

Kontrolle der Form verdunstender Tropfen über die Ionenstärke: Bildung anisometrischer SiO₂-Suprapartikel**

Marcel Sperling, Orlin D. Velev* und Michael Gradzielski*

Abstract: Anisometrische SiO₂-Suprapartikel werden durch einfache Verdunstung einer Dispersion von pyrogenem Siliciumdioxid in Wassertropfen auf einer superhydrophoben Oberfläche erhalten. Die Form der Suprapartikel wird unmittelbar durch die Salzkonzentration (NaCl) kontrolliert. Oberhalb einer Grenzkonzentration werden die Partikel anisometrisch, wie durch Lichtmikroskopie quantifiziert wurde. Das Verfahren kann leicht auf Suprapartikel mit anderen kolloidalen Komponenten übertragen werden.

Die Herstellung makroskopischer Partikel mit mesoskopischer Unterstruktur ist aktuell von großem Interesse.^[1] Eine besonders effiziente Methode zur Herstellung von Suprapartikeln ist einfaches Verdunsten eines Wassertropfens, der kolloidal dispergierte Partikel enthält, auf einer superhydrophoben Oberfläche.^[2] Diese Vorgehensweise ermöglicht durch kontrollierte Selbstanordnung der Partikel in einer festgelegten geometrischen Umgebung (der verdunstende Tropfen) die Synthese definierter kolloidaler Überstrukturen.^[3,4] Der besondere Vorteil bei der Verwendung von Suprapartikeln als funktionale und intelligente Materialien^[1,5] besteht in deren weitem Anwendungsfeld durch den Einbau verschiedenster Materialien, was eine Verwendung in vielen Bereichen wie Katalyse,^[6] Thermosensor- oder Magnetosensor-Materialien,^[7] Lithographie,^[8] Mikrofluidik^[9] oder in der Sensortechnik ermöglicht.^[10]

Wir verwendeten hier die EISA („evaporation induced self-assembly“) von Tropfen kolloidaler Suspensionen auf einer superhydrophoben festen Oberfläche, welche bislang zu symmetrischen Suprapartikeln führte,^[2] d. h. sphärischer, aber auch „Doughnut“-Form.^[11] Die Bildung letzterer Strukturen kann mit einem Prozess ähnlich dem des Kaffeeeringeffekts^[12]

erklärt werden. Die allgemeine Formkontrolle von Suprapartikeln, insbesondere in Bezug auf kontrolliert anisometrische Strukturen in einfacher Art und Weise ist dagegen bisher noch eine große Herausforderung. Die Verwendung anisometrischer Partikel ist insbesondere interessant für fließende Systeme, z. B. im Fall sich bewegender Partikel (vgl. reale Boote).^[13] Des Weiteren vorteilhaft ist die Möglichkeit zur Ausrichtung durch externe Einflüsse (Scher-, elektrische oder magnetische Kräfte). Wie kürzlich publiziert, können solch anisometrische Partikel außerdem als Miniaturrührer Einsatz finden.^[14] Entsprechend ist die Möglichkeit, Suprapartikel in kontrollierter Art und Weise gezielt durch Selbstaggregation herzustellen, von besonders großem Interesse und ein wichtiger Schritt für die Entwicklung neuer Materialien.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Herstellung hoch anisometrischer Suprapartikel durch einfaches Verdunsten von Tropfen wässriger Dispersionen von pyrogenem Siliciumdioxid („fumed silica“, FS) bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen und normalen Umgebungsbedingungen (Druck, Temperatur, mittlere Luftfeuchte) auf einer superhydrophoben Oberfläche. Der Bildungsprozess der Suprapartikel wurde als Funktion der Zeit untersucht, und die finalen getrockneten Strukturen wurden mithilfe von optischer Mikroskopie charakterisiert.

