilm	1	592 $\pm$ 4	1,185 $\pm$ 0,004	1,966	58 $\pm$ 1
	2	568 $\pm$ 3	1,170 $\pm$ 0,003	1,605	61 $\pm$ 1
	3	522 $\pm$ 2	1,158 $\pm$ 0,002	0,976	64 $\pm$ 1
allyl- funktionalisierter Silicafilm	1	563 $\pm$ 4	1,194 $\pm$ 0,004	1,988	3 $\pm$ 1
	2	550 $\pm$ 3	1,186 $\pm$ 0,003	1,683	5 $\pm$ 1
	3	514 $\pm$ 3	1,169 $\pm$ 0,003	1,333	3 $\pm$ 1
PSPMA funktionalisierter Silicafilm	1	520 $\pm$ 3	1,279 $\pm$ 0,004	2,013	33 $\pm$ 1
	2	509 $\pm$ 2	1,284 $\pm$ 0,003	1,820	37 $\pm$ 1
	3	500 $\pm$ 3	1,242 $\pm$ 0,005	2,111	27 $\pm$ 2

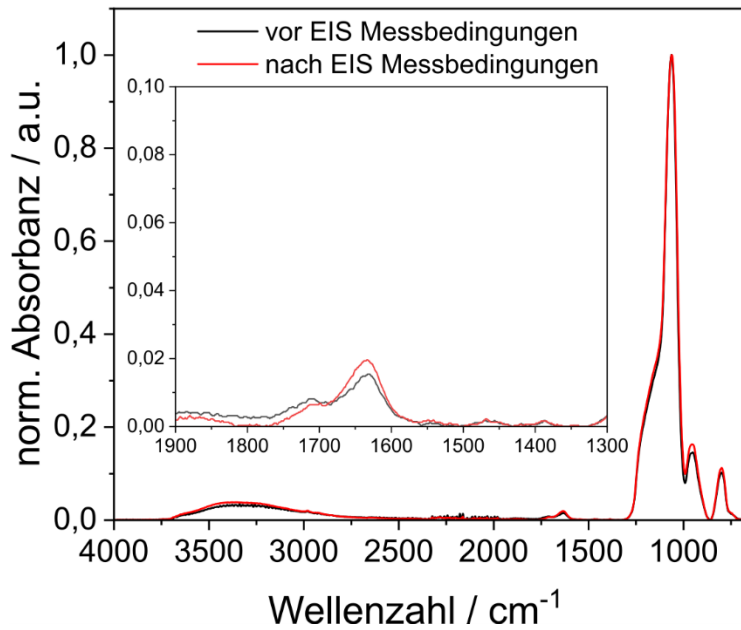


Abbildung 8.4: Normierte ATR-IR-Spektren von mit PSPMA funktionalisierten Siliziumdioxidfilmen vor und nach der Inkubation gemäß den Messbedingungen der Impedanzspektroskopie. Der Unterschied in der Intensität der C=O-Schwingung liegt innerhalb des Gesamtfehlers. Die Silicafilme wurden vor der Messung vom Substrat entfernt.

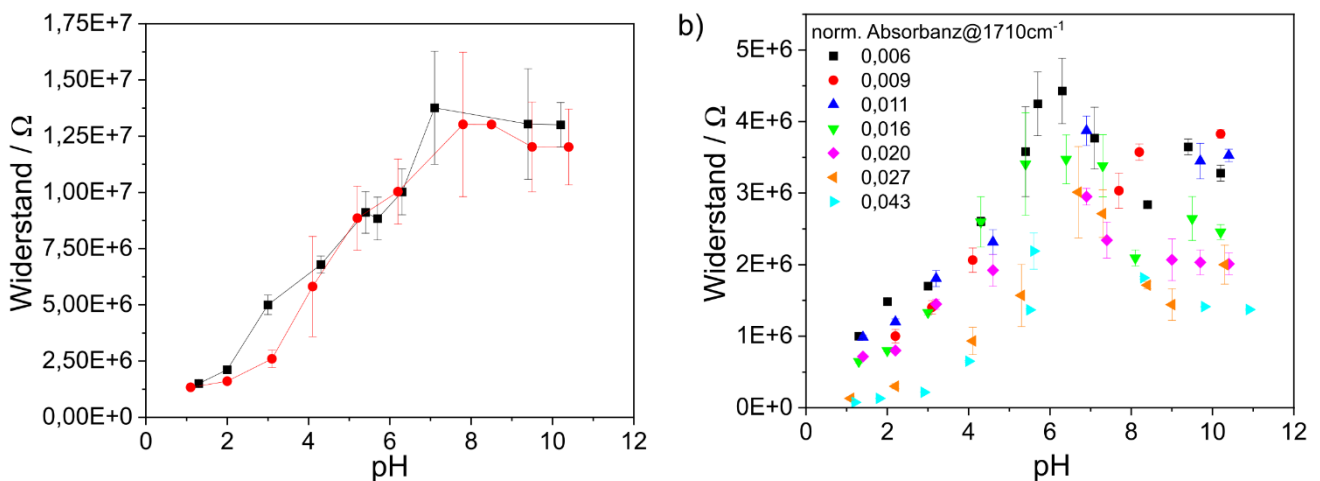


Abbildung 8.5: a) Widerstände von zwei unabhängigen mesoporösen Silicafilmen auf einer ITO-Elektrode gegen den pH-Wert der umgebenden Lösung. Die Daten werden als angepasster Widerstand  $\pm$  Fehler dargestellt, der für den Parameter mit RelaxIS 3 von rhd instruments berechnet wurde. b) Widerstände von PSPMA-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen auf ITO-Elektroden mit unterschiedlichen Polymermengen, angezeigt durch die C=O-Absorption bei 1710 cm<sup>-1</sup>, auf einer ITO-Elektrode gegen den pH-Wert der umgebenden Lösung. Die Daten werden als angepasster Widerstand  $\pm$  Fehler dargestellt, der für den Parameter mit RelaxIS 3 von rhd instruments berechnet wurde.

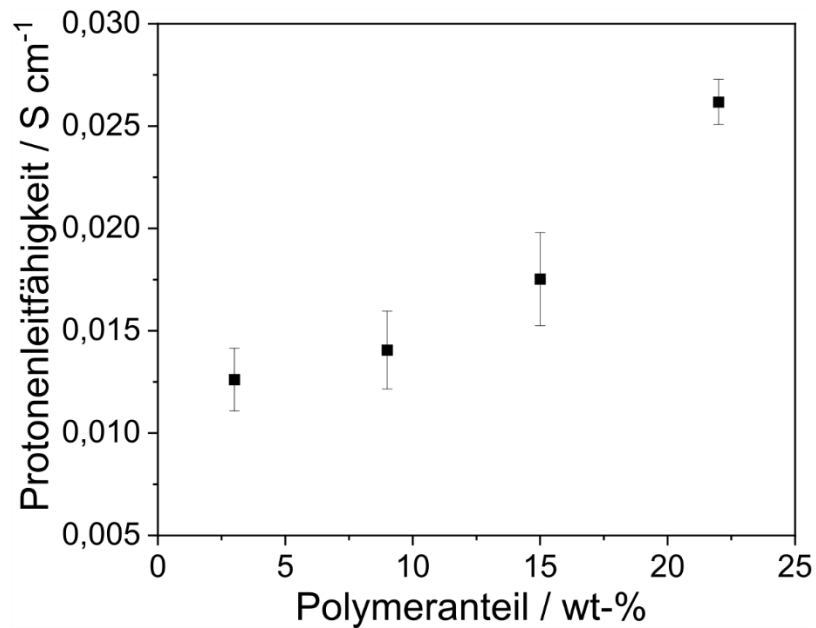


Abbildung 8.6: Protonenleitfähigkeit von PSPMA-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen gegen den Polymeranteil bei pH-Werten der Messlösung von 7. Die Protonenleitfähigkeit wurde durch  $\sigma=L/RA$  unter Verwendung der Widerstände sowie der Proben- und Einrichtungsabmessungen berechnet. Die Daten werden als berechnete Protonenleitfähigkeit  $\pm$  Fehler dargestellt, der über die Fortpflanzung der Unsicherheit unter Verwendung der Fehler aus der Impedanzdaten, der mit RelaxIS 3 von rhd instruments berechnet wurde.

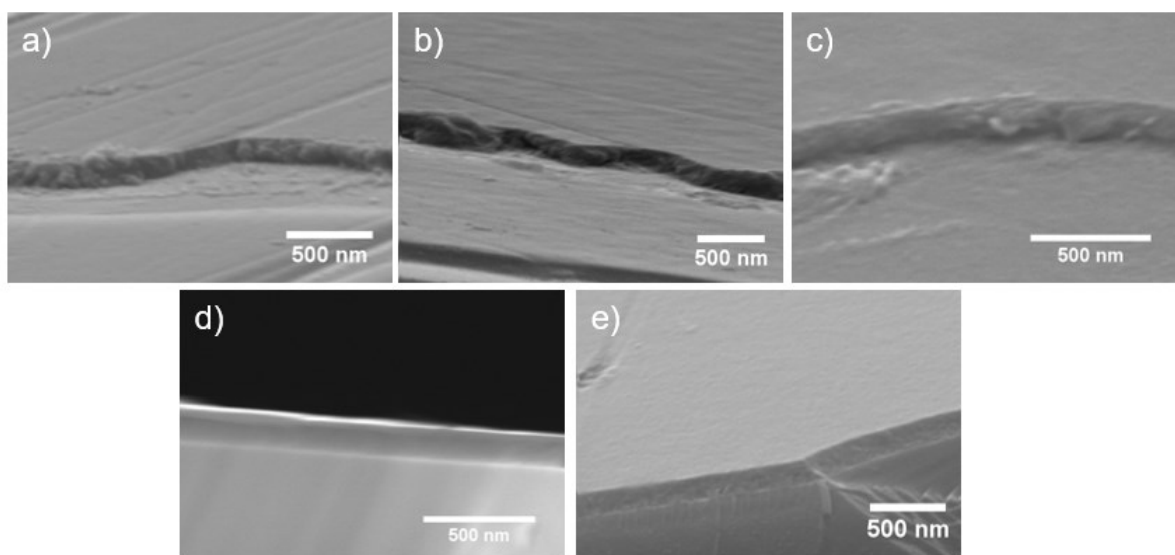


Abbildung 8.7: REM-Bilder von x TEOS Silicafilmen mit a) 100 b) 80 c) 70 d) 60 e) 50 mol-% TEOS. Maßstabsbalken: 500 nm.

Tabelle 8.3: Ellipsometriemessungen (RH= 15 %), die die Filmdicke und die Brechungsindizes von x TEOS mesoporösen Silicafilmen unter Verwendung der Grenzen von 130-230 nm für die Filmdicke und 1,0-1,5 für den Brechungsindex zeigen. Darüber hinaus wird die unter der Verwendung der BRUGGEMAN Effektives-Medium-Näherung berechnete Porosität angegeben. Die Daten werden als Mittelwerte von drei Schichtdicken/Brechungsindex  $\pm$  Fehler dargestellt, die für den jeweiligen Parameter mit EP4-Model (Version 1.2.0) von Accurion berechnet wurden.

TEOS-Anteil/ mol-%	Filmdicke / nm	Brechungsindex / a.u.	RMSE	Porosität / vol.-%
100	166±8	1,210±0,006	< 1,000	53±2
80	180±6	1,207±0,016	1,299-2,595	53±3
70	172±9	1,263±0,012	0,334-0,437	42±3
60	160±2	1,239±0,004	0,122-0,184	47±1
50	181±4	1,219±0,008	0,104-0,206	51±2

Tabelle 8.4: Ellipsometriemessungen (RH=15 %), die die Filmdicke und die Brechungsindizes von x TEOS mesoporösen Silica-filmen mit größeren Filmdicken unter Verwendung der Grenzen von 400-700 nm für die Filmdicke und 1,0-1,5 für den Brechungsindex zeigen. Darüber hinaus wird die unter der Verwendung der BRUGGEMAN Effektives-Medium-Näherung berechnete Porosität angegeben. Die Daten werden als Mittelwerte von drei Schichtdicken/Brechungsindex ± Fehler dargestellt, die für den jeweiligen Parameter mit EP4-Model (Version 1.2.0) von Accurion berechnet wurden.

TEOS-Anteil/ mol-%	Filmdicke / nm	Brechungsindex / a.u.	RMSE	Porosität / vol.-%
80	480±13	1,201±0,002	1,086	55±1
70	449±9	1,206±0,010	< 1	54±3
65	520±10	1,212±0,002	< 1	52±1
60	448±12	1,208±0,007	< 1	53±2
50	521±13	1,202±0,002	< 1	54±1

Tabelle 8.5: Ellipsometriemessungen (RH=15 %), die die Filmdicke und die Brechungsindizes der hydrophilen unteren Silicaschicht unter Verwendung der Grenzen von 130-230 nm für die Filmdicke und 1,0-1,5 für den Brechungsindex zeigen. Darüber hinaus wird die unter der Verwendung der BRUGGEMAN Effektives-Medium-Näherung berechnete Porosität angegeben. Die Daten werden als Mittelwerte von drei Schichtdicken/Brechungsindex ± Fehler dargestellt, die für den jeweiligen Parameter mit EP4-Model (Version 1.2.0) von Accurion berechnet wurden.

