

Biologisch inspirierte Superbenetzbarkeit – von der Grundlagenforschung zur praktischen Anwendung

Liping Wen, Ye Tian und Lei Jiang*

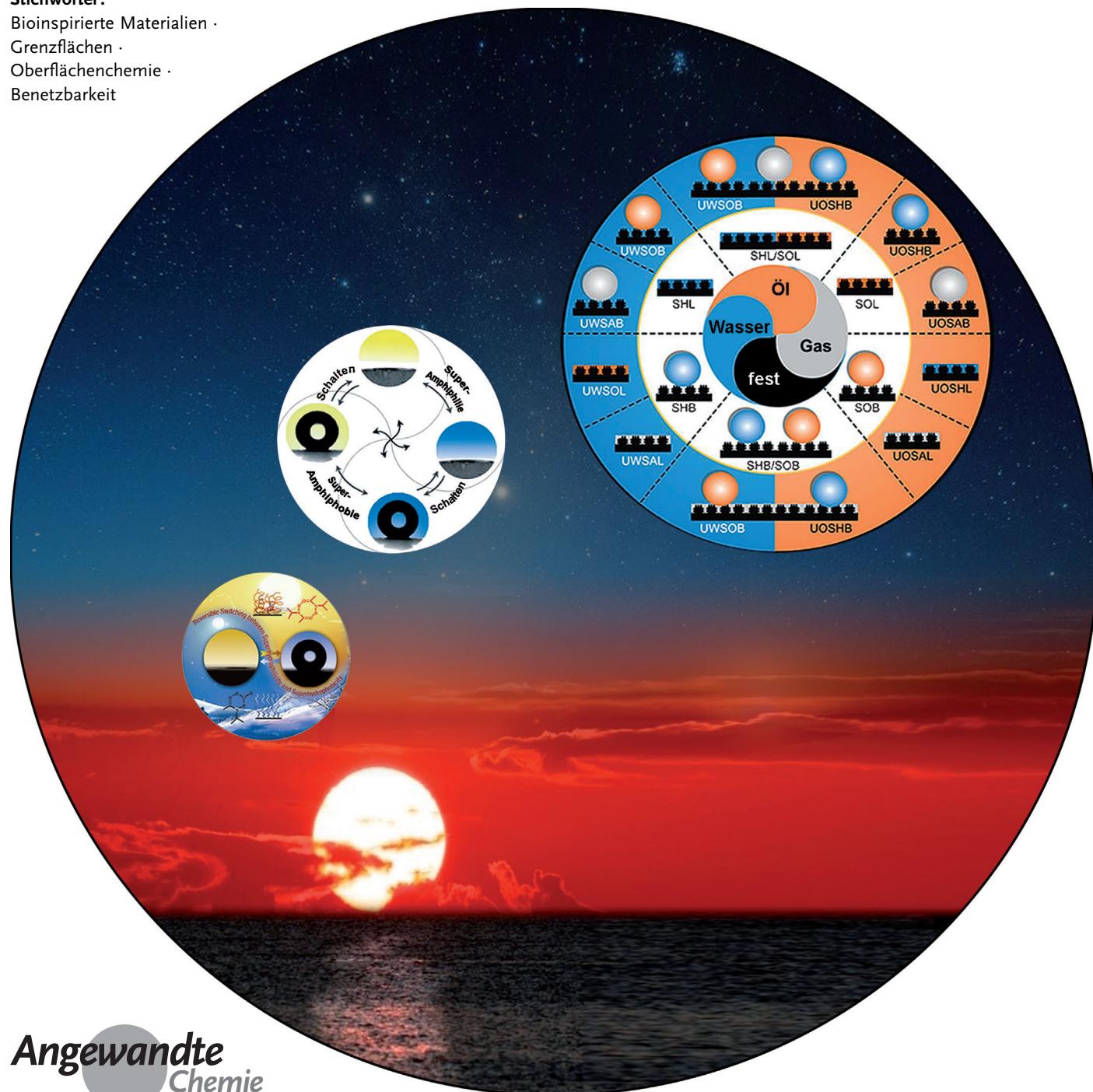
Stichwörter:

Bioinspirierte Materialien ·

Grenzflächen ·

Oberflächenchemie ·

Benetzbarkeit



Das Maßschneidern von Benetzbarkeit ist in den Oberflächenwissenschaften zwar wohlbekannt, aber dennoch ein hochinteressantes Thema, das bei der Lösung von größeren praktischen Problemen von enormem Interesse ist. In letzter Zeit wurden sowohl in der Natur als auch in Experimenten verschiedene superbenetzbare Systeme entdeckt. In diesem Aufsatz stellen wir drei Arten von Superbenetzbarkeit vor: dreidimensionale, zweidimensionale und eindimensionale Materialoberflächen. Durch das Kombinieren verschiedener Superbenetzbarkeiten lassen sich neue funktionale Grenzflächensysteme generieren und in Bauteile integrieren, die anschließend zur Lösung von aktuellen und zukünftigen Problemen im Zusammenhang mit Ressourcen, Energie, Umwelt und Gesundheit verwendet werden können.

1. Einleitung

Die Benetzbarkeit ist eine grundlegende Eigenschaft fester Oberflächen. Sie ist derzeit hochaktuell und spielt eine wesentliche Rolle bei der Lösung von Problemen im Zusammenhang mit Energie, Umwelt, Ressourcen und Gesundheit. Die Forschung zur Grenzfläche zwischen festen Materialien und Flüssigkeiten oder Fluiden begann 1805 mit der Einführung der Youngschen Gleichung, die eine Basis für die weitere Untersuchung der Benetzbarkeit bietet.^[1] Seit damals sind verschiedene Modelle und Prinzipien entwickelt worden, von denen einige weitverbreitete Akzeptanz gefunden haben und in die aktuelle Praxis einfließen. 1907 berichtete Ollivier als Erster über eine superabweisende Oberfläche, die durch das Beschichten eines Substrats mit Ruß entstanden war. Der resultierende Kontaktwinkel betrug annähernd 180°^[2] während das Konzept der superhydrophoben Oberflächen erst 1997 in den Fokus des Interesses rückte, als Barthlott und Neinhuis die Erklärung für die Ursache des „Lotus-Effekts“ lieferten.^[3] Sie nahmen an, dass der selbsteinigende Effekt mit mikrometergroßen Papillen und epikutikularem Wachs im Zusammenhang steht. Fünf Jahre später wurde basierend auf dem Lotusblatt ein genauerer Funktionsmechanismus solcher superhydrophoben Oberflächen beschrieben, bei dem chemische Zusammensetzungen und geometrische Oberflächenstrukturen miteinander verbunden werden.^[4] Es zeigte sich, dass auch andere biologische Oberflächen eine Superbenetzbarkeit zeigen. Dazu gehören das Reisblatt,^[4] der Rücken des Nebeltrinker-Käfers,^[5] die Beine des Wasserläufers,^[6] Spinnenseide^[7] und Fischschuppen.^[8] Diese Oberflächen sind eine Quelle der Inspiration für die Entwicklung, Herstellung und Anwendung von superbenetzbaren Oberflächen. Aus einem 2011 veröffentlichten Bericht über die weltweite Forschung in Materialwissenschaften und -technologie (Abbildung 1A)^[9] geht hervor, dass hinsichtlich der Gesamtzahl der Zitierungen superhydrophobe Oberflächen den 7. Platz unter 438 aktuellen Aktivitäten in Chemie, Physik sowie Ingenieurs- und Biowissenschaften einnehmen. Dies bestätigt, dass Superhydrophobie an Luft ein bedeutendes Thema ist und zudem auch Anwendungsmöglichkeiten bei Materialoberflächen bietet. Insbesondere, wenn an Luft superhydrophobe Oberflächen

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	3449
2. Theoretische Grundlagen	3449
3. Anwendungen superbenetzbarer Oberflächen	3450
4. Zusammenfassung und Ausblick	3460

auch auf Wasser- und Ölsysteme erweitert werden, lassen sich zukünftig weitere Fortschritte erzielen.

Auch die Recherche im ISI Web of Science nach dem Begriff „super-wettability“ zeigt eine immer schnellere Zunahme der Zahl der jährlichen Publikationen (Abbildung 1B). Außer Superhydrophobie an Luft umfasst Superbenetzbarkeit auch: Superhydrophilie, Superoleophobie und Superoleophilie an Luft (siehe mittlerer Teil von Abbildung 2); Superhydrophobie, Superhydrophilie, Superaerophobie und Superaerophilie unter Öl (siehe rechter Teil von Abbildung 2); sowie Superoleophobie, Superoleophilie, Superaerophobie und Superaerophilie unter Wasser (siehe linker Teil von Abbildung 2).^[10] Obwohl im Hinblick auf superhydrophobe Oberflächen von der Grundlagenforschung bis zur praktischen Anwendung große Fortschritte erzielt wurden,^[11–15] sind noch weitere Arbeiten nötig, um die Anwendungen auf andere superbenetzbare Oberflächensysteme auszuweiten (Abbildung 2).

2. Theoretische Grundlagen

Die Benetzbarkeit wird durch die chemische Zusammensetzung sowie die topographische Struktur der Oberflächen beeinflusst.^[16,17] Demzufolge können superbenetzbare Oberflächen durch Veränderung dieser beiden Faktoren konstruiert werden. Bei einem statischen und flachen Substrat ist die Benetzbarkeit durch die freie Oberflächenenthalpie bestimmt, die sich aus der Youngschen Gleichung ergibt [Gl. (1)].^[1]

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta \quad (1)$$

Dabei ist θ der Kontaktwinkel im Young-Modus, und γ_{sv} , γ_{sl} und γ_{lv} sind die verschiedenen an diesem System beteilig-

[*] Dr. L. Wen, Dr. Y. Tian, Prof. L. Jiang
Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS)
Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry
Chinese Academy of Sciences
Peking 100190 (V.R. China)
E-Mail: jianglei@iccas.ac.cn

ten Oberflächenspannungen (fest/gasförmig, fest/flüssig und flüssig/gasförmig). Tatsächlich sind nur wenige feste Oberflächen wirklich flach. Daher muss bei der Bestimmung der Oberflächenbenetzbarkeit auch die Oberflächenrauigkeit berücksichtigt werden. Für die Oberflächenrauigkeit werden als theoretische Modelle üblicherweise das Wenzel-Modell,^[18] das Cassie-Modell^[19] sowie der Übergang zwischen dem Wenzel- und Cassie-Modell herangezogen.^[20] Im Wenzel-Modell (Abbildung 3A) weicht der gemessene θ^* -Wert ein wenig von dem auf flachen Oberflächen gemessenen Kontaktwinkel ab [Gl. (2)].

$$\cos\theta^* = R \cos\theta \quad (2)$$

Dabei ist R die Rauigkeit der tatsächlichen Oberfläche. R ist stets größer als 1. Dies bedeutet, dass die Einführung von R stets zu einer verbesserten Oberflächenbenetzbarkeit führen wird. In diesem Modell kann die Oberflächenrauigkeit entweder die Benetzbarkeit ($\theta_{\text{KW}} < 65^\circ$; KW = Kontaktwinkel) oder die Nichtbenetzbarkeit ($\theta_{\text{KW}} > 65^\circ$) begünstigen, je nach der chemischen Zusammensetzung des Materials.^[21,22] Basierend auf der Superhydrophobie kann das Wenzel-Modell auch auf andere superbenetzbare Systeme erweitert werden, etwa Superoleophobie an Luft, Superoleophobie und Superaerophobie unter Wasser und Superhydrophobie und Superaerophobie unter Öl.

