

# Beobachtung von Nano-Entnetzung bei der Trocknung kolloidaler Kristalle\*\*

Mulda Muldarisnur und Frank Marlow\*

Dem MPI für Kohlenforschung anlässlich des 100-jährigen Bestehens gewidmet

**Abstract:** Der Trocknungsprozess kolloidaler Kristalle ist mit einem kontinuierlichen Schrumpfen verbunden. Jedoch scheint das System einige Minuten nach Beginn der Trocknung noch einen Atemzug zu nehmen, bevor es bis zu seinem Endzustand, der nach ungefähr einem Tag erreicht wird, kontinuierlich schrumpft. Dieser kurze Zeitabschnitt wird aufgrund der Kurvenform für die Gitterkonstante „v-Ereignis“ genannt: Einem Abfall folgt ein nicht intuitiver Anstieg, der nach einer Stunde endet. Dieses Ereignis kann in zeitabhängigen optischen Spektren beobachtet werden. Es wird dem Beginn eines Nano-Entnetzungsprozesses der kolloidalen Partikel zugeschrieben.

Die Selbstorganisation kolloidaler Teilchen ist ein vielversprechender Ansatz zur Herstellung dreidimensionaler periodischer Strukturen. Diese Methode ist einfach, günstig und für einen großen Bereich von Gitterkonstanten anwendbar. Die beschriebenen großen Vorteile der Methode werden jedoch von einigen Nachteilen begleitet: Dem nicht perfekt kontrollierbaren Herstellungsprozess und dem unvermeidbaren Auftreten intrinsischer Defekte. Die Art und Zahl der Defekte innerhalb der Opalfilme sind unbekannt und schwierig über Messungen zu bestimmen.<sup>[1,2]</sup> Bemühungen, den Selbstorganisationsprozess zu verbessern, haben zu einer großen Zahl an Vorschlägen verschiedener Depositionsmethoden geführt, die einen unterschiedlichen Grad von Kontrollierbarkeit und spezielle Anwendungsgrenzen aufweisen.<sup>[3,4]</sup> Auch dem Verständnis der Opalentstehung haben sich viele Arbeiten gewidmet.<sup>[5]</sup> Das derzeitige Verständnis beschränkt sich jedoch immer noch auf eine qualitative Deutung der bevorzugten Ausrichtung des Opalgitters oder der Abhängigkeit der Opaldicke von Depositionsparametern.<sup>[6–8]</sup> Der Entstehungsmechanismus selber wurde selten behandelt.<sup>[9]</sup>

Darüber hinaus endet die Opalherstellung nicht mit einem nassen Opal, der vielmehr nur einem wichtigen Zwischenzustand entspricht. Das Endprodukt ist in den meisten Fällen ein getrockneter Opal, dessen Kugelzwischenräume mit Luft gefüllt sind. Entgegen der weit verbreiteten Meinung beschreibt die Trocknung nicht nur das einfache Entfernen von Wasser oder anderen Flüssigkeiten, die die Zwischenräume eines mehr oder weniger festen Kugelgitters füllen – vielmehr wirkt das Wasser während der Trocknung auf den Opal zurück. Bei der Wasserentfernung sind sogar Strukturveränderungen wie die Umverteilung von Teilchen möglich.<sup>[4]</sup> Auch die Bildung oder das Verschwinden von Rissen und anderen Defekten tritt in dieser Phase auf. Der Trocknungsprozess bestimmt in starkem Maße die endgültige Qualität von Opalen.

Da bei den meisten Depositionsmethoden Trocknung und Kristallbildung zeitgleich auftreten, gestaltet sich die Untersuchung des Trocknungsprozesses als schwierig.<sup>[5,10–12]</sup> In diesem Sinne hat die Kapillar-Depositionsmethode (siehe Abbildung S1 (S = Hintergrundinformationen)) einen klaren Vorteil, da der Trocknungsprozess erst nach der abgeschlossenen Teilchendeponition beginnt. Außerdem hat das Restwasser Interesse hervorgerufen, weil es die optischen Eigenschaften von Opalen stark beeinflusst.<sup>[13]</sup> Auch die Opaltrocknung nach der Deposition wurde untersucht<sup>[14]</sup> und führte zu einer Unterscheidung verschiedener Phasen des Trocknungsprozesses. Hier konzentrieren wir uns auf die Wasserverteilung in trocknenden Kristallen. Dieser Prozess könnte Auswirkungen auf Defektentstehung oder -entfernung haben.