Ziehgeschwindigkeit des 2. Tauchbeschichtens /mm s <sup>-1</sup>	Filmdicke der unteren Silicaschicht / nm	Brechungsindex der unteren Silicaschicht / a.u.	RMSE	Porosität der unteren Silicaschicht / vol.-%
0.5	175±1	1,298±0,008	0,818	34±2
2.0	179±1	1,278±0,004	0,115	38±1
3.0	181±1	1,269±0,003	0,169	40±1
4.5	172±1	1,293±0,006	0,424	35±2
5.0	169±1	1,246±0,011	0,850	45±3

Tabelle 8.6: Ellipsometriemessungen (RH=15%), die die Filmdicke und die Brechungsindizes der hydrophoben oberen Silicaschicht unter Verwendung der Grenzen von 130-230 nm für die Filmdicke und 1,0-1,5 für den Brechungsindex zeigen. Darüber hinaus wird die unter der Verwendung der BRUGGEMAN Effektives-Medium-Näherung berechnete Porosität angegeben. Die Daten werden als Mittelwerte von drei Schichtdicken/Brechungsindex  $\pm$  Fehler dargestellt, die für den jeweiligen Parameter mit EP4-Model (Version 1.2.0) von Accurion berechnet wurden.

Ziehgeschwindigkeit des 2. Tauchbeschichtens /mm s <sup>-1</sup>	Filmdicke der oberen Silicaschicht / nm	RMSE	Porosität der oberen Silicaschicht / vol.-%
0.5	1,189 $\pm$ 0,010	0,818	57 $\pm$ 3
2.0	1,280 $\pm$ 0,001	0,115	38 $\pm$ 1
3.0	1,278 $\pm$ 0,002	0,169	38 $\pm$ 1
4.5	1,265 $\pm$ 0,005	0,424	41 $\pm$ 1
5.0	1,225 $\pm$ 0,007	0,850	50 $\pm$ 2

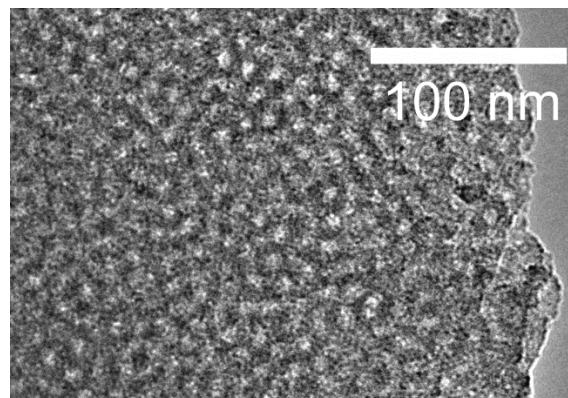


Abbildung 8.8: TEM-Aufnahmen eines Silicadoppelschichtfilms mit einer hydrophilen unteren Silicaschicht und einer hydrophoben oberen Silicaschicht (134 nm). Maßstabsalken: 100 nm.

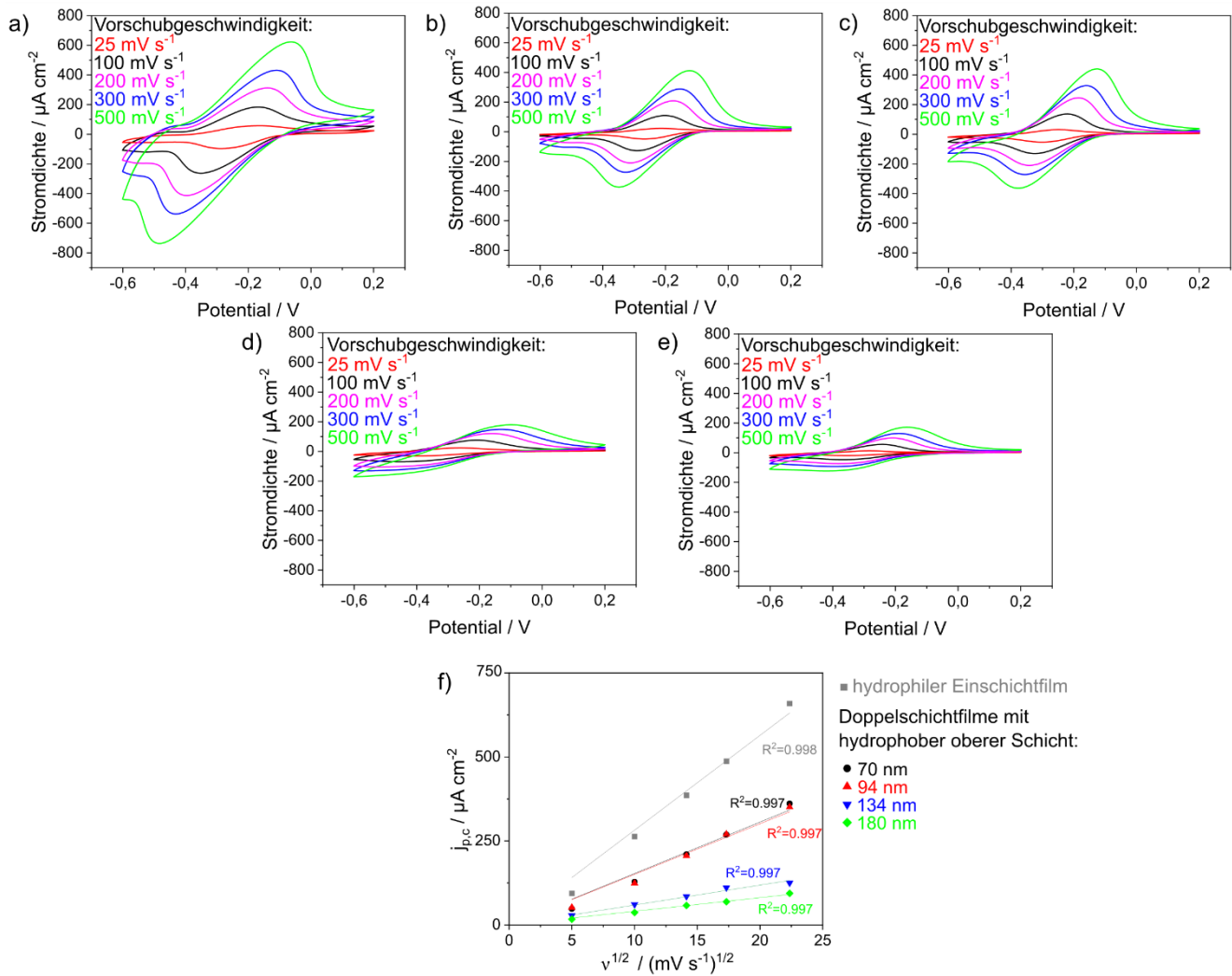


Abbildung 8.9: Cyclovoltammogramme eines mesoporösen Einschichtfilms (a) und von Silicadoppelschichtfilmen mit einer hydrophilen unteren Silicaschicht und einer hydrophoben oberen Silicaschicht bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten. Die Dicke der unteren Silicaschicht wurde konstant gehalten, während die Dicke der oberen Silicaschicht schrittweise von 70 nm (b) auf 94 nm (c), 134 nm (d) und 180 nm (e) erhöht wurde. Die Messungen wurden bei basischen pH-Werten mit 1 mM  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  als Testmolekül in 100 mM wässriger KCl-Lösung durchgeführt.

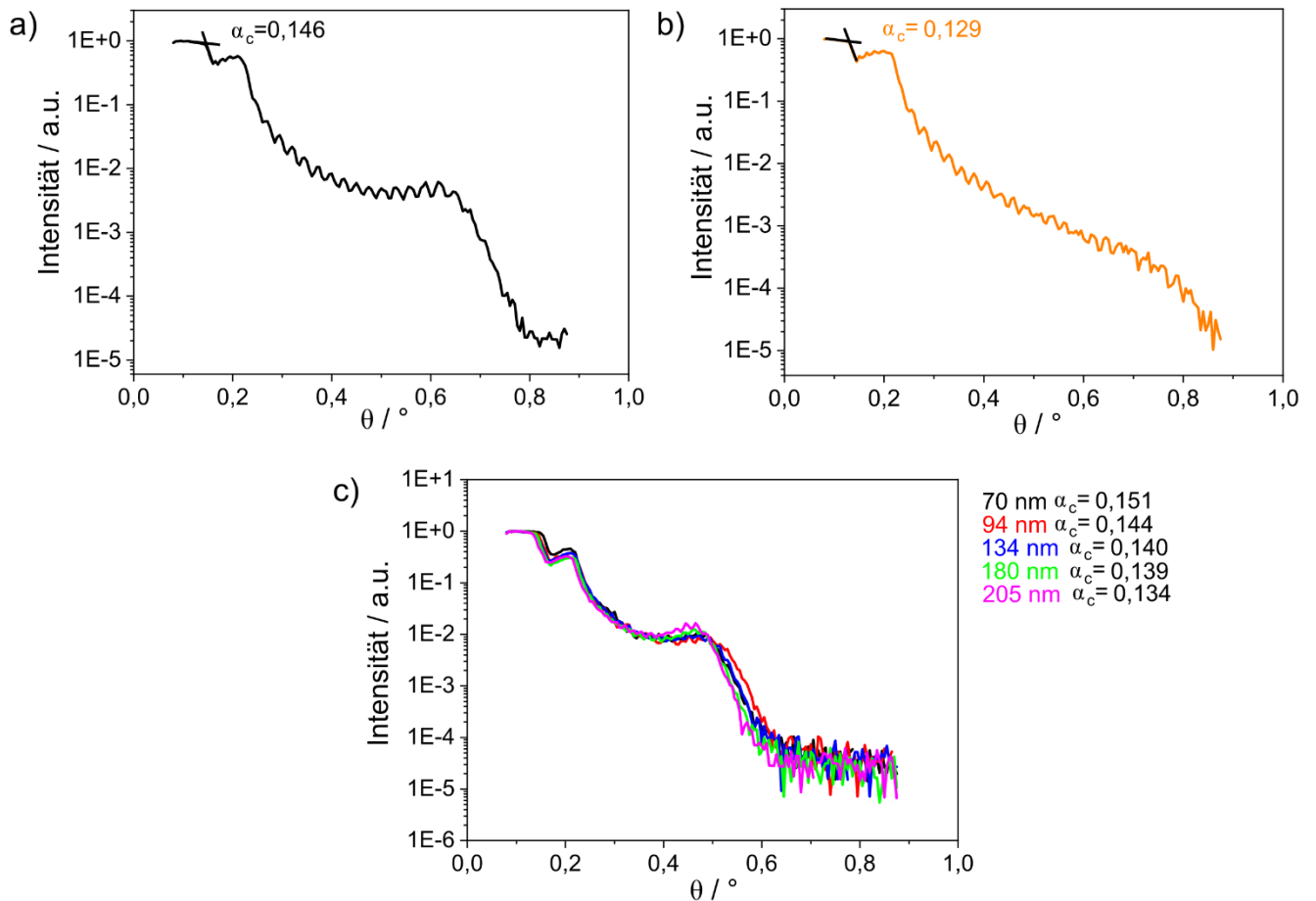


Abbildung 8.10: Ergebnisse der XRR-Messungen mit kritischen Winkeln  $\alpha_c$  von mesoporösen Einschichtfilmen mit einem TEOS-Anteil von 100 mol-% (a) und 50 mol-% (b) und von Silicadoppelschichtfilmen mit einer hydrophilen unteren Silicaschicht und einer hydrophoben oberen Silicaschicht (c). Die Dicke der unteren Silicaschicht wurde konstant gehalten, während die Dicke der oberen Silicaschicht schrittweise von 70 nm auf 205 nm erhöht wurde. XRR-Daten aufgenommen von JOANNA MIKOLEI, M. Sc. (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. ANDRIEU-BRUNSEN, Fachbereich Chemie, TU Darmstadt).

Tabelle 8.7: Ellipsometriemessungen (RH=15 %), die die Filmdicke und die Brechungsindizes eines Silicamehrschichtfilms mit Benetzungsgradient entlang der Filmdicke unter Verwendung der Grenzen von 100-300 nm für die Filmdicke und 1,0-1,5 für den Brechungsindex zeigen. Der RMSE liegt bei 1,449. Die TEOS-Anteile der jeweiligen Silicaschichten von unten nach oben betragen 100, 70, 50 mol-%. Darüber hinaus wird die unter der Verwendung der BRUGGEMAN Effektives-Medium-Näherung berechnete Porosität angegeben. Die Daten werden als Schichtdicken/Brechungsindex  $\pm$  Fehler dargestellt, die für den jeweiligen Parameter mit EP4-Model (Version 1.2.0) von Accurion berechnet wurden.