Besteht die Oberfläche jedoch aus kleinen Erhebungen, deren Zwischenräume nicht von der Flüssigkeit gefüllt werden können und daher mit Luft gefüllt sind (d.h., unter dem Flüssigkeitströpfchen ist Luft gefangen), lässt sich das Benetzungsphänomen durch das so genannte Cassie-Baxter-Modell (auch Cassie-Modus genannt) beschreiben [Abbildung 3B; Gl. (3)].

$$\cos\theta^* = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \quad (3)$$

Dabei sind θ_1 und θ_2 die effektiven Kontaktwinkel des Flüssigkeitströpfchens auf der Oberfläche 1 bzw. Oberfläche 2. f_1 und f_2 sind die effektiven Flächenverhältnisse von Oberfläche 1 und Oberfläche 2 ($f_1 + f_2 = 1$). Selbstverständlich ist der entsprechende θ^* -Wert stets größer als der einer flachen Oberfläche aus dem gleichen Material, da die Poren mit Luft gefüllt sind, was vom Cassie-Modell genutzt wird, um den Kontaktwinkel in einem Flüssig/Gas/Feststoff-System zu



Liping Wen ist Associate Professor am Institute of Chemistry an der Chinese Academy of Sciences (ICCAS). Er erhielt seinen MS in organischer Chemie 2007 von der Liaoning Normal University, wo er Ciprofluoxacin-Derivate untersuchte. Dann schloss er sich der Gruppe von Prof. Lei Jiang an und promovierte 2010 am ICCAS in physikalischer Chemie. Anschließend arbeitete er drei Monate lang als Gastwissenschaftler bei Prof. Tomokazu Iyoda in Japan. Seine aktuellen wissenschaftlichen Interessen richten sich auf die Konstruktion und die Anwendung von biomimetischen, „intelligenten“ Membranen.

beschreiben. Solch ein Modell kann auch die Situation in einem Öl/Wasser/Feststoff-System beschreiben. In diesem Fall besteht die rauere Oberfläche aus einem Feststoff und Wasser, und das Cassie-Modell kann gemäß Gleichung (4) ausgedrückt werden (Abbildung 3C).

$$\cos\theta_o = f \cos\theta_o + f < M- > 1 \quad (4)$$

Dabei ist f der Oberflächenanteil des Feststoffs, θ_o der Kontaktwinkel eines Ölropfchens auf einer flachen Oberfläche in Wasser und θ_o' der Kontaktwinkel eines Ölropfchens auf einer rauen Oberfläche in Wasser. Im Wasser/Ol/Feststoff-System kann die Benetzbarkeit einer festen Oberfläche durch ein Ölropfchen üblicherweise durch die oben dargestellte, modifizierte Young-Gleichung bestimmt werden [Gl. (1)]. Daher kann die Oberflächenrauigkeit nach wie vor durch ein überarbeitetes Cassie-Modell betrachtet werden. Wenn ein rundes Flüssigkeitströpfchen im Cassie-Modus physikalisch gepresst wird, verändert sich der Fest/Flüssig-Kontaktmodus vom Cassie- zum Wenzel-Zustand. Diese Veränderung gibt an, dass zusätzlich zur Koexistenz ein Übergang zwischen diesen beiden superhydrophoben Zuständen auftreten kann (Abbildung 3D). Im dynamischen Fall wird diese Benetzbarkeit jedoch durch den Fortschreitwinkel (θ_{Adv}) und den Rückzugswinkel (θ_{Rec}) charakterisiert. Beide hängen von der Adhäsion der Materialien ab (Abbildung 3E). Im Allgemeinen bedeutet Superhydrophobie einen höheren θ_{KW} -Wert mit einer kleinen Kontaktwinkelhysterese, die durch $\theta_{\text{Adv}}/\theta_{\text{Rec}}$ oder den Gleitwinkel θ_{SA} charakterisiert wird (Abbildung 3F).

3. Anwendungen superbenetzbarer Oberflächen

3.1. Anwendungen zweidimensionaler superbenetzbarer Oberflächen

3.1.1. Abweisende Oberflächen

Mit zunehmender Nachfrage nach „intelligenten“ Oberflächen verlagert sich der Forschungsschwerpunkt vermehrt auf die Entwicklung von wasserabweisenden Oberflächen, die vielfältige Eigenschaften aufweisen können, wie Selbstreinigung (Abbildung 4A),^[23,24] Antibeschlagseigenschaften (Abbildung 4B),^[25,26] Entspiegelung^[27,28] und Korrosionsfes-



Ye Tian ist Associate Professor am Institute of Chemistry an der Chinese Academy of Sciences (ICCAS). 2006 erhielt sie ihren B.S. von der Northeast Normal University (Changchun, China). Dann schloss sie sich der Gruppe von Prof. Lei Jiang an und promovierte 2011 am ICCAS in physikalischer Chemie. Ihre wissenschaftlichen Interessen konzentrieren sich auf biomimetische, „intelligenten“ einzelne Nanokanäle.

tigkeit (Abbildung 4C),^[29,30] und sich auch für biologische Anwendungen eignen können.^[31] Die üblicherweise verwendeten Materialien für diese Anwendungen umfassen Textilien,^[32–34] Glas,^[35–38] Metalle und deren Legierungen.^[39–41] Ihre Oberflächen werden vor einer Benetzung, Kontamination oder Faulen durch Wasser- und Ölschmutzstoffe geschützt. Aktuell werden verschiedenste Materialien zur Herstellung von selbstreinigenden Textilien verwendet. Dazu gehören wasserabweisende Silicone,^[23] Polydimethylsiloxan,^[42] Sol-Gel-Materialien^[43] sowie photokatalytische Titandioxid-Nanopartikel.^[44]

Wasserabweisende Oberflächen können nicht nur durch das Aufbringen von Beschichtungen mit niedriger Oberflächenenergie, sondern auch durch Erhöhung der Oberflächenrauigkeit hergestellt werden. Letzteres kann z.B. durch Plasmaätzungen erfolgen. Unsere Gruppe entwickelte kürzlich eine zweistufige Technik, die eine Plasmabehandlung und eine chemische Modifizierung von Fluorkohlenstoffen vor sieht, um selbstreinigende, superamphiphobe (superhydrophobe und superoleophobe) Textilien zu erhalten (Abbildung 4A).^[24] Bis heute wurden zahlreiche kommerzielle Produkte aus selbstreinigenden Stoffen entwickelt. Es wäre jedoch äußerst vorteilhaft, diese Textilien mit einer guten Beständigkeit gegenüber Waschen, Sonnenlicht sowie der Exposition gegenüber hohen und tiefen Temperaturen auszustatten. Allerdings ist dies nach wie vor eine anspruchsvolle Aufgabe.

Zusätzlich zu den für Textilien genutzten Selbstreinigungseigenschaften ließe sich die Antibenetzungseigenschaft auch für Antibeschlag,^[23,24] und Antireflexmaterialien^[27,28] für Gebäude und für optische Materialien verwenden, etwa Fenster für höhere Gebäude, elektronische Geräte, Brillengläser, optische Spiegel und Linsen. Am häufigsten wird hierzu Titandioxid auf die äußeren Oberflächen aufgebracht, wodurch nicht nur eine Selbstreinigungs-, sondern auch eine Antibeschlagswirkung erreicht werden kann (Abbildung 4B).^[35–38] Um optisch transparente oder entspiegelte Oberflächen herzustellen, muss im Wesentlichen die Oberflächenrauigkeit erhöht werden. Zum Beispiel entwickelten Nakajima et al. eine transparente Oberfläche mit Selbstreinigungseigenschaften durch die Einstellung der Oberflächenrauigkeit in einen Bereich von rund 30–100 nm.^[25] Eine abweisende Oberfläche kann Feuchtigkeits- und Dreckansammlungen verhindern und die Oberfläche rutschig und

abriebfest machen. Auf diese Weise lässt sich auch die Ge räteeffizienz wirkungsvoll verbessern. Darüber hinaus können mithilfe abweisender Metallocberflächen auch Korrosion und Oxidation der Metalle verhindert werden (Abbildung 4C).^[29] In einigen stark verschmutzenden Umgebungen sind diese selbstreinigenden Materialien allerdings ineffizient. Um zukünftiger Nachfrage zu begegnen, müssen daher multifunktionale, schmutzabweisende, selbstreinigende Produkte entwickelt werden.

3.1.2. Vereisungsschutz

Die Schaffung von Oberflächen mit Vereisungsschutz (Abbildung 4D) war lange Zeit eine technische Herausforderung, denn es ist bekannt, dass Vereisung für die Luft- und Raumfahrt sowie Radar- und Transporttechnologien ein ernstes Problem darstellt. Anhaftendes Eis kann sogar letztlich die Zerstörung von Transportfahrzeugen verursachen. Zum Beispiel kann der kalte Dampf in oberen Luftsichten ohne Weiteres kondensieren und anschließend auf der Oberfläche eines Flügels gefrieren, was im schlimmsten Falle zu einer drastischen Verringerung der Auftriebskraft und letztlich zu einer Katastrophe führen kann. Eine wasserabweisende und selbstreinigende superhydrophobe Oberfläche könnte Eisanhafung verringern oder das Gefrieren verzögern und bietet somit großes Potenzial für einen Vereisungsschutz. Quéré und Mitarbeiter berichteten, dass das Gefrieren von Wassertröpfchen auf kalten, mikrotexturierten, superhydrophoben Oberflächen beträchtlich verzögert werden konnte.^[51] Umgekehrt verteilten sich Wassertröpfchen auf einer flachen Oberfläche schneller und bildeten dabei einen Film, der sofort gefrieren kann. Kürzlich entwickelten Song und Mitarbeiter eine mikro-/nanoporöse superhydrophobe Oberfläche, die auf wirksame Weise die Selbstentfernung von Mikrotröpfchen steuern konnte.^[52] Ihren Überlegungen nach bietet die Luftunterschicht in einer superhydrophoben Oberfläche eine beachtliche Wärmeisolierung und könnte so den Gefrierprozess auf kalten, superhydrophoben Materialien verzögern. Die induzierte multi-hierarchische Struktur wird für die Entwicklung neuer Materialien für Anwendungen, insbesondere hinsichtlich Vereisungsschutz, Wärmetausch, Wassergewinnung und Antibeschlags-eigenschaften von großer Bedeutung sein.

3.1.3. Strukturierte Kristallisierung

Neue Strategien zur Materialherstellung sind bei der Weiterentwicklung von Wissenschaft und Technologie von grundlegender Bedeutung. Zur Konstruktion von Nanomaterialien wurden zahlreiche Methoden und Techniken genutzt. Als Alternative zu üblicherweise verwendeten Verfahren hat sich die Nutzung von Mustern aus Bereichen mit entgegengesetzter Benetzung auf zweidimensionalen Substraten als einfaches und bequemes Verfahren erwiesen, um ausgerichtete Nanomaterialien herzustellen.^[53–55] Der Schlüssel zu dieser Strukturierungsmethode liegt in den Trägerphasen, die das lyophil/lyophob strukturierte Substrat benetzen oder entnetzen können, das die tragenden Materialien selektiv lokalisieren kann. Zum Beispiel zeigten



Lei Jiang ist Professor am Institute of Chemistry der Chinese Academy of Sciences (ICCAS) und Dean der School of Chemistry and Environment, Beihang University. Nach seinem B.Sc. (1987) und M.Sc. (1990) promovierte er 1994 an der Jilin University of China (bei Prof. Tiejin Li). Dann arbeitete er als Postdoktorand bei Prof. Akira Fujishima an der Tokyo University und später unter Prof. Kazuhito Hashimoto als Senior Researcher an der Kanagawa Academy of Sciences and Technology. 1999 ging er an das ICCAS. Er beschäftigt sich vorwiegend mit biologisch inspirierten, mehrskaligen Grenzflächenmaterialien mit Superbenetzbarkeit.