Die FS-Ausgangssuspension wurde durch einfaches Dispergieren von festem FS in Wasser, welche in verdünnter Lösung bei pH 5.7 (konzentrierte Lösungen waren zu trüb für DLS-Messungen) polydisperse Aggregate mit hydrodynamischem Radius von ca. 150 nm (DLS; PDI = 0.2–0.4) enthalten (siehe Abbildung S1 und Tabelle S1); die Aggregate aus kleinere Primärpartikel sind die Folge des unvollständigen Sinterprozess bei der Herstellung von FS.^[15] Die Salzkonzentration wurde durch Mischen der FS-Ausgangssuspension mit wässriger NaCl-Lösung und anschließende Verdünnung auf die Zielkonzentration eingestellt. Von diesen Mischungen wurden jeweils 3-µL-Tropfen auf eine superhydrophobe Cu-Ag-Oberfläche gebracht, welche gemäß einer Prozedur nach Gu et al. hergestellt wurde.^[16] Die Tropfen wurden für den Trocknungsprozess in eine geschlossene Glaskammer bei einer durchschnittlichen Luftfeuchte von (43 ± 10)% gebracht, um mögliche Einflüsse durch Luftströmungen auszuschließen. Das Eintrocknen dauerte etwa 30–45 min, und danach konnte die festen Suprapartikel einfach von der Oberfläche entfernt und eingesammelt werden.

Mittels Mikroskopie wurde der Prozess zeitaufgelöst verfolgt, wie anhand eines Beispielvideos für eine NaCl-Anfangskonzentration von 5 mM zu sehen (Video S2 in den Hintergrundinformationen), welches zeigt, dass nach einer längeren Zeitspanne, in der der verdunstende Tropfen ku-

[*] M. Sperling, Prof. Dr. M. Gradzielski
Stranski-Laboratorium für Physikalische und Theoretische Chemie,
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 124, Sekr. TC7, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: michael.gradzielski@tu-berlin.de
Homepage: <http://www.chemie.tu-berlin.de/gradzielski/>
Prof. Dr. O. D. Velev
Department of Chemical and Biological Engineering
North Carolina State University (NCSU)
911 Partners Way, Raleigh, NC 27695-7905 (USA)
E-Mail: odvelev@ncsu.edu

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des IGRTG-1524 und durch eine Mercator-Professur für O.V. (DFG INST131/582-1). Außerdem danken wir der US-NSF (Triangle MRSEC on Programmable Soft Matter, DMR-1121107).



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201307401> zu finden.

gelförmig bleibt, „Doughnut“-Ringbildung erfolgt, gefolgt von einer plötzlichen anisometrischen Deformation unter Bildung Boot-ähnlicher Partikel, welche ihre Form bis zum Ende ohne nennenswerte Änderungen beibehalten. Kurz vor dem Ende der Trocknung beobachtet man eine kurzzeitige milchige Trübung, während die Endpartikel wieder transparent sind. Dagegen beobachtet man bei einer geringen Anfangssalzkonzentration (NaCl 0.1 mM) über die gesamte Zeit eine sphärische Tropfenform (Video S1).

Die finale Struktur der Suprapartikel hängt zum großen Teil von der Anfangszusammensetzung der Suspensionen ab. Abhängig von der Anfangskonzentration, und zu geringerem Maße vom Anfangsgehalt an FS, zeigen die Suprapartikel eine leicht transparente Erscheinung und vielfältige Gestalt. Dies wurde durch Messung des Längenverhältnisses der Hauptachsen (Schema S1) genauer charakterisiert; repräsentative Suprapartikel für verschiedene Anfangstropfenkonzentrationen an FS und NaCl sind in Abbildung 1 zusammengefasst.

