Benetzungssteuerung und der Einfluss auf ionischen Stofftransport in mesoporöse Filme



TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt

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

> Dissertation von Adnan Khalil

Erstgutachterin: Zweitgutachter: Drittgutachter: Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen Prof. Dr. Markus Biesalski Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt (Max-Planck-Institut für Polymerforschung)

Darmstadt 2022

Tag der Einreichung:

29. März 2022

Tag der mündlichen Prüfung:

12. Mai 2022

Khalil, Adnan: Benetzungssteuerung und der Einfluss auf ionischen Stofftransport in mesoporöse Filme

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2022 URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-215981 Tag der mündlichen Prüfung: 12.05.2022

Urheberrechtlich geschützt / In Copyright \rightarrow https://rightsstatements.org/page/InC/1.0/

Für meine Familie

Danksagung

Ohne die Hilfe etlicher Personen wäre der Abschluss dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Ich möchte die Chance nutzen, um hier meinen Dank auszusprechen.

Besonderer Dank gilt meiner Doktormutter Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen für Gelegenheit meiner Promotion in ihrer Arbeitsgruppe. Vielen Dank für das entgegengebrachte Vertrauen sowie die fachliche und vor allem auch menschliche Unterstützung. Es war eine Freude die Entwicklung der Arbeitsgruppe seit meiner Bachelorthesis mitzuerleben.

Außerdem möchte ich mich herzlichst bei Prof. Dr. Markus Biesalski für die Übernahme des Koreferates bedanken und dafür, dass ich mich schon während meiner Promotion in der MAP-Gruppe immer willkommen fühlen durfte. Danke auch für die spannenden Diskussionen in den gemeinsamen Seminaren und die schönen Tage in Hirschegg, welche die einzigartige Verbindung zwischen den beiden Arbeitsgruppen gestärkt haben.

Somit möchte ich mich bei allen Gruppenmitgliedern der Arbeitskreise Andrieu-Brunsen und Biesalski für die Hilfsbereitschaft, die Freundlichkeit und die schöne Zeit inner-fehl und außerhalb der Universität bedanken. Mein besonderer Dank geht dabei an Daniel John, Mathias Stanzel, Robert Brilmayer und Nicole Rath, mit denen ich den spannenden Weg der Promotion begehen und die Geburtsstunde der "Smarties" erleben durfte. Danke auch an Felix Schäfer, der als Ehrenmitglied der "Smarties" und guter Freund stets wusste gute Laune zu verbreiten.

Weiterhin möchte ich Petra Krause, Bärbel Webert, Vanessa Schmidt und Martina Ewald für ihre Hilfe beim Überleben im bürokratischen Dschungel bedanken. Die mir entgegengebrachte Freundlichkeit und Hilfsbereitschaft werde ich immer zu schätzen wissen.

Natürlich möchte ich mich auch bei allen Beteiligten des Sonderforschungsbereichs 1194 für die konstruktiven Tagungen und Zusammenarbeiten bedanken. Ein spezieller Dank gilt Alena K. Bell, Matthias Zimmermann, Maria Ochs, Niels Postulka und Peyman Rostami für die erfolgreichen Kooperationen.

Ein großen Dank haben auch die Studenten verdient, die ich während meiner Zeit als Doktorand betreuen durfte und mich tatkräftig im Labor unterstützt haben: Christina Reichel, David Puñal, Brigitta Sun, Luigi Biccai und Vladislav Gridin. Meinem gesamten Freundeskreis möchte ich für die nötige Abwechslung vom Universitätsalltag und die Balance in meiner Freizeit danken.

Der größte Dank gebührt meiner Familie und benötigt die wenigsten Worte: Danke für alles!

Gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 1194 "Wechselwirkung von Transport- und Benetzungsprozessen" Projekt-ID 265191195.



Wechselseitige Beeinflussung von Transport und Benetzungsvorgängen Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Makromolekulare und Technische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen in der Zeit von September 2016 bis Dezember 2020 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits in Publikationen veröffentlicht oder wurden im Rahmen von Tagungen vorgestellt:

Wissenschaftliche Publikationen als Erstautor:

- <u>Khalil, A.</u>; Zimmermann, M.; Bell, A. K.; Kunz, U.; Hardt, S.; Kleebe, H.-J.; Stark, R. W.; Stephan, P.; Andrieu-Brunsen, A., Insights into the interplay of wetting and transport in mesoporous silica films. *Journal of colloid and interface science* **2020**, *560*, 369-378.
- (2) <u>Khalil, A.</u>; Schäfer, F.; Postulka, N.; Stanzel, M.; Biesalski, M.; Andrieu-Brunsen, A., Wettability-defined droplet imbibition in ceramic mesopores. *Nanoscale* **2020**, *12* (47), 24228-24236.
- (3) <u>Khalil, A.;</u> Rostami, P.; Auernhammer, G. K.; Andrieu-Brunsen, A., Mesoporous Coatings with Simultaneous Light-Triggered Transition of Water Imbibition and Droplet Coalescence. *Advanced Materials Interfaces* **2021**, 2100252.

Wissenschaftliche Publikationen aus Kooperationen:

- (4) Brilmayer, R.; Kübelbeck, S.; <u>Khalil, A.</u>; Brodrecht, M.; Kunz, U.; Kleebe, H. J.; Buntkowsky, G.; Baier, G.; Andrieu-Brunsen, A., Influence of nanoconfinement on the pka of polyelectrolyte functionalized silica mesopores. *Advanced Materials Interfaces* 2020, 7 (7), 1901914.
- (5) Ochs, M.; <u>Khalil, A.</u>; Frömling, T.; Andrieu-Brunsen, A., Influence of Wettability on the Impedance of Ion Transport Through Mesoporous Silica Films. *Advanced Materials Interfaces* 2021, 2002095.

Vorträge:

- <u>Khalil, A.</u>; Stanzel, M.; Andrieu-Brunsen, A.; Benetzungssteuerung und der Einfluss auf ionischen Stofftransport in mesoporöse Filme, *SFB 1994 Jahrestagung*, Brombachtal, Deutschland, **11/2017**
- (2) <u>Khalil, A.;</u> Andrieu-Brunsen, A.; Wetting control and its influence on ionic transport in mesoporous silica thin films, *SFB* 1194 Doktorandenkolloquium, Darmstadt, Deutschland, 04/2018
- (3) <u>Khalil, A.;</u> Stanzel, M.; Andrieu-Brunsen, A.; Wetting control and its influence on ionic transport in mesoporous silica films, *SFB 1994 Jahrestagung*, Online, **11/2020**

(4) Andrieu-Brunsen, A.; Khalil, A.; Wettability & pKa-regulated Nanopores – Precise Polymer Placement & Ionic Transport in Gravure Printed Mesoporous Films, *Nanopore Seminar*, Online, 11/2020

Poster:

- <u>Khalil, A.</u>; Andrieu-Brunsen, A.; Gradually controlled wetting properties and its influence on ionic transport in mesoporous silica thin films, *14. Zsigmondy Kolloquium*, Mainz, Deutschland, **04/2018**
- (2) <u>Khalil, A.;</u> Andrieu-Brunsen, A.; Wettability controlled ionic transport in mesoporous silica thin films, *Symposium on Dynamic Sorption*, Leipzig, Deutschland, **04/2018**
- (3) <u>Khalil, A.</u>; Andrieu-Brunsen, A.; Gradually controlled wetting properties and its influence on ionic transport in mesoporous silica thin films, *Doktorandentag TU Darmstadt*, Darmstadt, Deutschland, 07/2018
- (4) <u>Khalil, A.</u>; Stanzel, M.; Andrieu-Brunsen, A.; Wetting control and its influence on molecular transport in mesoporous silica thin films, *SFB 1994 Jahrestagung*, Brombachtal, Deutschland, **10/2018**
- (5) <u>Khalil, A.</u>; Andrieu-Brunsen, A.; Insights into the correlation between wetting and transport in ceramic mesopores, *Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials*, Sitges, Spanien, 03/2019
- (6) <u>Khalil, A.</u>; Stanzel, M.; Andrieu-Brunsen, A.; Benetzungssteuerung und der Einfluss auf ionischen Stofftransport in mesoporöse Filme, *SFB 1194 Workshop*, Darmstadt, Deutschland, 05/2019
- (7) <u>Khalil, A.;</u> Stanzel, M.; Andrieu-Brunsen, A.; Bericht 1. Förderperiode: Benetzungssteuerung und der Einfluss auf ionischen Stofftransport in mesoporöse Filme, *SFB 1194 Jahrestagung*, Brombachtal, Deutschland, **10/2019**
- (8) <u>Khalil, A.;</u> Stanzel, M.; Andrieu-Brunsen, A.; Bericht 2. Förderperiode: Benetzungssteuerung und der Einfluss auf ionischen Stofftransport in mesoporöse Filme, *SFB 1194 Jahrestagung*, Brombachtal, Deutschland, **10/2019**
- (9) <u>Khalil, A.</u>; Andrieu-Brunsen, A.; Bericht 1. Förderperiode: Benetzungssteuerung und der Einfluss auf ionischen Stofftransport in mesoporöse Filme, *SFB* 1194 Wiederbegutachtung, Darmstadt, Deutschland, 03/2020

Inhaltsverzeichnis

Danksagung		vii
1.	Einleitung	1
2.	Stand der Forschung	7
2.1.	Benetzungseinstellung an porösen Grenzflächen	7
2.1.1.	Benetzungssteuerung über die Oberflächenfunktion	20
2.2.	Benetzung und Transport an (nano)strukturierten Grenzflächen	33
2.2.1.	Benetzung und Wasser an (nano)strukturierten Grenzflächen	33
2.2.2.	Benetzung und Stofftransport an (nano)strukturierten Grenzflächen	43
3.	Grundlagen und Methoden	48
3.1.	Poröse Silicastrukturen als Grundlage von funktionalen Materialien	48
3.2.	Funktionalisierung von Silicaoberflächen	54
4.	Ziele und Strategien	58
5.	Ergebnisse und Diskussion	60
5.1.	Einfluss graduell variierender Benetzung auf ionischen Stofftransport in mesoporöse	
	Silicafilme	61
5.2.	Benetzungsdefinierte Tropfenimbibition in mesoporöse Silicafilme	87
5.3.	Lichtschaltbarer Benetzungsübergang in mesoporösen Silicafilmen	99
6.	Zusammenfassung	113
Anhan	g	Ι
Abkürzungsverzeichnis		Ι
Erklärungen laut Promotionsordnung		IV
Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichungen		V
Erklärung zum Eigenanteil an den Veröffentlichungen		VI
Literaturverzeichnis		VIII

1. Einleitung

"Oft sind es die kleinen Dinge im Leben, die für einen die größte Bedeutung haben". Dieser Aphorismus trifft nicht nur auf viele Aspekte in unserem alltäglichen Leben, sondern auch auf viele Forschungsgebiete der Naturwissenschaften zu.

Phänomene auf der Nano- und Mikroskala bestimmen die Eigenschaften auf der Makroskala, sei es in der Computertechnologie, die seit der Entwicklung des ersten Mikrochips Ende der 1950er Jahre durch Jack S. Kilby revolutioniert wurde¹ oder auch in der Bionik, die sich beispielsweise am Nebeltrinker-Käfer (*Onymacris unguicularis*) orientiert, welcher durch seinen nanostrukturierten Panzer Wasser aus Nebel gewinnen und zum Mund leiten kann.²

In über 3,8 Milliarden Jahren hat die Natur unzählige Materialien, Objekte und Prozesse entwickelt, die von der Makro- bis zur Nanoskala funktionieren und deren Eigenschaften von einem komplexen Wechselspiel zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit der Oberflächenmorphologie abhängen. Das Verständnis der natürlichen Materialien und Prozesse hilft uns dabei neuartige Nanomaterialien zu imitieren und zu entwickeln.²⁻⁴ Darum ist die Erforschung der Nanoskala ein essentieller Aspekt der heutigen Wissenschaft, die dabei einige faszinierende Phänomene und Fragestellungen hervorbringt.

Die räumliche Begrenzung, z.B. in nanoporösen Medien, bedingt eine Veränderung der Materialeigenschaften. Besonders betroffen sind davon weiche Materien oder Flüssigkeiten in einem festen nanoporösem Gerüst. In diesem sogenannten *Nanoconfinement* werden die thermodynamischen Gleichgewichte, die Mobilität sowie die Struktur einer Flüssigkeit auf molekularer Ebene stark beeinflusst.⁵

So kommt es beispielsweise in nanoporösen Medien bei deutlich niedrigeren Partialdrücken zur Kondensation einer Flüssigkeit (kapillare Kondensation), als es in freier Atmosphäre der Fall wäre. Wasser spielt in diesem Zusammenhang als flüssiges Medium eine zentrale Rolle, da es sowohl in Masse als auch im *Nanoconfinement* essentiell für nachhaltiges Leben und bestimmend für eine Reihe von Prozessen wie z.B. der Proteinfaltung⁶, Wassertransport⁷ und dem Ionentransport⁸ ist. Zu Letzterem ist bekannt, dass biologische Kanäle hydrophobe Domänen zur Selektivitätserhöhung⁹ oder zur Steuerung des Ionendurchflusses in Form einer hydrophoben Schranke (engl.: *hydrophobic gating*)¹⁰ nutzen. Dabei machen sie sich das einzigartige Verhalten von Wasser in hydrophoben Nanoporen zu eigen, das als ein Gleichgewicht zwischen spontaner Be- und Entnetzung beschrieben werden kann. Durch ein kompliziertes Zusammenspiel von Benetzung-, Größen- und Ladungseffekten erreichen biologische Kanäle dabei extrem hohe Selektivitäten bei ebenfalls hohen Transportraten.^{9, 11} Dadurch bieten sie zwar eine bessere Transportperformance als synthetisch hergestellte Poren, sind dabei aber gleichzeitig deutlich fragiler und eignen sich nicht oder nur bedingt für technische bzw. industrielle Anwendungen.