Schicht	TEOS-Anteil/ mol-%	Filmdicke/ nm	Brechungsindex / a.u.	Porosität / vol.-%
unten	100	183 $\pm$ 1	1,296 $\pm$ 0,008	35 $\pm$ 2
mitte	70	181 $\pm$ 1	1,240 $\pm$ 0,026	46 $\pm$ 5
oben	50	200 $\pm$ 11	1,243 $\pm$ 0,028	46 $\pm$ 5

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

Abkürzung	Bedeutung
A	Analysator
ACA	fortschreitender makroskopischer Wasserkontaktwinkel
AAO	Aluminiumoxid
AE	Arbeitselektrode
AIBN	Azobisisobutyronitril
APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan
ATR-IR	Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (engl.: <i>attenuated total reflection</i> )
ATRP	Atomtransfer-radikalische Polymerisation
C	Kondensator (Elektronik), Kompensator (Ellipsometer)
CA	Kontaktwinkel
CCD	engl.: <i>charge-coupled device</i>
CDTPA	4-Cyan-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)-sulfanyl]pentansäure
CF	Kapillarkraft
CF <sub>1</sub>	Kapillarkraft der Übertragungsschicht
CF <sub>2</sub>	Kapillarkraft der superhydrophilen Schicht
CPE	nicht-idealer Kondensator (engl.: <i>constant phase element</i> )
c-PVA	vernetztes Polyvinylacetat (engl.: <i>cross-linked</i> )
CV	Cyclovoltammetrie
DEDMS	Dimethoxydimethylsilan
EC	Ersatzschaltbild
EEMA	2-Ethoxyethylmethacrylat
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
EISA	verdampfungsinduzierte Selbstanordnung (engl.: <i>evaporation-induced self-assembly</i> )
G	Glycin
GE	Gegenelektrode
GISAXS	Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall
HF	hydrophobe Kraft
HP	hydrostatischer Druck
HPAN	hydrolisiertes Polyacrylnitril
ICR	<i>ionic current rectification</i>
IEA	Internationale Energieagentur



---

ITO	Indiumzinnoxid
MMA	Methylmethacrylat
MPS	Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan
MV <sup>2+</sup>	Methylviologen
n	Brechungsindex
n <sub>D1</sub>	Brechungsindex des umgebenden Mediums
n <sub>D2</sub>	Brechungsindex des Substrats
NDS <sup>2-</sup>	Dinatrium-1,5-naphthalendisulfonat
P	Polarisator
PDMAEMA	Poly( <i>N,N</i> -dimethylaminoethylmethacrylate)
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEM	Protonenaustauschmembran
PFODMCS	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyldimethylchlorosilan
PFOTCS	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorosilan
PMEP	Poly(2-(methacryloxy)ethylphosphat)
PMETAC	Poly(2-(methacryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchlorid)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PNIPAM	Poly( <i>N</i> -isopropylacrylamid)
PS	Polystyrol
PSPMA	Polysulfopropylmethacrylat
PU	Polyurethan
RAFT	reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragung, engl.: <i>reversible addition-fragmentation chain transfer</i>
RCA	rückschreitender makroskopischer Wasserkontaktwinkel
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskop
RH	relative Luftfeuchtigkeit
SE	Sensorelektrode
SI-ATRP	oberflächeninduzierte ATRP (engl.: <i>surface-induced</i> )
SPMA	Sulfopropylmethacrylat
SPMAK	Sulfopropylmethacrylat Kaliumsalz
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEMS	Triethoxymethylsilan
TIRF	totale interne Reflexion
TGA	Thermogravimetrische Analyse

---

---

V	Valin
XRR	Röntgenreflektometrie
A	für den Protonentransport verfügbare Fläche
$A_E$	Elektrodenoberfläche
c	Konzentration
$C_{dl}$	Doppelschichtkondensator (engl.: <i>double-layer capacitance</i> )
$CPE_{DS}$	elektrische Doppelschicht an Elektroden-Wasser-Grenzfläche
$c_{ox}$	Konzentration der oxidierten Spezies
$C_{Porenwand}$	Porenwandkondensator
$C_s$	Kondensator durch Messlösung
$c_{red}$	Konzentration der reduzierten Spezies
D	Diffusionsrate
d	Schichtdicke
E	Spannung
$E^0$	Standard-Elektrodenpotential
$E_a$	Aktivierungsenergie
F	FARADAY-Konstante
I	Stromstärke
$i_p$	Spitzenstrom
$i_{p,a}$	anodischer Spitzenstrom
$i_{p,c}$	kathodischer Spitzenstrom
j	imaginäre Zahl $\sqrt{-1}$
$j_p$	Spitzenstromdichte
$k_b$	Boltzmann-Konstante
L	Länge der Lösungsmittelkammer
n	Anzahl der nicht reagierenden Elektronen in einem Molekül
P	Porosität der Schicht
p	Druck
$p_c$	Kondensationsdruck
$p_0$	Sättigungsdampfdruck
R	Ideale Gaskonstante
$R_{Film}$	Filmwiderstand
$R_{ct}$	Ladungstransferwiderstand (engl.: <i>charge transfer resistance</i> )
$R_p$	paralleler Reflexionskoeffizient

---

$R_{\text{Polymer}}$	Polymerwiderstand
$R_{\text{Pore}}$	Porenwiderstand
$R_s$	Lösungswiderstand (engl.: <i>solution resistance</i> )
$R_{se}$	senkrechter Reflexionskoeffizient
$r^k$	Kelvin-Porenradius
$T$	Temperatur
$U$	Potential
$V_m$	Molares Volumen
$V_p$	Volumenanteil des Polymers
$Z(\omega)$	Wechselstromwiderstand (Impedanz)
$-Z''$	Imaginärteil
$Z'$	Realteil
$z$	Anzahl an übertragenen Elektronen
$\gamma$	Oberflächenspannung
$\Delta$	Phasenverschiebung
$\delta_i$	Polarisationsebene vor Reflexion
$\delta_r$	Polarisationsebene nach Reflexion
$\varepsilon$	Dielektrizitätskonstante von Luft (engl.: <i>air</i> ), Probe (s, engl.: <i>sample</i> ) und Polymer ( <i>p</i> )
$\theta$	Einfallswinkel
$\lambda$	Wellenlänge
$\sigma$	Protonenleitfähigkeit
$\sigma_0$	vorexponentielle Faktor
$v$	Vorschubgeschwindigkeit
$\phi$	Phasenverschiebungswinkel
$\psi$	ellipsometrische Winkel
$\omega$	Frequenz



---

---

## Erklärungen

---

### **§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

### **§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

### **§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

### **§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den

---

Laura Despot



---

## Literaturverzeichnis

---

1. <https://www.swp-berlin.org/publikation/die-globale-abkehr-von-fossiler-energie#:~:text=Erd%C3%B6l%20Erdgas%20und%20Kohle%20haben,eine%20Umstellung%20auf%20erneuerbare%20Energien> (08.08.2023).
2. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022> (08.08.2023).
3. Jacobson, M. Z.; Colella, W. G.; Golden, D. M., Cleaning the air and improving health with hydrogen fuel-cell vehicles. *Science* **2005**, *308* (5730), 1901-5.
4. Peighambardoust, S. J.; Rowshanzamir, S.; Amjadi, M., Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35* (17), 9349-9384.
5. Xiang, B.; Sun, Q.; Zhong, Q.; Mu, P.; Li, J., Current research situation and future prospect of superwetting smart oil/water separation materials. *Journal of Materials Chemistry A* **2022**, *10* (38), 20190-20217.
6. Chu, Z.; Feng, Y.; Seeger, S., Oil/water separation with selective superantwetting/superwetting surface materials. *Angew Chem Int Ed Engl* **2015**, *54* (8), 2328-38.
7. Ge, M.; Cao, C.; Huang, J.; Zhang, X.; Tang, Y.; Zhou, X.; Zhang, K.; Chen, Z.; Lai, Y., Rational design of materials interface at nanoscale towards intelligent oil-water separation. *Nanoscale Horizons* **2018**, *3* (3), 235-260.
8. Bhushan, B., Bioinspired Structured Surfaces. *Langmuir* **2012**, *28* (3), 1698-1714.
9. Norgaard, T.; Dacke, M., Fog-basking behaviour and water collection efficiency in Namib Desert Darkling beetles. *Front Zool* **2010**, *7*, 23.
10. Zhou, H.; Guo, Z., Superwetting Janus membranes: focusing on unidirectional transport behaviors and multiple applications. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7* (21), 12921-12950.
11. Kusoglu, A.; Weber, A. Z., New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers. *Chem Rev* **2017**, *117* (3), 987-1104.
12. Cappadonia, M., Conductance of Nafion 117 membranes as a function of temperature and water content. *Solid State Ionics* **1995**, *77*, 65-69.
13. Khalil, A.; Zimmermann, M.; Bell, A. K.; Kunz, U.; Hardt, S.; Kleebe, H. J.; Stark, R. W.; Stephan, P.; Andrieu-Brunsen, A., Insights into the interplay of wetting and transport in mesoporous silica films. *J Colloid Interface Sci* **2020**, *560*, 369-378.
14. Lin, X.; Yang, Q.; Yan, F.; Zhang, B.; Su, B., Gated Molecular Transport in Highly Ordered Heterogeneous Nanochannel Array Electrode. *ACS Appl Mater Interfaces* **2016**, *8* (48), 33343-33349.
15. Mercuri, M.; Berli, C. L. A.; Bellino, M. G., Mesoporous Thin Films for Fluid Manipulation. *Advanced Materials Interfaces* **2017**, *4* (24).
16. Powell, M. R.; Cleary, L.; Davenport, M.; Shea, K. J.; Siwy, Z. S., Electric-field-induced wetting and dewetting in single hydrophobic nanopores. *Nat Nanotechnol* **2011**, *6* (12), 798-802.
17. Ciesla, U.; Schüth, F., Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *27* (2-3), 131-149.
18. Guillemin, Y.; Etienne, M.; Aubert, E.; Walcarius, A., Electrogeneration of highly methylated mesoporous silica thin films with vertically-aligned mesochannels and electrochemical monitoring of mass transport issues. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (32).
19. Giussi, J. M.; Cortez, M. L.; Marmisolle, W. A.; Azzaroni, O., Practical use of polymer brushes in sustainable energy applications: interfacial nanoarchitectonics for high-efficiency devices. *Chem Soc Rev* **2019**, *48* (3), 814-849.
20. Azzaroni, O., Polymer brushes here, there, and everywhere: Recent advances in their practical applications and emerging opportunities in multiple research fields. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, *50* (16), 3225-3258.
21. Sanchez, C.; Belleville, P.; Popall, M.; Nicole, L., Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market. *Chem Soc Rev* **2011**, *40* (2), 696-753.