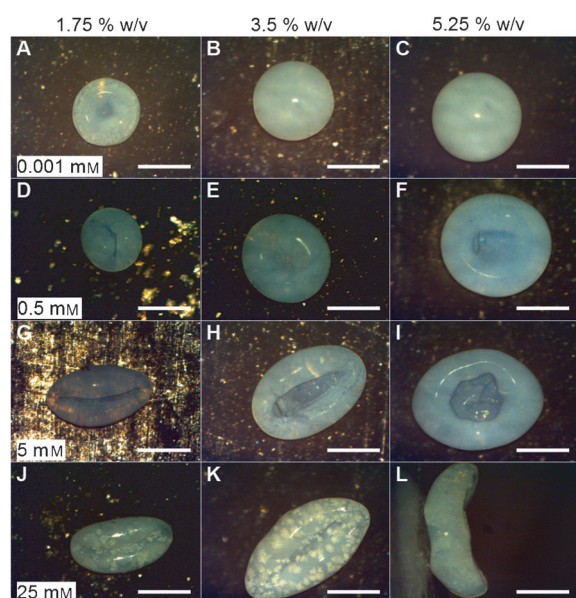


Abbildung 1. Beispiele für verschiedene Arten von Suprapartikeln nach vollständiger Trocknung in Abhängigkeit von den Anfangstropfenkonzentrationen an Elektrolyt und FS. Von links nach rechts: 1.75, 3.5, 5.25 % w/v FS; Von oben nach unten: 0.001, 0.5, 5, 25 mM NaCl. Das Bild unten rechts zeigt die Seitenansicht einer gefalteten, Boot-ähnlichen Struktur. Die Maßstäbe entsprechen 0.5 mm.

Rotationssymmetrische Partikel (kugelförmig für hohen und „Doughnut“-förmig für niedrigen FS-Gehalt) ergeben sich für sehr geringe NaCl-Konzentrationen, geringer 0.5 mM (Abbildung 1 A–C), wobei ab ungefähr 0.5 mM bereits eine leichte Anisotropie bei den Suprapartikeln zu beobachten ist (Abbildung 1 D–F). Geht man hingegen zu 5 mM NaCl, zeigt sich eine zunehmend anisometrische, „Doughnut“-ähnliche Struktur (Abbildung 1 I), welche sich mit steigendem NaCl/FS-Verhältnis für kleineren FS-Gehalt in Richtung „Boot-ähnlicher“ Struktur verstärkt (Abbildung 1 G,H), bis hin zur

maximalen Anisotropie bei 25 mM NaCl (Abbildung 1 J–L). Allgemein zeigt sich, dass der FS-Gehalt proportional zur finalen Partikelgröße, d.h. zum Partikelvolumen, ist, wobei sich eine leichte Verringerung der Anisotropie einstellt, jedoch ist die Elektrolytkonzentration der Hauptkontrollparameter hinsichtlich der Partikelanisotropie.

Die Charakterisierung der Suprapartikelbildung wurde systematisch für verschiedene FS-Gehalte als Funktion der NaCl-Konzentration untersucht, wobei die Quantifizierung der Ergebnisse durch das Verhältnis der Hauptachsenlängen gegeben ist, welche durch Anpassen einer Ellipse in den Mikroskopieaufnahmen berechnet wurden (für Details siehe Abbildung S1). Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 darge-

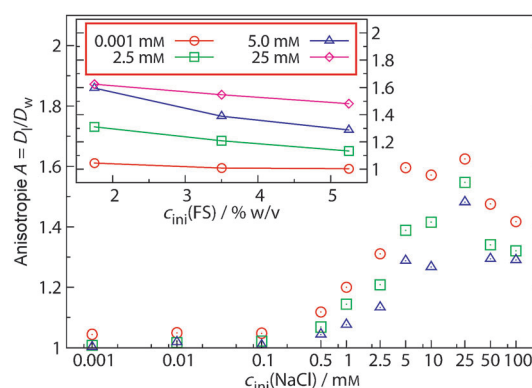


Abbildung 2. Anisotropie der trockenen FS-Suprapartikel als Funktion der Anfangskonzentration an NaCl für drei verschiedene Anfangsgehalte an FS: 5.25 (Dreiecke), 3.50 (Quadrate), 1.75 % w/v (Kreise). Einschub: Abhängigkeit der Anisotropie vom FS-Gehalt für vier NaCl-Konzentrationen (Durchschnitt von 30 Partikeln pro Datenpunkt).

stellt, wobei für die Ermittlung der Datenpunkte jeweils 30 Suprapartikel vermessen und gemittelt wurden (wobei sich eine deutliche Varianz der Anisotropie einzelner Partikel zeigte). Im Durchschnitt ergeben sich Anisotropiewerte bis 1.6, welche ab einer NaCl-Konzentration von 0.5 mM auf einer logarithmischen Skala linear bis hin zu 25 mM ansteigen. Geht man hingegen zu höheren NaCl-Konzentrationen, so ergibt sich keine weitere Änderung, oder es kommt sogar zu einer leicht verringerten Anisotropie. Entsprechend beginnen sich ab einer Anfangskonzentration von etwa 0.5 mM NaCl anisometrische Strukturen bei den Suprapartikeln zu bilden, was nur leicht vom FS-Gehalt abhängt. Bestätigt wird der geringe Effekt des FS-Gehalts durch das eingeschobene Diagramm in Abbildung 2, welches die Anisotropie abhängig von der NaCl-Konzentration darstellt (siehe auch Abbildung 1).