Nach der Trennung der Kapillarzelle von der Suspension beginnt der Opal zu trocknen, und die Färbung des Opalfilms verändert sich innerhalb von einigen Minuten. Beginnend an den offenen Kanten der Kapillarzelle veränderte sich in unserem Experiment das Aussehen von transparent und rotmetallisch zu undurchsichtig. Die Farbveränderung folgte der Trocknungsfront, die die transparente von der undurchsichtigen Fläche trennte. Der Opalfilm, der sich zwischen zwei Glasscheiben der Größe 20 × 25 mm<sup>2</sup> befand, wurde innerhalb von 2 h vollständig undurchsichtig. Für einige Stunden blieb der Opal in diesem Zustand, bevor er wieder transparent wurde. Auch dieser Klärprozess beginnt an den offenen Kanten und bewegt sich hin zum Zentrum der Kapillarzelle.

Mit einem optischen Mikroskop kann beobachtet werden, dass nur die undurchsichtige Fläche Risse aufweist. Damit ist die Trocknungsfront identisch zur Rissfront. Rissbildung, -ausbreitung und -abstand wurden bereits ausführlich beschrieben.<sup>[15,16]</sup> Zusätzlich zu diesen Untersuchungen haben

[\*] M. Muldarisnur, Dr. F. Marlow  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)  
und  
Center for Nanointegration Duisburg-Essen (CENIDE)  
Universität Duisburg-Essen (Deutschland).  
E-Mail: marlow@mpi-muelheim.mpg.de

[\*\*] Wir möchten J. Sauer für Diskussionen zum Manuskript sowie der IMPRS for Surface and Interface Engineering in Advanced Materials (SurMat), der Europäischen Union und dem Ministerium für Innovation, Wissenschaft und Forschung des Landes NRW (Ziel2.NRW, EFRE) für ihre Unterstützung danken.

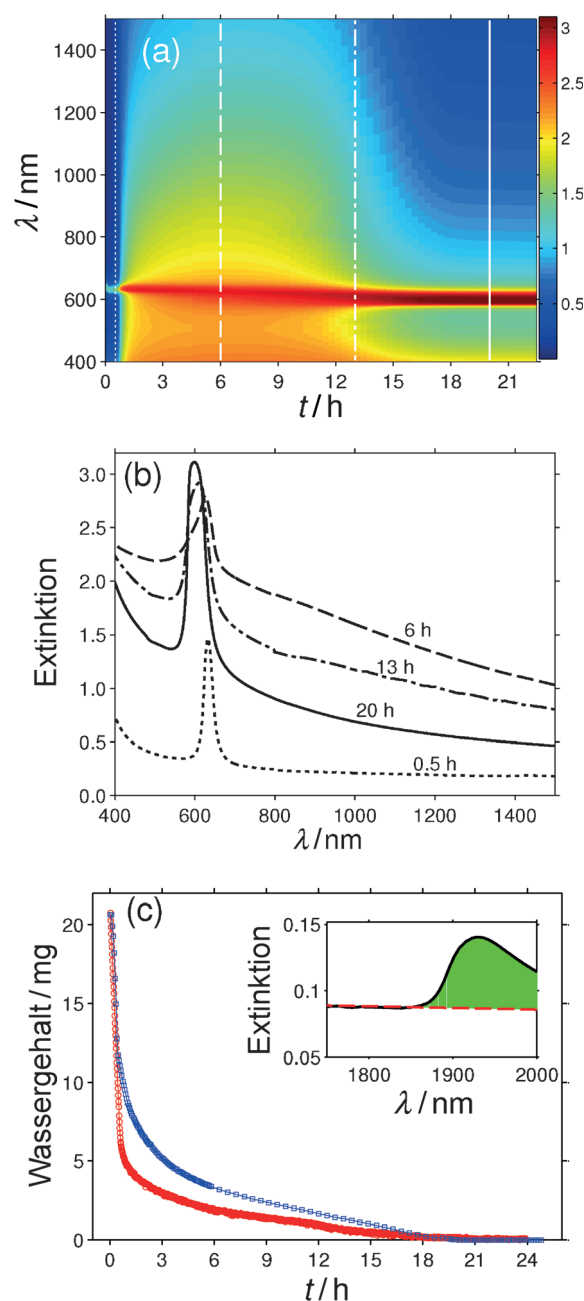
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201402423> zu finden.

wir beobachtet, dass der erneute Klärprozess erst auftritt, wenn der Wassergehalt schon sehr niedrig ist und keine Veränderungen im Rissmuster mehr auftreten. Deswegen muss der erneute Klärprozess etwas mit Veränderungen innerhalb der zusammenhängenden Opalbereiche zwischen den Rissen in der letzten Phase der Trocknung zu tun haben.