22. Grosso, D.; Cagnol, F.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Crepaldi, E. L.; Amenitsch, H.; Brunet-Bruneau, A.; Bourgeois, A.; Sanchez, C., Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly. *Advanced Functional Materials* **2004**, *14* (4), 309-322.
23. Nicole, L.; Boissière, C.; Grosso, D.; Quach, A.; Sanchez, C., Mesostructured hybrid organic-inorganic thin films. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (35-36).
24. Jin, Y. G.; Qiao, S. Z.; Xu, Z. P.; Diniz da Costa, J. C.; Lu, G. Q., Porous Silica Nanospheres Functionalized with Phosphonic Acid as Intermediate-Temperature Proton Conductors. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (8), 3157-3163.
25. Calvo, A.; Yameen, B.; Williams, F. J.; Soler-Illia, G. J.; Azzaroni, O., Mesoporous films and polymer brushes helping each other to modulate ionic transport in nanoconfined environments. An interesting example of synergism in functional hybrid assemblies. *J Am Chem Soc* **2009**, *131* (31), 10866-8.
26. Timm, J.; Marschall, R., A Novel and Versatile Grafting Procedure: Toward the Highest Possible Sulfonation Degree of Mesoporous Silica. *Advanced Sustainable Systems* **2018**, *2* (3).
27. Silies, L.; Gonzalez Solveyra, E.; Szleifer, I.; Andrieu-Brunsen, A., Insights into the Role of Counterions on Polyelectrolyte-Modified Nanopore Accessibility. *Langmuir* **2018**, *34* (20), 5943-5953.
28. Sharifi, M.; Wark, M.; Freude, D.; Haase, J., Highly proton conducting sulfonic acid functionalized mesoporous materials studied by impedance spectroscopy, MAS NMR spectroscopy and MAS PFG NMR diffusometry. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *156*, 80-89.
29. Lamb, K.; Mole, R. A.; Yu, D.; de Marco, R.; Bartlett, J. R.; Windsor, S.; Jiang, S. P.; Zhang, J.; Peterson, V. K., Proton dynamics in phosphotungstic acid impregnated mesoporous silica proton exchange membrane materials. *Green Energy & Environment* **2017**, *2* (3), 294-301.
30. Zeng, J.; He, B.; Lamb, K.; De Marco, R.; Shen, P. K.; Jiang, S. P., Phosphoric acid functionalized pre-sintered meso-silica for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Chem Commun (Camb)* **2013**, *49* (41), 4655-7.
31. Fujita, S.; Koiwai, A.; Kawasumi, M.; Inagaki, S., Enhancement of Proton Transport by High Densification of Sulfonic Acid Groups in Highly Ordered Mesoporous Silica. *Chem Mater* **2013**, *25* (9), 1584-1591.
32. Khabibullin, A.; Minter, S. D.; Zharov, I., The effect of sulfonic acid group content in pore-filled silica colloidal membranes on their proton conductivity and direct methanol fuel cell performance. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2* (32).
33. Zhou, P.; Yao, L.; Chen, K.; Su, B., Silica Nanochannel Membranes for Electrochemical Analysis and Molecular Sieving: A Comprehensive Review. *Crit Rev Anal Chem* **2020**, *50* (5), 424-444.
34. Perez Sirkin, Y. A.; Tagliazucchi, M.; Szleifer, I., Transport in nanopores and nanochannels: some fundamental challenges and nature-inspired solutions. *Materials Today Advances* **2020**, *5*.
35. Zhang, S.; Hedtke, T.; Zhou, X.; Elimelech, M.; Kim, J.-H., Environmental Applications of Engineered Materials with Nanoconfinement. *ACS ES&T Engineering* **2021**, *1* (4), 706-724.
36. Nap, R.; Gong, P.; Szleifer, I., Weak polyelectrolytes tethered to surfaces: Effect of geometry, acid-base equilibrium and electrical permittivity. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2006**, *44* (18), 2638-2662.
37. Gilles, F. M.; Tagliazucchi, M.; Azzaroni, O.; Szleifer, I., Ionic Conductance of Polyelectrolyte-Modified Nanochannels: Nanoconfinement Effects on the Coupled Protonation Equilibria of Polyprotic Brushes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (9), 4789-4798.
38. Tagliazucchi, M.; Azzaroni, O.; Szleifer, I., Responsive polymers end-tethered in solid-state nanochannels: when nanoconfinement really matters. *J Am Chem Soc* **2010**, *132* (35), 12404-11.
39. Zhao, M.; Liu, Y.; Su, B., Anomalous Proton Transport across Silica Nanochannel Membranes Investigated by Ion Conductance Measurements. *Anal Chem* **2019**, *91* (21), 13433-13438.
40. Brilmayer, R.; Kübelbeck, S.; Khalil, A.; Brodrecht, M.; Kunz, U.; Kleebe, H. J.; Buntkowsky, G.; Baier, G.; Andrieu-Brunsen, A., Influence of Nanoconfinement on the pKa of Polyelectrolyte Functionalized Silica Mesopores. *Advanced Materials Interfaces* **2020**.
41. Huber, P., Soft matter in hard confinement: phase transition thermodynamics, structure, texture, diffusion and flow in nanoporous media. *J Phys Condens Matter* **2015**, *27* (10), 103102.



- 
42. Ceratti, D. R.; Faustini, M.; Sinturel, C.; Vayer, M.; Dahirel, V.; Jardat, M.; Grosso, D., Critical effect of pore characteristics on capillary infiltration in mesoporous films. *Nanoscale* **2015**, *7* (12), 5371-82.
43. Khalil, A.; Schafer, F.; Postulka, N.; Stanzel, M.; Biesalski, M.; Andrieu-Brunsen, A., Wettability-defined droplet imbibition in ceramic mesopores. *Nanoscale* **2020**, *12* (47), 24228-24236.
44. Zhang, Z.; Wen, L.; Jiang, L., Bioinspired smart asymmetric nanochannel membranes. *Chem Soc Rev* **2018**, *47* (2), 322-356.
45. Fuertes, M. C.; Colodrero, S.; Lozano, G.; Gonzalez-Elipe, A. R.; Grosso, D.; Boissiere, C.; Sanchez, C.; Soler-Illia, G. J. D. A. A.; Miguez, H., Sorption properties of mesoporous multilayer thin films. *J Phys Chem C* **2008**, *112* (9), 3157-3163.
46. Sansierra, M. C.; Morrone, J.; Cornacchiulo, F.; Fuertes, M. C.; Angelomé, P. C., Detection of Organic Vapors Using Tamm Mode Based Devices Built from Mesoporous Oxide Thin Films. *ChemNanoMat* **2019**, *5* (10), 1289-1295.
47. Lakhtaria, P.; Ribeirinha, P.; Huhtinen, W.; Viik, S.; Sousa, J.; Mendes, A., Hydrogen production via aqueous-phase reforming for high-temperature proton exchange membrane fuel cells - a review. *Open Research Europe* **2021**, *1*.
48. Lawton, J. S.; Aaron, D. S.; Tang, Z.; Zawodzinski, T. A., Qualitative behavior of vanadium ions in Nafion membranes using electron spin resonance. *Journal of Membrane Science* **2013**, *428*, 38-45.
49. Xie, W.; Darling, R. M.; Perry, M. L., Processing and Pretreatment Effects on Vanadium Transport in Nafion Membranes. *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *163* (1), A5084-A5089.
50. Amiri, H.; Khosravi, M.; Ejeian, M.; Razmjou, A., Designing Ion-Selective Membranes for Vanadium Redox Flow Batteries. *Advanced Materials Technologies* **2021**, *6* (10).
51. Van Der Linden, F.; Pahon, E.; Morando, S.; Bouquain, D., A review on the Proton-Exchange Membrane Fuel Cell break-in physical principles, activation procedures, and characterization methods. *J Power Sources* **2023**, 575.
52. Sone, Y., Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, *143* (4).
53. Bass, M.; Berman, A.; Singh, A.; Konovalov, O.; Freger, V., Surface structure of Nafion in vapor and liquid. *J Phys Chem B* **2010**, *114* (11), 3784-90.
54. Fernandez Bordín, S. P.; Andrada, H. E.; Carreras, A. C.; Castellano, G. E.; Oliveira, R. G.; Galván Josa, V. M., Nafion membrane channel structure studied by small-angle X-ray scattering and Monte Carlo simulations. *Polymer* **2018**, *155*, 58-63.
55. Heitner-Wirguin, C., Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications. *Journal of Membrane Science* **1996**, *120* (1), 1-33.
56. Hsu, W. Y.; Gierke, T. D., Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes. *Journal of Membrane Science* **1983**, *13* (3), 307-326.
57. Mauritz, K. A.; Moore, R. B., State of understanding of nafion. *Chem Rev* **2004**, *104* (10), 4535-85.
58. Kreuer, K.-D.; Portale, G., A Critical Revision of the Nano-Morphology of Proton Conducting Ionomers and Polyelectrolytes for Fuel Cell Applications. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23* (43), 5390-5397.
59. Smitha, B.; Sridhar, S.; Khan, A. A., Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review. *Journal of Membrane Science* **2005**, *259* (1-2), 10-26.
60. Kunitatsu, K.; Bae, B.; Miyatake, K.; Uchida, H.; Watanabe, M., ATR-FTIR study of water in Nafion membrane combined with proton conductivity measurements during hydration/dehydration cycle. *J Phys Chem B* **2011**, *115* (15), 4315-21.
61. Liu, L.; Chen, W.; Li, Y., An overview of the proton conductivity of nafion membranes through a statistical analysis. *Journal of Membrane Science* **2016**, *504*, 1-9.
62. Selyanchyn, O.; Selyanchyn, R.; Lyth, S. M., A Review of Proton Conductivity in Cellulosic Materials. *Frontiers in Energy Research* **2020**, *8*.
63. Siroma, Z., Proton conductivity along interface in thin cast film of Nafion®. *Electrochemistry Communications* **2002**, *4* (2), 143-145.

- 
64. Tsampas, M. N.; Pikos, A.; Brosda, S.; Katsaounis, A.; Vayenas, C. G., The effect of membrane thickness on the conductivity of Nafion. *Electrochimica Acta* **2006**, *51* (13), 2743-2755.
65. Luo, X.; Lau, G.; Tesfaye, M.; Arthurs, C. R.; Cordova, I.; Wang, C.; Yandrasits, M.; Kusoglu, A., Thickness Dependence of Proton-Exchange-Membrane Properties. *Journal of The Electrochemical Society* **2021**, *168* (10).
66. Adjemian, K. T.; Srinivasan, S.; Benziger, J.; Bocarsly, A. B., Investigation of PEMFC operation above 100 degrees C employing perfluorosulfonic acid silicon oxide composite membranes. *J Power Sources* **2002**, *109* (2), 356-364.
67. Edlund, D., Methanol fuel cell systems. *Pan Stanford Publisher* **2012**.
68. Moilanen, D. E.; Spry, D. B.; Fayer, M. D., Water dynamics and proton transfer in nafion fuel cell membranes. *Langmuir* **2008**, *24* (8), 3690-8.
69. Saito, M.; Hayamizu, K.; Okada, T., Temperature dependence of ion and water transport in perfluorinated ionomer membranes for fuel cells. *J Phys Chem B* **2005**, *109* (8), 3112-9.
70. Thampan, T.; Malhotra, S.; Tang, H.; Datta, R., Modeling of Conductive Transport in Proton-Exchange Membranes for Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147* (9).
71. Agmon, N., The Grotthuss mechanism. *Chemical Physics Letters* **1995**, *244* (5-6), 456-462.
72. Kreuer, K.-D.; Rabenau, A.; Weppner, W., Vehicle Mechanism, A New Model for the Interpretation of the Conductivity of Fast Proton Conductors. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1982**, *21* (3), 208-209.
73. Paddison, S. J.; Paul, R., The nature of proton transport in fully hydrated Nafion®. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, *4* (7), 1158-1163.
74. Paddison, S. J.; Paul, R.; Kreuer, K.-D., Theoretically computed proton diffusion coefficients in hydrated PEEKK membranes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, *4* (7), 1151-1157.
75. Herring, A. M., Inorganic-Polymer Composite Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **2006**, *46* (3), 245-296.
76. Kim, D. J.; Jo, M. J.; Nam, S. Y., A review of polymer-nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, *21*, 36-52.
77. Wong, C. Y.; Wong, W. Y.; Ramya, K.; Khalid, M.; Loh, K. S.; Daud, W. R. W.; Lim, K. L.; Walvekar, R.; Kadhum, A. A. H., Additives in proton exchange membranes for low- and high-temperature fuel cell applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44* (12), 6116-6135.
78. Heo, Y.; Yun, S.; Im, H.; Kim, J., Low methanol permeable sulfonated poly(ether imide)/sulfonated multiwalled carbon nanotube membrane for direct methanol fuel cell. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *126* (S2), E467-E477.
79. Farooqui, U. R.; Ahmad, A. L.; Hamid, N. A., Graphene oxide: A promising membrane material for fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *82*, 714-733.
80. Amjadi, M.; Rowshanzamir, S.; Peighambaroust, S. J.; Sedghi, S., Preparation, characterization and cell performance of durable nafion/SiO<sub>2</sub> hybrid membrane for high-temperature polymeric fuel cells. *J Power Sources* **2012**, *210*, 350-357.
81. Mulmi, S.; Park, C. H.; Kim, H. K.; Lee, C. H.; Park, H. B.; Lee, Y. M., Surfactant-assisted polymer electrolyte nanocomposite membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science* **2009**, *344* (1-2), 288-296.
82. Matos, B. R.; Santiago, E. I.; Fonseca, F. C.; Linardi, M.; Lacerda, R. G.; Lavayen, V.; Ladeira, L. O.; Ferlauto, A. S., Titanate Nanotubes as Inorganic Filler of Nafion Membranes for PEM Fuel Cell Operating at High Temperatures. *ECS Trans.* **2007**, *11*, 143.
83. Ye, Y.; Jo, C.; Jeong, I.; Lee, J., Functional mesoporous materials for energy applications: solar cells, fuel cells, and batteries. *Nanoscale* **2013**, *5* (11), 4584-605.
84. Alvarez, A.; Guzmán, C.; Carbone, A.; Saccà, A.; Gatto, I.; Passalacqua, E.; Nava, R.; Ornelas, R.; Ledesma-García, J.; Arriaga, L. G., Influence of silica morphology in composite Nafion membranes properties. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36* (22), 14725-14733.
85. Kim, J.-H.; Kim, S.-K.; Nam, K.; Kim, D.-W., Composite proton conducting membranes based on Nafion and sulfonated SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Membrane Science* **2012**, *415-416*, 696-701.