Für Anwendungen im Bereich der Optik, Sensorik, Katalyse, Energiespeicherung/umwandlung, Trennanwendungen etc. greift man deshalb eher auf synthetisch hergestellte oder modifzierte poröse Systeme zurück, wie z.B. Zeolithe, mesoporöse Silicamaterialien, Cellulose, *Metal-Organic-Frameworks* (MOFs) etc., deren Synthese in den letzten Jahren intensiv erforscht wurde.¹²⁻¹⁶ Durch ihre hohe chemische sowie mechanische Beständigkeit, leichte Einstellbarkeit der Porosität, bei gleichzeitig großer spezifischer Oberfläche, sind silicabasierte mesoporösen Materialien bis heute besonders interessant und deshalb am besten untersucht.¹⁷⁻²⁰

Außerdem bieten sie über chemisch reaktive Oberflächen, mit aktiven Silanolfunktionen, die Möglichkeit organische Funktionen in die anorganische poröse Matrix einzubringen. Neben der inhärenten pH-Responsivität der Silanolgruppen, können diese so genutzt werden um komplexere, *smarte* und multi-stimuli-responsive Materialien zu generieren, was ihr Anwendungsspektrum ungemein erweitert.²⁰ Bei den Stimuli kann es sich um z.B. Temperatur-, Belichtungs-, pH-Wert-, Spannungs-, Druck- oder Konzentrationsänderungen handeln²¹, die sich anschließend auf die Transporteigenschaften der Materialien auswirken können²².

Die Benetzbarkeit des Materials ist dabei ein Parameter, der durch die Stimuli beeinflusst werden kann.²³ Die Kontrolle und das Verständnis der Benetzungseigenschaften von Oberflächen gelten als Schlüsselschritt in der Verbesserung zahlreicher Prozesse in der Energietechnik, der Verfahrenstechnik und der Produktionstechnik. Unter anderem ist die wechselseitige Beeinflussung zwischen Benetzungs- und Transportphänomenen nicht hinreichend verstanden und vorhersagbar, was gerade im Bereich von Trennung und Membranen von hoher Relevanz ist und eine Prozesskontrolle/ -optimierung erschwert.

Prozesse, die durch das komplexe Wechselspiel zwischen Benetzung und Transport definiert werden, sind u.a. der Gravurdruck von z.B. dünnen Halbleitern oder OLEDs (*Organic Light Emmiting Diodes*)²⁴, die Wassergewinnung aus Nebel durch Tropfenkondensation und – koaleszenz²⁵, der Wärmetransport durch Blasensieden zur besseren Kühlung von z.B. Mikroreaktoren²⁶ oder Trennprozesse von Ionen^{10, 22} sowie Flüssigkeiten (z.B. Öl/Wasser)²⁷ (siehe Abbildung 1-1).



Abbildung 1-1. Beispiele für natürliche und technische Prozesse, deren Performance durch das Wechselspiel von Benetzung und Transport determiniert wird.

Im Rahmen dieser Arbeit soll das Verständnis des Benetzungseinflusses auf Wasser- und Ionentransport und Trennung in nanoskaligen Poren unter Verwendung von mesoporösen Silicafilmen im Fokus stehen. Zudem kommt es durch die vielseitige Einsetzbarkeit der Proben zu Überschneidungen mit u.a. Fragestellungen im Bereich des Wärmetransports und der Wasserkollektion, da bekannt ist, dass eine Nanostrukturierung von Oberflächen einerseits den Wärmetransport durch Blasensieden signifikant verbessern kann²⁸⁻²⁹ und andererseits die Benetzbarkeit- und Kondensationseigenschaften erheblich beeinflusst^{3, 30}

Zur Untersuchung des Benetzungseinflusses auf die Transporteigenschaften in mesoporösen Membranen/ Schichten ist eine synthetische Strategie zur Steuerung der Benetzbarkeit an den Grenzflächen obligatorisch. Diese kann über die aufgebaute Struktur oder eingebrachte chemische Funktionen erfolgen.

So befasst man sich in der Entwicklung von superhydrophoben, superamphiphoben oder auch *anti-icing* Oberflächen mit Struktureffekten auf der Mikro- und Nanoskala, die meist von Beispielen aus der Natur abgeleitet sind.^{3, 31-33}

Eine Verwendung von chemischen Funktionen um die Benetzbarkeit der untersuchten Systeme in größerem Maße zu ändern bzw. schalten, stellt bist heute eine Herausforderung dar, besonders für glatte Oberflächen oder mit geringer Rauigkeit auf der Nanoskala.²³

Die Schaltung kann dabei in Folge eines äußeren Reizes erfolgen, wobei Licht als Stimulus prädestiniert ist, da es sich extern und graduell steuern lässt, ohne das System chemisch zu kontaminieren. Der Energieeintrag durch die Belichtung bewirkt z.B. eine Änderung der Polarität der molekularen oder auch polymeren Funktionalisierung. Dadurch wird die Benetzbarkeit direkt beeinflusst.

Azobenzen-34 Moleküle die durch Belichtung reversibel schalten sind und Spiropyran-/Spirooxazinderivate³⁵ sowie Donor-Akzeptor Stenhouse Addukte³⁶. Während die Isomerisierung der genannten Photo-Schalter auf nicht-strukturierten Oberflächen nur geringe Veränderungen der makroskopischen Benetzungseigenschaften bewirkt (Kontaktwinkeländerungen von \sim 7-10°)²³, kann eine Mikro- oder Nanostrukturierung diese amplifizieren. In diesem Zusammenhang konnte Groten et al. für Siliziumnanograsstrukturen eindrucksvoll zeigen, dass durch gezielte Positionierung von Azobenzen-haltigen Photo-Schaltern nahe am Cassie-Wenzel-Übergangskontaktwinkel, die relativ geringe Benetzungsänderung signifikante Kontaktwinkeländerungen auf der Makroskala verursacht.³⁷ Die Literatur beschreibt dabei den Beginn des Übergangs vom Cassie- in das Wenzelregime durch das Befüllen eines einzelnen Hohlraums.³⁸ Inwiefern solche Konzepte für mesoporöse Membranen valide sind, ist bisher kaum untersucht. Ebenso wurden die Auswirkungen der Benetzungsänderung auf Flüssigkeitund Stofftransport kaum betrachtet.

Die Dynamik der Fluidimbibition, als des "Aufsaugens" einer Flüssigkeit, im mesoporösen *Nanoconfinement* ist ein faszinierendes Phänomen.

Mehrere Studien konnten zeigen, dass die Flüssigkeitsausbreitung aus einem Tropfen dabei der Lucas-Washburn-Beziehung folgt, sofern der Imbibitionsbereich kleiner gegenüber dem Tropfenradius ist.³⁹⁻⁴¹ Ist die Fläche der radialen Imbibition deutlich größer als der Tropfen, bewirken Viskositätskräfte eine Abweichung vom klassischen Lucas-Washburn-Gesetz.⁴²

In mesoporösen Dünnfilmen muss weiterhin ein starker Einfluss der Flüssigkeitsverdampfung berücksichtigt werden, welche ebenfalls eine Abweichung von dem klassischen Lucas-Washburn-Modell bewirkt. Die Verdampfung bedingt, dass sich die Flüssigkeit in dem porösen Gerüst neben der kapillaren Infiltration maßgeblich durch Verdampfungs-Kondensationszyklen ausbreitet.³⁹⁻⁴⁰ Diese Zyklen äußern sich durch eine oszillierende Imbibitionsfront, deren Ursache in der Hysterese zwischen Flüssigkeitsadsorption und -desorption in Mesoporen begründet ist und damit von der Porengröße abhängt.⁴³⁻⁴⁵ Der Einfluss auf die Flüssigkeitsausbreitung, der Benetzung auch im Kontext Kondensationseigenschaften, ist jedoch weiterhin kaum erforscht, obwohl bekannt ist, dass, in biologischen sowie in synthetischen Poren, neben den strukturellen Eigenschaften die Benetzbarkeit eine essentielle Rolle für die Transportkontrolle einnimmt. Dies gilt insbesondere für Dimensionen im Mesobereich ($d_{Pore} = 2 - 50$ nm nach IUPAC), in welchen neben spontaner Flüssigkeitsverdampfung zusätzliche Ladungseffekte im Bereich der Debye-Screening-Länge den Transport signifikant beeinflussen.⁴⁶⁻⁴⁷ Zwar konnten im Kontext Wassermanagement durch Fluorosilan hydrophobisierte keramische Membranen zur Entsalzung von Wasser getestet werden⁴⁸⁻⁴⁹ und Walcarius und Mitarbeiter konnten anhand von Cyclovoltammetriemessungen zeigen, dass eine Methylierung von Silicamesoporen zu einer Verringerung von ionischem Stofftransport führt⁵⁰, jedoch wurde in beiden Fällen die Benetzungsänderung durch die Funktionalisierung der mesoporösen Filme nicht systematisch untersucht. Auch Betrachtungen in Bezug auf Porenfüllung, Imbibition, Kondensation und Einfluss der Wandladung wurden nicht angestellt.

Infolgedessen bedarf es zur systematischen Untersuchung der wechselseitigen Beeinflussung von Benetzung und Flüssigkeit- und Stofftransport in Silicamesoporen an geeigneten Funktionalisierungsstrategien, die eine graduelle und/oder auch schaltbare Benetzungseinstellung erlauben.

Ein genaueres Verständnis dieses Wechselspiels ist für die Entwicklung und Optimierung von Prozessen im Kontext Trennung und Wassermanagement, Katalyse oder auch Energieumwandlung von elementarer Bedeutung.

Aus diesem Grund und dem Stand der Literatur ergeben sich somit folgende Forschungsfragen und Aufgabestellungen für diese Arbeit:

- Untersuchung und Verständnis optimaler Funktionalisierungsstrategien von Mesoporen, die eine graduelle Einstellung der Benetzbarkeit erlauben
- Untersuchung und Verständnis optimaler Funktionalisierungsstrategien von Mesoporen, die eine Schaltung von Wasserausschluss zu Wasserinfiltration erlauben
- Welchen Einfluss haben Benetzungseigenschaften in Mesoporen auf den Flüssigkeitsund ionischen Stofftransport? Welche Rolle spielen Kondensationsprozesse dabei?

Zur Bearbeitung dieser offenen Forschungsfragen, lag ein großer Fokus dieser Arbeit auf der Entwicklung geeigneter Synthesestrategien, die eine Kontrolle der Benetzungseigenschaften von mesoporösen Dünnfilmen erlauben. Wie im späteren Kapitel 4 "Ziele und Strategie" genauer erläutert, wurden dabei im Grunde zwei Syntheserouten verfolgt:

- Einerseits wurde eine einfache Strategie angestrebt, die, ohne größere Veränderungen des porösen Systems (Porosität, Schichtdickte etc.), unter der Verwendung von "unkomplizierten" (nicht-responsiven) Molekülen eine graduelle Einstellung der Benetzung erlaubt
- Andererseits wurde eine Route verfolgt, die eine Stimuli-initiierte Schaltung von Wasserausschluss zu –infiltration in Mesoporen ermöglicht

Ausgangspunkt für beide Funktionalisierungsstrategien waren Substrat-geträgerte mesoporöse Silicafilme, deren Herstellung sowie Funktionalisierung grundlegend in Kapitel 3 "Grundlagen und Methoden" und mit besonderem Fokus auf Benetzungseigenschaften, im vorigen Kapitel 2 "Stand der Forschung" beschrieben wird.

Darüber hinaus lag ein Fokus auf der systematischen Untersuchung des Wechselspiels von Benetzung und Fluid- sowie ionischen Transporteigenschaften, was nur durch Kombination verschiedener Charakterisierungsmethoden möglich war.

2. Stand der Forschung

Dieses Kapitel beschreibt den Stand der Forschung zur Entwicklung von benetzungseingestellten porösen Silicasystemen mit besonderem Fokus auf ihre Transport-, Kondensation- und Trennungseigenschaften. Zum Verständnis der zugehörigen Benetzbarkeit wird auch auf die Theorie der Benetzung von strukturierten Oberflächen im Allgemeinen eingegangen. Diese steht dabei im Fokus aktueller Literatur.

2.1. Benetzungseinstellung an porösen Grenzflächen

Wie bereits einleitend ausgeführt, bestand in den letzten Jahren großes Interesse darin, Oberflächen mit besonderen, superhydrophoben/superhydrophilen²⁻³ sowie superamphiphoben^{31, 33} Benetzungseigenschaften, nach natürlichem Vorbild zu entwickeln. Zahlreiche Naturbeispiele (Abbildung 2-1) haben gezeigt, dass bei dem Design von Oberflächen mit extremen Benetzungseigenschaften die Synergie zwischen hierarchischen, zweiskaligen Strukturen und den intrinsischen Materialeigenschaften von kritischer Bedeutung sind. ⁵¹⁻⁵⁶ Nicht nur spielen sie eine Schlüsselrolle für die Benetzungseigenschaften, sondern die Anordnung, Orientierung und die Krümmung der mikro- bzw. nanoskaligen Strukturen kontrollieren dabei auch den Flüssigkeitstransport.