Dieses Ergebnis ist in der Tat interessant, und es stellt sich die Frage, nach welchem Mechanismus sich die definierte, konzentrationsabhängige Anisotropie erklären lässt, die schon für NaCl-Mengen im niedrigen mM-Bereich beobachtet wird. Eine sinnvolle Hypothese bezüglich des Mechanismus (welcher den in den Videos der Hintergrundinformationen zu beobachtenden Prozess beschreibt) ist in Abbildung 3 dargestellt. Hierbei wird von vier Schlüsselschritten ausgegangen

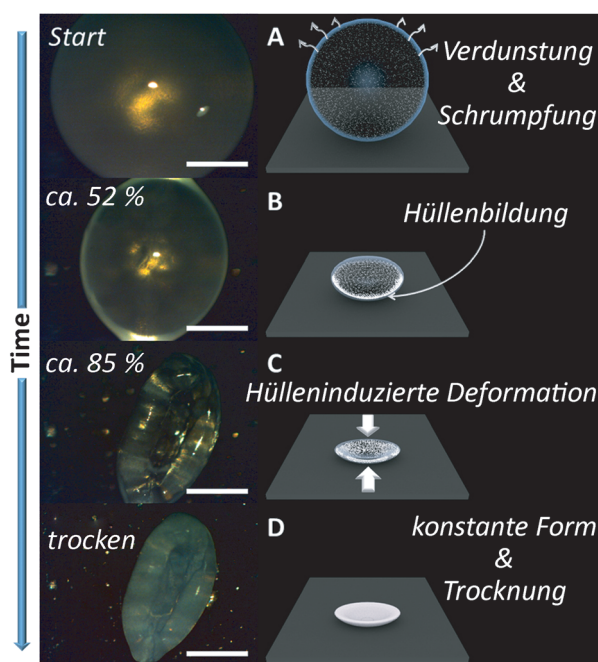


Abbildung 3. Links: Mikroskopiebeispiele für den Trocknungsprozess (Ausgangskonzentrationen: FS 3.5 % w/v, 5 mm NaCl) mit Angabe der relativen Trocknungszeit. Die Maßstäbe entsprechen 0.5 mm. Rechts: Bildungsmechanismus der länglichen Partikelstruktur (schematisch).

(A–D), die im Laufe des Verdunstungsprozesses maßgeblich für die Entwicklung anisometrischer Strukturen sind.

Während zu Beginn, direkt nach der Platzierung der Tropfen auf der superhydrophoben Oberfläche, von einer homogenen Verteilung der Inhaltsstoffe innerhalb des Tropfens ausgegangen werden kann (Abbildung 3 A), erhöht sich während der Verdunstung, aufgrund des Schrumpfens der Tropfenoberfläche in Richtung des Zentrums des Tropfens, langsam die Konzentration von FS an der Tropfenoberfläche (Abbildung 3 B) – eine Entwicklung, der die Diffusion der FS-Partikel entgegenwirkt. Den Weg $\Delta r(t)$, den die Tropfenoberfläche in Richtung des Tropfenzentrums zurücklegt, d. h. das Schrumpfen der Oberfläche, kann anhand der Zeitabhängigkeit des Tropfenradius $r(t)$ [Gl. (1)] beschrieben werden, mit v_e als Verdunstungsgeschwindigkeit und r_0 als anfänglichem Tropfenradius. Die Abhängigkeit der Verdunstungsgeschwindigkeit von der Luftfeuchtigkeit in der Kammer lag im Bereich $0.17\text{--}0.28\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ (Abbildung S3). Vergleicht man diese Ergebnisse nun mit der Diffusionslänge [Gl. (2)] der FS-Partikel, mit \bar{D}_{FS} von $1.45 \times 10^{-8}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ (DLS), so ergibt sich aus der Weglänge $\Delta r(t)$ [Gl. (1)], dass bereits nach etwa 100 s die FS-Diffusion nicht mehr ausreicht, um die Schrumpfungsgeschwindigkeit der Tropfenoberfläche auszugleichen (Abbildung S4), wohingegen die Diffusion des Elektrolyten, mit $\bar{D}_{\text{NaCl}} = 1.6 \times 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$,^[17] ausreichend schnell ist, um im relevanten Zeitraum bis zur vollständigen Trocknung eine homogene Elektrolytverteilung zu gewährleisten.