(A)

Rank	Field description within materials science	Core papers	Citations	Citation impact
1	Electronic properties of graphene	6	9,524	1587.3
2	Polymer solar cells	15	6,656	443.7
3	Multiferroic and magnetoelectric materials	31	6,509	210.0
4	Titanium dioxide nanotube arrays in dye-sensitized solar cells	47	5,645	120.1
5	ATRP and click chemistry in polymer synthesis	34	5,129	150.85
6	Graphene oxide sheets	16	4,815	300.9
7	Superhydrophobic surfaces	47	4,732	100.7
8	High-Tc ferromagnetism in zinc oxide diluted magnetic semiconductors	48	4,667	97.2
9	Highly selective fluorescent chemosensors	46	4,581	99.6
10	Electrospun nanofibrous scaffolds for tissue engineering	45	4,577	101.7
11	Ductile bulk metallic glasses	41	4,267	104.1
12	Single-molecule magnets	47	4,013	85.4
13	Self-assembling supramolecular nanostructured gel-phase materials	33	3,810	115.4
14	Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery and biosensing applications	34	3,693	108.6
15	Mechanical properties of nanocrystalline metals	45	3,682	81.8
16	Discotic liquid crystals for organic semiconductors	30	3,637	121.2
17	Gold nanorods for imaging and plasmonic photothermal therapy of tumor cells	21	3,506	166.9
18	Highly ordered mesoporous polymer and carbon frameworks	25	3,362	134.5
19	Upconversion fluorescent rare-earth nanocrystals	49	3,351	68.4
20	Molecular logic circuits	47	3,315	70.5

(B)

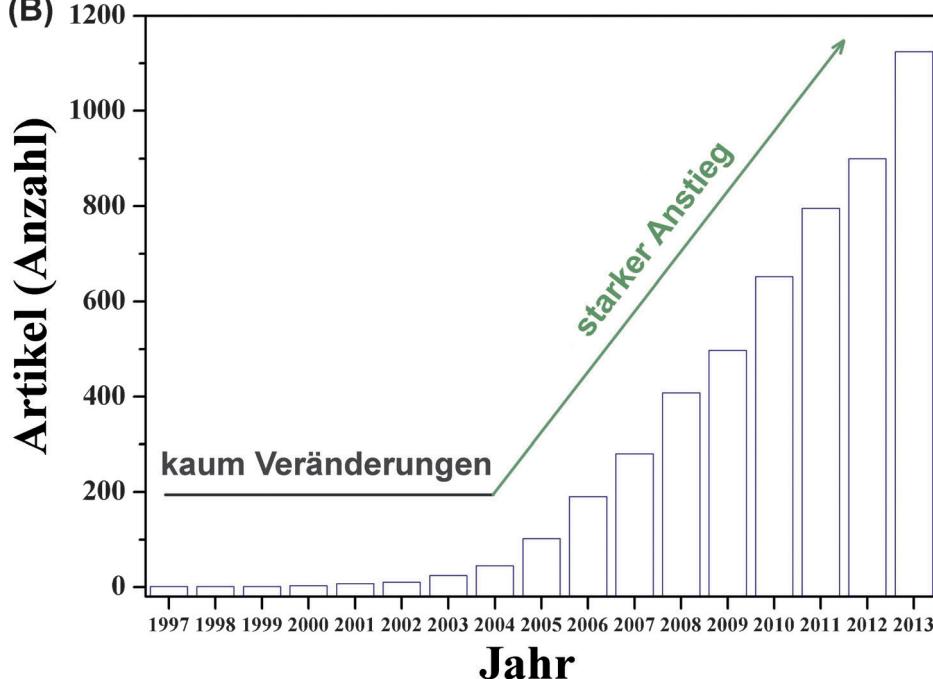


Abbildung 1. Superbenetzbarkeit ist für verschiedenste Bereiche interessant. A) „Superhydrophobe Oberflächen“ standen zwischen 2006 und 2010 im Essential Science Indicator auf dem 7. Platz der 20 wichtigsten Forschungsbereiche der Materialwissenschaften. B) Anzahl der im ISI Web of Science unter dem Begriff „Superbenetzbarkeit“ indizierten Publikationen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [9] (A).

Whitesides und Mitarbeiter die Herstellung von geordneten 2D-Anordnungen aus Mikro- und Nanopartikeln, wobei sie strukturierte, selbstorganisierte Monolagen(SAM)-Template verwendeten. Ein solches Muster ermöglicht die Steuerung der Dichte, Größe und Orientierung der wachsenden Kris-

talle.^[53] Die gewachsenen Kristalle basieren auf anorganischen Salzen wie CaCl_2 , CuSO_4 und KNO_3 . Mit einer ähnlichen Methode entwickelten Bao und Mitarbeiter Präparate aus metallischen Nanostäbchen und organischen halbleitenden Einkristallen, wobei deren Orientierung und Anordnung durch Oberflächen mit einer strukturierten Benetzbarkeit dirigiert wurden.^[54] Wir selbst verwendeten kürzlich superbenetzbare Oberflächen, um die Herstellung verschiedenster Arten, Größen und Orientierungen von strukturierten Nanokristallen zu steuern. Die Materialien umfassen kleine organische Moleküle, Nanopartikel (Abbildung 4E), anorganische Salze (Abbildung 4F) und Polymere.^[56] Solche gut ausgerichteten Nanostrukturen finden mögliche Anwendungen z.B. in Solarzellen, lichtemittierenden Dioden, Feldeffekttransistoren und hochempfindlichen Sensoren, der Berechnungslogik und Mikroschaltkreisen.

3.1.4. Chemische Reaktionen

Seit der Einführung der modernen Chemie durch Lavoisier 1775 werden herkömmliche chemische Reaktionen in Reagenzgläsern, Kolben oder anderen Glasbehältern durchgeführt. Forderungen nach einer effizienten Verwendung von wertvollen Reagenzien und Lösungsmitteln, präzise kontrollierten Reaktionsbedingungen, einer sicheren Herstellung von Explosivstoffen und der Fähigkeit zur Einbindung von Reaktionen in einen digitalen Chip setzen die Miniaturisierung von chemischen Reaktionssystemen voraus. In den letzten Jahren haben Mikroreaktortechniken wie Mikroemulsionen,^[57] Arraybasierte Mikroreaktoren^[58] oder Mikrofluidiksysteme^[59] großes

Interesse auf sich gezogen, da sie die Reaktionsminiaturisierung durch Kompartimentierung der Reaktionen in Tröpfchen mit einem Volumen im Nano- bis Mikroliterbereich ermöglichen. Durch die Beschränkung von Prozessen auf ein mikroskaliges Kompartiment könnten Miniaturreaktionssysteme

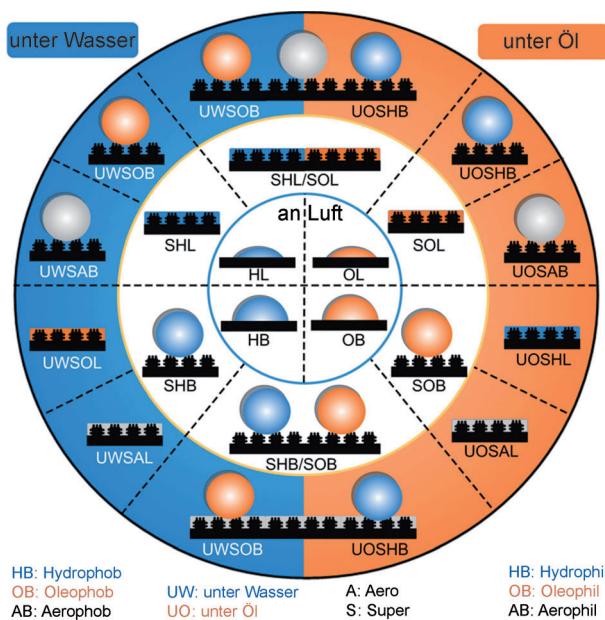


Abbildung 2. Das System der Superbenetbarkeit. Innerer weißer Ring: Hydrophilie, Oleophilie, Hydrophobie und Oleophobie auf flachen Substraten an Luft. Nach Einführung von Rauigkeit (weißer Ring) können an Luft Superhydrophilie-, Superoleophilie-, Superhydrophobie- und Superoleophobie-Zustände erzeugt werden. Rechte, orangefarbene Ringhälfte: Superhydrophobie, Superhydrophilie, Superaerophobie und Superaerophilie auf rauen Substraten unter Öl. Linke, blaue Ringhälfte: Superoleophobie, Superoleophilie, Superaerophobie und Superaerophilie auf rauen Substraten unter Wasser. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [10].

me (MRS) vielversprechende Anwendungen finden, etwa bei der Wirkstoffsuche, DNA-Analyse und Synthese von Molekülen oder Partikeln sowie bei Hochdurchsatzanalysen. Dadurch wurden allmählich auf verschiedenen Prinzipien basierende MRS entwickelt. Die effizienteste Technik nutzt superhydrophobe Materialien, um viele chemische Reaktionen durchzuführen, darunter Kombinationsreaktionen, Zersetzungreaktionen und Veretherungen.^[60,61] Zum Beispiel bieten wässrige Tröpfchen in Öl einen eingeschränkten Raum innerhalb des koaleszierten Tröpfchenreaktors zur Durchführung einer Miniaturreaktion, die eine lange Reaktionszeit sowie Hitze benötigt.^[61] Außerdem durch Reaktionen zwischen verschiedenen Wassertröpfchen wurden Arrays aus dendritischen Goldmikroblumen mit einigen Superhydrophobie-vermittelten elektrochemischen Reaktionen generiert, wobei eine superhydrophobe Elektrode mit Säulenstruktur Anwendung fand (Abbildung 4G).^[48] Anders als traditionelle hydrophile Metall/Halbleiter-Elektroden ermöglicht diese abweisende Reaktionsoberfläche wegen der innerhalb der strukturellen Lücken gefangenen Lufttaschen nur einen restriktiven Kontakt zwischen Elektrolyt und Säulenspitzen. Solch ein System könnte allerlei elektrochemische Reaktionen verwirklichen.

3.1.5. Strukturieren und Drucken

Das Strukturieren der steuerbaren Oberflächenbenetbarkeit hat weitverbreitet wissenschaftliche Neugier geweckt,

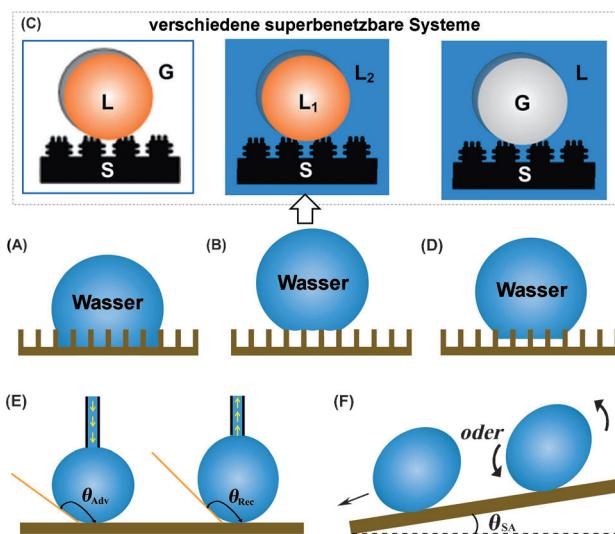


Abbildung 3. Wirkung der Oberflächenstruktur auf das Benetzungsvorhalten von festen Substraten. A) Benetzter Kontakt zwischen der Flüssigkeit und der rauen Oberfläche (Wenzel-Modus). B) Nichtbenetzter Kontakt zwischen der Flüssigkeit und der rauen Oberfläche (Cassie-Modus). C) Cassie-Modell: Die Erweiterung der superhydrophoben Oberflächen an Luft, wie SOB-, UWSOB-, UWSAB-, UOSHB- und UOSAB-Zustände (siehe Abbildung 2).^[10] S=feste Phase, L=flüssige Phase und G=Gaspause. L₁ und L₂ können Wasser, Polymer, flüssigkristalline Moleküle, ionische Flüssigkeiten und anderes sein. D) Intermediärer Zustand zwischen Wenzel- und Cassie-Modus. E) Fortschreitwinkel θ_{Adv} und Rückzugswinkel θ_{Rec} . F) Neigungswinkel, d.h. der so genannte Abroll- oder Gleitwinkel θ_{SA} .