Die gemessenen Extinktionsspektren sind in Abbildung 1a als „Trocknungslandkarte“ dargestellt. Die Landkarte zeigt eine kontinuierliche Blauverschiebung und eine Einengung des Bragg-Peaks mit fortschreitender Zeit. Abbildung 1b stellt Spektren zu ausgewählten Zeiten dar, d.h. Schnitte durch die Trocknungslandkarte. Die Position, Intensität, Breite und Form des Bragg-Peaks verändern sich stark und sind reproduzierbar. Der Bragg-Peak zeigt eine Blauverschiebung und nimmt in seiner Intensität zu. Außerdem entwickelt sich die Form des Bragg-Peaks von nahezu Lorenz-förmig zu Gauß-förmig. Zwischenzeitlich (z.B. nach 6 h) ist der Bragg-Peak sehr asymmetrisch.

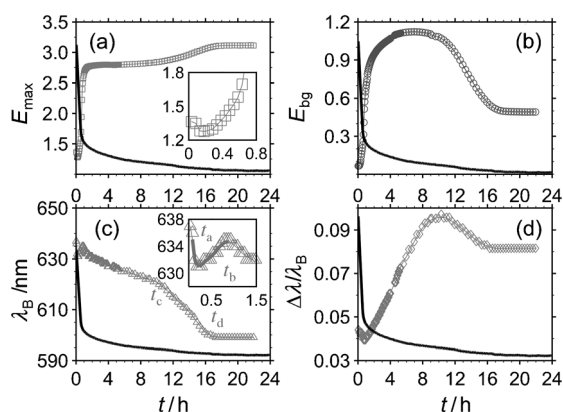
Der Wassergehalt des Opals (Abbildung 1c) nimmt mit einer fast konstanten Verlustgeschwindigkeit von  $(0.43 \pm 0.03) \text{ mg min}^{-1}$  am schnellsten innerhalb der ersten 50 min des Trocknens ab. In dieser Zeit entweicht mehr als 75 % des Wassers. Danach nimmt der Wassergehalt mit einer sehr viel niedrigeren Geschwindigkeit von ungefähr  $0.02 \text{ mg min}^{-1}$  weiter ab, bis das Porenwasser vollständig verschwunden ist. Die schnelle Abnahme des totalen Wassergehalts innerhalb der ersten 50 min muss der Entfernung des Wassers aus dem gesamten freien Volumen zwischen den Teilchen zugeschrieben werden. Die langsamere Abnahme des Wassergehalts danach kann wahrscheinlich der Wasserentfernung von den Teilchenoberflächen oder aus den schmalen Spalten bei den Kontaktstellen der Teilchen zugeordnet werden.

Um einen tieferen Einblick in den Trocknungsprozess von Opalen zu bekommen, wurde das zeitabhängige Verhalten ausgewählter spektraler Eigenschaften analysiert. Abbildung 2a zeigt die maximale Extinktion, die innerhalb der ersten Stunde zunächst leicht abnimmt, bevor sie plötzlich zunimmt und eine temporäre Sättigung erreicht. Der erreichte Wert hängt schwach von der Dicke des Opalfilms ab und bleibt konstant, bis er nach 10 h wieder leicht zunimmt. Der Extinktionsuntergrund ( $E_{bg} = E(1400 \text{ nm})$ ; Abbildung 2b) verändert sich in den ersten paar Minuten kaum, dann steigt er aber innerhalb der ersten Stunde plötzlich an. Nach einem breiten Maximum fällt er kontinuierlich bis zu seinem Endwert ab. Am Ende des Trocknungsprozesses ist der Extinktionsuntergrund immer höher als am Anfang. Der Bragg-Peak (Abbildung 2c) zeigt eine ausgeprägte Blauverschiebung, die überraschenderweise zwischen 0.2 und 1 h unterbrochen wird. Dieses Phänomen, das durch die Rotverschiebung nach der schnellen Blauverschiebung gekennzeichnet ist, wird hier „v-Ereignis“ genannt. Dem v-Ereignis folgt eine weitere kontinuierliche Abnahme der Bragg-Wellenlänge. Die Geschwindigkeit der Abnahme erhöht sich zwischen 10 und 17 h auf bis zu  $3 \text{ nm h}^{-1}$ . Die Breite des Bragg-Peaks ( $\Delta\lambda/\lambda_B$ , Abbildung 2d) nimmt nach einer anfänglichen Einengung des Peaks zu. Die Verbreiterung des Bragg-Peaks ist weniger ausgeprägt als die Veränderungen der anderen spektralen Eigenschaften. Nach einem Maximum nimmt die Breite bis zu einem Endwert ab.