$$\Delta r(t) = r_0 - r(t) = -v_e(t) \quad (1)$$

$$\Delta x = \sqrt{2\bar{D}_{\text{FS/NaCl}}\Delta t} \quad (2)$$

Diese Abschätzung zur Anreicherung der FS-Partikel an der Grenzfläche zwischen Wasser und Luft sagt eine immer dicker werdende Silicathülle vorher, deren Struktur und Steifheit stark von der Ionenstärke abhängt, während das Konzentrationsprofil für NaCl homogen bleibt. Die Ionenstärke hat einen entscheidenden Einfluss auf die kollektiven Wechselwirkungen zwischen den SiO_2 -Partikeln, indem bei zunehmender Ionenstärke die stabilisierende elektrostatische Abschirmung der Partikel unterbunden wird. Dies führt zu Agglomeration (oder Koagulation) der FS-Partikel und damit zur Bildung einer kompakten und steifen Grenzschicht. Dieses Bild wird gestützt durch die mit der NaCl-Konzentration deutlich ansteigende Viskosität der FS-Dispersionen (Abbildung S5). Oberhalb einer NaCl-Konzentration von etwa 1 mm, was einer Debye-Abschirmungslänge von 10 nm entspricht, wird die Silicathülle so steif, dass sich die Krümmung der Tropfenoberfläche bei weiterer Verdunstung nicht weiter anpassen kann. Dies resultiert in einem Spannungsaufbau, welcher (analog zum Ausaugen eines Balls mit steifem Mantel) zur Faltung und damit zur anisometrischen Deformation des Tropfens führt (Abbildung 3 C). Dies führt dazu, dass anschließend im trockenen Zustand die Boot-ähnliche Form beibehalten wird (Abbildung 3 D), die eine deutlich geringere Symmetrie (C_{2v}) aufweist als die „Doughnut“-Form ($D_{\infty h}$). Der NaCl-Gehalt in den Suprapartikeln ist dabei gering (z. B. 1.7 Gew.-% bei einem Anfangsgehalt von 3.5 % w/v FS und 10 mm NaCl). Entsprechend ist die Ionenstärke der verdunstenden Lösung ausschlaggebend für die Tropfenverformung. Ein weiterer wichtiger Parameter ist die relative Luftfeuchte, die insbesondere auf die Verdunstungsgeschwindigkeit einen großen Einfluss hat, und damit auf die Silicathüllenbildung. Bei deutlich höherer Luftfeuchtigkeit ist die Verdunstung zu langsam, um eine effektive Bildung einer Silicathülle zu bewirken. Dagegen führt eine deutlich geringere Luftfeuchtigkeit zu einer stark erhöhten Verdunstungsgeschwindigkeit und zu einer sehr schnellen Bildung der Silicathülle, was dann jedoch in undefinierten, amorphen Strukturen resultiert (Abbildung S6). Ähnliche Effekte bezüglich asymmetrischer Deformation („Stauchung“) sind auch bei trocknenden Polymerlösungen zu beobachten,^[18] Diese fanden allerdings auf Oberflächen mit deutlich größeren Kapillarkräften (Kontaktwinkel $< 90^\circ$) statt, wozu es auch erste theoretische Beschreibungen gibt.^[18c]

Neben der ungewöhnlichen Form sind die FS-Suprapartikel aufgrund der homogenen, dicht gepackten Struktur kleiner FS-Partikel ausgesprochen transparent im Vergleich zu den bisherigen Suprapartikeln aus stark lichtbrechenden Polystyrol(PS)-Latexpartikeln.^[19] Diese Transparenz erhöht sich in Wasser noch deutlich (wegen ähnlicher Brechungsindices, Abbildung 4 A). Dieser Vorgang ist vollkommen reversibel (wieder getrocknete Partikel: Abbildung 4 B), d. h. die FS-Suprapartikel sind über viele Tage stabil gegen Einwirkung von Wasser oder Salzlösung, was auf der irreversiblen Agglomeration (oder Koagulation) der FS-Aggregate beruht.