- 
86. Mikhailenko, S. D.; Rodrigues, M. A. S.; Celso, F.; Muller, F.; Ferreira, C. A.; Kaliaguine, S., Impedance Analysis of Polyaniline in Comparison with Some Conventional Solid Electrolytes. *J Phys Chem B* **2018**, *122* (31), 7764-7774.
87. Vijayakumar, V.; Kim, K.; Nam, S. Y., Recent Advances in Polybenzimidazole (PBI)-based Polymer Electrolyte Membranes for High Temperature Fuel Cell Applications. *Appl Chem Eng* **2019**, *30* (6), 643-651.
88. Petreanu, I.; Marinoiu, A.; Sisu, C.; Varlam, M.; Fierascu, R.; Stanescu, P.; Teodorescu, M., Synthesis and testing of a composite membrane based on sulfonated polyphenylene oxide and silica compounds as proton exchange membrane for PEM fuel cells. *Materials Research Bulletin* **2017**, *96*, 136-142.
89. Araya, S. S.; Zhou, F.; Liso, V.; Sahlin, S. L.; Vang, J. R.; Thomas, S.; Gao, X.; Jeppesen, C.; Kær, S. K., A comprehensive review of PBI-based high temperature PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41* (46), 21310-21344.
90. Kerres, J.; Atanasov, V., Cross-linked PBI-based high-temperature membranes: Stability, conductivity and fuel cell performance. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40* (42), 14723-14735.
91. Namazi, H.; Ahmadi, H., Novel proton conducting membranes based on butylsulfonated poly[2,2'-(m-pyrazolidene)-5,5'-bibenzimidazole] (BS-PPBI): Proton conductivity, acid doping and water uptake properties. *Journal of Membrane Science* **2011**, *383* (1-2), 280-288.
92. Zhang, J.; Li, J.; Tang, H.; Pan, M.; Jiang, S. P., Comprehensive strategy to design highly ordered mesoporous Nafion membranes for fuel cells under low humidity conditions. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (48), 20578-20587.
93. Lu, J.; Lu, S.; Jiang, S. P., Highly ordered mesoporous Nafion membranes for fuel cells. *Chem Commun (Camb)* **2011**, *47* (11), 3216-8.
94. Lu, J.; Tang, H.; Xu, C.; Jiang, S. P., Nafion membranes with ordered mesoporous structure and high water retention properties for fuel cell applications. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (12).
95. Zhang, J.; Jiang, S. P., Mesoporous Materials for Fuel Cells. In *Nanomaterials for Sustainable Energy*, 2016; pp 313-369.
96. Furtmair, M.; Timm, J.; Marschall, R., Sulfonation of porous materials and their proton conductivity. *Microporous and Mesoporous Materials* **2021**, *312*.
97. El Mourabit, S.; Guillot, M.; Toquer, G.; Cambedouzou, J.; Goettmann, F.; Grandjean, A., Stability of mesoporous silica under acidic conditions. *RSC Advances* **2012**, *2* (29).
98. Dourdain, S.; Gibaud, A., On the capillary condensation of water in mesoporous silica films measured by x-ray reflectivity. *Applied Physics Letters* **2005**, *87* (22).
99. Boissiere, C.; Grosso, D.; Lepoutre, S.; Nicole, L.; Bruneau, A. B.; Sanchez, C., Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry. *Langmuir* **2005**, *21* (26), 12362-71.
100. Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H., Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Advanced Materials* **1999**, *11* (7), 579-585.
101. Yameen, B.; Kaltbeitzel, A.; Langer, A.; Muller, F.; Gosele, U.; Knoll, W.; Azzaroni, O., Highly proton-conducting self-humidifying microchannels generated by copolymer brushes on a scaffold. *Angew Chem Int Ed Engl* **2009**, *48* (17), 3124-8.
102. Zeng, J.; Zhou, Y.; Li, L.; Jiang, S. P., Phosphotungstic acid functionalized silica nanocomposites with tunable bicontinuous mesoporous structure and superior proton conductivity and stability for fuel cells. *Phys Chem Chem Phys* **2011**, *13* (21), 10249-57.
103. Marschall, R.; Bannat, I.; Feldhoff, A.; Wang, L.; Lu, G. Q.; Wark, M., Nanoparticles of mesoporous SO<sub>3</sub>H-functionalized Si-MCM-41 with superior proton conductivity. *Small* **2009**, *5* (7), 854-9.
104. Richard, J.; Phimpachanh, A.; Schneider, J.; Nandi, S.; Laurent, E.; Lacroix-Desmazes, P.; Trens, P.; Devautour-Vinot, S.; Marcotte, N.; Gérardin, C., Integrated Process for Structuring and Functionalizing Ordered Mesoporous Silica to Achieve Superprotonic Conductivity. *Chem Mater* **2022**, *34* (17), 7828-7836.

105. Stein, D.; Kruithof, M.; Dekker, C., Surface-charge-governed ion transport in nanofluidic channels. *Phys Rev Lett* **2004**, *93* (3), 035901.
106. Lyklema, J., Fundamentals of Interface and Colloid Science. *Academic, London* **1991**, 2.
107. Fan, R.; Huh, S.; Yan, R.; Arnold, J.; Yang, P., Gated proton transport in aligned mesoporous silica films. *Nat Mater* **2008**, *7* (4), 303-7.
108. Liu, T. J.; Ma, T.; Lin, C. Y.; Balme, S.; Hsu, J. P., Origin of Ultrahigh Rectification in Polyelectrolyte Bilayers Modified Conical Nanopores. *J Phys Chem Lett* **2021**, *12* (49), 11858-11864.
109. Bakangura, E.; Wu, L.; Ge, L.; Yang, Z.; Xu, T., Mixed matrix proton exchange membranes for fuel cells: State of the art and perspectives. *Prog Polym Sci* **2016**, *57*, 103-152.
110. Esmaeili, N.; Gray, E. M.; Webb, C. J., Non-Fluorinated Polymer Composite Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications - A Review. *Chemphyschem* **2019**, *20* (16), 2016-2053.
111. Zakaria, Z.; Shaari, N.; Kamarudin, S. K.; Bahru, R.; Musa, M. T., A review of progressive advanced polymer nanohybrid membrane in fuel cell application. *International Journal of Energy Research* **2020**.
112. Hwang, J.; Daiguji, H., Proton transport in mesoporous silica SBA-16 thin films with three-dimensional cubic structures. *Langmuir* **2013**, *29* (7), 2406-11.
113. Hou, X.; Jiang, L., Learning from nature: building bio-inspired smart nanochannels. *ACS Nano* **2009**, *3* (11), 3339-42.
114. de la Escosura-Muniz, A.; Merkoci, A., Nanochannels preparation and application in biosensing. *ACS Nano* **2012**, *6* (9), 7556-83.
115. Zhang, H.; Tian, Y.; Jiang, L., Fundamental studies and practical applications of bio-inspired smart solid-state nanopores and nanochannels. *Nano Today* **2016**, *11* (1), 61-81.
116. Xiao, K.; Jiang, L.; Antonietti, M., Ion Transport in Nanofluidic Devices for Energy Harvesting. *Joule* **2019**, *3* (10), 2364-2380.
117. Hou, X.; Zhang, H.; Jiang, L., Building bio-inspired artificial functional nanochannels: from symmetric to asymmetric modification. *Angew Chem Int Ed Engl* **2012**, *51* (22), 5296-307.
118. Zeng, H.; Wu, K.; Cui, X.; Chen, Z., Wettability effect on nanoconfined water flow: Insights and perspectives. *Nano Today* **2017**, *16*, 7-8.
119. Cervera, J.; Schiedt, B.; Ramírez, P., A Poisson/Nernst-Planck model for ionic transport through synthetic conical nanopores. *Europhysics Letters (EPL)* **2005**, *71* (1), 35-41.
120. Siwy, Z.; Fulinski, A., Fabrication of a synthetic nanopore ion pump. *Phys Rev Lett* **2002**, *89* (19), 198103.
121. Plett, T.; Shi, W.; Zeng, Y.; Mann, W.; Vlassiuk, I.; Baker, L. A.; Siwy, Z. S., Rectification of nanopores in aprotic solvents--transport properties of nanopores with surface dipoles. *Nanoscale* **2015**, *7* (45), 19080-91.
122. Daiguji, H.; Oka, Y.; Shirono, K., Nanofluidic diode and bipolar transistor. *Nano Lett* **2005**, *5* (11), 2274-80.
123. Vlassiuk, I.; Siwy, Z. S., Nanofluidic diode. *Nano Lett* **2007**, *7* (3), 552-6.
124. Siwy, Z.; Kosinska, I. D.; Fulinski, A.; Martin, C. R., Asymmetric diffusion through synthetic nanopores. *Phys Rev Lett* **2005**, *94* (4), 048102.
125. Siwy, Z. S., Ion-Current Rectification in Nanopores and Nanotubes with Broken Symmetry. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16* (6), 735-746.
126. Kaya, D.; Keçeci, K., Review—Track-Etched Nanoporous Polymer Membranes as Sensors: A Review. *Journal of The Electrochemical Society* **2020**, *167* (3).
127. Wang, Y.; Wang, D.; Mirkin, M. V., Resistive-pulse and rectification sensing with glass and carbon nanopipettes. *Proc Math Phys Eng Sci* **2017**, *473* (2199), 20160931.
128. Zakertabrizi, M.; Hosseini, E.; Korayem, A. H.; Razmjou, A.; Fane, A. G.; Chen, V., Insight from perfectly selective and ultrafast proton transport through anhydrous asymmetrical graphene oxide membranes under Grotthuss mechanism. *Journal of Membrane Science* **2021**, *618*.
129. Jheng, L.-C.; Hsu, S. L.-C.; Tsai, T.-Y.; Chang, W. J.-Y., A novel asymmetric polybenzimidazole membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2* (12).

130. Bae, I.; Oh, K.-H.; Yun, S.-H.; Kim, H., Asymmetric silica composite polymer electrolyte membrane for water management of fuel cells. *Journal of Membrane Science* **2017**, *542*, 52-59.
131. Casagrande, C.; Fabre, P.; Raphaël, E.; Veyssié, M., "Janus Beads": Realization and Behaviour at Water/Oil Interfaces. *Europhysics Letters (EPL)* **1989**, *9* (3), 251-255.
132. Yang, H. C.; Hou, J.; Chen, V.; Xu, Z. K., Janus Membranes: Exploring Duality for Advanced Separation. *Angew Chem Int Ed Engl* **2016**, *55* (43), 13398-13407.
133. Walther, A.; Muller, A. H., Janus particles: synthesis, self-assembly, physical properties, and applications. *Chem Rev* **2013**, *113* (7), 5194-261.
134. Hu, J.; Zhou, S.; Sun, Y.; Fang, X.; Wu, L., Fabrication, properties and applications of Janus particles. *Chem Soc Rev* **2012**, *41* (11), 4356-78.
135. Yan, J.; Chaudhary, K.; Chul Bae, S.; Lewis, J. A.; Granick, S., Colloidal ribbons and rings from Janus magnetic rods. *Nat Commun* **2013**, *4*, 1516.
136. Zhang, R.; Sun, Y.; Guo, Z.; Liu, W., Janus Membranes with Asymmetric Wettability Applied in Oil/Water Emulsion Separations. *Advanced Sustainable Systems* **2021**, *5* (5).
137. Tian, P.; Gao, X.; Wen, G.; Zhong, L.; Wang, Z.; Guo, Z., Novel fabrication of polymer/carbon nanotube composite coated Janus paper for humidity stress sensor. *J Colloid Interface Sci* **2018**, *532*, 517-526.
138. Zhang, W.; Wang, L.; Sun, K.; Luo, T.; Yu, Z.; Pan, K., Graphene-based Janus film with improved sensitive response capacity for smart actuators. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, *268*, 421-429.
139. Liu, Y.; Xiao, T.; Bao, C.; Fu, Y.; Yang, X., Fabrication of novel Janus membrane by nonsolvent thermally induced phase separation (NTIPS) for enhanced performance in membrane distillation. *Journal of Membrane Science* **2018**, *563*, 298-308.
140. Yang, H.-C.; Zhong, W.; Hou, J.; Chen, V.; Xu, Z.-K., Janus hollow fiber membrane with a mussel-inspired coating on the lumen surface for direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* **2017**, *523*, 1-7.
141. Yang, H. C.; Xie, Y.; Hou, J.; Cheetham, A. K.; Chen, V.; Darling, S. B., Janus Membranes: Creating Asymmetry for Energy Efficiency. *Adv Mater* **2018**, *30* (43), e1801495.
142. Yang, X.; Yan, L.; Ran, F.; Pal, A.; Long, J.; Shao, L., Interface-confined surface engineering constructing water-unidirectional Janus membrane. *Journal of Membrane Science* **2019**, *576*, 9-16.
143. Gu, J.; Xiao, P.; Chen, J.; Zhang, J.; Huang, Y.; Chen, T., Janus polymer/carbon nanotube hybrid membranes for oil/water separation. *ACS Appl Mater Interfaces* **2014**, *6* (18), 16204-9.
144. Yang, J.; Wen, G.; Gou, X.; Song, H.; Guo, Z., A study on the manufacture of Kevlar membrane modified by inorganic nanoparticles with universal applicability in separating different types of emulsions. *Journal of Membrane Science* **2018**, *563*, 326-335.
145. Liang, Y.; Kim, S.; Kallem, P.; Choi, H., Capillary effect in Janus electrospun nanofiber membrane for oil/water emulsion separation. *Chemosphere* **2019**, *221*, 479-485.
146. Yao, C.; Luo, M.; Wang, H.; Xu, B.; Cai, Z., Asymmetric wetting Janus fabrics with double-woven structure for oil/water separation. *Journal of Materials Science* **2018**, *54* (7), 5942-5951.
147. Geng, Y.; Zhang, P.; Wang, Q.; Liu, Y.; Pan, K., Novel PAN/PVP Janus ultrafine fiber membrane and its application for biphasic drug release. *J Mater Chem B* **2017**, *5* (27), 5390-5396.
148. Wang, Z.; Wang, Y.; Liu, G., Rapid and Efficient Separation of Oil from Oil-in-Water Emulsions Using a Janus Cotton Fabric. *Angew Chem Int Ed Engl* **2016**, *55* (4), 1291-4.
149. Yang, S.; Yin, K.; Chu, D.; He, J.; Duan, J.-A., Femtosecond laser structuring of Janus foam: Water spontaneous antigravity unidirectional penetration and pumping. *Applied Physics Letters* **2018**, *113* (20).
150. Cheng, Z.; Wang, B.; Lai, H.; Liu, P.; Zhang, D.; Tian, D.; Liu, H.; Yu, X.; Sun, B.; Sun, K., Janus Copper Mesh Film with Unidirectional Water Transportation Ability toward High Efficiency Oil/Water Separation. *Chem Asian J* **2017**, *12* (16), 2085-2092.
151. Tufani, A.; Ozaydin Ince, G., Protein gating by vapor deposited Janus membranes. *Journal of Membrane Science* **2019**, *575*, 126-134.
152. Wang, H.; Ding, J.; Dai, L.; Wang, X.; Lin, T., Directional water-transfer through fabrics induced by asymmetric wettability. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (37).