Abbildung 2-1. Zeitstrahl zur Entdeckung und Entwicklung von bioinspirierten a) superhydrophoben und b) superhydrophilen Oberflächen. Für eine ausführlichere Auflistung und Erläuterung wird auf den Übersichtsartikel von Si et al.⁵⁷ verwiesen (*Adapted with permission from* [http:// https://doi.org/10.1021/acscentsci.8b00504 - *ACS Cent. Sci.* 2018, 4, 9, 1102–1112]. Copyright [2018] American Chemical Society. *This is an unofficial adaptation of a figure that appeared in an ACS publication. ACS has not endorsed the content of this adaptation or the context of its use*).

Die biologischen Oberflächen sind von der Molekular- bis zur Makroskala hochorganisiert und weisen oft eine verschachtelte Nanoarchitektur auf, die letztlich eine Vielzahl an funktionalen Elementen beinhaltet.

Ein kompliziertes Wechselspiel zwischen Oberflächenstruktur/-morphologie sowie physikalischen und chemischen Materialeigenschaften bewirken die besonderen Benetzungseigenschaften der natürlich vorkommenden Oberflächen. Gleichzeitig können die Strukturen einer Oberfläche mit einer Flüssigkeit durchtränkt werden, was durch den Begriff der Imbibition beschrieben wird.

In Abhängigkeit der Oberfläche und der Flüssigkeit können Tropfen auf porösen Schichten unterschiedliche Verhaltensarten aufweisen, welche ein nicht-benetzendes Verhalten, eine Ausbreitung über die poröse Schicht sowie laterale und vertikale Imbibition in die Schicht, beinhalten.⁵⁸

Die Wechselwirkung zwischen der porösen Oberfläche und der Flüssigkeit wird somit durch die konkurrierenden Prozesse der dynamischen Benetzung⁵⁹ und der Imbibition⁶⁰⁻⁶¹ bestimmt, wobei ihre relative Bedeutung durch das Verhältnis der jeweiligen Zeitskalen determiniert wird, auf denen diese Prozesse stattfinden.

Zum gezielten Design der Benetzungseigenschaften künstlich hergestellter, strukturierter Oberflächen ist es deshalb zwingend notwendig sich mit theoretischen Modellen zu beschäftigen, die das Benetzungsverhalten von Oberflächen nicht nur beschreiben, sondern auch vorhersagen können.

Kontaktwinkel und Benetzungsmodelle

Der natürliche, makroskopische Parameter, der die Benetzbarkeit beschreibt, ist der Kontaktwinkel θ (Abbildung 2-2).



Abbildung 2-2. Ein Tropfen mit dem Radius r und Kontaktwinkel θ auf einem Substrat.

Die Benetzung einer idealen unstrukturierten Oberfläche ist durch ihre chemische Zusammensetzung definiert und wird durch die Young-Gleichung (Gleichung 1) widergespiegelt.⁶²

$$cos\theta_Y = rac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma}$$
 (1)

Mit

 θ_Y = Young-Kontaktwinkel,

 γ = Oberflächenspannung an der Flüssigkeits-/Luftgrenzfläche,

 γ_{SA} = Oberflächenspannung an der Feststoff-/Luftgrenzfläche,

_{*YSL*} = Oberflächenspannung an der Feststoff-/Flüssigkeitsgrenzfläche.

Die drei Oberflächenspannungen (Gleichung 1) treffen sich in der Dreiphasenkontaktlinie (Abbildung 2-2). Wenn auch diese nicht explizit von Sir Thomas Young in seiner berühmten Veröffentlichung erwähnt wurden, machte er unmissverständlich klar, dass der Kontaktwinkel maßgeblich vom Dreiklang der Oberflächenspannungen beeinflusst wird.⁶²⁻⁶³

Trotz ihrer über 200-jährigen Geschichte ist die Young-Gleichung immer wieder Bestand von Forschungsstudien.⁶⁴ Kürzlich wurde gezeigt, dass Gleichung 1 aus der Transversalitätsbedingung des entsprechenden Variationsproblems der Benetzung resultiert. Der Young-Kontaktwinkel (θ_{Y}) ist unempfindlich gegenüber dem Tropfenvolumen und äußeren Einflüssen (unter sehr allgemeinen Annahmen bezüglich der Natur der Einflüsse).

Auf der Nanoskala stellt die Gültigkeit der Young-Gleichung eine offene Frage dar. Ist ein Tropfen sehr klein (Mikroskala oder kleiner), werden Effekte der sogenannten Linienspannung (engl.: *line tension*) essentiell und der Kontaktwinkel wird durch die Neumann-Boruvka-Gleichung (Gleichung 2) beschrieben. In Analogie zur Oberflächenspannung ist die Linienspannung als die überschüssige Freie Energie pro Längeneinheit einer Dreiphasenkontaktlinie definiert.⁶⁵

$$cos\theta_{NB} = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma} - \frac{\Gamma}{\gamma \cdot a}$$
 (2)

Mit

 θ_{NB} = Neumann-Boruvka-Kontaktwinkel,

a = Kontaktradius des Tropfens,

 $\Gamma =$ Linienspannung,

 γ = Oberflächenspannung an der Flüssigkeits-/Luftgrenzfläche,

γ_{SA} = Oberflächenspannung an der Feststoff-/Luftgrenzfläche,

_{*Y*SL} = Oberflächenspannung an der Feststoff-/Flüssigkeitsgrenzfläche.

Jedoch, auch wenn das Konzept der Linienspannung bekannt und intuitiv klar ist, bleibt es eine der anfechtbarsten und undurchsichtigsten Vorstellungen der Oberflächenwissenschaft.^{64, 66-68} Ihre Signifikanz, Größe und selbst Abkürzung bleiben Gegenstand einer Kontroverse.

Theoretische Analysen der Linienspannung basieren auf der Berechnung der Freien Energie pro Längeneinheit in Nähe der Dreiphasenkontaktlinie mittels Dichtefunktionaltheorie (engl.: *density functional theory*)⁶⁹ oder Modellen beruhend auf Schnittstellenverschiebungen⁷⁰. Diese Analysen deuten an, dass die Größe der Linienspannung mit 10⁻¹² bis 10⁻¹⁰ J/m nur sehr klein und somit mit sehr schwer experimentell zu bestimmen sind.⁶⁶⁻⁶⁷

In einer Studie der jüngeren Vergangenheit wurde versucht die Linienspannung mittels hochauflösender Rasterkraftmikroskopie zu bestimmen. Jedoch schwankten die experimentellen Werte aufgrund von Unvollkommenheiten in der Oberfläche (Rauigkeit, chemisch Heterogenität, Defekte etc.) über einen größeren Bereich (10⁻¹² bis 10⁻⁵ J/m).⁷¹

Für poröse Oberflächen konnte gezeigt werden, dass der Linienspannung eine besondere Rolle in der Flüssigkeitsausbreitung zukommt.⁷² Die große spezifische Oberfläche des porösen Gerüsts erhöhte die Dreiphasenkontaktlinien um ca. das 10000-fache, wodurch die Linienspannung eine Abweichung der Benetzungseigenschaften von den klassischen Benetzungsmodellen bewirkt hat.

Weiterhin gibt die Young-Gleichung nur einen Gleichgewichtskontaktwinkel für eine reine Flüssigkeit auf einem glatten, ebenen und starren Substrat ohne jegliche Verunreinigungen oder Heterogenitäten an. Für reale Systeme ist dies jedoch kaum der Fall. Selbst auf gründlich gereinigten und glatten Oberflächen können tatsächlich mehrere Kontaktwinkel gemessen werden, deren Werte zwischen zwei Extremen liegen: dem fortschreitenden (engl.: advancing contact angle, θ_{Adv}) und dem rückschreitenden (engl.: receding contact angle, θ_{Rec}) Kontaktwinkel. Die Differenz beiden dieser Extreme definiert die sogenannte Kontaktwinkelhysterese (Gleichung 3):⁷³

 $\Delta \theta = \theta_{Adv} - \theta_{Rec} \quad (3)$ Mit $\Delta \theta = \text{Kontaktwinkelhysterese},$ $\theta_{Adv} = \text{fortschreitender Kontaktwinkel},$ $\theta_{Rec} = r \ddot{u} ckschreitender Kontaktwinkel.$

Eine Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen der Flüssigkeit und dem Festkörper wird durch θ_{Adv} bestimmt, während θ_{Rec} einer Verkleinerung der Kontaktfläche entspricht. Somit ergeben sich für beide Konfigurationen unterschiedliche Benetzungsbedingungen. Während θ_{Adv} eine Benetzungsdynamik auf einem völlig trockenen Substrat beschreibt (ohne Berücksichtigung eines Vorläuferfilms oder von Dochteffekten – hierauf wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels

noch genauer eingegangen), entspricht θ_{Rec} einem Rückzug auf einem nassen Substrat.⁷⁴ Diese sogenannten dynamischen Kontaktwinkel können beispielsweise durch langsames Vergrößern/Verkleinern eines Tropfens, bei gleichzeitiger optischer Analyse, bestimmt werden (Abbildung 2-3).



Abbildung 2-3. Ausbildung der dynamischen Kontaktwinkel zwischen einem Tropfen und einem strukturierten Substrat: a) Eine Volumenvergrößerung des Tropfens bewirkt eine Vergrößerung der Kontaktfläche unter Auftreten des fortschreitenden Kontaktwinkels (θ_{Adv}). b) Eine Volumenverkleinerung des Tropfens bewirkt eine Verkleinerung der Kontaktfläche unter Auftreten des rückschreitenden Kontaktwinkels (θ_{Rec}).

Eine der Hauptursachen für die daraus resultierende Kontaktwinkelhysterese $\Delta \theta$ liegt in den Oberflächenrauigkeiten und –heterogenitäten, die von der Young-Gleichung nicht berücksichtigt werden. Im Folgenden sollen deshalb Benetzungsmodelle vorgestellt werden, die diese Faktoren inkludieren.

Modelle zur Beschreibung der Benetzbarkeit von strukturierten Oberflächen

Die Benetzungseigenschaften einer Oberfläche können anhand des Kontaktwinkels kategorisiert werden. Im Fall von Wasser gilt eine Oberfläche als

- hydrophil für $\theta < 90^\circ$,
- hydrophob für $\theta \ge 90^\circ$,
- superhydrophil für $\theta < 10^{\circ}$
- und superhydrophob für $\theta \ge 150^\circ$.

Superamphiphobe Oberflächen bilden sowohl mit Wasser, als auch mit Ölen Kontaktwinkel von $\geq 150^{\circ}$.^{2-3, 31, 33}

Die bekanntesten Modelle zur Beschreibung der Benetzbarkeit von realen, strukturierten Oberflächen sind die Modelle nach Wenzel⁷⁵ und Cassie-Baxter⁷⁶ (Abbildung 2-4).



Abbildung 2-4. Benetzungszustände auf strukturierten Substraten: a) Wenzel, b) Cassie-Baxter, c) gemischter Zustand aus Cassie-Baxter und Wenzel, d) durchdrungen.

Dabei beschreibt das Wenzel-Modell (Abbildung 2-4a) die Benetzung einer strukturierten, aber chemisch homogenen Oberfläche. Laut dem Wenzel-Modell ist die Oberflächenrauigkeit (r^*) als das Verhältnis der realen Oberfläche in Kontakt mit der Flüssigkeit zu seiner Projektion auf die horizontale Ebene definiert, welche die Benetzungseigenschaften immer verstärkt, ob hydrophil oder hydrophob (Gleichung 4).

 $cos\theta_W = r^*cos\theta_Y$ (4) Mit $\theta_W =$ Wenzel-Kontaktwinkel, $r^* =$ Faktor der Oberflächenrauigkeit, $\theta_Y =$ Young-Kontaktwinkel.

Das Modell nach Cassie und Baxter (Abbildung 2-4b) charakterisiert den Kontaktwinkel auf einer glatten aber chemisch heterogenen Kompositoberfläche, die sich aus *n* Materialien zusammensetzt. Dabei wird jedes Material durch den eigenen Oberflächenspannungskoeffizienten ($\gamma_{i,SL}$ und $\gamma_{i,SA}$) sowie durch den jeweiligen Anteil (f_i) in der Oberfläche, $f_1+f_2+...+f_n = 1$ charakterisiert (Gleichung 5).

$$\cos\theta_{CB} = \frac{1}{\gamma} \sum_{i=1}^{n} f_i (\gamma_{i,SA} - \gamma_{i,SL}) = \sum_{i=1}^{n} f_i (\cos\theta_{Yi}) \quad (5)$$

Mit

 θ_{CB} = Cassie-Baxter-Kontaktwinkel,

 θ_{Yi} = Young-Kontaktwinkel für das *i*te Material,

_{*n*.sA} = Oberflächenspannung an der Feststoff-/Luftgrenzfläche für das *i*te Material,

 $\gamma_{i.SL}$ = Oberflächenspannung an der Feststoff-/Flüssigkeitsgrenzfläche für das *i*te Material.