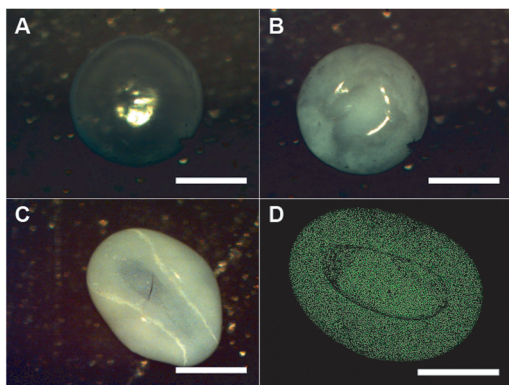


Abbildung 4. Variation der optischen Erscheinung des Suprapartikels: A) Fast transparentes Suprapartikel in Wasser; B) Partikel aus (A) nach erneuter Trocknung. C) Anisometrisches Partikel mit zusätzlichen Latex (weiße Muster, 0.96 µm große PS-Latexpartikel); D) Analog zu (C) mit 1.077 µm großen, gelbgrün fluoreszierenden PS-Latexpartikeln. Maßstäbe entsprechen 0.5 mm.

Durch den hier beschriebenen Prozess lassen sich auch Hybridpartikel herstellen, indem einfach zur Anfangssuspension andere Kolloide hinzugefügt werden. Dies wurde durch Beimischung einfacher PS-Latexpartikel (0.96 µm Durchmesser; Abbildung 4C) und fluoreszierender Mikropartikel (Abbildung 4D) gezeigt. Die eingebrachte Fluoreszenz ist ein Beispiel zur Funktionalisierung der Suprapartikeln, wobei dieses Verfahren analog auf katalytisch aktive Kolloide oder Bausteine mit besonderen elektrischen oder magnetischen Eigenschaften übertragen werden. Insbesondere die anisometrische Struktur ermöglicht im Vergleich zu Partikeln höherer Symmetrie ein Ausrichten der Suprapartikel beim Anlegen externer Felder (elektrisch, magnetisch, Scherkräfte usw.).

Zusammenfassend präsentieren wir hier eine neue Art von Suprapartikeln, bestehend aus pyrogenem Siliciumdioxid (FS), einem äußerst vielseitigen und in großen Mengen verfügbarem Werkstoff als kolloidaler Hauptkomponente. Diese können durch einfaches Verdunsten aus Tropfen kolloidaler wässriger FS-Suspensionen auf superhydrophoben Oberflächen oberhalb einer Konzentration von ungefähr 1 mM NaCl anisometrisch hergestellt werden, wobei der Grad der Anisotropie systematisch von der anfänglichen Ionenstärke innerhalb der Tropfen abhängt. Diese Boot-ähnlichen Strukturen stellen eine bedeutende Erweiterung zu bekannten radialsymmetrischen „Doughnut“-Strukturen dar.^[11b] Der Mechanismus ist zunächst ähnlich dem der „Doughnut“-Bildung, im Verlauf der Verdunstung erfolgt aber eine zweite Faltung, die zur asymmetrischen Deformation des Tropfens führt. Diese Deformation beruht auf einer verdunstungsinduzierten Bildung einer Hülle aus agglomeriertem FS, dessen Steifheit sich mit steigender Ionenstärke deutlich erhöht, und ab einer NaCl-Konzentration von etwa 1 mM ist eine isometrische Volumenreduktion des Tropfens nicht mehr möglich. Das Ausmaß der Anisotropie ist dabei direkt abhängig von der Ionenstärke. Die Bildung anisometrischer Suprapartikel ist ein generisch anwendbarer Prozess, der es ermöglicht, beliebige Additive hinzuzufügen, z.B. Latexpartikel oder funktionale Kolloide mit magnetischen oder katalytischen

Eigenschaften oder optischer Aktivität. Dies eröffnet außerdem neue interessante Möglichkeiten insbesondere durch die Kombination mit der geometrischen Anisotropie (anisotrope Orientierung in externen Feldern). Das einfach anwendbare Verfahren ermöglicht die Entwicklung neuer anisometrischer und strukturierter kolloidaler Partikel, die Anwendung in Katalyse, Mikrofluidik oder Sensortechnik finden können und die auch leicht in größerem Maßstab hergestellt werden können, z.B. durch Methoden wie den Tintenstrahldruck.^[20]