153. Wang, H.; Zhou, H.; Yang, W.; Zhao, Y.; Fang, J.; Lin, T., Selective, Spontaneous One-Way Oil-Transport Fabrics and Their Novel Use for Gauging Liquid Surface Tension. *ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, *7* (41), 22874-80.
154. Tian, X.; Jin, H.; Sainio, J.; Ras, R. H. A.; Ikkala, O., Droplet and Fluid Gating by Biomimetic Janus Membranes. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24* (38), 6023-6028.
155. Liu, L.; Sun, H.; Zhang, J.; Xu, B.; Gao, Y.; Qi, D.; Mao, Z.; Wu, J., Trilayered Fibrous Dressing with Wettability Gradient for Spontaneous and Directional Transport of Massive Exudate and Wound Healing Promotion. *Advanced Fiber Materials* **2022**, *5* (2), 574-587.
156. Li, H.; Chen, L.; Li, X.; Sun, D.; Zhang, H., Recent Progress on Asymmetric Carbon- and Silica-Based Nanomaterials: From Synthetic Strategies to Their Applications. *Nanomicro Lett* **2022**, *14* (1), 45.
157. Yan, S.; Zou, H.; Chen, S.; Xue, N.; Yang, H., Janus mesoporous silica nanosheets with perpendicular mesochannels: affording highly accessible reaction interfaces for enhanced biphasic catalysis. *Chem Commun (Camb)* **2018**, *54* (74), 10455-10458.
158. Wang, X.; Guan, B.; He, Y.; Zhang, Y.; Cao, Y.; Liu, Y.; Qiao, Z.-A.; Huo, Q., Synthesis of Janus Mesoporous Silica Nanostructures with Organic-Inorganic Hybrid Components through a Sprout-Like Growth Method. *ChemNanoMat* **2015**, *1* (8), 562-566.
159. Zhou, S.; Xie, L.; Zhang, L.; Wen, L.; Tang, J.; Zeng, J.; Liu, T.; Peng, D.; Yan, M.; Qiu, B.; Liang, Q.; Liang, K.; Jiang, L.; Kong, B., Interfacial Super-Assembly of Ordered Mesoporous Silica-Alumina Heterostructure Membranes with pH-Sensitive Properties for Osmotic Energy Harvesting. *ACS Appl Mater Interfaces* **2021**, *13* (7), 8782-8793.
160. Wang, R.; Lan, K.; Chen, Z.; Zhang, X.; Hung, C.-T.; Zhang, W.; Wang, C.; Wang, S.; Chen, A.; Li, W.; Xu, X.; Zhao, D., Janus Mesoporous Sensor Devices for Simultaneous Multivariable Gases Detection. *Matter* **2019**, *1* (5), 1274-1284.
161. Stanzel, M.; Kunz, U.; Andrieu-Brunsen, A., Layer-selective functionalisation in mesoporous double layer via iniferter initiated polymerisation for nanoscale step gradient formation. *European Polymer Journal* **2021**, *156*.
162. Wu, J.; Wang, N.; Wang, L.; Dong, H.; Zhao, Y.; Jiang, L., Unidirectional water-penetration composite fibrous film via electrospinning. *Soft Matter* **2012**, *8* (22).
163. Si, Y.; Chen, L.; Yang, F.; Guo, F.; Guo, Z., Stable Janus superhydrophilic/hydrophobic nickel foam for directional water transport. *J Colloid Interface Sci* **2018**, *509*, 346-352.
164. Zhao, Y.; Wang, H.; Zhou, H.; Lin, T., Directional Fluid Transport in Thin Porous Materials and its Functional Applications. *Small* **2017**, *13* (4).
165. Cao, M.; Xiao, J.; Yu, C.; Li, K.; Jiang, L., Hydrophobic/Hydrophilic Cooperative Janus System for Enhancement of Fog Collection. *Small* **2015**, *11* (34), 4379-84.
166. Wang, H.; Zhou, H.; Niu, H.; Zhang, J.; Du, Y.; Lin, T., Dual-Layer Superamphiphobic/Superhydrophobic-Oleophilic Nanofibrous Membranes with Unidirectional Oil-Transport Ability and Strengthened Oil-Water Separation Performance. *Advanced Materials Interfaces* **2015**, *2* (4).
167. Tian, X.; Li, J.; Wang, X., Anisotropic liquid penetration arising from a cross-sectional wettability gradient. *Soft Matter* **2012**, *8* (9).
168. An, Y. P.; Yang, J.; Yang, H. C.; Wu, M. B.; Xu, Z. K., Janus Membranes with Charged Carbon Nanotube Coatings for Deemulsification and Separation of Oil-in-Water Emulsions. *ACS Appl Mater Interfaces* **2018**, *10* (11), 9832-9840.
169. Yin, K.; Yang, S.; Dong, X.; Chu, D.; Duan, J.-A.; He, J., Robust laser-structured asymmetrical PTFE mesh for underwater directional transportation and continuous collection of gas bubbles. *Applied Physics Letters* **2018**, *112* (24).
170. Yong, J.; Chen, F.; Fang, Y.; Huo, J.; Yang, Q.; Zhang, J.; Bian, H.; Hou, X., Bioinspired Design of Underwater Superaerophobic and Superaerophilic Surfaces by Femtosecond Laser Ablation for Anti-or Capturing Bubbles. *ACS Appl Mater Interfaces* **2017**, *9* (45), 39863-39871.
171. Miao, D.; Huang, Z.; Wang, X.; Yu, J.; Ding, B., Continuous, Spontaneous, and Directional Water Transport in the Trilayered Fibrous Membranes for Functional Moisture Wicking Textiles. *Small* **2018**, *14* (32), e1801527.

172. Brunsen, A.; Diaz, C.; Pietrasanta, L. I.; Yameen, B.; Ceolin, M.; Soler-Illia, G. J.; Azzaroni, O., Proton and calcium-gated ionic mesochannels: phosphate-bearing polymer brushes hosted in mesoporous thin films as biomimetic interfacial architectures. *Langmuir* **2012**, *28* (7), 3583-92.
173. Huang, K.; Szeleifer, I., Design of Multifunctional Nanogate in Response to Multiple External Stimuli Using Amphiphilic Diblock Copolymer. *J Am Chem Soc* **2017**, *139* (18), 6422-6430.
174. Yameen, B.; Ali, M.; Neumann, R.; Ensinger, W.; Knoll, W.; Azzaroni, O., Ionic transport through single solid-state nanopores controlled with thermally nanoactuated macromolecular gates. *Small* **2009**, *5* (11), 1287-91.
175. Alvarez-Lorenzo, C.; Bromberg, L.; Concheiro, A., Light-sensitive intelligent drug delivery systems. *Photochem Photobiol* **2009**, *85* (4), 848-60.
176. Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M., Mesoporöse organisch-anorganische Hybridmaterialien auf Silicabasis. *Angewandte Chemie* **2006**, *118* (20), 3290-3328.
177. Krohm, F.; Didzoleit, H.; Schulze, M.; Dietz, C.; Stark, R. W.; Hess, C.; Stuhn, B.; Brunsen, A., Controlling polymerization initiator concentration in mesoporous silica thin films. *Langmuir* **2014**, *30* (1), 369-79.
178. Park, J. W.; Park, Y. J.; Jun, C. H., Post-grafting of silica surfaces with pre-functionalized organosilanes: new synthetic equivalents of conventional trialkoxysilanes. *Chem Commun (Camb)* **2011**, *47* (17), 4860-71.
179. Knoll, W. A., R. C., Functional Polymer Films. *Wiley-VCH* **2011**.
180. Khabibullin, A.; Mastan, E.; Matyjaszewski, K.; Zhu, S., Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. In *Controlled Radical Polymerization at and from Solid Surfaces*, 2015; pp 29-76.
181. Odian, G., Principles of polymerization, 4. Auflage. *Wiley-interscience, New Jersey* **2004**.
182. Henze, M.; Mädge, D.; Prucker, O.; Rühle, J., "Grafting Through": Mechanistic Aspects of Radical Polymerization Reactions with Surface-Attached Monomers. *Macromolecules* **2014**, *47* (9), 2929-2937.
183. Datta, P.; Genzer, J., "Grafting through" polymerization involving surface-bound monomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2015**, *54* (2), 263-274.
184. Sobani, M.; Haddadi-Asl, V.; Salami-Kalajahi, M.; Roghani-Mamaqani, H.; Mirshafiei-Langari, S.-A.; Khezri, K., "Grafting through" approach for synthesis of polystyrene/silica aerogel nanocomposites by in situ reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *J Sol-Gel Sci Techn* **2013**, *66* (2), 337-344.
185. Hu, X.; Wang, T.; Li, F.; Mao, X., Surface modifications of biomaterials in different applied fields. *RSC Adv* **2023**, *13* (30), 20495-20511.
186. Le Droumaguet, B.; Nicolas, J., Recent advances in the design of bioconjugates from controlled/living radical polymerization. *Polymer Chemistry* **2010**, *1* (5).
187. McCarthy, P.; Chattopadhyay, M.; Millhauser, G. L.; Tsarevsky, N. V.; Bombalski, L.; Matyjaszewski, K.; Shimmin, D.; Avdalovic, N.; Pohl, C., Nanoengineered analytical immobilized metal affinity chromatography stationary phase by atom transfer radical polymerization: separation of synthetic prion peptides. *Anal Biochem* **2007**, *366* (1), 1-8.
188. Wang, X.; Yadavalli, N. S.; Laradji, A. M.; Minko, S., Grafting through Method for Implanting of Lysozyme Enzyme in Molecular Brush for Improved Biocatalytic Activity and Thermal Stability. *Macromolecules* **2018**, *51* (14), 5039-5047.
189. Ayres, L.; Vos, M. R. J.; Adams, P. J. H. M.; Shklyarevskiy, I. O.; van Hest, J. C. M., Elastin-Based Side-Chain Polymers Synthesized by ATRP. *Macromolecules* **2003**, *36* (16), 5967-5973.
190. Gieseler, D.; Jordan, R., Poly(2-oxazoline) molecular brushes by grafting through of poly(2-oxazoline)methacrylates with aqueous ATRP. *Polymer Chemistry* **2015**, *6* (25), 4678-4689.
191. Alexandris, S.; Franczyk, A.; Papamokos, G.; Marciniak, B.; Matyjaszewski, K.; Koynov, K.; Mezger, M.; Floudas, G., Polymethacrylates with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Moieties: Influence of Spacer Length on Packing, Thermodynamics, and Dynamics. *Macromolecules* **2015**, *48* (10), 3376-3385.
192. Alexandris, S.; Franczyk, A.; Papamokos, G.; Marciniak, B.; Graf, R.; Matyjaszewski, K.; Koynov, K.; Floudas, G., Dynamic Heterogeneity in Random Copolymers of Polymethacrylates Bearing Different Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Moieties (POSS). *Macromolecules* **2017**, *50* (10), 4043-4053.