Wendet man die Cassie-Baxter Gleichung (5) für eine feste, aber poröse Oberfläche an, mit n = 2 und einem Kontaktwinkel π für Luft in den Poren und somit $\cos \theta_Y = -1$, liefert das die folgende Gleichung 6.

 $cos\theta_{CB} = -1 + f_s(cos\theta_Y + 1)$ (6) Mit $\theta_{CB} = Cassie-Baxter-Kontaktwinkel,$ $\theta_Y = Young-Kontaktwinkel,$ $f_s = Feststoffanteil.$

Wobei f_s bzw. 1 – f_s den Feststoffanteil bzw. den Luftanteil unter dem Tropfen angeben. Das Einschließen von Luft unter dem Tropfen kann ungewöhnlich hohe Kontaktwinkel $\geq 150^{\circ}$ (Superhydrophobie) sowie außerordentliche Reibungs- und Benetzungseigenschaften bewirken, wodurch der Tropfen beispielsweise sehr leicht abrollen kann.

Die Bewegung von Tropfen im Cassie-Zustand konnte kürzlich eindrucksvoll von Schellenberger et al. erstmals anhand von konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie (engl.: *Confocal Laser Scanning Microscopy*, CLSM) auf mikroskopischer Ebene dargestellt werden und zeigte die Bewegung von Wassertropfen auf einer Reihe von superhydrophoben Mikrosäulen.⁷⁷ Dabei konnte gut beobachten werden, wie der Tropfen auf einer Kompositoberfläche aus Luft und einem hydrophoben Material aufsitzt. Eine Bewegung des Tropfens wurde durch langsame Neigung des Substrats erzeugt, wobei gezeigt werden konnte, dass die Kontaktlinie nicht, wie bis dahin angenommen, von einer Mikrosäule zur nächsten springt, sondern sich Teile der Flüssig/Gas-Grenzfläche eher verbiegen und auf die Oberseite der nächsten Säule senken. Die Superhydrophobie der verwendeten Substrate basierte dabei auf der Kombination der Mikrorauigkeit, in Form von senkrecht angeordneten Säulen mit einer niedrigen Oberflächenenergie, die durch chemische Gasphasenabscheidung eines Fluorosilans eingestellt wurde.

Sowohl der Cassie-Baxter- als auch der Wenzel-Kontaktwinkel sind gegenüber Tropfenform und -volumen sowie äußeren Kräften wie der Gravitation unempfindlich. In der Realität treten reine Cassie-Baxter- oder Wenzel-Benetzung jedoch nur sehr selten auf.⁷⁸⁻⁷⁹ Bereits Anfang der 2000er Jahre stellten Miwa et al. gemischte Benetzungsstadien bei Bestimmung der Abrollwinkel von superhydrophoben Oberflächen vor.⁸⁰ In dem gemischten Benetzungsstadium sitzt der Tropfen teilweise auf den Luftgefüllten Poren oder Aussparungen einer strukturierten Oberfläche und benetzt aber gleichzeitig partiell die seitlichen Wände (Abbildung 2-4c). In diesem Fall wird der apparente Kontaktwinkel durch Gleichung 7 beschrieben.⁸¹⁻⁸² $cos\theta_M = r^* f cos\theta_Y + f - 1$ (7) Mit θ_M = Kontaktwinkel des gemischten Benetzungsstadiums, θ_Y = Young-Kontaktwinkel,

f = Anteil der projizierten Feststofffläche, die durch die Flüssigkeit benetzt ist,

 $r^* =$ Faktor der Oberflächenrauigkeit.

Wird der Anteil der projizierten, benetzten Oberfläche f = 1, wandelt sich Gleichung 7 in die Wenzel-Gleichung (Gleichung 5) um.

Weiterhin konnten Yang et al. einen gemischten Benetzungszustand auch für nanoporöses Aluminiumoxid theoretisch beschreiben und experimentell beobachten.⁸³ Dabei wurde ein Modell entwickelt, das auf der minimalen freien Oberflächenenergie-Theorie sowie dem Kräftegleichgewicht zwischen Kapillarkraft und Gasgegendruck basiert. Für anodisches Aluminiumoxid mit senkrecht angeordneten Poren konnten teilgefüllte Poren beobachten werden. Ob sich solche Modelle jedoch auf ein vernetztes poröses System übertragen lassen und wie sich ein solcher intermediärer Benetzungszustand auf einen Stofftransport in den Nanoporen auswirkt, wurde allerdings nicht untersucht und soll Bestandteil dieser Arbeit sein (siehe Kapitel 5.1).

Ein Benetzungszustand, der die Benetzung eines hydrophilen, vernetzten Porensystems durch einen Tropfen beschreiben kann, ist der sogenannte "durchdrungene" Zustand (engl.: *penetrating (impregnating) state*). In diesem Fall durchdringt die Flüssigkeit die porösen Strukturen über die Dreiphasenkontaktlinie des Tropfens hinaus, wodurch der Tropfen auf einer Kompositoberfläche aus Flüssigkeit und Feststoff aufsitzt (Abbildung 2-4d).^{30, 84-85} Folgende Gleichung 8 beschreibt den apparenten Kontaktwinkel für dieses Modell:

 $cos\theta_{DC} = 1 - f_s + f_s cos\theta_Y$ (8) Mit $\theta_{DC} =$ Kontaktwinkel des durchdrungenen Zustands, $\theta_Y =$ Young-Kontaktwinkel, $f_s =$ Feststoffanteil.

Die hier erwähnten Modelle werden bis heute zur Beschreibung und Vorhersage der Benetzbarkeit von strukturierten Materialien genutzt.

Zahlreiche Veröffentlichungen in der jüngeren Vergangenheit zeigen, dass Oberflächen mit extremen Benetzungseigenschaften, wie Superhydrophobie und Superhydrophilie, großes Interesse in der wissenschaftlichen *Community* geweckt haben.^{31-33, 57}

Wie aus den oben beschriebenen Benetzungsmodellen hervorgeht wird der Kontaktwinkel durch die Oberflächenmorphologie (Rauigkeit) und die intrinsischen Materialeigenschaften (Oberflächenenergie) determiniert (Abbildung 2-5).⁸⁶



Abbildung 2-5. Einfluss des intrinsischen Benetzungsgrenzwerts (θ_{IWT}) von Wasser auf die Benetzbarkeit von strukturierten Oberflächen. Ist der intrinsische Wasserkontaktwinkel (θ) auf einer glatten Oberfläche größer als θ_{IWT} können durch eine Erhöhung der Oberflächenrauigkeit superhydrophobe Oberflächen generiert werden. Ist θ auf einer glatten Oberfläche kleiner als θ_{IWT} ermöglicht dies die Herstellung von superhydrophilen Oberflächen. (*Adapted with permission from* [http://dx.doi.org/10.1021/jacs.5b12728 - J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 1727–1748]. Copyright [2016] American Chemical Society. *This is an unofficial adaptation of a figure that appeared in an ACS publication. ACS has not endorsed the content of this adaptation or the context of its use*).

Abbildung 2-5 zeigt wie sich die Oberflächenrauigkeit und –energie unter Berücksichtigung eines intrinsischen Benetzungsgrenzwert (engl. *Intrinsic Wetting Threshold*, IWT) auf die Materialbenetzbarkeit auswirkt. Der IWT beschreibt dabei die Grenze zwischen hydrophil und hydrophob.^{57, 87-88}

Ist der Wasserkontaktwinkel auf einer flachen Oberfläche größer als der Kontaktwinkel des IWT, können superhydrophobe Oberflächen durch das Erhöhen der Oberflächenrauigkeit generiert werden. Umgekehrt bedeutet das: ist der Wasserkontaktwinkel kleiner als der Kontaktwinkel des IWT, sind die Bedingungen zur Herstellung von superhydrophilen Oberflächen gegeben.

Allgemein gelten, laut der bereits erwähnten Young-Gleichung (Gleichung 1), 90° als der IWT für Wasser. Jedoch schlägt die Arbeitsgruppe von Jiang aufgrund von interphasigen molekularen Wechselwirkungen und Strukturen einen niedrigeren Grenzwert von 65° vor. Dieser Wasserkontaktwinkel hat sich als Grenze zwischen hydrophil und hydrophob, bei der Konstruktion diverser strukturierter Oberflächen mit extremen Benetzungseigenschaften, bewährt.^{87, 89-90} Allerdings entspricht dieser Kontaktwinkel keinem dynamischen Wert. Es ist zu erwarten, dass der fortschreitende Kontaktwinkel größer ist und somit näher an der von Young definierten Grenze von 90° liegt. Erste Arbeiten, die einen solchen Grenzwert für ein vernetztes poröses System und einen gerichteten Flüssigkeitstransport berücksichtigten, erfolgten in der Arbeitsgruppe von J. Aizenberg.⁹¹ Betrachtet wurden dabei poröse Netzwerke aus inversen Opalen mit Porendurchmessern von einigen Hundert Nanometern und der besondere Einfluss von Porenform und –verengungen auf die Benetzbarkeit. Die Poren-zu-Poren-Verbindung durch sogenannte Porenhälse (engl.: *pore neck*) in den inversen Opalen weisen überhängende Strukturen (engl.: *re-entrant structures*) auf, welche eine Benetzung oder Porenbefüllung erschweren können. Dieses Phänomen basiert auf *Pinning*-Effekten und wird auch genutzt, um superamphiphobe Oberflächen zu designen.^{31, 33}

In Bezug auf die porösen Systeme, wie die inversen Opalstrukturen, ist der zu berücksichtigende kritische Parameter, der die Porenbenetzung definiert, der Winkel zwischen dem *pore neck* und der Tangente zur Porenwand (engl.: *neck angle*, θ_N).⁹¹⁻⁹² Durch Variation der Porengeometrie und damit des *neck angle*, konnte die Arbeitsgruppe von J. Aizenberg zeigen, dass eine Benetzung der Poren nur für IWT < θ_N erfolgt. Eine Grenze der Porenbefüllung ist damit durch IWT = θ_N definiert.⁹¹⁻⁹³ Der Grenzkontaktwinkel variierte dabei in Abhängigkeit der Porenanisotropie (Verhältnis von Porenbreite/Porenhöhe) zwischen ~20° und ~50°. Mit steigender Anisotropie zeigten sich eine erleichterte seitliche Porenbenetzung und somit Möglichkeit zur Einstellung eines gerichteten Fluidtransports.⁹¹

Die systematische Ermittlung eines Benetzungsgrenzwerts, der die Zugänglichkeit von Wasser in mesoporöse Systeme definiert ist meines Wissens bisher nicht erfolgt.

Besonders ist der Einfluss eines solchen Grenzwerts auf den molekularen Transport und wichtige Phänomene wie die Tropfenimbibition und die Kondensation (siehe Kapitel 2.2.1) im Bereich der Mesoskala, in welchem *Confinement*-Effekte auftreten und Abweichungen vom *Bulk*-Verhalten bewirken, noch weitestgehend unerforscht und wird u.a. in dieser Arbeit untersucht (siehe Kapitel 5.1 und 5.2).

Einfluss von Porosität und Kapillarität auf die Benetzbarkeit

Ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit sind mesoporöse Oberflächen, die eine inhärente Kapillarität aufweisen, welche sich wiederum entsprechend Abbildung 2-4d auf die Benetzbarkeit einer Oberfläche auswirken kann.

Im Folgenden wird der Stand der Forschung zum Einfluss der Porosität auf die Benetzung genauer erörtert.

Der Einfluss der Porosität und Kapillarität von Oberflächen auf deren Benetzungseigenschaften war bereits Bestandteil mehrerer Forschungsarbeiten. So beschäftigten sich beispielsweise Yang et al. mit der Entwicklung eines Modells, welches den Kontaktwinkel für poröse Systeme mit zylindrischen Poren hervorsagt.⁹⁴⁻⁹⁵ Dafür untersuchten sie das Benetzungsverhalten von Silikon- und Polymethylmethacrylat-(PMMA)-beschichteten Substraten und schlugen eine mathematische Beziehung zwischen dem Sättigungsdruck und dem Kontaktwinkel vor (Gleichung 9).

$$P_{c} = \frac{(1-\epsilon)\rho_{s}A_{w}\gamma cos\theta}{\epsilon}$$
(9)
Mit
$$P_{c} = \text{Kapillardruck}$$

$$\theta = \text{Kontaktwinkel},$$

$$\epsilon = \text{Porosität},$$

$$\rho_{s} = \text{Feststoffdichte},$$

$$A_{w} = \text{Spezifische Oberfläche},$$

$$\gamma = \text{Oberflächenspannung der Flüssigkeit.}$$

Mit Hilfe dieses Modells können durch experimentelle Bestimmung des Kapillardrucks Kontaktwinkeldaten für verschiedene Oberflächen berechnet werden. Jedoch zeigen die berechneten Daten oft Abweichungen von experimentell bestimmten Kontaktwinkelwerten, da das Modell stark vereinfacht ist.