Experimentelles

Herstellung der FS-Ausgangssuspension: FS (Sigma Aldrich, 7 nm Primärpartikel, spezifische Oberfläche = $(395 \pm 25) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $\rho_{\text{bulk}}^{-1}(25^\circ\text{C}) = 0.037 \text{ g mL}^{-1}$) und in MilliQ-Wasser unter starkem Rühren für 3 h dispergiert. Die resultierende FS-Suspension wurde gemäß einer Prozedur von Velev et al. behandelt,^[11b] d.h., FS wurde durch Zentrifugation bei 1600 g sedimentiert und der Überstand dekantiert. Dann wurde mit MilliQ-Wasser aufgefüllt und erneut mittels Vortex dispergiert. Nach der dritten Zentrifugation wurde der Rückstand in Wasser (ca. 1–2 mL) dispergiert und 45 min im Ultraschallbad bei Raumtemperatur behandelt. Die Endkonzentration wurde auf 0.07 g mL^{-1} (d.h. 7 % w/v) eingestellt, was in einer milchig weißen Suspension mit pH 5.7 resultierte. Die Partikel hatten einen hydrodynamischen Radius von ungefähr 150 nm mit einem Polydispersitätsindex (PDI) von 0.3–0.4 (DLS: ALV/CGS-3-Compact-Goniometersystem, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$). Die DLS-Messdaten sind in Abbildung S1 und Tabelle S1 aufgeführt. Polystyrol-Latexpartikel (0.96 µm Durchmesser) wurden von Bangs-Labs und fluoreszierende Polystyrol-Latexpartikel (Durchmesser: 1.077 µm) von Polysciences bezogen.

Synthese der superhydrophoben Oberflächen: Die Oberflächen wurden über elektrochemische Abscheidung auf polierten Kupferplatten gemäß Gu et al.^[16] hergestellt. Hierzu wurden die Kupferplatten in eine wässrige AgNO_3 -Lösung (10 mM) getaucht, und die Lösung wurde langsam 25 min bei Raumtemperatur gerührt. Die geschwärzten Platten wurden vorsichtig mit Wasser gewaschen und 20 h bei Raumtemperatur in eine Lösung von Dodecanthiol (1 mM) in Ethanol getaucht. Nach erneutem Waschen mit Ethanol und Wasser war der Kontaktwinkel für Wasser $160\text{--}170^\circ$, gemessen mit einem Kontaktwinkelgerät (DataPhysics OCA1 splus). Der Kontaktwinkel zeigte keine Veränderung über mehrere Wochen Lagerung in normaler Umgebung.

Suprapartikelsynthese: Tropfen mit 3 µL Volumen und gewünschtem Gehalt an FS und NaCl wurden mit einer Mikroliterpipette auf der superhydrophoben Cu-Ag-Oberfläche deponiert und anschließend in eine geschlossene Glaskammer gebracht. Die Tropfen wurden bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von $(43 \pm 10) \%$ und einer Temperatur von $21\text{--}25^\circ\text{C}$ getrocknet.

Messung der Anisotropie: Die trockenen Partikel wurden mit einem Carl Zeiss Jenapol Mikroskop, bei einer Auflösung von 1280×960 mit einer USB-Kamera (Typ: DFK72AUC02, The Imaging Source) vermessen und anschließend mit ImageJ^[21] bezüglich ihrer Hauptachsen, längs (D_l) und quer (D_w), vermessen, um deren Anisotropie zu bestimmen.