193. Ngo, V. G.; Bressy, C.; Leroux, C.; Margailan, A., Synthesis of hybrid TiO<sub>2</sub> nanoparticles with well-defined poly(methyl methacrylate) and poly(tert-butyltrimethylsilyl methacrylate) via the RAFT process. *Polymer* **2009**, *50* (14), 3095-3102.
194. Lowes, B. J.; Bohrer, A. G.; Tran, T.; Shipp, D. A., Grafting of polystyrene “from” and “through” surface modified titania nanoparticles. *Polymer Bulletin* **2008**, *62* (3), 281-289.
195. Ulku, I.; Morlet-Savary, F.; Lalevée, J.; Yagci Acar, H., Homogenous photopolymerization of acrylic monomers initiated with ZnO-methacrylate in non-aqueous medium and production of luminescent nanocomposites. *Polymer Chemistry* **2018**, *9* (7), 828-833.
196. Etxeberria, H.; Zalakain, I.; Tercjak, A.; Eceiza, A.; Kortaberria, G.; Mondragon, I., Functionalisation of CdSe semiconductor nanoparticles with polystyrene brushes by radical polymerization. *J Nanosci Nanotechnol* **2013**, *13* (1), 643-8.
197. Chinthamanipeta, P. S.; Kobukata, S.; Nakata, H.; Shipp, D. A., Synthesis of poly(methyl methacrylate)-silica nanocomposites using methacrylate-functionalized silica nanoparticles and RAFT polymerization. *Polymer* **2008**, *49* (26), 5636-5642.
198. Fazli, Y.; Kulani, E.; Khezri, K.; Alijani, H., PMMA-grafted silica aerogel nanoparticles via in situ SR&NI ATRP: Grafting through approach. *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *214*, 70-79.
199. Titirici, M.-M.; Sellaergren, B., Thin Molecularly Imprinted Polymer Films via Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *Chem Mater* **2006**, *18* (7), 1773-1779.
200. Lin, C.; Lü, T.; Qi, D.; Cao, Z.; Sun, Y.; Wang, Y., Effects of Surface Groups on SiO<sub>2</sub> Nanoparticles on in Situ Solution Polymerization: Kinetics and Mechanism. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2018**.
201. Bialk, M.; Prucker, O.; Rühle, J., Grafting of polymers to solid surfaces by using immobilized methacrylates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, *198-200*, 543-549.
202. Roghani-Mamaqani, H.; Haddadi-Asl, V.; Khezri, K.; Salami-Kalajahi, M.; Najafi, M.; Sobani, M.; Mirshafiei-Langari, S.-A., Confinement effect of graphene nanoplatelets on atom transfer radical polymerization of styrene: grafting through hydroxyl groups. *Iranian Polymer Journal* **2014**, *24* (1), 51-62.
203. Roghani-Mamaqani, H.; Haddadi-Asl, V.; Najafi, M.; Salami-Kalajahi, M., Evaluation of the confinement effect of nanoclay on the kinetics of styrene atom transfer radical polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *123* (1), 409-417.
204. Wikberg, E.; Verhage, J. J.; Viklund, C.; Irgum, K., Grafting of silica with sulfobetaine polymers via aqueous reversible addition fragmentation chain transfer polymerization and its use as a stationary phase in HILIC. *J Sep Sci* **2009**, *32* (12), 2008-16.
205. John, D.; Stanzel, M.; Andrieu-Brunsen, A., Surface Plasmons and Visible Light Iniferter Initiated Polymerization for Nanolocal Functionalization of Mesoporous Separation Layers. *Advanced Functional Materials* **2021**.
206. Yismaw, S.; Wenzel, M.; Attallah, A. G.; Zaleski, R.; Matysik, J.; Poppitz, D.; Gläser, R.; Ebbinghaus, S. G.; Enke, D., Core-shell structured MCM-48-type silica-polymer hybrid material synthesis and characterization. *Journal of Nanoparticle Research* **2023**, *25* (1).
207. Wu, L.; Brennaman, M. K.; Nayak, A.; Eberhart, M.; Miller, A. J. M.; Meyer, T. J., Stabilization of Ruthenium(II) Polypyridyl Chromophores on Mesoporous TiO<sub>2</sub> Electrodes: Surface Reductive Electropolymerization and Silane Chemistry. *ACS Cent Sci* **2019**, *5* (3), 506-514.
208. Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L., A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education* **2017**, *95* (2), 197-206.
209. Mabbott, G. A., An introduction to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education* **1983**, *60* (9).
210. Walcarius, A., Mesoporous Materials-Based Electrochemical Sensors. *Electroanalysis* **2015**, *27* (6), 1303-1340.
211. Walcarius, A., Mesoporous materials and electrochemistry. *Chem Soc Rev* **2013**, *42* (9), 4098-140.
212. Fattakhova-Rohlfing, D.; Wark, M.; Rathouský, J., Ion-Permsselective pH-Switchable Mesoporous Silica Thin Layers. *Chem Mater* **2007**, *19* (7), 1640-1647.



213. Heinze, J., Cyclovoltammetrie — die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers. *Angewandte Chemie* **1984**, 96 (11), 823-840.
214. Bard, A. J. F., L. R. , Electrochemical Method: Fundamentals and Applications. *Wiley: New York* **1980**, 24, 569.
215. Etienne, M.; Quach, A.; Grosso, D.; Nicole, L.; Sanchez, C.; Walcarius, A., Molecular Transport into Mesostructured Silica Thin Films: Electrochemical Monitoring and Comparison between p6m, P63/mmc, and Pm3n Structures. *Chem Mater* **2007**, 19 (4), 844-856.
216. Alberti, S.; Steinberg, P. Y.; Gimenez, G.; Amenitsch, H.; Ybarra, G.; Azzaroni, O.; Angelomé, P. C.; Soler-Illia, G., Chemical Stability of Mesoporous Oxide Thin Film Electrodes under Electrochemical Cycling: from Dissolution to Stabilization. *Langmuir* **2019**, 35 (19), 6279-6287.
217. Andrieu-Brunsen, A.; Micoureau, S.; Tagliazucchi, M.; Szleifer, I.; Azzaroni, O.; Soler-Illia, G. J. A. A., Mesoporous Hybrid Thin Film Membranes with PMETAC@Silica Architectures: Controlling Ionic Gating through the Tuning of Polyelectrolyte Density. *Chem Mater* **2015**, 27 (3), 808-821.
218. Brilmayer, R.; Hess, C.; Andrieu-Brunsen, A., Influence of Chain Architecture on Nanopore Accessibility in Polyelectrolyte Block-Co-Oligomer Functionalized Mesopores. *Small* **2019**, 15 (41), e1902710.
219. Steinberg, P. Y.; Zanotto, F. M.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Dassie, S. A.; Angelomé, P. C., Molecular Transport through TiO<sub>2</sub> Mesoporous Thin Films: Correlation with the Partially Blocked Electrode Model. *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, 125 (42), 23521-23532.
220. Bard, A. J. F., L. R., Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2nd ed. *J. Wiley & Sons: New York* **2001**.
221. Randles, J. E. B., A cathode ray polarograph. Part II.—The current-voltage curves. *Trans. Faraday Soc.* **1948**, 44 (0), 327-338.
222. Ševčík, A., Oscillographic polarography with periodical triangular voltage. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **1948**, 13, 349-377.
223. Otal, E. H.; Angelomé, P. C.; Bilmes, S. A.; Soler-Illia, G. J. A. A., Functionalized Mesoporous Hybrid Thin Films as Selective Membranes. *Advanced Materials* **2006**, 18 (7), 934-938.
224. Gueshi, T.; Tokuda, K.; Matsuda, H., Voltammetry at partially covered electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1979**, 101 (1), 29-38.
225. Gueshi, T.; Tokuda, K.; Matsuda, H., Voltammetry at partially covered electrodes Part II. Linear potential sweep and cyclic voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1979**, 101 (1), 29-38.
226. Gimeno, M.; Zanotto, F., Learning About Edge Effects and Ultramicroelectrodes in Electrochemistry: Synergy between Experiments and Simulations. *Química Nova* **2020**.
227. Chevallier, F. G.; Jiang, L.; Jones, T. G. J.; Compton, R. G., Mathematical modelling and numerical simulation of cyclic voltammetry at an electrode covered with an insulating film containing cylindrical micropores. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, 587 (2), 254-262.
228. Einstein, A., Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik* **1905**, 322 (8), 549-560.
229. Sutherland, W., LXXV. A dynamical theory of diffusion for non-electrolytes and the molecular mass of albumin. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **2009**, 9 (54), 781-785.
230. von Smoluchowski, M., Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen. *Annalen der Physik* **1906**, 326 (14), 756-780.
231. Nishikata, A.; Ichihara, Y.; Tsuru, T., An application of electrochemical impedance spectroscopy to atmospheric corrosion study. *Corrosion Science* **1995**, 37 (6), 897-911.
232. Mansfeld, F., Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a new tool for investigating methods of corrosion protection. *Electrochimica Acta* **1990**, 35 (10), 1533-1544.
233. Mohsen, Q.; Fadl-allah, S. A.; El-Shenawy, N. S., Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Adsorption Behavior of Bovine Serum Albumin at Biomimetic Calcium - Phosphate Coating. *Int J Electrochem Sc* **2012**, 7 (5), 4510-4527.
234. Strasak, L.; Dvorak, J.; Hason, S.; Vetterl, V., Electrochemical impedance spectroscopy of polynucleotide adsorption. *Bioelectrochemistry* **2002**, 56 (1-2), 37-41.

235. Ochs, M.; Khalil, A.; Frömmling, T.; Andrieu-Brunsen, A., Influence of Wettability on the Impedance of Ion Transport Through Mesoporous Silica Films. *Advanced Materials Interfaces* **2021**.
236. Wei, T. C.; Hillhouse, H. W., Mass transport and electrode accessibility through periodic self-assembled nanoporous silica thin films. *Langmuir* **2007**, *23* (10), 5689-99.
237. Wang, S.; Zhang, J.; Gharbi, O.; Vivier, V.; Gao, M.; Orazem, M. E., Electrochemical impedance spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers* **2021**, *1* (1).
238. Chang, B. Y.; Park, S. M., Electrochemical impedance spectroscopy. *Annu Rev Anal Chem (Palo Alto Calif)* **2010**, *3*, 207-29.
239. Macdonald, D. D., Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* **2006**, *51* (8-9), 1376-1388.
240. Harrington, D. A.; Conway, B. E., ac Impedance of Faradaic reactions involving electroadsorbed intermediates—I. Kinetic theory. *Electrochimica Acta* **1987**, *32* (12), 1703-1712.
241. Takahashi, M., Reaction behavior of LiFePO<sub>4</sub> as a cathode material for rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics* **2002**, *148* (3-4), 283-289.
242. Rezaei Niya, S. M.; Hoorfar, M., Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique – A review. *J Power Sources* **2013**, *240*, 281-293.
243. Yuan, X.; Wang, H.; Colinsun, J.; Zhang, J., AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32* (17), 4365-4380.
244. Laidler, K. J., The Development of the Arrhenius Equation. *Journal of Chemical Education* **1984**, *61* (6), 494-498.
245. Yan, X. H.; Zhou, X. L.; Zhao, T. S.; Jiang, H. R.; Zeng, L., A highly selective proton exchange membrane with highly ordered, vertically aligned, and subnanosized 1D channels for redox flow batteries. *J Power Sources* **2018**, *406*, 35-41.
246. Farrukh, A.; Ashraf, F.; Kaltbeitzel, A.; Ling, X.; Wagner, M.; Duran, H.; Ghaffar, A.; ur Rehman, H.; Parekh, S. H.; Domke, K. F.; Yameen, B., Polymer brush functionalized SiO<sub>2</sub>nanoparticle based Nafion nanocomposites: a novel avenue to low-humidity proton conducting membranes. *Polymer Chemistry* **2015**, *6* (31), 5782-5789.
247. Haufe, S.; Stimming, U., Proton conducting membranes based on electrolyte filled microporous matrices. *Journal of Membrane Science* **2001**, *185* (1), 95-103.
248. Engebretsen, E.; Hinds, G.; Meyer, Q.; Mason, T.; Brightman, E.; Castanheira, L.; Shearing, P. R.; Brett, D. J. L., Localised electrochemical impedance measurements of a polymer electrolyte fuel cell using a reference electrode array to give cathode-specific measurements and examine membrane hydration dynamics. *J Power Sources* **2018**, *382*, 38-44.
249. Song, J., Two- and three-electrode impedance spectroscopy of lithium-ion batteries. *J Power Sources* **2002**, *111* (2), 255-267.
250. Deslouis, C.; Musiani, M. M.; Tribollet, B., Free-Standing Membranes for the Study of Electrochemical Reactions Occurring at Conducting Polymer/Electrolyte Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (21), 8994-8999.
251. Samec, Z., Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte solutions (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2004**, *76* (12), 2147-2180.
252. Aaron, D.; Yiaccoumi, S.; Tsouris, C., Effects of Proton-Exchange Membrane Fuel-Cell Operating Conditions On Charge Transfer Resistances Measured by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Separation Science and Technology* **2008**, *43* (9-10), 2307-2320.
253. Asensio, J. A.; Sanchez, E. M.; Gomez-Romero, P., Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest. *Chem Soc Rev* **2010**, *39* (8), 3210-39.
254. Qi, Q.; Zhang, T.; Zheng, X.; Wan, L., Preparation and humidity sensing properties of Fe-doped mesoporous silica SBA-15. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2008**, *135* (1), 255-261.
255. Zhang, T.; Wang, R.; Geng, W.; Li, X.; Qi, Q.; He, Y.; Wang, S., Study on humidity sensing properties based on composite materials of Li-doped mesoporous silica A-SBA-15. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2008**, *128* (2), 482-487.
256. Van Ingelgem, Y.; Tourwé, E.; Blajiev, O.; Pintelon, R.; Hubin, A., Advantages of Odd Random Phase Multisine Electrochemical Impedance Measurements. *Electroanalysis* **2009**, *21* (6), 730-739.