Hierfür schlugen Melrose et al.⁹⁶ und Morrow et al.⁹⁷ ein Krümmungsverhältnis vor, das den apparenten Kontaktwinkel vorhersagen soll (Gleichung 10).

$$(J)_R = \frac{J_\theta}{J_{\theta=0}} = \cos\theta_{app} \tag{10}$$

Mit

 $(J)_R$ = Krümmungsverhältnis,

 $J_{\theta} =$ Krümmung einer Flüssigkeit mit endlichem Kontaktwinkel,

 $J_{\theta=0} =$ Krümmung einer Flüssigkeit mit einem Kontaktwinkel von Null,

 $\theta_{app} =$ Apparenter Kontaktwinkel.

Die Krümmungen der Flüssigkeiten können dabei über den Kapillardruck bestimmt werden (Gleichung 11).

$$J = \frac{P_c}{2\gamma} = \frac{p_a - p_l}{2\gamma} \tag{11}$$

Mit

J = Krümmung der Flüssigkeit,

 $P_c =$ Kapillardruck,

 $p_a =$ Luftdruck,

 $p_l =$ Flüssigkeitsdruck,

 $\gamma = Oberflächenspannung der Flüssigkeit.$

Diese Gleichung bestimmt jedoch den Kontaktwinkel für stark benetzbare (niedrige Kontaktwinkel) nicht ausreichend genau und zeigt somit, dass es an einem zusammenfassenden Modell mangelt, welches den Kontaktwinkel für eine breite Palette an strukturierten Oberflächen, auf unterschiedlichen Skalen, hinreichend vorhersagen kann.

Neben der Porengeometrie beeinflusst auch die Porenanordnung die Benetzbarkeit von porösen Oberflächen. Diverse Arbeiten widmeten sich deshalb Dochteffekten (engl.: *Wicking*), die aus vernetzten porösen Strukturen hervorgehen. Dabei beschreibt dieses *Wicking* eine Art Aufsaugen und Transport der Flüssigkeit, die durch Kapillarkräfte bedingt sind (siehe auch Abbildung 2-4d). Die Flüssigkeit kann dabei die porösen Strukturen über die Dreiphasenkontaktlinie eines Tropfens durchdringen.

In diesem Zusammenhang untersuchten Kim et al. die *Wicking*-Dynamiken und ihren Einfluss auf den kritischen Wärmestrom mittels Blasensiedeversuche.⁹⁸ Sie konnten die *Wicking*-Distanz durch Anordnung von Nanosäulen kontrollieren. Eine Verringerung der Abstände zwischen den Säulen erhöhte das *Wicking*, die Benetzbarkeit und gleichzeitig den kritischen Wärmestrom.

Wang et al. nutzten ebenfalls Strukturen, die auf Nanosäulen aufbauten um den Einfluss ihrer Abstände, Höhe und Breite auf das *Wicking* zu untersuchen.⁹⁹ Die hierarchischen Nanostrukturen förderten die Flüssigkeitsausbreitung und Benetzung, bis die Höhe der Strukturen größer oder gleich der Hälfte der Abstände war. Oberhalb dieses Grenzwerts wurde die Ausbreitung eher behindert.

Diese Ergebnisse zeigten, wie wichtig die Oberflächentopologie für eine Flüssigkeitsausbreitung ist und bestätigten die Flüssigkeitsausbreitung eines Tropfens auf einer strukturierten Oberfläche entsprechend dem Mechanismus nach Bico und Quéré.³⁰

Derselbe Mechanismus konnte auch für Silica-basierte mesoporöse Filme von Ceratti et al. beobachtet werden.³⁹ Ein Aufsaugen der Flüssigkeit von einem Tropfen über die Kontaktlinie hinaus wurde optisch aufgenommen, jedoch nur für Porositäten von über 50% und für zylindrische Poren, da in Systemen mit elliptischen Poren, Porenverengungen die besondere Flüssigkeitsausbreitung behinderten. Auf den genauen Mechanismus, der hinter der Ausbreitung von Flüssigkeiten in mesoporösen Dünnfilmen steckt, wird später detaillierter eingegangen und an dieser Stelle auf Kapitel 2.2.1 verwiesen.

Der durch eine poröse Struktur bedingt kapillare Dochteffekt bietet die Möglichkeit perfekt benetzbare Oberflächen zu synthetisieren, die beispielsweise in der Öl-/Wassertrennung Anwendung finden können.^{27, 100} Der Übergang vom Cassie-Baxter- zum Wenzel-Zustand findet dabei durch die Penetration einer Flüssigkeit in das poröse System statt und beginnt mit der Infiltration in eine einzelne Kavität gefolgt von einer lateralen Ausbreitung der Flüssigkeit.³⁸

Durch eine Erhöhung der Eindringtiefe infolge des *Wickings* kann die Benetzbarkeit erhöht werden, wie für unterschiedliche Nanostrukturen gezeigt wurde.¹⁰¹ Eine gegenseitige Beeinflussung der Benetzung und des *Wickings* konnte anhand von Graphenschäumen illustriert werden.¹⁰² Graphen ist elektro-responsiv und kann durch Anlegen einer Spannung seine Benetzbarkeit variieren. Das Potential bewirkte eine schnelle Ladungsansammlung an der Oberfläche und erhöhte somit die Benetzungseigenschaften, was wiederum eine ultraschnelle Imbibition und erhöhtes *Wicking* nach sich zog.

Die direkte Abhängigkeit des kapillaren Dochteffekts und der Flüssigkeitsimbibition von den Materialeigenschaften wie Porosität und Oberflächenenergie konnten durch die oben beschriebenen Experimente bewiesen werden. Einerseits bewirkt eine erhöhte Porosität eine erhöhte Benetzbarkeit¹⁰³, anderseits kann eine niedrige Oberflächenenergie das Eindringen einer Flüssigkeit wie Wasser unterbinden.¹⁰⁰

Jedoch mangelt es auf der Mesoskala an systematischen Studien, die die Flüssigkeitsimbibition direkt mit den Benetzungseigenschaften korrelieren. Da die Flüssigkeitsimbibition in mesoporösen Materialien weitestgehend von den Phänomenen der Kapillarität, der Kondensation und der Verdampfung bestimmt wird (siehe Kapitel 2.2.1), ist es notwendig, diese im Kontext der Benetzung zu betrachten und zu korrelieren. Daher lag ein großer Fokus dieser Arbeit auch auf der Entwicklung und Korrelation geeigneter Analysemethoden zur Beobachtung der Benetzbarkeit auf und in mesoporösen Oberflächen. Die Analytik ist obligatorisch zur Detektion unterschiedlicher Benetzungszustände und Grenzbereiche.

Grundlage für die Beobachtung der unterschiedlichen Benetzungsregime sind wiederum geeignete mesoporöse Modelloberflächen mit entsprechender Benetzbarkeit. Zur Entwicklung solcher Oberflächen werden Funktionalisierungsstrategien benötigt, die eine rationale Einstellung der Benetzbarkeit im mesoporösen *Confinement* erlauben, was ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war.

Die Benetzbarkeit bzw. Oberflächenenergie eines Materials kann direkt über funktionelle Gruppen, ob statisch oder responsiv, beeinflusst werden. Folgendes Kapitel beleuchtet die Entwicklung der Benetzungssteuerung an Grenzflächen eingehend im Detail.

2.1.1. Benetzungssteuerung über die Oberflächenfunktion

Wie aus den Benetzungsmodellen aus (Abbildung 2-4) hervorgeht, wird die Benetzbarkeit durch die chemische Zusammensetzung und die topographische Struktur einer Oberfläche bestimmt. Daher können durch Variation dieser beiden Parameter Oberflächen mit besonderen Benetzungseigenschaften kreiert werden.

In dieser Arbeit lag der Fokus auf der Benetzungssteuerung von mesoporösen Trennschichten mittels chemischer Funktionalisierung, weshalb an dieser Stelle auf die umfangreiche Literatur, die sich gezielt mit der Entwicklung von Oberflächenstrukturen zur Kontrolle der Benetzbarkeit befassen, verwiesen werden soll.^{2-3, 31, 57, 86-87, 104-105} Besonders der Übersichtsartikel von Si et al. wird an dieser Stelle empfohlen, der die zeitliche Entdeckung besonderer, natürlicher Benetzungsphänomene (z.B. Superhydrophobie/Superhydrophilie) mit der schnellen Entwicklung der Nanotechnologie im 21ten Jahrhundert zusammenfasst und die Entwicklung diverser bio-inspirierter Oberflächen beleuchtet.⁵⁷

Die Entwicklung von nanostrukturierten Oberflächen mit besonderen Benetzungseigenschaften ist u.a. für zukunftsweisende Forschungsgebiete wie der Öl-/Wassertrennung von großer Bedeutung.²⁷

Stark hydrophobe Oberflächen sind wasserabweisend, können gleichzeitig aber durch Öle gut benetzt und so zur Trennung genutzt werden. Nutzt man zur Einstellung der stark hydrophoben Benetzungseigenschaften feine, mikro-/nanoskalige Strukturen, stellt ihre geringe mechanische Stabilität einen kritischen Aspekt dar. Die feinen Strukturen sind anfällig gegenüber Abrieb oder auch Druck. Dies ist beispielsweise problematisch für Unterwasseranwendungen bei hohem hydrostatischem Druck, denn ist der Übergang von einem Cassie- in einen Wenzel-Zustand (siehe Abbildung 2-4) erstmal erfolgt, gibt es keinen Mechanismus, der stark genug ist, um dies rückgängig zu machen.¹⁰⁴ Hier wird in Zukunft die eingehende Erforschung selbstheilender Materialien analog zu Pflanzenblättern oder Tierfedern entscheidend sein.^{2-3, 106}

Ein eher genereller Aspekt, der die Verwendung solcher Oberflächen limitiert, ist der Preis. Die meisten Methoden zur ihrer Herstellung sind nur für kleine, flache Oberflächen und spezifische Materialien, nicht aber für eine groß-skalierte Anwendung, geeignet. Daher sollte sich die Forschung auf dem Gebiet der superhydrophoben Oberfläche in den nächsten Jahren in die Richtung von größer-skalierten Fabrikationen unter der Verwendung von umweltfreundlicheren Rohmaterialien umorientieren.¹⁰⁷

Im Vergleich dazu weisen poröse, keramische Oberflächen mit definierten Porenstrukturen bessere mechanische, chemische und thermische Eigenschaften auf, weshalb sie unter harscheren Bedingungen eingesetzt werden können. Keramische Membranen basieren meistens auf Metalloxiden und sind daher, aufgrund von Hydroxylgruppen auf der Oberfläche, von Natur aus hydrophil. Stark hydrophile Oberflächen können allerdings sowohl durch Wasser als auch durch Öle benetzt werden, sofern keine vollständige Vorbenetzung durch Wasser erfolgt ist.¹⁰⁸ Ein großer Vorteil, den keramische Materialien besitzen, ist ihre Anpassungsfähigkeit an verschiedenste Anwendungen aufgrund ihrer Oberflächenchemie. So können die eigentlich stark hydrophilen, keramischen Oberflächen durch chemische Funktionalisierung hydrophobiert werden.

Die chemische Funktionalisierung wird durch reaktive Gruppen auf der Oberfläche ermöglicht. Im Fall des in dieser Arbeiten verwendeten Silicas, handelt es sich um Silanolgruppen. Das grundlegende Prinzip der Funktionalisierung von mesoporösen Silicagerüsten zur Generierung von Hybridmaterialien ist bereits gut bekannt und in der Literatur mehrfach zusammengefasst^{16,} ^{19-20, 109} (siehe auch Kapitel 3). Im Folgenden sollen daher hauptsächlich chemische Funktionen unter dem Schirm der Benetzbarkeit adressiert werden.

Silanolgruppen zeigen auch ohne Modifizierung bereits inhärente pH-Wert-Responsivität.¹¹⁰⁻¹¹³ Diese bewirkt bei basischen Bedingungen die Generierung von negativen Oberflächenladungen. Oberflächenladungen beeinflussen unmittelbar den Kontaktwinkel von Flüssigkeiten. So zeigten zum einen molekular dynamische Simulationen von Silicaoberflächen mit steigender Ladungszahl eine erhöhte Oleophobizität (Ölabweisung)¹¹⁴ und zum anderen bei Quellversuchen mit Polystyrolsulfonat-beschichteten Oberflächen eine erhöhte Quellrate mit erhöhter Ladungsdichte¹¹⁵. Die Ursache liegt dabei in einem Anstieg der Hydrophilie mit ansteigender Ladungszahl.

Theoretische Untersuchungen präsentierten zu diesem Thema in Nanoporen, mit entgegengesetzten und nicht-abgeschirmten Ladungen, eine quadratische Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Ladungszahl. Im Falle einer realitätsnäheren geladenen Grenzfläche, in Anwesenheit von Gegenionen, wurde eine lineare Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Zahl geladener Gruppen ermittelt. Der größte Effekt, bezogen auf die Kontaktwinkeländerung, wurde für gleichmäßige Verteilung geladener Funktionen und somit maximalem Abstand vorhergesagt.¹¹⁶

Durch das Anbringen von ladungstragenden, organischen Molekülen können die inhärenten Ladungseigenschaften variiert werden.^{35, 110, 113}

Die Modifizierung der Oberflächen kann, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, über das Anbringen von chemischen Funktionen in Form von Molekülen²⁰ oder auch Polymeren¹¹⁷ erfolgen. Meistens ist das Ziel solch einer Modifizierung das Anwendungsspektrum der verwendeten Oberfläche zu erweitern. Beispielsweise werden organische Moleküle in anorganische Gerüste für Sensoranwendungen¹¹⁸, Entsalzungsprozesse⁴⁸⁻⁴⁹ oder auch für gezielte Wirkstofffreisetzung¹¹⁹ in der Medizin eingebracht.