**Abbildung 1.** a) Konturdiagramm der Extinktion  $E = -\log T$  in Abhängigkeit von der Zeit und Wellenlänge (Trocknungslandkarte). b) Schnitte durch die Landkarte für ausgewählte Zeiten, die in (a) durch verschiedene Linienarten dargestellt werden. c) Integraler (Gewicht, blau) und lokaler (spektroskopisch, rot) Wassergehalt in einem Opal während der Flüssigkeitsentfernung. Einschub: Zur Bestimmung des lokalen Wassergehalts genutzter Wasser-Peak.

Das Verhalten der spektralen Eigenschaften ist nach der erneuten Infiltration von Wasser in die getrockneten Opale reproduzierbar. Alle zeitlichen Eigenschaften des zweiten und dritten Trocknens sind den Eigenschaften des ersten Trocknungsvorgangs sehr ähnlich. Die Trocknungsvorgänge unterscheiden sich lediglich etwas in der Dauer der Sättigungszustände der maximalen Extinktion und des Extinktionsuntergrundes (siehe Hintergrundinformationen).



**Abbildung 2.** Das Verhalten ausgewählter spektraler Eigenschaften während des Trocknungsprozesses derselben Probe wie in Abbildung 1. a) Maximale Extinktion, b) Extinktionsuntergrund, c) Bragg-Wellenlänge, d) normierte Breite des Bragg-Peaks. Die durchgehende schwarze Kurve stellt den lokalen Wassergehalt dar (ohne Skala). Einige Details sind in den Einschüben zu finden. Die besonders überraschende Form von  $\lambda_B$  nach ungefähr 0.2 h ist hervorgehoben („v-Ereignis“).

Das zeitliche Verhalten der spektralen Eigenschaften hat offensichtliche charakteristische Punkte. Der erste charakteristische Punkt tritt bereits bei  $t_a = 0.2$  h auf, wo der überraschende Wiederanstieg der Position des Bragg-Peaks beginnt. Nach  $t_b = 1$  h ist dieser Anstieg beendet und das System zu dem normalen, erwarteten Verhalten zurückgekehrt. Bei  $t_c = 10$  h beginnt eine Beschleunigung der Schrumpfung, die bei  $t_d = 17$  h endet. Wie können diese charakteristischen Zeiten und die durch sie definierten Phasen der Opalentwicklung verstanden werden?

Während  $0 < t < t_a$  (Phase a) verlässt das meiste Wasser die Kugelzwischenräume des Opals, was zur Entstehung von Hohlräumen führt. Die zusätzliche Oberfläche der Hohlräume erzeugt einen starken Druck im Opal, der eine Kompression des Gitters zur Folge hat. Diese Kompression offenbart sich in der starken Blauverschiebung des Bragg-Peaks. Der zweite Einfluss auf die Bragg-Wellenlänge ergibt sich über den effektiven Brechungsindex  $n_{\text{eff}}$ , der in die Bragg-Gleichung  $\lambda_B = 2d_{\text{hkl}}n_{\text{eff}}$  eingeht. Bei der Wasserentfernung wird Wasser durch Luft ersetzt, und dadurch sollte  $n_{\text{eff}}$  in diesem Zeitabschnitt abnehmen („Verdünnung“ des optischen Materials). Wie bei der Gitterkompression nimmt  $\lambda_B$  durch diesen Einfluss also ab.