257. Slade, S.; Campbell, S. A.; Ralph, T. R.; Walsh, F. C., Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes. *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, *149* (12).
258. Bruggeman, D. A. G., Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der Physik* **1935**, *416* (7), 636-664.
259. Tompkins, H. I., E. A., Handbook of Ellipsometry. *Elsevier Science* **2005**.
260. Spanier, J. E.; Herman, I. P., Use of hybrid phenomenological and statistical effective-medium theories of dielectric functions to model the infrared reflectance of porous SiC films. *Physical Review B* **2000**, *61* (15), 10437-10450.
261. Malitson, I. H., Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica. *Journal of the Optical Society of America* **1965**, *55* (10).
262. Bass, J. D.; Boissiere, C.; Nicole, L.; Grosso, D.; Sanchez, C., Thermally Induced Porosity in CSD MgF<sub>2</sub>-Based Optical Coatings: An Easy Method to Tune the Refractive Index. *Chem Mater* **2008**, *20* (17), 5550-5556.
263. Grosso, D.; Boissiere, C.; Sanchez, C., Ultralow-dielectric-constant optical thin films built from magnesium oxyfluoride vesicle-like hollow nanoparticles. *Nat Mater* **2007**, *6* (8), 572-5.
264. Arconada, N.; Castro, Y.; Durán, A., Photocatalytic properties in aqueous solution of porous TiO<sub>2</sub>-anatase films prepared by sol-gel process. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *385* (1-2), 101-107.
265. Martínez, E. D.; Boissière, C.; Grosso, D.; Sanchez, C.; Troiani, H.; Soler-Illia, G. J. A. A., Confinement-Induced Growth of Au Nanoparticles Entrapped in Mesoporous TiO<sub>2</sub> Thin Films Evidenced by in Situ Thermo-Ellipsometry. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (24), 13137-13151.
266. Baklanov, M. R.; Mogilnikov, K. P.; Polovinkin, V. G.; Dultsev, F. N., Determination of pore size distribution in thin films by ellipsometric porosimetry. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **2000**, *18* (3).
267. Boudot, M.; Ceratti, D. R.; Faustini, M.; Boissière, C.; Grosso, D., Alcohol-Assisted Water Condensation and Stabilization into Hydrophobic Mesoporosity. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (41), 23907-23917.
268. S. Lowell, J. E. S., Powder Surface Area and Porosity. *Chapman & Hall* **1984**.
269. Galarneau, A.; Desplandier, D.; Dutartre, R.; Di Renzo, F., Micelle-templated silicates as a test bed for methods of mesopore size evaluation. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *27* (2-3), 297-308.
270. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87* (9-10), 1051-1069.
271. Dendooven, J.; Devloo-Casier, K.; Levrau, E.; Van Hove, R.; Sree, S. P.; Baklanov, M. R.; Martens, J. A.; Detavernier, C., In situ monitoring of atomic layer deposition in nanoporous thin films using ellipsometric porosimetry. *Langmuir* **2012**, *28* (8), 3852-9.
272. Bockmeyer, M.; Herbig, B.; Löbmann, P., Microstructure of sol-gel derived TiO<sub>2</sub> thin films characterized by atmospheric ellipsometric porosimetry. *Thin Solid Films* **2009**, *517* (5), 1596-1600.
273. Füredi, M.; Fodor, B.; Marton, A.; Alvarez-Fernandez, A.; Riaz, A. A.; Kalha, C.; Regoutz, A.; Guldin, S.; Basa, P., Internal wettability investigation of mesoporous silica materials by ellipsometric porosimetry. *Thin Solid Films* **2023**, 768.
274. Valiullin, R.; Naumov, S.; Galvosas, P.; Karger, J.; Woo, H. J.; Porcheron, F.; Monson, P. A., Exploration of molecular dynamics during transient sorption of fluids in mesoporous materials. *Nature* **2006**, *443* (7114), 965-8.
275. Chehadi, Z.; Boissiere, C.; Chaneac, C.; Faustini, M., Nanoconfined water vapour as a probe to evaluate plasmonic heating. *Nanoscale* **2020**, *12* (25), 13368-13376.
276. Loizillon, J.; Baumgartner, B.; Sinturel, C.; Abbarchi, M.; Lendl, B.; Grosso, D., In-Depth Study of Coating Multimodal Porosity Using Ellipsometry Porosimetry in Desorption Scanning Mode. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123* (38), 23464-23479.
277. Tagliacucchi, M.; Szleifer, I., Transport mechanisms in nanopores and nanochannels: can we mimic nature? *Materials Today* **2015**, *18* (3), 131-142.

278. Urade, V. N.; Bollmann, L.; Kowalski, J. D.; Tate, M. P.; Hillhouse, H. W., Controlling interfacial curvature in nanoporous silica films formed by evaporation-induced self-assembly from nonionic surfactants. II. Effect of processing parameters on film structure. *Langmuir* **2007**, *23* (8), 4268-78.
279. Dunphy, D. R.; Sheth, P. H.; Garcia, F. L.; Brinker, C. J., Enlarged Pore Size in Mesoporous Silica Films Templated by Pluronic F127: Use of Poloxamer Mixtures and Increased Template/SiO<sub>2</sub> Ratios in Materials Synthesized by Evaporation-Induced Self-Assembly. *Chem Mater* **2014**, *27* (1), 75-84.
280. Duznovic, I.; Diefenbach, M.; Ali, M.; Stein, T.; Biesalski, M.; Ensinger, W., Automated measuring of mass transport through synthetic nanochannels functionalized with polyelectrolyte porous networks. *Journal of Membrane Science* **2019**, 591.
281. Xiong, S.; Qian, X.; Zhong, Z.; Wang, Y., Atomic layer deposition for membrane modification, functionalization and preparation: A review. *Journal of Membrane Science* **2022**, 658.
282. Manzoor, S.; Waseem Ashraf, M.; Tayyaba, S.; Imran Tariq, M.; Khalid Hossain, M., Recent Progress of Fabrication, Characterization, and Applications of Anodic Aluminum Oxide (AAO) Membrane: A Review. *Computer Modeling in Engineering & Sciences* **2023**, *135* (2), 1007-1052.
283. Ramstedt, M.; Cheng, N.; Azzaroni, O.; Mossialos, D.; Mathieu, H. J.; Huck, W. T., Synthesis and characterization of poly(3-sulfopropylmethacrylate) brushes for potential antibacterial applications. *Langmuir* **2007**, *23* (6), 3314-21.
284. Babu, D. J.; Yadav, S.; Heinlein, T.; Cherkashinin, G.; Schneider, J. J., Carbon Dioxide Plasma as a Versatile Medium for Purification and Functionalization of Vertically Aligned Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (22), 12028-12034.
285. Nguyen, J. V.; Jones, C. W., Design, Behavior, and Recycling of Silica-Supported CuBr–Bipyridine ATRP Catalysts. *Macromolecules* **2004**, *37* (4), 1190-1203.
286. Tom, J. C.; Brilmayer, R.; Schmidt, J.; Andrieu-Brunsen, A., Optimisation of Surface-Initiated Photoiniferter-Mediated Polymerisation under Confinement, and the Formation of Block Copolymers in Mesoporous Films. *Polymers (Basel)* **2017**, *9* (10).
287. Forster, C.; Veith, L.; Andrieu-Brunsen, A., Visible light induced RAFT for asymmetric functionalization of silica mesopores. *RSC Adv* **2022**, *12* (42), 27109-27113.
288. Lorenz, C. D.; Crozier, P. S.; Anderson, J. A.; Travesset, A., Molecular Dynamics of Ionic Transport and Electrokinetic Effects in Realistic Silica Channels. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (27), 10222-10232.
289. Rosenholm, J. M.; Czuryzkiewicz, T.; Kleitz, F.; Rosenholm, J. B.; Linden, M., On the nature of the Bronsted acidic groups on native and functionalized mesoporous siliceous SBA-15 as studied by benzylamine adsorption from solution. *Langmuir* **2007**, *23* (8), 4315-23.
290. Bazban-Shotorbani, S.; Hasani-Sadrabadi, M. M.; Karkhaneh, A.; Serpooshan, V.; Jacob, K. I.; Moshaverinia, A.; Mahmoudi, M., Revisiting structure-property relationship of pH-responsive polymers for drug delivery applications. *J Control Release* **2017**, *253*, 46-63.
291. Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Bueno, P.; Longo, E.; Bulhões, L. O. S., Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *452* (2), 229-234.
292. Belton, D. J.; Deschaume, O.; Perry, C. C., An overview of the fundamentals of the chemistry of silica with relevance to biosilicification and technological advances. *FEBS J* **2012**, *279* (10), 1710-20.
293. Ren, Y.; Chia, G. H.; Gao, Z., Metal–organic frameworks in fuel cell technologies. *Nano Today* **2013**, *8* (6), 577-597.
294. Amiinu, I. S.; Liang, X.; Tu, Z.; Zhang, H.; Feng, J.; Wan, Z.; Pan, M., Anhydrous proton conducting materials based on sulfonated dimethylphenethylchlorosilane grafted mesoporous silica/ionic liquid composite. *ACS Appl Mater Interfaces* **2013**, *5* (22), 11535-43.
295. Feng, S.; Voth, G. A., Proton solvation and transport in hydrated nafion. *J Phys Chem B* **2011**, *115* (19), 5903-12.
296. Bashkatov, A. N.; Genina, E. A., Water refractive index in dependence on temperature and wavelength: a simple approximation. *P Soc Photo-Opt Ins* **2002**, *5068*, 393-395.
297. Grosso, D., How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (43).

- 
298. Brovchenko, I.; Oleinikova, A., Effect of pore size on the condensation/evaporation transition of confined water in equilibrium with saturated bulk water. *J Phys Chem B* **2011**, *115* (33), 9990-10000.
299. Kenyon, I. R., *The Light Fantastic: A Modern Introduction to Classical and Quantum Optics*. Oxford University Press: 2008.
300. Fattakhova Rohlfling, D.; Rathousky, J.; Rohlfling, Y.; Bartels, O.; Wark, M., Functionalized mesoporous silica films as a matrix for anchoring electrochemically active guests. *Langmuir* **2005**, *21* (24), 11320-9.
301. Squires, T. M.; Bazant, M. Z., Induced-charge electro-osmosis. *Journal of Fluid Mechanics* **2004**, *509*, 217-252.
302. Pismenskaia, N.; Sistas, P.; Huguet, P.; Nikonenko, V.; Pourcelly, G., Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes. *Journal of Membrane Science* **2004**, *228* (1), 65-76.
303. Belova, E. I.; Lopatkova, G. Y.; Pismenskaya, N. D.; Nikonenko, V. V.; Larchet, C.; Pourcelly, G., Effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer. *J Phys Chem B* **2006**, *110* (27), 13458-69.
304. Dourdain, S.; Britton, D. T.; Reichert, H.; Gibaud, A., Determination of the elastic modulus of mesoporous silica thin films by x-ray reflectivity via the capillary condensation of water. *Applied Physics Letters* **2008**, *93* (18).
305. Velleman, L.; Triani, G.; Evans, P. J.; Shapter, J. G.; Losic, D., Structural and chemical modification of porous alumina membranes. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *126* (1-2), 87-94.
306. Yang, D.; Krasowska, M.; Sedev, R.; Ralston, J., The unusual surface chemistry of alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001). *Phys Chem Chem Phys* **2010**, *12* (41), 13724-9.
307. Lee, S. B.; Martin, C. R., pH-switchable, ion-permselective gold nanotubule membrane based on chemisorbed cysteine. *Anal Chem* **2001**, *73* (4), 768-75.
308. Uedaira, H., Activity Coefficients for the System Glycylglycine-Urea-Water. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1972**, *45* (10), 3068-3072.
309. Zhang, J.; Lahtinen, R. M.; Kontturi, K.; Unwin, P. R.; Schiffrin, D. J., Electron transfer reactions at gold nanoparticles. *Chem Commun (Camb)* **2001**, (18), 1818-9.
310. Lenza, R. F. S.; Vasconcelos, W. L., Preparation of Silica by Sol-Gel Method Using Formamide. *Material Research* **2001**, *4* (3), 6.
311. Wang, Z.; Yang, X.; Cheng, Z.; Liu, Y.; Jiang, L., Simply realizing "water diode" Janus membranes for multifunctional smart applications. *Mater. Horiz.*, **2017**, *4*, 701-708.
312. Yang, J.; Li, H.-N.; Chen, Z.-X. He, A.; Zhong, Q.-Z.; Xu, Z.-K., Janus membranes with controllable asymmetric configurations for highly efficient separation of oil-in-water emulsions. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*, 7907-7917.
313. Zoppe, J. O.; Ataman, N. C.; Mocny, P.; Wang, J.; Moraes, J.; Klok, H.-A., Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: State-of-the-Art, Opportunities, and Challenges in Surface and Interface Engineering with Polymer Brushes, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3, 1105-1318.