und zwar wegen der Bedeutung sowohl für die Grundlagenforschung als auch für praktische Anwendungen und insbesondere im Bereich der Druckindustrie.^[14] Während des Druckprozesses ist die steuerbare Benetbarkeit einer der wichtigsten Aspekte. Derzeit ist das Strukturieren der steuerbaren Benetbarkeit der Druckplattenoberfläche entscheidend für die Bildung von klaren Bildbereichen und Nichtbildbereichen bei Drucktechniken, die auf Benetzen und Entnetzen basieren. Mit der Entwicklung der Nanotechnologie entstehen derzeit viele neue Mikro-/Nanostrukturverfahrenstechniken, und es wurden verschiedenste Strukturen entworfen und hergestellt. Demzufolge hat sich eine ganze Reihe neuer Techniken für spezielle Druckprozesse entwickelt. Zum Beispiel entwickelten Song und Mitarbeiter eine grüne (d.h. allein auf Veränderungen der Benetbarkeit und nicht auf Chemikalien beruhende) Druckplatten-Herstellungstechnik, die auf Nanomaterialien basierte (Abbildung 4J).^[62-64] Im Detail handelte es sich um ein spezifisches Transfermaterial, das zunächst präzise auf die superhydrophile Platte gedruckt wurde und im Anschluss die Eigenschaften und Rauigkeit der Transfermaterialien und der Grenzfläche steuerte; diese Platte konnte als Druckplatte verwendet werden. Die oleophile Tinte adsorbiert selektiv auf den Bildbereichen, und das Ausbreiten der Tintenmikrotröpfchen erfolgt gut kontrolliert. Die Druckplatte verspricht einen Druck mit feiner Auflösung und könnte auch verwendet werden, um Farbbilder durch die „Doppeldruck“-Technik mit hoher Auflösung zu erhalten. Kürzlich entwickelten wir einen Ansatz, um den Übergang von Hydropho-

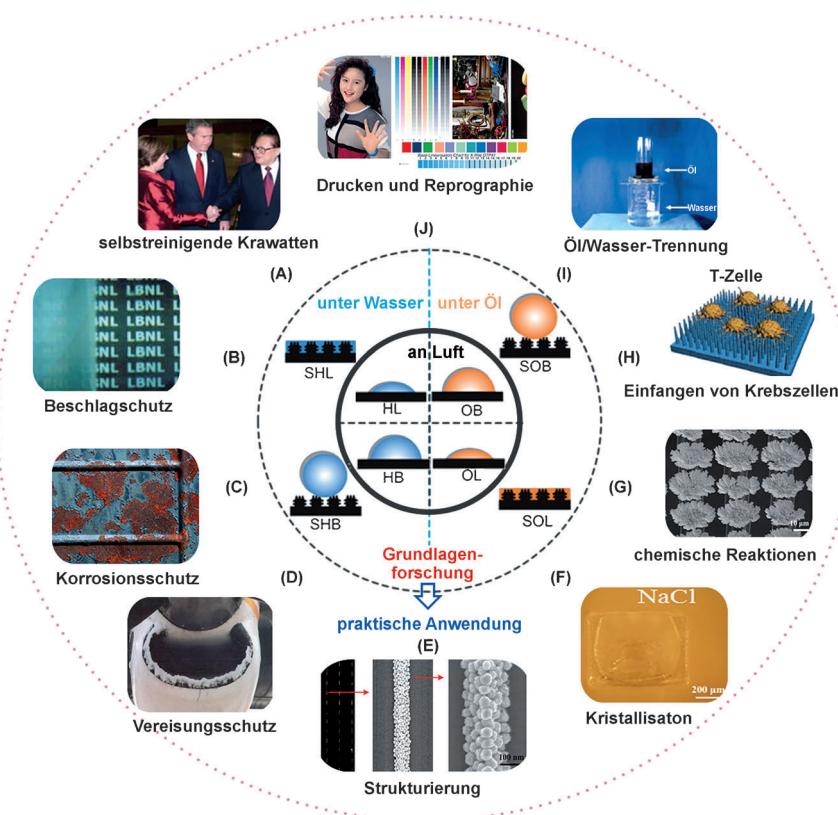


Abbildung 4. Superbenetzbarkeitssysteme von der Grundlagenforschung zur praktischen Anwendung. Mittlerer Teil: Hydrophilie, Oleophilie, Hydrophobie und Oleophobie auf flachen Substraten an Luft. Nach Einführung von Rauigkeit können an Luft sowie in Wasser- und Ölsystemen Superhydrophilie-, Superoleophilie-, Superhydrophobie- und Superoleophobie-Zustände erzeugt werden. Beispielhafte Anwendungen von Superbenetzbarkeitsoberflächen: A) Superamphiphobe Textilien zeigen ausgezeichnete selbstreinigende Eigenschaften. B) Antibeschlagsmaterialien: Die superhydrophilen Beschichtungen können kondensierte Wassertropfen rasch verteilen und bilden einen dünnen, folienartigen Film, wodurch das Beschlagsverhalten drastisch unterdrückt wird. C) Bei der Korrosionshemmung kann zwischen der superhydrophoben Beschichtung und der Lösung eingefangene Luft eine wirksame Barriere bieten, um die Migration von korrosiver Ionen zu verhindern. D) Vereisungsschutz: Die superhydrophobe Oberfläche kann die Akkumulation/Anhaftung von nassem Schnee, Eis und Frost verzögern und verringern. E) Strukturierung: Wafer-großes Array von 1D-geordneten Silbernanopartikeln mit präziser Orientierung und Position, das durch eine Sandwich-förmige Ordnungsstrategie auf superhydrophoben Oberflächen hergestellt wurde. F) Zur Kristallisation: Strukturierte NaCl-Kristall-Arrays werden auf hochadhäsiven superhydrophoben Substraten erzeugt. G) Für chemische Reaktionen: Au-Architekturen können unter Verwendung einer superhydrophoben, mit Säulen strukturierten Oberfläche gebildet werden. H) Krebszelleinfang: Mithilfe lokaler topographischer Wechselwirkungen zwischen superhydrophilen, rauen Oberflächen und Zellfortsätzen lassen sich Krebszellen einfangen. I) Öl/Wasser-Trennung: Die Kombination von Superhydrophobie und Superoleophilie ermöglicht funktionelle Beschichtungen, mit denen sich Öl/Wasser-Mischungen trennen lassen. J) Drucken und Reprographie. Unter Verwendung einer grünen Druckplatten-Herstellungstechnologie könnten farbenprächtige Bilder auch durch „Doppeldruck“ mit feiner Auflösung erreicht werden. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [24] (A), Lit. [45] (B), Lit. [46] (E), Lit. [47] (F), Lit. [48] (G), [49] (H), Lit. [50] (I).

bie zu Hydrophilie und umgekehrt für eine flüssige Reprographie durch einen photoelektrischen kooperativen Benetzungsprozess auf einer superhydrophoben Oberfläche einer ZnO-Nanostab-Anordnung präzise zu steuern.^[65] Dieses Elektrobenetzen wird nur an der Position aktiviert, die mit Licht beleuchtet wird. Die Flüssigkeit verteilt sich entlang der Nanostab-Anordnungen, ist jedoch durch die umgebenden superhydrophoben Bereiche eingeschränkt, was auf eine Art

von anisotroper Benetzung schließen lässt. Basierend auf dieser Strategie führten wir einen flüssigen Reprographieprozess aus, und der Benetzungsfehler des Systems konnte gut kontrolliert werden. Damit ist dies eine geeignete Strategie für eine Flüssigkeitsreprographie. Die kontrollierbare Oberflächenbenetzbarkeit von Druckmaterialien und die Kombination verschiedener Drucktechniken zur Schaffung einer strukturierten Oberflächenbenetzbarkeit werden zukünftig eine wichtigere Rolle beim digitalen und grünen Druck spielen.

3.2. Anwendungen dreidimensionaler superbenetzbarer Oberflächen

3.2.1. Öl/Wasser-Trennung

Auch dreidimensionale superbenetzbare Oberflächen finden wichtige Anwendungen, besonders bei der Behandlung von öligem Abwasser. Derzeit werden verschiedene Techniken zur Trennung von Öl/Wasser-Mischungen genutzt, wie Gravitationstrennung, ölabSORBierende Materialien, Koagulation und Flokkulation.^[66–68] Diese Verfahren sind jedoch entweder ineffizient bei der Behandlung von Öl/Wasser-Emulsionen, oder das Demulgieren der Emulsionen erfordert die Anwendung eines elektrischen Felds oder die Zugabe von Chemikalien, was im Allgemeinen mit einem Energieverbrauch und einer Sekundärverschmutzung einhergeht.^[69,70]

Superoleophile Materialien haben deswegen Interesse geweckt, weil ihre Oberflächenenergie ähnlich der von Öltröpfchen ist, was darauf schließen lässt, dass sie für Öl/Wasser-Trennungen verwendet werden können. Wir berichteten als Erste über ein Öl/Wasser-Trennungssystem, bei dem eine Polytetrafluorethylen(PTFE)-Beschichtung mithilfe eines Sprühverfahrens auf ein Edelstahlgeflecht aufgebracht wurde.^[50,71] Die hergestellte Membran zeigte Superoleophilie, und

ein Dieselöltröpfchen konnte sich auf dem Gitterfilm vollständig und rasch ausbreiten und diesen durchdringen. So ließ sich eine Dieselöl/Wasser-Mischung unter Verwendung dieses beschichteten Geflechts trennen (Abbildung 4I). Später berichteten Wu, Cao et al. über einen Kohlenstoffnanoröhren-Schwamm mit hoher Strukturflexibilität, Robustheit und Benetzbarkeit durch organische Stoffe.^[72] Solch ein Schwamm kann ein breites Spektrum von Lösungsmitteln

und Ölen mit ausgezeichneter Selektivität, Wiederverwertbarkeit und Absorptionskapazität absorbieren. Vor kurzem entwickelten wir eine neue superhydrophile und unter Wasser superoleophobe Filtrationsmembran aus mit Poly(vinyliden-fluorid) (PVDF) gepropfter Poly(acrylsäure) unter Nutzung eines salzinduzierten Phaseninversionsansatzes.^[73] Eine derartige Membran konnte sowohl tensidfreie als auch tensidstabilisierte Öl-in-Wasser-Emulsionen entweder unter einem geringen angelegten Druck (< 0.3 bar) oder unter Schwerkraft mit hoher Trennungseffizienz und hohem Durchfluss trennen. Darüber hinaus wurden verschiedene Filtrationsmembranen mit Superbenetzbarkeit auch durch Misch- und oberflächenmodifizierende Techniken entwickelt. Die meisten dieser Membranen wurden für die Öl/Wasser-Trennung mit hohem Durchfluss verwendet. Sie zeigen eine gute fäulnishemmende Leistung und werden nicht durch hohe Transmembrandrücke beschädigt.

3.2.2. Biologische Anwendungen

Oberflächeneigenschaften, einschließlich Zusammensetzung, Topographie, Ladung und Benetzbarkeit, sind sowohl für die Grundlagenforschung als auch für praktische Anwendungen von großer Bedeutung. Obwohl diese Faktoren gewöhnlich zusammenwirken, ist die Oberflächenbenetzbarkeit als meist integrierend wirkender Faktor einer der wichtigsten Parameter. Sie hat Auswirkungen auf die Verwendung der Oberflächen in biologischen Anwendungen, wie verbesserte Zelladhäsion, kontrollierte Zelladhäsion/-ablösung und Proteinadsorption. Darunter ist die Adhäsion eine der grundlegendsten Zellaktivitäten. In den letzten Jahrzehnten wurden einige dreidimensionale Oberflächenmaterialien zur Steuerung der Zelladhäsion entwickelt. Sie zeigen gegenüber den entsprechenden zweidimensionalen biologischen Grenzflächen eine verbesserte Zelladhäsion. Zum Beispiel beobachteten Lampin et al. eine Verbesserung der Zelladhäsion im Bezug auf den Grad der Rauigkeit einer Poly(methylmethacrylat)(PMMA)-Oberfläche, was eine Folge der entsprechend verbesserten Oberflächenhydrophobie ist und die Adsorption von Adhäsionsproteinen begünstigt.^[74] Schon früher entwickelten wir eine Art von blutverträglicher, nanostrukturierter superhydrophober Oberfläche durch Tauchbeschichten eines ausgerichteten Kohlenstoffnanoröhrenfilms mit Poly(carbonatethan).^[75] Kürzlich entwickelten wir eine Oberfläche, die sowohl auf den pH-Wert als auch auf Glucose anspricht, indem wir Poly(acrylamidophenylborsäure)(polyAAPBA)-Bürsten auf ausgerichteten Siliciumnanodraht(SiNW)-Anordnungen ppropften.^[76] Solch eine Oberfläche kann über eine präzise Steuerung von pH-Wert und Glucosekonzentration reversibel und zielgerichtet Krebszellen einfangen und freisetzen. Sie zeigt also eine dual-ansprechende AND-Logik und kann so signifikante Auswirkungen auf biomedizinische und biologische Anwendungen wie zellbasierte Diagnostika und In-vivo-Wirkstofftransport haben. Zur gleichen Zeit wurde eine thermoresponsive, nanostrukturierte Siliciumnanosäulenanordnung mit einer Oberflächenbeschichtung aus Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAAm) entwickelt, die durch eine Kombination von hydrophoben Wechselwirkungen mit topographischen