Im Hinblick auf die beschriebenen Kompressions- und Verdünnungseinflüsse überrascht Phase b ( $t_a < t < t_b$ ). Der Wiederanstieg von  $\lambda_B$  nach ungefähr 0.2 h kann durch keine der beiden beschriebenen Einflüsse erklärt werden. Eine erneute Dichtesteigerung des Opals in diesem Zeitabschnitt ist unwahrscheinlich, sodass die Zunahme von  $\lambda_B$  durch eine zeitliche Unterbrechung der Kompression verursacht sein muss. Dafür könnte eine Umverteilung des Restwassers im Opal der Grund sein. Die Trocknungsphase a hinterlässt eine dünne Wasserschicht, die die Teilchen umgibt. Das Wassersystem ist noch verbunden, aber eine große Spannung wirkt auf das System. Eine Reorganisation des Systems zu getrennten Wasserbrücken zwischen den Teilchen könnte diese

Spannung jedoch stark reduzieren. Genau das passiert wahrscheinlich während des v-Ereignisses. Die Verschiebung des Wassers von der Schale in die Brücken und eine veränderte Krümmung des Meniskus verringern den Druck auf den Opal. Der Teilchenabstand nimmt in diesem Zeitabschnitt zu. Als Konsequenz kommt es zu der schnellen Rotverschiebung des Bragg-Peaks.

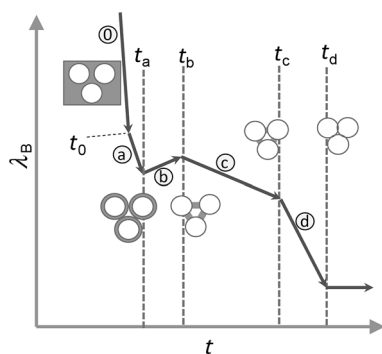
In Phase c ( $t_b < t < t_c$ ) kehrt das System zu seinem normalen Verhalten zurück. Die Bragg-Wellenlänge nimmt langsam ab, wohingegen  $\Delta\lambda/\lambda_B$  zunimmt. Außerdem können leichte Zunahmen von  $E_{\text{max}}$  und  $E_{\text{bg}}$  beobachtet werden. Wie erwartet verringert die Wasserentfernung in diesem Zeitabschnitt den Teilchenabstand. Zusammen mit der Abnahme von  $n_{\text{eff}}$  führt dies zu einer Blauverschiebung. Auch  $\Delta\lambda/\lambda_B$  sollte wegen der zunehmenden Modulation des Brechungsindex durch den Austausch von Wasser durch Luft zunehmen. Allerdings muss noch gesondert diskutiert werden, ob die gesamte Zunahme der Peak-Breite ausschließlich durch die veränderte Verteilung des Brechungsindex erklärt werden kann.

In Phase d ( $t_c < t < t_d$ ) wird eine beschleunigte Abnahme von  $\lambda_B$  beobachtet.  $E_{\text{max}}$  nimmt leicht zu, wohingegen alle anderen spektralen Parameter abnehmen. Der Wasserverlust allein kann diese Veränderungen nicht erklären. Stattdessen müssen die Veränderungen zur Kompression der Kugeln im Opal in Beziehung stehen.<sup>[14]</sup> Andererseits sind diese Veränderungen reversibel. Darum wurde der Begriff „physikalisches Sintern“ als Beschreibung für diese Kompression eingeführt. Es muss von einem normalen Sinterprozess unterschieden werden, der zu chemisch verbundenen Kugeln führen würde (siehe Hintergrundinformationen).<sup>[14]</sup> Allerdings war bisher der Auslöser des Sinterprozesses ungeklärt. Die vorliegenden Daten zeigen nun, dass im relevanten Zeitabschnitt ( $t_c < t < t_d$ ) das Wasser aus dem Opal vollständig verschwindet. Demnach verschwinden die Wasserbrücken zwischen den Teilchen in dieser Zeit. Das heißt, dass sich die dielektrischen Doppelschichten auf den Teilchenoberflächen auflösen und auch der Kapillardruck verschwindet. Diese durch die Flüssigkeit wirkenden Kräfte werden durch eine direkte Van-der-Waals-Wechselwirkung ersetzt. Nach dem Zeitpunkt  $t_d$  ist die Endphase für den Opal erreicht. Dieser trockene Zustand zeigte auch nach einer Woche oder sogar nach einem Jahr keine spektralen Veränderungen mehr.