Das grundlegende Prinzip, dass Änderungen der Oberflächenchemie durch chemische Funktionalisierungen die Oberflächenenergie und somit die Benetzbarkeit von Silicamaterialien beeinflussen, wurde von Vidal et al. erörtert.¹²⁰ Durch chemische Veresterungen mit diversen Alkoholen und Reduktion der Hydroxylgruppen, in Folge von thermischen Behandlungen, wurde die Oberflächenchemie unterschiedlicher Silicamaterialien variiert und mittels inverser Gaschromatographie untersucht. Dabei wurde die Oberflächenenergie in Form von einer dispersiven und einer spezifischen Komponente beschrieben, wobei die Ergebnisse eine Zunahme der Oberflächenenergie durch die dispersive Komponente zeigten. Die dispersive Interaktion von Silicamaterialien konnte bereits zuvor von Brinker et al. mittels NMR- und Ramanspektroskopie beobachtet werden.¹²¹⁻¹²²

Die Oberflächenenergie unterschiedlicher Materialien kann durch die Inkorporation von unpolaren Gruppen verringert werden. In Bezug auf mesoporöse Silicamaterialien wurde dieser Aspekt in jüngster Vergangenheit vor allem für Enzymkatalyse und –stabilisierung unter Verwendung von mesoporösen Partikeln genutzt.¹²³⁻¹²⁶ Kalantari et al. integrierte über einen co-Kondensationsansatz (siehe Kapitel 3.2) variierende Anteile an unpolaren C₁₈-Ketten in die Silicamatrix.¹²⁶ Mit steigender Anzahl der organischen Moleküle in dem anorganischen Gerüst steigerte sich die Hydrophobie und damit die Stabilisierung und auch Aktivität eines Lipase-Enzyms.

Weitere unpolare Funktionen, wie z.B. Fluorosilane, können für potenzielle Trennfragestellungen auch an keramische Filme/Membranen über *Post-grafting* und co-Kondensation angebunden werden⁴⁸⁻⁴⁹.

In Kombination mit anorganischen nanoporösen Trennschichten, welche ein Hauptbestandteil der vorliegenden Arbeit sind, sind Fluorosilane bisher hauptsächlich nur zum Einsatz gekommen, um stark hydrophobe oder superhydrophobe Schichten zu erhalten, die sich beispielsweise in Trennprozessen zur Entsalzung von Wasser nutzen lassen.^{48-49, 127}

Ein Trennverfahren zur Entfernung von Salzen aus Wasser ist die Membrandestillation, die auf dem Kontakt von Wasserdampf mit hydrophoben Membranen basiert. Zentral sind dabei die benetzungsdefinierten Kondensationseigenschaften, auf die im späteren Kapitel 2.2.1 im Detail eingegangen wird. Dabei beschreibt sie einen thermisch-getriebenen Transport von Dampf durch eine nicht-benetzbare hydrophobe Membran mit einem Druckunterschied zwischen den beiden Seiten der Membran als Triebkraft.⁴⁹

Gegenüber anderen Trennprozessen wie beispielsweise der Umkehrosmose, Nanofiltration oder *Multistage flash distillation* weist die Membrandestillation erniedrigte Operationstemperaturen und –drücke auf.¹²⁸ Aufgrund ihrer intrinsischen Hydrophobie, niedrigen Kosten und hohen Porosität werden häufig Polymermembranen (z.B. Polypropylen, Polytetrafluoroethylen, Polyvinylidenfluorid) für den Membrandestillationsprozess genutzt.¹²⁹
Innerhalb der letzten Jahre entwickelte sich jedoch ein Interesse an der Verwendung von keramischen Membranen zur Membrandestillation aufgrund diverser Vorteile wie verbesserte *Anti-Fouling*-Eigenschaften oder erhöhte Lebensdauer auch bei harschen Regenerationsbedingungen.¹²⁹

Die hydrophilen Eigenschaften der keramischen Membran setzen jedoch eine Modifizierung zur Hydrophobierung voraus, wobei Kujawa et al. beispielsweise diverse Perfluoroalkylsilane nutzten.⁴⁸ Die Hydrophobierung bewirkt, dass der Transport des Wassers nicht durch Imbibition in flüssiger Form erfolgt, sondern durch Verdampfung und Kondensation von gasförmigem Wasser (siehe Kapitel 2.2.1). Durch die Kombination von kommerziell-erhältlichen TiO₂-Membranen und perfluorierten Silanen wurden Hybridmaterialien hergestellt, die eine fast vollständige Retention von Natriumchlorid (Retentionskoeffizient > 99%) aus Wasser bei Permeationsflüssen von 231 – 3692 g*h⁻¹*m⁻² ermöglichten.⁴⁹

In mehreren Studien wurde der Einfluss der Länge solcher Fluorosilane auf den Grad der Hydrophobie untersucht, jedoch bleibt ein schlüssiger Zusammenhang zwischen Kettenlänge und Kontaktwinkel aus.^{48-49, 130}

Andere Publikationen hingegen zeigen, dass die Art von Funktionalisierungsmolekül keinen Einfluss auf den Wert des Kontaktwinkels hat.¹³¹⁻¹³³

Eine Variation der Funktionsdichte solcher stark unpolarer Silane in mesoporösen Filmen wurde meines Wissens nach noch nicht systematisch untersucht. Die Fragen nach Kontrolle von Funktionalisierung, Schaltung durch interne Veränderung der Oberflächenchemie ohne externe Potentiale in Porendurchmessern unter 10 nm bleiben unbeantwortet. In diesen Dimensionen, im Bereich der Debye-Screening-Länge, kann über Wandladungseffekte eine selektive Transportsteuerung erfolgen.^{22, 47} Durch eine Kopplung von Ladungs- und zusätzlichen Benetzungseffekten im *Nanofinement* könnten nach dem Vorbild des Kaliumkanals⁹ eventuell hohe Selektivitäts- und Transportraten erreicht werden.

Photo-schaltbare Benetzungseigenschaften

Eine weitere wissenschaftliche Herausforderung stellt eine signifikante Änderung der Oberflächenbenetzbarkeit durch eine Schaltung dar.²³ Hierzu kann man sowohl an der Schaltbarkeit von Oberflächenstrukturen als auch an der Schaltbarkeit der Polarität chemischer Funktionen ansetzen. Licht als Schaltstimulus ist dabei besonders interessant, da es graduell einstellbar ist und sich extern, ohne Kontamination, einbringen lässt.

Ein flexibler Ansatz photo-schaltbare Benetzungseigenschaften von Oberflächen zu erhalten, bietet die Verwendung von photo-responsiven Molekülen, da sie nachträglich an Oberflächen unterschiedlichster Natur angebunden werden können, wie z.B. für Silica in Kapitel 3.2 und Abbildung 3-2 demonstriert. Können die verwendeten Moleküle infolge eines äußeren Reizes ihre Polarität ändern, wirkt sich das unweigerlich auf die Benetzbarkeit aus.

Das wohl bekannteste System und vermutlich die größte Inspiration für alle künstlichen Biomimetika auf dem Gebiet der reversiblen Photo-Schaltung ist das Rhodopsin/Retina-Proteinsystem, welches das Sehen ermöglicht und der Inbegriff für eine robuste, leistungsfähige und reversible Photo-Schaltung ist.^{34, 134} In diesem System isomerisieren kleine Retinalmoleküle, umgeben von Rhodopsin-Helices, von einer *cis*- zu einer *trans*-Geometrie um eine C=C-Doppelbindung, bedingt durch die Absorption von nur einem einzelnen Photon. Diese geringe Formänderung von nur wenigen Ångström wird schnell amplifiziert und setzt eine Kaskade größerer Formveränderungen und chemischer Veränderungen in Gang, welche schließlich in einem elektrischen Signal an das Gehirn über ein Sehereignis endet, wobei die Energie des Eingangsphotons viele tausend Mal verstärkt wird. Komplexe biochemische Pfade wandeln dann das *trans*-Isomer wieder in das *cis*-Isomer um und setzen das System für eine weitere Kaskade bei der nächsten Absorption zurück.

Über mehrere Zyklen besteht eine vollständige Reversibilität.^{34, 135} Da die Rückkehr in den Ausgangszustand komplex ist und enzymatisch erfolgt, ist eine direkte Anwendung des Rhodopsin/Retina-Proteinsystems in technischen Bereichen schwierig. Zur Herstellung künstlicher photo-responsiver Materialien verwendet man daher andere photochrome Moleküle.

Es existieren nur wenige Moleküle, die unter Belichtung reversibel schalten können. Zu ihnen zählen die Spiropyrane, Azobenzene und Donor-Akzeptor-Stenhouse-Addukte (DASA), die auch zur Herstellung von reversibel Benetzungs-schaltbaren Oberflächen genutzt wurden (Abbildung 2-6).



Abbildung 2-6. Photo-Isomerisierung eines a) Spiropyrans, b) Azobenzens und c) Donor-Akzeptor-Stenhouse-Addukts.

Alle drei Moleküle sind in der Lage eine Photo-Isomerisierung von einem unpolareren zu einem polareren Isomer zu vollziehen.

Seit der Entdeckung ihrer Photochromie im Jahr 1952, spielen Spiropyrane eine zentrale Rolle in der Entwicklung von dynamischen Materialien.¹³⁶ Ausschlaggebend dafür ist vor allem die ca. vierfache Erhöhung des Dipolmoments infolge der Isomerisierung der Spiropyran-($\mu \sim 4,3$ D) zur sogenannten Merocyaninform ($\mu \sim 17,7$ D) (Abbildung 2-6a).³⁵

Wie aus Abbildung 2-6a hervorgeht, besteht die geschlossene Spiropyranform aus einer Indolenin- und einer Chromengruppe, die über eine Spirobindung miteinander verknüpft sind. Durch Belichtung mit UV-Licht wird zunächst die C_{Spiro} -O-Bindung gespalten und es bildet sich eine vorübergehende *cis*-Merocyaninform, die durch Rotation um die C-C-Bindung in der *trans*-Merocyaninform resultiert, welche eine Resonanzform aus einer zwitterionischen und quinoidalen Variante des Moleküls ist. Infolge der Aufnahme eines Protons ist die Entstehung einer positiv geladenen Merocyaninform möglich, die deutlich andere spektroskopische Eigenschaften aufweist.³⁵ Einen großen Vorteil, den Spiropyrane gegenüber anderen reversiblen Photo-Schaltern besitzen, ist, dass neben Licht auch weitere Stimuli die reversible Isomerisierung auslösen können. Zu ihnen gehören unterschiedliche Lösungsmittel, Säuren und Basen, Metallionen, Temperatur, Redoxpotentiale sowie mechanischer Stress. Diese Vielseitigkeit hebt das Potential von Spiropyran-basierten dynamischen Materialien hervor und ist gegeben durch die Struktur des eigentlichen Moleküls sowie den Strukturen, die es während einer Isomerisierung durchlaufen kann.

Ein Nachteil der Photo-Isomerisierung von Spiropyranen, ist das Auftreten von möglichen Nebenreaktionen, die einen Photo-Abbau bewirken können, besonders in Anwesenheit von Sauerstoff.³⁵

Im Vergleich dazu ist der Photo-Abbau von Azobenzenen deutlich vermindert, da die Isomerisierung ohne die Öffnung und Neuknüpfung von Bindungen erfolgt (Abbildung 2-6b).³⁴ Die Azobenzene gehören zu den am besten untersuchten Photo-Schaltern. Seit Entdeckung ihrer photochromen Eigenschaften im Jahr 1937¹³⁷ waren sie Bestandteil zahlreicher Studien, die sich u.a. mit dem Mechanismus der Photo-Isomerisierung beschäftigt haben wie von Mahimwalla et al. anschaulich zusammengefasst wurde.³⁴ Ähnlich wie das Rhodopsin/ Retina-Proteinsystem können Azobenzene innerhalb von Mikrosekunden, unter der Verwendung von UV- bzw. sichtbarem Licht, zwischen dem *trans*- und *cis*-Zustand mehrmals um eine -N=N-Bindung geschaltet werden, bevor chemische Ermüdung auftritt. Die Schaltung bewirkt die Entstehung eines Dipolmoments von $\sim 3,1$ D in der *cis*-Konformation.¹³⁸

Der photo-mechanische Effekt kann als reversible Formveränderung durch Lichtabsorption definiert werden, welche zu einer signifikanten makroskopischen Verformung und reversiblen mechanischen Aktivierung des Wirtsmaterials führt.³⁴

Einen Nachteil, den die Azobenzene ähnlich wie die Spiropyrane haben, ist die Notwendigkeit von UV-Licht zur Photo-Isomerisierung. Das schränkt sie in ihrer potentiellen Verwendung für beispielsweise biomedizinische Zwecke ein, da UV-Licht u.a. Zellschäden und Abbau makromolekularer Systeme bewirken kann.