Eingegangen am 22. August 2013

Online veröffentlicht am 25. November 2013

Stichwörter: Anisotropie · Formkontrolle · Kolloide · Suprapartikel

- [1] Y. S. Xia, T. D. Nguyen, M. Yang, B. Lee, A. Santos, P. Podsiadlo, Z. Y. Tang, S. C. Glotzer, N. A. Kotov, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 580–587.
- [2] X. J. Feng, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3063–3078.
- [3] F. Li, D. P. Josephson, A. Stein, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 378–409; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 360–388.
- [4] O. D. Velev, S. Gupta, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1897–1905.
- [5] a) H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1402–1437; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1362–1395; b) J. F. Galisteo-López, M. Ibisate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Pérez, A. Blanco, C. López, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 30–69.
- [6] a) D. R. Rolison, *Science* **2003**, *299*, 1698–1701; b) A. Cho, *Science* **2003**, *299*, 1684–1685.
- [7] a) J. P. Ge, H. Lee, L. He, J. Kim, Z. D. Lu, H. Kim, J. Goebel, S. Kwon, Y. D. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15687–15694; b) J. Kim, Y. Song, L. He, H. Kim, H. Lee, W. Park, Y. Yin, S. Kwon, *Small* **2011**, *7*, 1163–1168; c) T. Kanai, D. Lee, H. C. Shum, R. K. Shah, D. A. Weitz, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4998–5002.
- [8] a) N. Vogel, C. K. Weiss, K. Landfester, *Soft Matter* **2012**, *8*, 4044–4061; b) L. Isa, K. Kumar, M. Muller, J. Grohlig, M. Textor, E. Reimhult, *ACS Nano* **2010**, *4*, 5665–5670.
- [9] a) Z. Y. Xiao, A. J. Wang, J. Perumal, D. P. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1473–1479; b) V. Rastogi, K. P. Velikov, O. D. Velev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11975–11983.
- [10] a) K. Burkert, T. Neumann, J. J. Wang, U. Jonas, W. Knoll, H. Ottleben, *Langmuir* **2007**, *23*, 3478–3484; b) V. Rastogi, O. D. Velev, *Biomicrofluidics* **2007**, *1*, 014107.
- [11] a) O. D. Velev, A. M. Lenhoff, E. W. Kaler, *Science* **2000**, *287*, 2240–2243; b) V. Rastogi, A. A. Garcia, M. Marquez, O. D. Velev, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 190–195.
- [12] a) R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Nature* **1997**, *389*, 827–829; b) T. Still, P. J. Yunker, A. G. Yodh, *Langmuir* **2012**, *28*, 4984–4988.
- [13] a) S. T. Chang, V. N. Paunov, D. N. Petsev, O. D. Velev, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 235–240; b) S. J. Ebbens, J. R. Howse, *Soft Matter* **2010**, *6*, 726–738; c) S. Sengupta, K. K. Dey, H. S. Muddana, T. Tabouillot, M. E. Ibele, P. J. Butler, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1406–1414; d) L. Baraban, S. M. Harazim, S. Sanchez, O. G. Schmidt, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5662–5666; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5552–5556.
- [14] W. H. Chong, L. K. Chin, R. L. S. Tan, H. Wang, A. Q. Liu, H. Chen, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8732–8735; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8570–8573.
- [15] U. Kätzel, M. Vorbau, M. Stintz, T. Gottschalk-Gaudig, H. Barthel, *Part. Part. Syst. Charact.* **2008**, *25*, 19–30.
- [16] C. D. Gu, H. Ren, J. P. Tu, T. Y. Zhang, *Langmuir* **2009**, *25*, 12299–12307.
- [17] R. Riquelme, I. Lira, C. Perez-Lopez, J. A. Rayas, R. Rodriguez-Vera, *J. Phys. D* **2007**, *40*, 2769–2776.
- [18] a) L. Pauchard, C. Allain, *Europhys. Lett.* **2003**, *62*, 897–903; b) T. Kajiyu, E. Nishitani, T. Yamaue, M. Doi, *Phys. Rev. E* **2006**, *73*, 011601; c) J. Paulose, D. R. Nelson, *Soft Matter* **2013**, *9*, 8227–8245.
- [19] V. Rastogi, S. Melle, O. G. Calderon, A. A. Garcia, M. Marquez, O. D. Velev, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4263–4268.
- [20] a) E. Sowade, J. Hammerschmidt, T. Blaudeck, R. R. Baumann, *Adv. Eng. Mater.* **2012**, *14*, 98–100; b) D. Wang, M. Park, J. Park, J. Moon, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 241114.
- [21] M. D. Abramoff, P. J. Magalhaes, S. J. Ram, *Biophotonics Int.* **2004**, *11*, 36–42.