Wechselwirkungen reversibel und zielgerichtet Krebszellen einfangen und wieder freisetzen kann (Abbildung 4H).^[49] Solch ein System ermöglicht ein neues Verfahren zum Design von Materialien mit biologischen Grenzflächen und bietet eine allgemeine Strategie zur Herstellung von künstlichen „intelligenten“ Oberflächen der nächsten Generation, die für ein reversibles und zielgerichtetes Einfangen/Freisetzen von Zellen, Bakterien und Viren von Nutzen sein könnten.^[77]

Zusätzlich zu den oben erwähnten 3D-Grenzflächenmaterialien stellen rutschige, flüssigkeitsdurchzogene, poröse Oberflächen eine weitere wesentliche Klasse neuer und funktionaler Grenzflächenmaterialien dar, die für marine fäulnishemmende,^[78] vereisungshemmende,^[79] selbstreparierende^[80] und antibakterielle Anwendungen verwendet werden könnten.^[81]

3.3. Anwendungen eindimensionaler superbenetzbarer Oberflächen

3.3.1. Wassersammlung mithilfe biomimetischer Fasern

Für Organismen, die in wasserarmen Regionen leben, ist es von existenzieller Bedeutung, Wasser aus einer feuchten Atmosphäre zu gewinnen. Ein herausragendes Beispiel ist der Nebeltrinker-Käfer aus der Namibwüste,^[5] der strukturierte, benetzbare Oberflächen auf seinem Rücken nutzt, um dem Nebel Wasser zu entziehen. Zusätzlich zu solchen zweidimensionalen Oberflächen in lebenden Systemen ziehen auch eindimensionale, benetzbare Oberflächen mehr und mehr Aufmerksamkeit auf sich. Ein gutes Beispiel sind Spinnenseiden, die nicht nur eine außergewöhnliche Festigkeit und Belastbarkeit aufweisen, sondern auch feuchter Luft Wasser entziehen können (Abbildung 5A). Unsere Untersuchungen zeigten, dass die Wassersammelfähigkeit von Seide der cribellaten Spinne eine Folge einer einzigartigen Anordnung von periodischen Spindelknoten und Verknüpfungspunkten ist, die beide zu Oberflächenenergiegradienten und einem Laplace-Druck zwischen den Spindelknoten und den Verknüpfungspunkten führen (Abbildung 5B).^[7] Dadurch inspiriert, entwarfen wir künstliche Fasern, die die Strukturmerkmale dieser Spinnenseide nachahmen und ebenfalls diese gerichtete Wassersammelfähigkeit zeigen (Abbildung 5C).^[82,83] Diese Arbeit könnte bei der Entwicklung funktionaler Fasern zur Nutzung bei der Wassersammlung (Abbildung 5D) und bei der Filterung flüssiger Aerosole in Herstellungsprozessen helfen.

Außer Spinnenseiden sind auch Kakteen von Interesse, denn auch sie müssen, um bei der extremen Wasserknappheit in Wüstenregionen zu wachsen, Wasser sammeln können (Abbildung 5E). Der Kaktus kann Wassertröpfchen mithilfe eines effizienten Nebelsammelsystems einfangen und transportieren.^[84] Dieses einzigartige System besteht aus wohlverteilten Clustern konischer Dornen und Pflanzenhaare am Kaktus-Stamm (Abbildung 5F). Jeder Dorn enthält drei integrierte Teilstücke, die verschiedene Rollen beim Prozess der Nebelsammlung spielen. Der Gradient des Laplace-Drucks, der Gradient der freien Oberflächenenergie und eine Integration mehrerer Funktionen versehen den Kaktus mit einem effizienten Nebelsammelsystem. Die Untersuchung

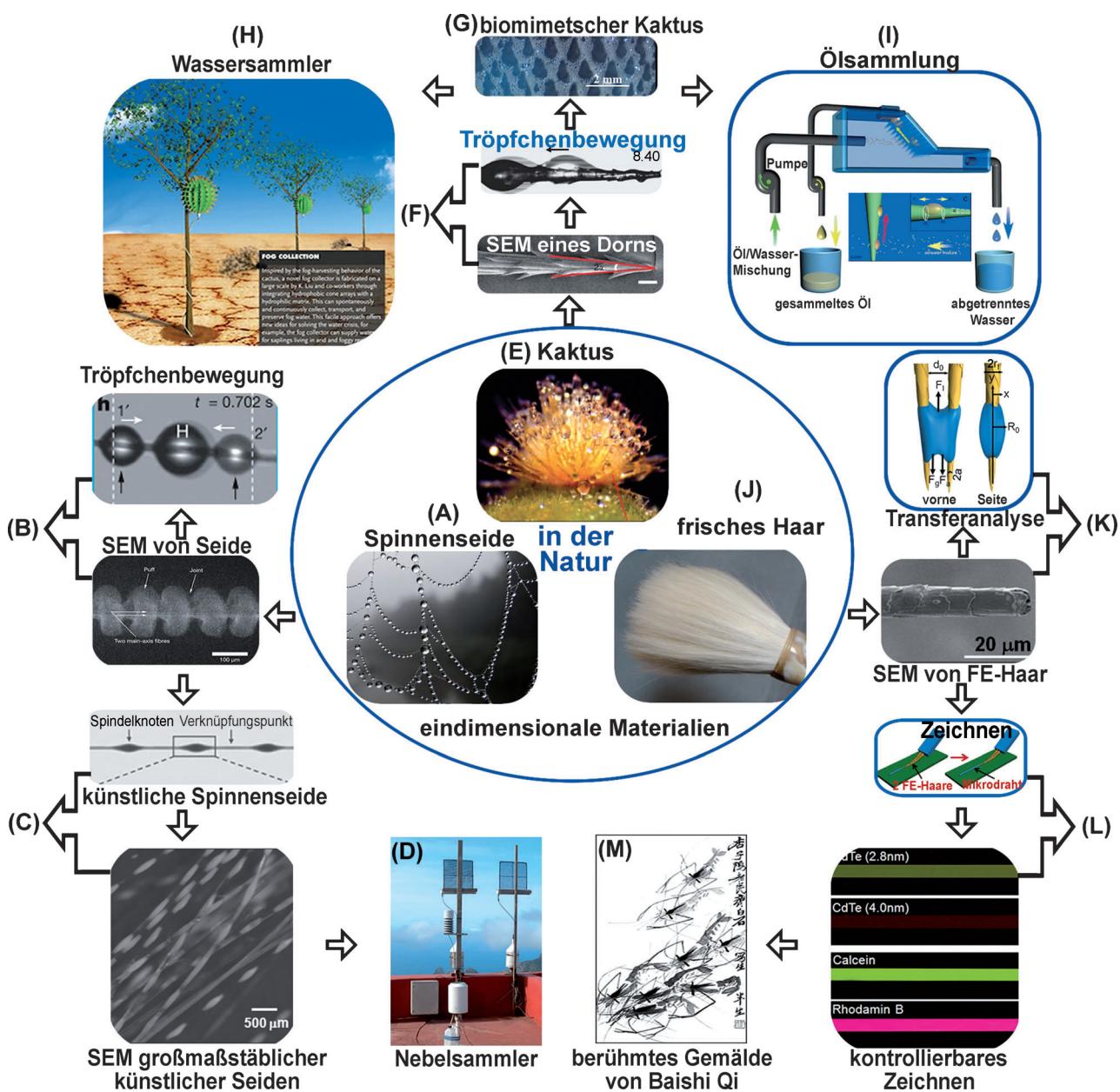


Abbildung 5. Auf Superbenetzbare Tröpfchenbewegung basierende, steuerbare Tröpfchenbewegung und -sammlung. A) Optische Aufnahme und B) EREM-Aufnahme von Spinnenseide mit periodischen Spindelknoten, die eine Wassertröpfchenbewegung in eine kontrollierte Richtung lenken können. C,D) Optische Aufnahme künstlicher Spinnenseiden und deren Anwendung bei der Nebelsammlung. E) Stamm von *O. microdasys*, mit spitzen Dornen und Pflanzenhaaren. F) SEM-Aufnahme eines Dorns des *O.-microdasys*-Stamms und die gerichtete Tröpfchenbewegung entlang des Dorns. Die kleinen Tröpfchen kondensieren zunächst willkürlich auf dem Dorn, koaleszieren anschließend und bewegen sich infolge des Laplace-Drucks in Richtung des breiteren Teils. G) Optische Aufnahme eines künstlichen Kaktus zum Auffangen von Wasser (H). I) Schematische Darstellung des Öl-sammelverfahrens. Mikrometergroße Öltröpfchen scheiden sich auf der Nadel ab. Das aufgefangene Öltröpfchen wächst und wird im Anschluss nach oben gelenkt. J) Optische Aufnahme von frisch gewachsenem Haar (FE-Haar). K) SEM-Aufnahmen eines einzelnen FE-Haars und der Mechanismus des dynamischen Ausbalancierens eines Tröpfchens auf „zwei parallelen Haaren“. L) Direktes Schreiben von Mikrolinien mithilfe eines einfachen Prototyps eines templativen Modelldruckgeräts, basierend auf „zwei parallelen FE-Haaren“. M) Berühmtes Gemälde von Qi Baishi, nachgezeichnet mithilfe des chinesischen Pinsels aus FE-Haaren. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [79] (A,B), Lit. [84] (E), Lit. [86] (G,H), Lit. [87] (I), Lit. [88] (L).

des Struktur-Merkmal-Zusammenhangs in diesem System kann dazu beitragen, neue Materialien und Geräte zu entwickeln, die dem Nebel mit hoher Effizienz Wasser entziehen (Abbildung 5G). Inspiriert durch das Wassersammeln des Kaktus, haben wir einen neuartigen und effizienten, kontinuierlich arbeitenden Nebelsammler entwickelt (Abbil-

dung 5H).^[85,86] Kaktusdornen ähnelnde, konische Mikrospitzenanordnungen wurden mithilfe eines modifizierten MPAM-Verfahrens (MP = magnetisches Nanopartikel, MPAM = MP-assistierte Formgebung) unter Verwendung von Polydimethylsiloxan (PDMS) und Cobalt-MPs in einem äußeren Magnetfeld hergestellt. Ein solches System kann

spontan und kontinuierlich Nebelwasser sammeln, transportieren und speichern. Daher ist dieser Nebelsammler eine vielversprechende Anwendung für Regionen, in denen Trinkwasser knapp ist, und bietet einen möglichen Ausweg zu Entschärfung der zunehmenden weltweiten Wasserkrise.^[13]

3.3.2. Sammlung mikrometergroßer Öltröpfchen mithilfe biomimetischer Fasern

Auch wenn bei der Öl/Wasser-Trennung durch Verwendung dreidimensionaler superbenetbarer Oberflächen große Erfolge erzielt wurden, sammeln diese Oberflächen doch keine mikrometergroßen Öltröpfchen. Zudem bleibt das Erreichen einer hohen Kontinuität oder eines hohen Durchsatzes eine schwierige Aufgabe. Da mikrometergroße Öltröpfchen in Wasser mikrometergroßen Wassertröpfchen in Luft ähneln, können wir einfach das vom Kaktus inspirierte System unter Wasser bringen. Inspiriert durch die gerichtete Wassersammlung auf den Kaktusdornen, wurde ein neuartiger „künstlicher Kaktus unter Wasser“ entwickelt, um gerichtet mikrometergroße Öltröpfchen aus Öl/Wasser-Mischungen zu sammeln (Abbildung 5I).^[87] Mit der entwickelten oleophilen, konischen Nadelstruktur lassen sich mikrometergroße Öltröpfchen aus Öl/Wasser-Mischungen abtrennen und in Richtung der Basis der Nadeln lenken. Auf diese Weise wird eine kontinuierliche und effiziente Sammlung von mikrometergroßen Tröpfchen aus Wasser erreicht. Auch wenn bei der Herstellung und Anwendung von in Luft, Wasser und auf Materialoberflächen verwendeten, eindimensionalen Materialien enorme Fortschritte erzielt wurden, liegen selbstverständlich noch zahlreiche Hürden, aber auch Möglichkeiten zur Entwicklung von anderen superbenetbaren Systemen vor uns (Abbildung 2). Daher müssen zukünftig weitere Anwendungen im Zusammenhang mit Flüssigkeits- oder Gassammlern und Transportsystemen entwickelt werden.