Im Jahr 2014 präsentierten Helmy et al. mit den DASA's eine neue Art von photo-schaltbaren Molekülen, die kein UV-Licht zur Isomerisierung benötigen (Abbildung 2-6c).¹³⁹ Infolge der Aktivierung mit sichtbarem Licht sind sie in der Lage ihre Polarität und molekulare Ausdehnung zu ändern. Ähnlich zu den Spiropyranen kann dabei ein zwitterionisches Isomer generiert werden. Der Mechanismus der Photo-Schaltung beinhaltet einen aktinischen *Z-E-*Isomerisierungsschritt, welcher von einer thermischen 4 π -Elektrozyklisierung gefolgt wird.¹⁴⁰

Trotz ihrer kurzen Geschichte fanden die DASA's bereits Anwendung in vielen Bereichen wie der Medikamentenfreisetzung¹⁴¹, Sensorik¹⁴² oder auch der Fluidik¹⁴³. Allerdings bestehen noch

offene Fragen, u.a. bezüglich der Lösungsmittelkompatibilität und Konzentrationsabhängigkeit, die eine breitere Verwendung noch hindern.¹⁴⁴ Die Konzentrationsabhängigkeit wurde als erstes von Lui et al. beschrieben und zeigt bei erhöhter Konzentration des geschlossenen Isomers verringerte Halbwertszeiten und Quantumausbeuten.¹⁴⁵

Aufgrund der erheblichen Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften können alle drei genannten photo-schaltbaren Molekülgruppen genutzt werden um smarte, multi-responsive Materialien herzustellen. Besonders die Azobenzene und Spiropyrane waren Bestandteil umfangreicher Studien, die sich der Produktion von dynamischen Kompositmaterialien widmeten. An dieser Stelle werden diesbezüglich die ausführlichen Übersichtsartikel von Klajn et al.³⁵ und Mahimwalla et al.³⁴ empfohlen.

Im Folgenden soll der Fokus auf schaltbare Benetzungseffekte gelegt werden, vor allem wie sich diese in Kombination mit Oberflächenstrukturen auswirken.

Bisher fanden die DASA's zur gezielten Benetzungsteuerung von Oberflächen hauptsächlich Anwendung in polymeren Systemen. In diesem Zusammenhang können die Arbeiten von Nau et al.¹⁴⁶ und Zhao et al.³⁶ hervorgehoben werden. Dabei zeigten Nau et al. erstmals durch das Aufbringen von DASA-beinhaltenden Nanopartikeln auf poröse Papiersubstrate, dass eine Schaltung von superhydrophob nach superhydrophil, infolge einer Belichtung mit sichtbarem Licht, erreicht werden konnte. Eine thermische Behandlung erlaubte anschließend die Wiederherstellung hydrophober Eigenschaften.¹⁴⁶

Zhao et al. zeigten in einem ähnlichen Ansatz durch das Aufbringen von Polydopamin- & DASAmodifizierten Silica-Micro-/Nanopartikeln auf Glassubstrate, dass der makroskopische apparente Kontaktwinkel infolge einer Belichtung mit sichtbarem Licht um \sim 40° verringert werden konnte.³⁶

Die erst kürzlich erschienene Arbeit von Nánási et al. ist meines Wissens bis heute die einzige, die DASA-basierte Monolagen hinsichtlich der Benetzungssteuerung untersucht hat.¹⁴⁷ Die Verwendung nicht-zufällig erzielter, schaltbaren Oberflächen mit erhöhter Ordnung, erlauben es Benetzungseffekte genauer zu studieren und sind ein Schlüsselpunkt für die Entwicklung zukünftiger Anwendungen. Nánási et al. beobachteten auf einer glatten Goldoberfläche eine belichtungsinduzierte Kontaktwinkeländerung von nur ~10°.¹⁴⁷

Weitere Benetzungsstudien an strukturierten bzw. porösen, vor allem nanoporösen, Oberflächen unter Verwendung von DASA's werden in Zukunft vermutlich stark in den Fokus vieler Wissenschaftler rücken, auch weil es u.a. durch die lange Geschichte des gut-studierten Spiropyrans wichtige Referenzdaten gibt, wie in einem ausführlichen *Review* von Duan et al. zusammengefasst ist.¹⁴⁸ Die lange bekannten Molekülgruppen der Spiropyrane und Azobenzene wurden aufgrund ihrer signifikanten Struktur- und Geometrieänderungen in eine Vielzahl von supramolekularen, polymeren Materialien¹⁴⁹, Gelen¹⁵⁰, metallorganische Gerüstverbinbdungen (*MOFs*)¹⁵¹ oder auch mesoporösem Silica¹⁵²⁻¹⁵³ inkorperiert.

Es ist wichtig, dass die schaltbaren Moleküle, auch nach Anbindung an eine feste Oberfläche, ihre photochromen Eigenschaften beibehalten, um die Licht-induzierte Benetzungsänderung gezielt einsetzen zu können. Beispielsweise modifizierten Das et al. kürzlich kovalente organische Gerüstverbindungen (engl.: Covalent Organic Frameworks, COFs) mit Azobenzenfunktionen und nutzten die Schaltung der Benetzungseigenschaften zur kontrollierten Lagerung und Freisetzung von Rhodamin B aus.¹⁵⁴ Piech et al. bewiesen eine intakte Benetzungsschaltung von Spiropyranen anhand des Lösungsverhalten von funktionalisierten Silicananopartikeln in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Vor UV-Belichtung bildeten die Partikel mit Toluol eine stabile Suspension, wohingegen nach UV-Belichtung ein schnelles Ausfallen eines rötlichen Niederschlags zu beobachtet war. Während das eher hydrophobe Spiropyran in dem unpolaren Lösungsmittel stabilisiert wird, neigt das eher hydrophile Merocyanin zur Agglomeration untereinander.¹⁵⁵ Das Prinzip der funktionierenden Benetzungsschaltung nach Anbindung an eine Oberfläche konnte somit bewiesen werden. Allerdings fehlt es in diesen Beispielen an konkreten Benetzungsdaten wie dem Kontaktwinkel im Zusammenhang mit Funktionalisierungsdichten, die einen genauen Benetzungszustand mit den Veränderungen der makroskopischen Eigenschaften verknüpfen.

Diverse Studien nutzten auch die Photo-Isomerisierung des Spiropyrans zur Modulierung des, für diese Arbeit signifikanten, benetzungsabhängigen Fluid- und Stofftransports in poröse Strukturen aus (siehe Kapitel 2.2.2).

In der Arbeitsgruppe von L. Jiang wurde gezeigt, dass durch die Licht- und pH-Wert-Responsivität von Spiropyran-funktionalisierten, konischen Nanokanälen eine Art doppeltresponsive nanofluidische Diode hergestellt werden konnte.¹⁵⁶

Bohaty et al. präsentierten eine Möglichkeit der Spiropyranfunktionalisierung von nanoporösen, kolloidalen Silicafilmen.¹⁵⁷ Dabei konnten sie nach UV-Belichtung und in sauremneutralen Milieu aufgrund der positiv geladenen Merocyaninvariante (Abbildung 2-6a, gelb) einen repulsiven Effekt gegenüber Kationen beobachten.

In einem weiteren Beispiel funktionalisierten Vlassiouk et al. poröse Aluminiummembranen mit Spiropyran und Caprinsäure.¹⁵⁸ Mittels Impedanzspektroskopie konnten sie einen Ionenfluss im wässrigen Medium nur nach Schaltung des Spiropyrans durch UV-Belichtung messen.

Diese Beispiele zeigen einen indirekten Effekt der Benetzungsschaltung auf den Fluid- und Stofftransport, sie können jedoch keine direkte Verbindung zwischen Größen wie dem Kontaktwinkel und Phänomenen wie Kondensation und Imbibition herstellen, die für poröse Systeme typisch sind. Dafür müssen die Auswirkungen der Belichtung hinsichtlich der Benetzungsänderung im Kontext der Oberflächenstruktur und Benetzungsregime untersucht werden.

Betrachtet man die Kontaktwinkeländerungen auf flachen unstrukturierten Oberflächen, induziert durch die Photo-Isomerisierung von Molekülen wie den Spiropyranen, Azobenzenen oder DASA'S, erkennt man, dass diese mit $\sim 10^{\circ}$ nur sehr gering sind^{35, 37, 147} (Abbildung 2-7a).



Abbildung 2-7. Schematische Darstellung photo-induzierter Kontaktwinkeländerungen von Tropfen auf einer a) unstrukturierten glatten Oberfläche: die photo-induzierte Polaritätsänderung bewirkt auf einer unstrukturierten Oberfläche nur geringe Veränderungen des Kontaktwinkels; b) Hydrophilen strukturierte Oberfläche: die Strukturierung erlaubt potentiell signifikantere Kontaktwinkelveränderungen. Befindet sich der Tropfen allerdings bereits vor der Belichtung in einem hydrophilen Regime, ändert sich der Kontaktwinkel, ähnlich wie auf glatten Oberflächen nur geringfügig; c) Stark hydrophoben strukturierten Oberfläche: die Polaritätsveränderung infolge der Belichtung reicht nicht aus, um einen Übergang in ein hydrophiles Regime und somit signifikante Kontaktwinkelveränderungen zu erreichen; d) Hydrophobe strukturierte Oberfläche: der Ausgangszustand (Ausgangshydrophobie) erlaubt bei Belichtung einen photo-induzierten Benetzungsübergang von einem hydrophiles Regime und wird durch signifikante Kontaktwinkeländerungen begleitet.

Bei der Anbindung an eine strukturierte Oberfläche wirkt sich die Photo-Isomerisierung aufgrund der Möglichkeit von Benetzungsübergängen potenziell stärker auf die Benetzungseigenschaften des Materials aus. Beispielsweise beschrieben Dattilo et al. einen leichten Anstieg der Kontaktwinkeländerung (von 9° auf 11° bzw. 14° bei gemischter Funktionalisierung) nach Belichtung von Spiropyran-modifizierten Oberflächen, wenn sie poröse Strukturen aufwiesen, anstelle einer flachen und glatten Oberfläche.¹⁵⁹ Die nur geringen Änderungen des apparenten Kontaktwinkels sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Schaltung entweder in einem hydrophilen Regime (Kontaktwinkel < 90°, Abbildung 2-7b) oder in einem stark hydrophoben Regime (Kontaktwinkel > 100°, Abbildung 2-7c) vollzogen wurden, ohne dass ein Benetzungsübergang von hydrophob nach hydrophil erfolgen konnte. Nur unter Verwendung von zusätzlichen Metall(II)-Ionen, welche die Isomerisierung zur

Merocyaninform fördern, konnten höhere Kontaktwinkeländerungen von 32° - 35° erreicht werden. $^{\rm 159-160}$

Rosario et al. konnten eine Änderung der Benetzbarkeit um 22° für den Fall beobachten, dass (Nanooder Mikroskala) Siliziumnanodrähte mit einer Monolage raue von Spiropyranmolekülen beschichtet wurden.¹⁶¹ Allerdings erfolgte auch hier die Schaltung in einem stark hydrophoben Regime bei Kontaktwinkeln weit über 100°, sodass die Änderung des Dipolmoments der Moleküle nicht ausreichte, um einen Übergang in ein hydrophiles Regime zu erreichen (Abbildung 2-7c). Somit konnten zwar sowohl Dattilo et al. als auch Rosario et al. einen amplifizierenden Effekt der Struktur auf die Benetzungsschaltung beschreiben, allerdings nutzten sie dabei nicht den Effekt von Benetzungsübergängen aus, welcher einen verstärkenden Effekt auf die Kontaktwinkelschaltung hat.

In diesem Kontext lieferten Groten et al. Einblicke in das Zusammenspiel zwischen der Rauigkeit von schwarzem Silizium und photochemischer Schaltung, gegeben durch eine fluorierte Azobenzen-haltige Polymermonolage, indem sie die Oberflächenpolarität in der Nähe von Benetzungsübergängen sorgfältig abstimmten.³⁷ Durch die Kopplung der Photo-Schaltung mit einem Benetzungsübergang des Substrats konnten extrem hohe Kontaktwinkeländerungen von ~140° auf strukturierten Oberflächen erreicht werden.

Vor dieser Arbeit wurde jedoch noch nicht untersucht, wie sich solche Konzepte auf dünne, mesoporöse Schichten mit Porendurchmessen kleiner als 20 nm und Schichtdicken unter 1 μ m übertragen lassen und wie sich die Wasserinfiltration oder Tropfenkoaleszenz mit Licht als Stimulus zur Veränderung der Benetzbarkeit einer mesoporösen Schicht steuern lässt. Dennoch konnte für mesoskalig-strukturierte Oberflächen ein abrupter Übergang zwischen vollständig benetzten und trockenen Oberflächenstrukturen, der oberhalb des Wenzel-Kontaktwinkels liegt, theoretisch nachgewiesen werden.¹⁶²

Bei optimaler Abstimmung der Ausgangsbenetzbarkeit auf die belichtungsabhängige Polaritätsänderung könnten somit Benetzungübergänge von einem hydrophoben (Wasserausschluss) in ein hydrophiles Regime (Wasserinfiltration), bei gleichzeitig signifikanter Kontaktwinkelverringerung, für mesoporöse Systeme realisiert werden (Abbildung 2-7d).