Die charakteristischen Zeiten hängen von der Filmdicke, Teilchengröße und Teilchenanordnung ab. Diese Parameter beeinflussen zwar die Trocknungskinetik, die genannten charakteristischen Punkte in den Kurven für die spektralen Eigenschaften treten aber immer auf. Der Trocknungsprozess läuft für dickere Filme und größere Teilchen langsamer ab (Hintergrundinformationen). Erste Experimente mit auf Polymethylmethacrylat (PMMA)-basierenden Kristallen lieferten kürzere Zeiten für  $t_a$  und  $t_b$ , aber längere Zeiten für  $t_c$  und  $t_d$ .

Abbildung 3 zeigt schematisch unser Bild des „Trocknungspfades“. Von besonderem Interesse ist die Umstrukturierung des Wassers von Schalen hin zu einer Verteilung in Brücken (v-Ereignis).

Zusammenfassend ist die Opaltrocknung mehr als die bloße Entfernung von Wasser aus den Hohlräumen. Die



**Abbildung 3.** Schema der Trocknungsphasen. Die Trocknung beginnt bei  $t_0 = 0$ . Die diskutierte Wasserverteilung zwischen den Teilchen ist in Grau dargestellt.

Wasserentfernung ruft erkennbare Veränderungen des Kugelgitters hervor. Eine plötzliche Umverteilung des Wassers äußert sich durch eine nicht intuitive Rotverschiebung des Bragg-Peaks. Der zugrunde liegende physikalische Prozess könnte ein Entnetzungsprozess im Nanometerbereich sein. Das Ereignis ist schockartig und könnte bei Experimenten zur Ausheilung von Opalen genutzt werden. Diese Experimente sollten Anpassungen der Oberflächenspannungen und der Van-der-Waals-Wechselwirkungen im trocknenden System mit einbeziehen.

In der letzten Phase der Trocknung tritt physikalisches Sintern<sup>[14]</sup> auf. Der Sinterprozess beginnt mit dem vollständigen Verschwinden des Wassers von den Kontaktstellen der Teilchen. Das Sintern ist mit einem merklichen Klärprozess des Kristalls verbunden. Dabei nimmt die Intensität des Bragg-Peaks zu, während der Extinktionsuntergrund abnimmt.

Das Verständnis von Nano-Entnetzung und physikalischem Sintern könnte zu Strategien für die Reduzierung intrinsischer Opaldefekte führen. Dies ist zwar eine Aufgabe

zukünftiger Arbeiten, jedoch zeigt die vorliegende Arbeit schon, dass die Trocknungsphasen die photonischen Eigenschaften und nachteilige Streuung an den intrinsischen Defekten signifikant beeinflussen.

Eingegangen am 14. Februar 2014

Online veröffentlicht am 22. Mai 2014

**Stichwörter:** Entnetzung · Kolloide · Nanostrukturen · Selbstorganisation · Wasser

- [1] F. Marlow, M. Muldarisnur, P. Sharifi, H. Zabel, *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 073401.
- [2] Y. A. Vlasov, V. N. Astratov, A. V. Baryshev, A. A. Kaplyanskii, O. Z. Karimov, M. F. Limonov, *Phys. Rev. E* **2000**, 61, 5784.
- [3] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 693.
- [4] F. Marlow, M. Muldarisnur, P. Sharifi, R. Brinkmann, C. Mendive, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6212.
- [5] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2132.
- [6] D. J. Norris, E. G. Arlinghaus, L. Meng, R. Heiny, L. E. Schriener, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1393.
- [7] A. S. Dimitrov, K. Nagayama, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 462.
- [8] G. S. Lozano, L. A. Dorado, R. A. Depine, H. Míguez, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 185.
- [9] Y. K. Koh, C. H. Yip, Y.-M. Chiang, C. C. Wong, *Langmuir* **2008**, 24, 5245.
- [10] M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S. G. Romanov, C. M. S. Torres, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2508.
- [11] H. Míguez, F. Meseguer, C. López, A. Mifsud, J. S. Moya, L. Vázquez, *Langmuir* **1997**, 13, 6009.
- [12] H. Fudouzi, *Colloids Surf. A* **2007**, 311, 11.
- [13] F. Gallego-Gómez, A. Blanco, V. Canalejas-Tejero, C. López, *Small* **2011**, 7, 1838.
- [14] I. Popa, F. Marlow, *ChemPhysChem* **2008**, 9, 1541.
- [15] H.-L. Li, W. Dong, H.-J. Bongard, F. Marlow, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 9939.
- [16] M. Muldarisnur, F. Marlow, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 414.