3.3.3. Flüssigkeitstransfer auf der äußeren Oberfläche eindimensionaler Materialien

Tröpfchen, die sich auf Oberflächen mit unterschiedlichen Benetzungszuständen befinden, weisen unterschiedliche Kontaktflächen, -winkel und -winkelhysteresen auf. Daher ist es möglich, die Tröpfchenbewegung und den Flüssigkeitstransport zu steuern, indem die Oberflächenbenetbarkeit eingestellt wird. Mit einem chinesischen Pinsel, der aus Bündeln von frischen (d.h. nicht zuvor geschnittenen und noch intakte Spitzen aufweisenden) Tierhaaren in einer quasi-parallelen Anordnung besteht, (Abbildung 5J), kann eine niedrigviskose flüssige Tinte auf eine kontrollierte Weise gehandhabt werden. Er ermöglicht eine hohe Tintenbeladung und einen stetigen, gleichmäßigen und kontinuierlichen Tintentransfer auf das Substrat. Allerdings müssen der Mechanismus, der für den Flüssigkeitstransfer verantwortlich ist, und insbesondere die entscheidende Rolle des frischen Haars (FE-Haar) noch aufgeklärt werden. Kürzlich haben wir über den Mechanismus berichtet, mit dem der chinesische Pinsel arbeitet. Es handelt sich um ein integriertes System, das ein dynamisches Ausbalancieren großer Flüssigkeits-

mengen sowie eine konsequente Kontrollierbarkeit des Flüssigkeitstransfers ermöglicht.^[88] Dieses einzigartige Flüssigkeitsmanipulationsverhalten lässt sich den anisotropen, mehrskaligen Strukturmerkmalen der FE-Haare zuschreiben (Abbildung 5K). Inzwischen haben wir, inspiriert durch die faszinierende Fähigkeit der FE-Haare zur Kontrolle des Flüssigkeitstransfers, ein Modellgerät entwickelt, bei dem zwei FE-Haare parallel fixiert und mit einem künstlichen Flüssigkeitsreservoir für eine kontinuierliche Flüssigkeitsversorgung verbunden wurden (Abbildung 5L). Bei Deformation der Haarspitzen wird das Gleichgewicht der vom Modellgerät gehaltenen Flüssigkeit gestört, und die Flüssigkeit wird auf eine kontrollierbare Weise stetig, gleichmäßig und kontinuierlich auf Substrate überführt. Ein solches Modellgerät ermöglicht das Abscheiden von eindimensionalen Mikrolinien auf verschiedenen Substraten, indem flüssigphasige Materialien direkt geschrieben werden. Dadurch bietet sich eine neue, einfache Alternative zur Herstellung von Mikrolinien.

3.4. Anwendungen biomimetischer Nanokanäle oder Nanoporen

Das Verhalten von Wasser in beschränkten Räumen unterscheidet sich deutlich von dem im Volumen und spielt eine wesentliche Rolle bei vielen Aktivitäten des Lebens wie Wassertransport,^[89] Proteinfaltung^[90] und Gating von Ionenkanälen.^[91–93] Der Transport von Wassermolekülen durch diese biologischen Nanoporen ist für viele physiologische Prozesse von großer Bedeutung. Bisher wurden verschiedene Techniken verwendet, unter anderem die Simulation und künstliche Nanokanäle, um biologische Ionenkanäle zu untersuchen (siehe Mittelteil von Abbildung 6).^[94] Um ein präziseres Modell für eingeschränktes Wasser zu entwickeln, wurde das Benetzungsverhalten von Wasser in künstlichen Nanoporen untersucht.^[95,96] Basierend auf Moleküldynamik-simulationen berichteten Hummer et al. über eine pulsartige Übertragungspulse eine Folge eines engen Wasserstoffbindungs-Netzwerks innerhalb des Röhrchens waren. Dieses Netzwerk stellte sicher, dass Dichtefluktuationen im umgebenden Bad zu einer konzertierten und schnellen Bewegung entlang der Röhrenachse führten. Mit der Entwicklung von experimentellen Verfahren und Computersimulationen wurden rasche Fortschritte bei der Untersuchung des Wassertransports durch künstliche Nanoporen erzielt. Dieser Transport ist biologisch von großer Bedeutung und bietet aussichtsreiche Anwendungen im Design von neuen Molekularsensoren, Energieumwandlungssystemen und Nanofluidikgeräten.

3.4.1. Biomimetische Nanokanäle mit einstellbarer Benetzbarkeit

Biologische Nanokanäle können ihre einzigartigen Proteinkomplexe zum selektiven Transport von Ionen verwenden. Inspiriert von lebenden Systemen wurde eine Reihe „intelligenter“ Nanokanäle mit einstellbarer Benetzungshergestellt (Abbildung 6B). Unsere und andere Gruppen

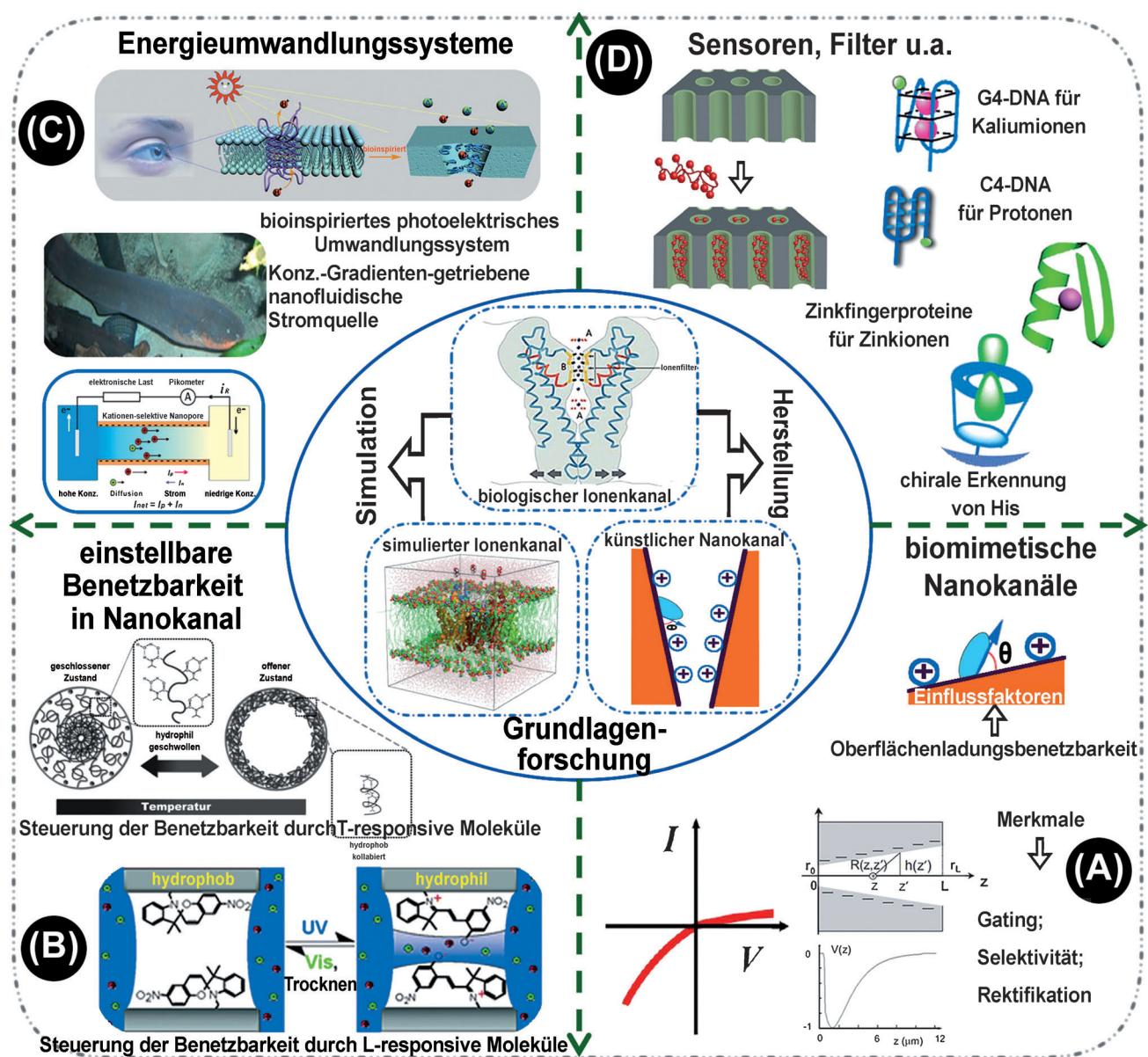


Abbildung 6. Biomimetischer Nanochannel von der Grundlagenforschung zur praktischen Anwendung. Mittelteil: Grundlagenforschung an biologischen Nanochälen, simulierten Nanochälen und künstlichen Nanochälen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [98]. A) Grundlagenforschung an biomimetischen Nanochälen. B) Biomimetische Nanochäle mit einstellbarer Benetzung. C) Biologisch inspirierte Energieumwandlungssysteme. D) Biomimetische Nanochäle, die für Filter- und Sensorsysteme verwendet wurden. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [99] (A), Lit. [101] (B), Lit. [103] (C), Lit. [104] (D).

knüpften zur Steuerung der Benetzung thermoresponsive Polymerbürsten [Poly(*N*-isopropylacrylamid), PNIPAAm] an Polyethylenterephthalat(PET)-Nanoporen.^[100,105] Solch ein System könnte als thermisch gesteuertes Ionengitter verwendet werden, um den Ionentransport durch die Nanoporen zu steuern. Unterhalb der unteren kritischen Lösungstemperatur (lower critical solution temperature, LCST) sind die PNIPAAm-Bürsten hydrophil und in gequollenem Zustand; oberhalb der LCST sind sie hydrophob und liegen kollabiert vor. Durch kontrollierte Temperaturveränderungen schaltet die PNIPAAm-modifizierte Nanopore als temperaturinduziertes Ionengitter von einem wenig in einen hoch leitenden Zustand. Außer dem thermisch gesteuerten Ionengitter ent-

wickelten Smirnov et al. sowie unsere Gruppe auch photoinduzierte Ionengitter, indem wir photochrome Spiropyranisomere an die innere Oberfläche einer Nanopore knüpften.^[101,106] Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht ist das Spiropyran thermisch stabil und zeigt eine hydrophobe Form, sodass die Nanoporen durch eine wässrige Lösung nicht benetzt wurden. Unter UV-Bestrahlung wandelt sich das Spiropyran in eine polarere Merocyaninform um, und die Nanoporen ermöglichen die Permeation von Wasser. Inzwischen konnte auch ein durch den axialen Benetzungsbereichsgradienten induzierter Nanofluidiktransport demonstriert werden, indem PNIPAAm und Poly(acrylsäure) (PAA) auf den gegenüberliegenden Kammern einer uhrglasförmigen einzelnen

Nanopore modifiziert wurden.^[107] Die Benetzbarkeit der gebundenen Molekülschicht auf der Porenwand kann durch Veränderungen der Temperatur und des pH-Werts reguliert werden. Diese Benetzbarkeitsunterschiede führen zu ausgeprägten ionischen Gleichrichtungseigenschaften verglichen mit den unmodifizierten Nanoporen. Daher können Nanokanäle mit kontrollierbarer Benetzbarkeit uns helfen, die Eigenschaften von eingeschränktem Wasser oder dem Ionentransport in nanoskaligen Umgebungen zu verstehen.^[108]

3.4.2. Energieumwandlungssysteme

Der weltweite Energiebedarf nimmt fortwährend zu. Zum Bau von Energieumwandlungssystemen werden verschiedenste Materialien und Techniken verwendet. Erst kürzlich konzentrierten sich viele Arbeiten auf den Bau von biomimetischen Nanofluidik-Energieumwandlungsbauteilen. Zum Beispiel berichteten Dekker und Mitarbeiter als Erste über eine elektrokinetische Energieumwandlung mit Festkörpernanokanälen.^[109] Basierend auf künstlichen Nanokanälen stellten unsere und andere Gruppen verschiedene Energieumwandlungssysteme vor, die durch die Retina^[102,110] sowie elektrische Aale inspiriert wurden (Abbildung 6C).^[103,111] Kürzlich zeigten wir den Einbau eines zweidimensionalen Nanofluidikgenerators in eine geschichtete Graphen-Hydrogel-Membran (GHM).^[112] Unter nassen Bedingungen werden zweidimensionale Nanokapillaren zwischen benachbarten Graphenschichten gebildet, was ein großformatiges, gekoppeltes zweidimensionales Nanofluidiknetzwerk ergibt. Da die zweidimensionale Graphen-Hydrogel-Membran negativ geladen ist, können Gegenionen durchgelassen werden, Co-Ionen hingegen nicht. Sobald Elektrolyte getrieben durch eine äußere mechanische Kraft aus der GHM fließen, tritt ein elektrokinetisches Phänomen auf. Basierend auf diesem Prinzip wandeln die integrierten zweidimensionalen Nanofluidikgeneratoren hydraulische Bewegung in einen fließenden Ionenstrom um. Solch ein zweidimensionaler Nanofluidikgenerator könnte zur Energiegewinnung aus dem Druck beim Auftreten mit dem Fuß oder aus einem Körperflüssigkeitsstrom oder aber zur Überwachung des Herzschlags genutzt werden. Erst kürzlich entwickelten wir ein Ionendiodenmembran(IDM)-basiertes Nanofluidikbauteil zur Gewinnung von elektrischem Strom aus einem Salzgradienten.^[111] Die meso-/makroporöse Membran richtet den Ionenstrom mit einem hohen Verhältnis von rund 450 gleich und bleibt auch in hochkonzentrierten Elektrolyten und selbst in gesättigter Lösung gleichrichtend. Durch Mischen von künstlichem Meerwasser und Flusswasser durch die IDM wird eine hohe Stromdichte von bis zu 3.46 W m^{-2} generiert, was diejenige einiger kommerziell erhältlicher Ionenaustauschermembranen übertrifft. Derartige makroskopische Nanofluidiksysteme mit asymmetrischer Struktur könnten Anwendungen bei der nachhaltigen Stromerzeugung, Wasseraufbereitung und Entsalzung finden.

3.4.3. Biomimetische Nanokanal-basierte Sensoren

Sensorsysteme zum Erfassen einzelner Moleküle sind in der modernen Biochemie, Biophysik und Chemie von größ-

tem Interesse. Das Detektieren von Einzelmolekülen kann auch zur Entwicklung von bioanalytischen und diagnostischen Hilfsmitteln der nächsten Generation führen. In Nanoporen-Sensorsystemen passieren einzelne Moleküle eine nanoskalige Pore und erzeugen dabei nachweisbare Veränderungen des Ionenstroms in der Pore. Die Bandbreite von Analyten, die sich mithilfe von Nanoporen nachweisen lassen, erstreckt sich bereits von kleinen Molekülen^[113] über organische Polymere,^[114] Peptide, Enzyme und Proteine^[115] bis hin zu biomolekularen Komplexen. So hat sich das „Nanopore Recording“ von einem einfachen Sensorverfahren zu einer allgemeinen Plattformtechnologie entwickelt, die eine Untersuchung der Physikochemie, Biophysik und Chemie einzelner Moleküle ermöglicht. Inspiriert durch ionenselektive biologische Kanäle wurden Versuche unternommen, Nanoporen herzustellen, die für einfache anorganische Ionen selektiv sind, etwa Kalium-,^[116] Zink-,^[117] Quecksilber-^[118] und Silberionen (Abbildung 6D).^[119] Die Mechanismen, mithilfe derer Festkörpernanoporen Ionenselektivität erreichen können, unterscheiden sich sicherlich von denen biologischer Kanäle, da der Innendurchmesser biologischer Kanäle weniger als 1 nm beträgt. Ein einfacher Weg zum Erreichen von Ionenselektivität in Festkörpernanoporen ist allerdings die Einführung von stimuliresponsiven Molekülen, wie G-Quadruplex-DNA zum Nachweis von Kalium, zinkempfindliches Peptid zum Nachweis von Zink sowie Thymin-Thymin-Basen-DNA zum Nachweis von Quecksilber. Außer der Erkennung von anorganischen Ionen wurde auch die von chiralen Molekülen realisiert, indem ein chiraler Ligand an die synthetischen Nanokanäle geknüpft wurde. So entwickelten wir z.B. ein chirales analytisches Verfahren, das auf einer enantioselektiven Erkennung mit β -Cyclodextrin-modifizierten einzelnen konischen Nanoporen beruhte, die durch Überwachen des gleichgerichteten Ionenstroms enantiomerspezifisch L-Histidin nachwiesen.^[120] Durch eine geeignete Modifizierung der Rezeptoren könnten derartige Nanokanalsysteme Anwendungen in vielen Bereichen finden, wie beim Wirkstoffnachweis und der Analyse echter Proben.

3.4.4. Andere Anwendungen

„Intelligente“ Nanoporen-/kanäle mit Superbenetzbarkeit könnten auch als molekulare Filter Verwendung finden. Eine Trennung von kleinen organischen Molekülen und großen Biomolekülen ist für pharmazeutische und biologische Anwendungen höchst interessant. Auch eine molekulare Erkennung mit einer nanoporösen Membran ist wegen der Vorteile im Zusammenhang mit molekularen Wechselwirkungen in eingeschränkten Räumen sehr attraktiv. Herkömmliche Trennungsverfahren nutzen einfach die Größenunterschiede der Analyten relativ zur Porengröße der Membran. Um die Trennungseigenschaften der nanoporösen Membranen mit fester Porengröße zu verbessern, müssen diese funktionalisiert werden. Zum Beispiel entwickelten Thayumanavan und Mitarbeiter einen einfachen Ansatz, um Nanoporen zu funktionalisieren. Diese modifizierten Nanoporen konnten anschließend auf Basis der Größe und/oder Elektrostatik zur Trennung kleiner Moleküle verwendet werden, die die Nanoporen passierten (Abbildung 6D).^[104]

4. Zusammenfassung und Ausblick

Obwohl sich das Gebiet der Superbenetbarkeit in den letzten zehn Jahren drastisch gewandelt hat und sich in den kommenden zehn Jahren noch weiter verändern wird, bleibt der grundlegende Charakter doch der Gleiche. Superbenetbarkeit ist die grundlegendste Eigenschaft einer festen Oberfläche und hängt beinahe allein in der Natur zusammen. Diese Eigenschaft geht über Superhydrophobie an Luft hinaus und betrifft viele Systeme mit verschiedensten Oberflächen, z.B. Systeme unter Wasser und unter Öl (Abbildung 3). Die meisten Ergebnisse sind jedoch nach wie vor nur theoretischer Natur, und vor einer praktischen Anwendung müssen noch zahlreiche Probleme gelöst werden. Zum Beispiel müssten verschiedene Superbenetbarkeitsmerkmale auf einer Oberfläche kombiniert werden, etwa für katalytische Elektroden oder direkten Tintendruck mit der Computer-to-Plate-Technik. Nur auf diese Weise lassen sich unerwartete oder gar derzeit unvorstellbare Funktionen entdecken. Die entwickelten Funktionen könnten so den Weg zur Nutzung von Superbenetbarkeitsoberflächen in praktischen Anwendungen ebnen. So ließe sich die zukünftige Forschung lenken und eine Brücke zwischen Grundlagenforschung und praktischer Anwendung schlagen.

Da die Anwendungen von superbenetzbaren Oberflächen viele Gebiete betreffen, z.B. Biologie, Chemie, Physik sowie Material- und Ingenieurwissenschaften, ist eine enge Zusammenarbeit der verschiedenen Disziplinen erforderlich, um die Untersuchung der Superbenetbarkeit zum Nutzen der Gesellschaft voranzubringen. Selbstverständlich ist eine Vorhersage zukünftiger Entwicklungen schwierig; allerdings lässt sich schon heute absehen, dass die Superbenetbarkeit hochaktuell bleiben und zahlreiche Anwendungen finden wird. Die Geschwindigkeit der Entwicklung von auf Superbenetbarkeit basierenden Materialien und von Geräten in deren Umfeld ist rasant, und zweifellos wird es auch unerwartete Entwicklungen geben. So werden superbenetzbare Systeme Anwendungen im Umweltschutz, im Energiebereich, bei nachhaltigen Industrieverfahren und auf vielen anderen wichtigen Gebieten finden.

Diese Arbeit wurde vom National Research Fund for Fundamental Key Projects (2011CB935703, 2011CB935704), der National Natural Science Foundation (21171171, 21434003, 21431009, 21201170, 91127025, 20920102036, 21421061) und dem Key Research Program of the Chinese Academy of Sciences (KJZD-EW-M01 und KJZD-EW-M03) unterstützt.

Eingegangen am 9. Oktober 2014

Online veröffentlicht am 22. Januar 2015

Übersetzt von Dr. Christiane Feldmann-Leben, Ettlingen.

- [1] T. Young, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1805**, 95, 65.
- [2] H. Ollivier, *Ann. Chim. Phys.* **1907**, 10, 229–288.
- [3] W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta* **1997**, 202, 1–8.
- [4] L. Feng, S. H. Li, Y. S. Li, H. J. Li, L. J. Zhang, J. Zhai, Y. L. Song, B. Q. Liu, L. Jiang, D. B. Zhu, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1857–1860.
- [5] A. R. Parker, C. R. Lawrence, *Nature* **2001**, 414, 33–34.

- [6] X. F. Gao, L. Jiang, *Nature* **2004**, 432, 36–36.
- [7] Y. Zheng, H. Bai, Z. Huang, X. Tian, F. Q. Nie, Y. Zhao, J. Zhai, L. Jiang, *Nature* **2010**, 463, 640–643.
- [8] M. J. Liu, S. T. Wang, Z. X. Wei, Y. L. Song, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 665–669.
- [9] J. Adams, D. Pendlebury, Global Research Report: Materials Science and Technology, Thomson Reuters ScienceWatch, **2011**, 1–16.
- [10] Y. Tian, B. Su, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 6872–6897.
- [11] X. Yao, Y. L. Song, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 719–734.
- [12] H. Bai, J. Ju, Y. M. Zheng, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 2786–2791.
- [13] J. Ju, Y. Zheng, L. Jiang, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 2342–2352.
- [14] D. Tian, Y. Song, L. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 5184–5209.
- [15] K. S. Liu, X. Yao, L. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3240–3255.
- [16] T. L. Sun, L. Feng, X. F. Gao, L. Jiang, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 644–652.
- [17] X. J. Feng, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 3063–3078.
- [18] R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* **1936**, 28, 988–994.
- [19] A. B. D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.* **1944**, 40, 546–551.
- [20] A. Lafuma, D. Quere, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 457–460.
- [21] Y. Tian, L. Jiang, *Nat. Mater.* **2013**, 12, 291–292.
- [22] E. A. Vogler, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, 74, 69–117.
- [23] L. Gao, T. J. McCarthy, *Langmuir* **2006**, 22, 5998–6000.
- [24] Editorial, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 355–355.
- [25] A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1365–1368.
- [26] H. Yabu, M. Shimomura, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5231–5234.
- [27] J. Bravo, L. Zhai, Z. Wu, R. E. Cohen, M. F. Rubner, *Langmuir* **2007**, 23, 7293–7298.
- [28] W.-L. Min, B. Jiang, P. Jiang, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 3914–3918.
- [29] S. T. Wang, L. Feng, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 767–770.
- [30] E. Hermelin, J. Petitjean, J.-C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, J. Tanguy, P.-C. Lacaze, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 4447–4456.
- [31] X. Liu, S. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 2385–2401.
- [32] J. Vince, B. Orel, A. Vilčnik, M. Fir, A. Šurca Vuk, V. Jovanovski, B. Simončič, *Langmuir* **2006**, 22, 6489–6497.
- [33] M. Barletta, S. Vesco, V. Tagliaferri, *Colloids Surf. B* **2014**, 120, 71–80.
- [34] H. J. Lee, J. Kim, C. H. Park, *Text. Res. J.* **2014**, 84, 267–278.
- [35] Y. D. Kim, J.-H. Shin, J.-Y. Cho, H.-J. Choi, H. Lee, *Phys. Status Solidi A* **2014**, 211, 1822–1827.
- [36] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg, A. Heller, *J. Mater. Res.* **1995**, 10, 2842–2848.
- [37] N. P. Mellott, C. Durucan, C. G. Pantano, M. Guglielmi, *Thin Solid Films* **2006**, 502, 112–120.
- [38] X. Deng, L. Mammen, H.-J. Butt, D. Vollmer, *Science* **2012**, 335, 67–70.
- [39] S. Pan, A. K. Kota, J. M. Mabry, A. Tuteja, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 578–581.
- [40] H. F. Meng, S. T. Wang, J. M. Xi, Z. Y. Tang, L. Jiang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 11454–11458.
- [41] J. M. Xi, L. Feng, L. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 053102.
- [42] H. F. Hoefnagels, D. Wu, G. de With, W. Ming, *Langmuir* **2007**, 23, 13158–13163.
- [43] A. Vilčnik, I. Jerman, A. Šurca Vuk, M. Koželj, B. Orel, B. Tomšič, B. Simončič, J. Kovac, *Langmuir* **2009**, 25, 5869–5880.
- [44] D. Pasqui, R. Barbucci, *J. Photochem. Photobiol. A* **2014**, 274, 1–6.
- [45] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* **1997**, 388, 431–432.
- [46] B. Su, C. Zhang, S. Chen, X. Zhang, L. Chen, Y. Wu, Y. Nie, X. Kan, Y. Song, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 2501–2507.

- [47] B. Su, S. Wang, J. Ma, Y. Song, L. Jiang, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3297–3307.
- [48] Y. Wu, K. Liu, B. Su, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1124–1128.
- [49] L. Chen, X. L. Liu, B. Su, J. Li, L. Jiang, D. Han, S. T. Wang, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4376–4380.
- [50] Z. X. Xue, S. T. Wang, L. Lin, L. Chen, M. J. Liu, L. Feng, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4270–4273.
- [51] P. Tourkine, M. Le Merrer, D. Quéré, *Langmuir* **2009**, *25*, 7214–7216.
- [52] M. He, Q. Zhang, X. Zeng, D. Cui, J. Chen, H. Li, J. Wang, Y. Song, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2291–2295.
- [53] J. Aizenberg, A. J. Black, G. M. Whitesides, *Nature* **1999**, *398*, 495–498.
- [54] S. Liu, J. B. H. Tok, J. Locklin, Z. Bao, *Small* **2006**, *2*, 1448–1453.
- [55] Z.-Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2067–2070; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2171–2174.
- [56] B. Su, Y. Wu, L. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7832–7856.
- [57] M. A. López-Quintela, C. Tojo, M. C. Blanco, L. G. Rio, J. R. Leis, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2004**, *9*, 264–278.
- [58] G. A. Gross, H. Wurziger, G. Schlingloff, A. Schober, *QSAR Comb. Sci.* **2006**, *25*, 1055–1062.
- [59] A. J. deMello, *Nature* **2006**, *442*, 394–402.
- [60] B. Su, S. T. Wang, Y. L. Song, L. Jiang, *Nano Res.* **2011**, *4*, 266–273.
- [61] B. Su, S. T. Wang, Y. L. Song, L. Jiang, *Soft Matter* **2012**, *8*, 631–635.
- [62] Y. L. Song, *Bull. Chin. Acad. Sci.* **2011**, *25*, 52.
- [63] H. H. Zhou, Y. L. Song, *Adv. Mater. Res.* **2011**, *174*, 447–449.
- [64] Y. L. Song, K. Xiao, J. G. Yang, Y. G. Liu, CN Patent 201020581058.201020581057, **2010**.
- [65] D. L. Tian, Q. W. Chen, F. Q. Nie, J. J. Xu, Y. L. Song, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3744–3749.
- [66] M. Cheryan, N. Rajagopalan, *J. Membr. Sci.* **1998**, *151*, 13–28.
- [67] A. A. Al-Shamrania, A. Jamesa, H. Xiaob, *Water Resour.* **2002**, *29*, 1503–1512.
- [68] Y. Zhu, D. Wang, L. Jiang, J. Jin, *Npg Asia Mater.* **2014**, *6*, e101.
- [69] G. Kwon, A. K. Kota, Y. X. Li, A. Sohani, J. M. Mabry, A. Tuteja, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3666–3671.
- [70] T. Ichikawa, *Colloids Surf. A* **2007**, *302*, 581–586.
- [71] L. Feng, Z. Y. Zhang, Z. H. Mai, Y. M. Ma, B. Q. Liu, L. Jiang, D. B. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2012–2014; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2046–2048.
- [72] X. Gui, J. Wei, K. Wang, A. Cao, H. Zhu, Y. Jia, Q. Shu, D. Wu, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 617–621.
- [73] W. Zhang, Z. Shi, F. Zhang, X. Liu, J. Jin, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2071–2076.
- [74] M. Lampin, R. Warocquier-Clerout, C. Legrs, M. Degrange, M. F. Sigot-Luizard, *J. Biomed. Mater. Res.* **1997**, *36*, 99–108.
- [75] T. L. Sun, H. Tan, D. Han, Q. Fu, L. Jiang, *Small* **2005**, *1*, 959–963.
- [76] H. Liu, Y. Li, K. Sun, J. Fan, P. Zhang, J. Meng, S. Wang, L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7603–7609.
- [77] H. Liu, X. Liu, J. Meng, P. Zhang, G. Yang, B. Su, K. Sun, L. Chen, D. Han, S. Wang, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 922–927.
- [78] L. Xiao, J. Li, S. Mieszkin, A. Di Fino, A. S. Clare, M. E. Callow, J. A. Callow, M. Grunze, A. Rosenhahn, P. A. Levkin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 10074–10080.
- [79] P. W. Wilson, W. Lu, H. Xu, P. Kim, M. J. Kreder, J. Alvarenga, J. Aizenberg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 581–585.
- [80] T.-S. Wong, S. H. Kang, S. K. Y. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal, J. Aizenberg, *Nature* **2011**, *477*, 443–447.
- [81] J. Li, T. Kleintschek, A. Rieder, Y. Cheng, T. Baumbach, U. Obst, T. Schwartz, P. A. Levkin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 6704–6711.
- [82] H. Bai, J. Ju, R. Sun, Y. Chen, Y. Zheng, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3708–3711.
- [83] H. Bai, R. Sun, J. Ju, X. Yao, Y. Zheng, L. Jiang, *Small* **2011**, *7*, 3429–3433.
- [84] J. Ju, H. Bai, Y. Zheng, T. Zhao, R. Fang, L. Jiang, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1247.
- [85] J. Ju, K. Xiao, X. Yao, H. Bai, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5937–5942.
- [86] M. Cao, J. Ju, K. Li, S. Dou, K. Liu, L. Jiang, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3235–3240.
- [87] K. Li, J. Ju, Z. Xue, J. Ma, L. Feng, S. Gao, L. Jiang, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2276.
- [88] Q. Wang, B. Su, H. Liu, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4889–4894.
- [89] K. Murata, K. Mitsuoka, T. Hirai, T. Walz, P. Agre, J. B. Heymann, A. Engel, Y. Fujiyoshi, *Nature* **2000**, *407*, 599–605.
- [90] A. Anishkin, V. Gendel, N. A. Sharifi, C. S. Chiang, L. Shirianian, H. R. Guy, S. Sukharev, *Biophys. J.* **2004**, *86*, 2883–2895.
- [91] X. Hou, L. Jiang, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3339–3342.
- [92] L. P. Wen, X. Hou, Y. Tian, F. Q. Nie, Y. L. Song, J. Zhai, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1021–1024.
- [93] X. Hou, W. Guo, L. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2385–2401.
- [94] L. Wen, Y. Tian, J. Ma, J. Zhai, L. Jiang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 4027–4042.
- [95] H. J. Bakker, J. J. Gilijamse, A. J. Lock, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 3202–3207.
- [96] O. Beckstein, P. C. Biggin, M. S. P. Sansom, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12902–12905.
- [97] G. Hummer, J. C. Rasaiah, J. P. Noworyta, *Nature* **2001**, *414*, 188–190.
- [98] E. Tajkhorshid, P. Nollert, M. Ø. Jensen, L. J. W. Miercke, J. O'Connell, R. M. Stroud, K. Schulten, *Science* **2002**, *296*, 525–530.
- [99] Z. S. Siwy, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 735–746.
- [100] W. Guo, H. W. Xia, F. Xia, X. Hou, L. X. Cao, L. Wang, J. M. Xue, G. Z. Zhang, Y. L. Song, D. B. Zhu, Y. G. Wang, L. Jiang, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 859–864.
- [101] I. Vlassiouk, C.-D. Park, S. A. Vail, D. Gust, S. Smirnov, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1013–1017.
- [102] L. Wen, X. Hou, Y. Tian, J. Zhai, L. Jiang, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2636–2642.
- [103] W. Guo, L. X. Cao, J. C. Xia, F. Q. Nie, W. Ma, J. M. Xue, Y. L. Song, D. B. Zhu, Y. G. Wang, L. Jiang, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1339–1344.
- [104] E. N. Savariar, K. Krishnamoorthy, S. Thayumanavan, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 112–117.
- [105] B. Yameen, M. Ali, R. Neumann, W. Ensinger, W. Knoll, O. Azzaroni, *Small* **2009**, *5*, 1287–1291.
- [106] M. Zhang, X. Hou, J. Wang, Y. Tian, X. Fan, J. Zhai, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2424–2428.
- [107] X. Hou, F. Yang, L. Li, Y. L. Song, L. Jiang, D. B. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11736–11742.
- [108] L. Wen, L. Jiang, *Natl. Sci. Rev.* **2014**, *1*, 144–156.
- [109] F. H. J. van der Heyden, D. J. Bonthuis, D. Stein, C. Meyer, C. Dekker, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2232–2237.
- [110] L. Wen, Y. Tian, Y. Guo, J. Ma, W. Liu, L. Jiang, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 2887–2893.
- [111] J. Gao, W. Guo, D. Feng, H. Wang, D. Zhao, L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12265–12272.
- [112] W. Guo, C. Cheng, Y. Wu, Y. Jiang, J. Gao, D. Li, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6064–6068.
- [113] L.-Q. Gu, O. Braha, S. Conlan, S. Cheley, H. Bayley, *Nature* **1999**, *398*, 686–690.
- [114] S. M. Bezrukov, I. Vodyanoy, R. A. Brutyan, J. J. Kasianowicz, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8517–8522.
- [115] L. Movileanu, S. Howorka, O. Braha, H. Bayley, *Nat. Biotechnol.* **2000**, *18*, 1091–1095.

- [116] X. Hou, W. Guo, F. Xia, F. Q. Nie, H. Dong, Y. Tian, L. P. Wen, L. Wang, L. X. Cao, Y. Yang, J. M. Xue, Y. L. Song, Y. G. Wang, D. S. Liu, L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7800–7805.
- [117] Y. Tian, X. Hou, L. Wen, W. Guo, Y. Song, H. Sun, Y. Wang, L. Jiang, D. Zhu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1682–1684.
- [118] Y. Tian, Z. Zhang, L. Wen, J. Ma, Y. Zhang, W. Liu, J. Zhai, L. Jiang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10679–10681.
- [119] L. Gao, P. Li, Y. Zhang, K. Xiao, J. Ma, G. Xie, G. Hou, Z. Zhang, L. Wen, L. Jiang, *Small* **2014**, DOI: 10.1002/smll.201400658.
- [120] C. P. Han, X. Hou, H. C. Zhang, W. Guo, H. B. Li, L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7644–7647.