Es ist zu erwarten, dass eine dynamische Kontrolle der Benetzungseigenschaften von mesoporösen Dünnschichten maßgeblich ihren Anwendungsbereich beeinflusst, sowie neue Felder eröffnet, z.B. hinsichtlich Wassergewinnung oder -aufreinigung durch Tropfenkoaleszenz und Kondensation aus feuchten Atmosphären. Für die Koaleszenz mehrerer Tropfen auf einer Oberfläche sind sowohl die Veränderung der Kontaktwinkel, als auch die Bewegung der Kontaktlinie essenziell.¹⁶³⁻¹⁶⁵ In diesem Zusammenhang sind selbstreinigende Oberflächen, welche kondensierte Tropfen sammeln und von der strukturierten Oberfläche

entfernen, eine der häufigsten Anwendungen.^{25, 166} In den meisten Fällen werden makro- und mikrostrukturierte Oberflächen genutzt, um den Selbstreinigungsprozess zu verstärken.¹⁶⁷⁻¹⁶⁸ Während des Selbstreinigungsprozess oder der Wassergewinnung aus Nebel ist die Tropfenkoaleszenz einer der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte.¹⁶⁹⁻¹⁷¹

Die lichtgetriebene Bewegung von Tropfen bietet ebenfalls die Möglichkeit der Kontrolle von tropfenbasierten Prozessen¹⁷²⁻¹⁷⁴, was nicht nur für technische Prozesse (z.B. Wassergewinnung), sondern auch für die Untersuchung fundamentaler Prozesse, wie der ungestörten (photo-induzierten) Tropfenkoaleszenz, wichtig ist.

Auf beispielsweise Silica-basierten, mesoporösen Dünnfilmen ist der Prozess der lichtinduzierten Tropfenkoaleszenz allerdings weitestgehend unerforscht. Makro- oder mikrostrukturierte Oberflächen haben den Vorteil, dass sich bei geeigneter Oberflächenchemie, sehr hohe Kontaktwinkel (von $\geq 150^{\circ}$) zu Wassertropfen ausbilden können. Diese weisen eine geringe Kontaktwinkelhysterese und somit geringe Anhaftung an der Oberfläche auf, was ihre Mobilität erhöht. Eine ähnlich gute Mobilität ist auf hydrophilen oder nur leicht-hydrophoben Oberflächen nicht gegeben. Allerdings neigen breitere Tropfen bzw. Kontaktlinien zu einer vermehrten Koaleszenz mit weiteren Tropfen und somit zu einem Tropfenwachstum.

Auf einer mesoporösen Trennschicht könnte eine photo-schaltbare Benetzungskontrolle somit eine Sammlung von Wasser durch Tropfenkoaleszenz mit gleichzeitiger Filterung im Bereich der *Debye-Screening*-Länge bedeuten (Abbildung 2-8).



Abbildung 2-8. Schematische Darstellung einer photo-induzierten Benetzungsschaltung eines mesoporösen Films. Die Benetzungsschaltung bewirkt eine Bewegung der Kontaktlinie mehrerer Tropfen und somit eine Tropfenkoaleszenz, bei gleichzeitiger Imbibition in die poröse Schicht. Diese Grafik wurde der Literatur entnommen [DOI: 10.1002/admi.202100252 - *Adv. Mater. Interfaces* 2021, 8, 2100252] und hier mit freundlicher Genehmigung von *John Wiley and Sons* nachgedruckt. Dieser Aspekt wurde bis heute nicht wirklich untersucht. Die Verwendung eines Benetzungsübergangs als Werkzeug für Tropfenmanipulation und als eine Art Schranke für das Eindringen einer Flüssigkeit benötigt eine optimierte Funktionalisierungsstrategie im mesoporösen *Confinement*. Außerdem sind Wärmeeinträge durch die Belichtung zu berücksichtigen, die aufgrund von Wärmeaufnahme zu Konvektionsströmen in den Tropfen führen können.¹⁷⁵⁻¹⁷⁶

Für die Anwendung einer solchen Oberfläche, sind Kenntnisse über die Flüssigkeitsausbreitung und Kondensation/Verdampfung in Abhängigkeit der Benetzungseigenschaften unabdingbar. Folgendes Kapitel soll die Komplexität der Benetzung und Transport im mesoporösen *Confinement* genauer beleuchten.

2.2. Benetzung und Transport an (nano)strukturierten Grenzflächen

Diese Arbeit widmet sich besonders der Benetzbarkeit von Wasser und ionischem Transport in wässrigen Lösungen, in mesoporösen Trennschichten. Der Einfluss der Benetzung auf das Verhalten von Wasser im mesoporösen *Confinement*, hinsichtlich Flüssigkeitsausbreitung und Kondensation, ist wenig untersucht und soll im folgenden Teilkapitel (Kapitel 2.2.1) beleuchtet werden. Daraus resultierende Fragestellungen sind unweigerlich mit dem Transport von Molekülen oder Ionen in wässrigen Systemen verknüpft, welche im anschließenden Abschnitt im Detail adressiert werden (Kapitel 2.2.2).

2.2.1. Benetzung und Wasser an (nano)strukturierten Grenzflächen

Die Benetzung auf planaren und strukturierten Oberflächen, beschrieben durch den messbaren Kontaktwinkel nach Young, Wenzel bzw. Cassie-Baxter (siehe Kapitel 2.1), ist relativ gut untersucht. Aktuelle Forschungsfragen, die in diesem Kontext aufkommen, betreffen die Benetzbarkeit auf kleineren Skalen, deren Messung in der Regel aufgrund optischer Limitierung auf die Mikroskala begrenzt ist⁷⁷ sowie ihren Einfluss auf Stofftransporteigenschaften. Trotz enormer Fortschritte in simulativen und experimentellen Studien, bleiben die Benetzung und das Fluidverhalten in nanoskaliger räumlicher Einschränkung nur bedingt verstanden.¹⁷⁷⁻¹⁷⁸

Die Benetzung im *Nanoconfinement* (Kanäle, Membranen, nanoporöse Schichten, poröse Böden etc.) ist jedoch für das Verständnis und die Bewältigung von vielen offenen Fragestellungen in wissenschaftlichen und technologischen Bereichen, wie z.B. der Katalyse, des Stofftransports, der Energiespeicherung &-umwandlung oder auch für Trennprozesse, von enormer Bedeutung.¹⁷⁸

In vielen dieser Prozesse werden wässrige Systeme betrachtet und auch allgemein bezeichnet als Motor des Lebens, nimmt Wasser in allen Aspekten unserer Existenz eine Schlüsselrolle ein. Dennoch ist das Verhalten von Wasser noch lange nicht voll verstanden und kann je nach betrachteten Bereichen einige Eigenheiten aufweisen.

Es ist bekannt, dass sich Wasser in einem extrem begrenzten Raum ($d_{Pore} < 1$ nm), im Vergleich zur Masse, anomal verhält. Zurückzuführen ist dies auf variierende Strukturen und Dynamiken des räumlich eingegrenzten Wassers, welche durch Interaktionen mit der Nanoporenwand induziert werden. Hierbei spielen die Benetzbarkeit bzw. Polarität und die Porendimensionen zentrale Rollen.¹⁷⁹

Es wurden erhöhte Flussraten von Wasser bestimmt, wenn es entlang von hydrophoben Oberflächen fließt.¹⁸⁰⁻¹⁸² Bei einer räumlichen Eingrenzung in einer hydrophilen Umgebung wird eine epitaxiale Anordnung dünner Wasserschichten induziert, deren Schichtdicken mit steigender Wechselwirkung zwischen Wasser und der Oberfläche ebenfalls ansteigt¹⁸³ und die auch unter extremen Hochvakuumbedingungen (~10⁻⁵ Pa) noch an der Wand anhaftet, wie kürzlich von Tomo et al. mittels TEM-Aufnahmen von hydrophilisierten Kohlenstoff-Nanoröhren dokumentiert wurde¹⁸⁴. Dies resultiert in einer erhöhten Viskosität des Wassers in Nähe der hydrophilen Wand im Vergleich zu Wasser in der Masse.¹⁸⁵ In einem hydrophoben *Confinement* haften die Wassermoleküle nicht an der Wand an und die Viskosität des Wassers sinkt in ihrer Nähe signifikant.¹⁸⁶

Weiterhin kann eine nanoskalierte, eingeschränkte und hydrophobe Umgebung eine spontane Verdampfung von Wasser bewirken. Dieser Mechanismus kann zur Steuerung von Stofftransport in Kanälen und Poren genutzt werden (engl.: *hydrophobic gating*).^{10, 187} Wie weit diese hydrophoben Interaktionen in eine Pore oder einen Kanal reichen, ist seit langer Zeit Bestandteil einer Debatte.¹⁸⁸⁻¹⁹⁰ Einerseits existieren zahlreiche MD-Simulation-basierte Studien, die besagen, dass es nur in hydrophoben Poren bei Porendurchmessern < 2 nm zu spontanen Verdampfung von Wasser kommen kann.^{187, 191-193} Anderseits beschrieben beispielsweise Pevarnik et al. und Powel et al., dass der Einfluss der hydrophoben Gruppen über mehrere Zehn Nanometer reicht und eine Rektifikation eines Ionenstroms durch asymmetrische Nanoporen in Folge einer induzierten Verdampfung bewirken können.¹⁸⁹⁻¹⁹⁰

In natürlichen Ionenkanälen kann der Mechanismus des *hydrophobic gating* so zu extrem hohen Selektivitäten und Permeabilitäten beitragen, die in künstlichen Nanoporen nie erreicht wurden. Dies stellt seit längerem eine fundamentale wissenschaftliche Herausforderung dar, insbesondere für die Entsalzung von Meerwasser¹⁹⁴ und Dialyseanwendungen¹⁹⁵.

Trotz enormer Fortschritte in der Entwicklung von Nanoporen auf Basis von beispielsweise Siliziumnitrid¹⁹⁶, Kohlenstoff-Nanoröhren¹⁹⁷, Bornitrid-Nanoröhren¹⁹⁸ oder auch geätzten Polymeren¹⁸⁹, benötigt man, um hohe Selektivitäten zu erreichen, entweder starke elektrische Felder oder extrem kleine Nanoporen mit Durchmessern von < 1 nm, welche die Permeabilität erheblich einschränken. Die Gründe liegen in der schwer-kontrollierbaren Wasserdiffusion im *Nanoconfinement*.

Auch in größeren Porendimensionen ($d_{Pore} > 2$ nm) beeinflusst die Benetzung die Flüssigkeitsausbreitung durch kapillare Infiltration und Imbibition. Dieser Aspekt geht aus der wohl bekanntesten Beschreibung kapillargetriebener Fluide hervor, der Lucas-Washburn-Beziehung (Gleichung 12).¹⁹⁹

$$L(t) = \sqrt{\frac{\gamma r \cos \theta}{2\eta} t}$$
(12)
Mit

L =Laufstrecke des Fluids

 $\theta =$ Kontaktwinkel,

 $\eta =$ Viskosität,

$$t = \text{Zeit}_{t}$$

 γ = Oberflächenspannung der Flüssigkeit.

Die Lucas-Washburn-Gleichung besagt, dass mit steigendem Kontaktwinkel zwischen der Flüssigkeit und der festen Oberfläche, die Imbibitionslänge abnimmt.

Es existieren wenige Arbeiten, die diesen Zusammenhang zwischen der Benetzbarkeit und der Imbibition in nanoporöse Strukturen beobachten und beschreiben, allerdings für Porendurchmesser < 10 nm nicht systematisch untersuchen.

Beispielsweise konnte Rios et al. anhand einer gemischten Funktionalisierung aus hydrophoben, langkettigen Funktionen und pH-schaltbaren Aminogruppen für zylindrische Poren mit Durchmessern von mehreren hundert Nanometern zeigen, dass der Kontaktwinkel die Infiltration von Wasser definiert.²⁰⁰ Vor Protonierung der Aminogruppen zeigten die Systeme einen Kontaktwinkel von über 90° und entnetzte Poren. Durch Einstellung eines sauren pH-Werts erfolgte eine Protonierung der Aminogruppen und somit Erhöhung der Oberflächenenergie, welche eine Abnahme des Kontaktwinkels auf unter 90° und Absenkung des Infiltrationsdruck unter den Umgebungsdruck und somit Benetzung der Poren nach sich zog. Der kritische Infiltrationsdruck wird dabei durch die Laplace-Gleichung (Gleichung 13) definiert.

$$\Delta P > \frac{4|\Delta\gamma|}{D_{Pore}} = \frac{4|\gamma cos \theta_Y|}{D_{Pore}}$$
(13)

Mit

 ΔP = Nötige Druckdifferenz zur Benetzung der Pore,

 $\Delta \gamma =$ Differenz der Oberflächenenergie zwischen Oberflächenspannung an der Feststoff-/Luftgrenzfläche und der Feststoff-/Flüssigkeitsgrenzfläche ,

 $D_{Pore} = Porendurchmesser$

 θ_Y = Young-Kontaktwinkel.

Die Beziehung zwischen dem Kontaktwinkel und der Differenz der Oberflächenenergie folgt aus der bereits erwähnten fundamentalen Young-Gleichung (Gleichung 1). Arbeiten aus der Arbeitsgruppe von Z. Siwy zeigen, dass durch das Anlegen eines externen Potentials eine reversible Schaltung der Benetzungseigenschaften von inhomogen Trimethylsilyldiazomethan-funktionalisierten Poren möglich ist.¹⁹⁰ Allerdings verwendeten sie hohe Potentiale im Bereich von 1 – 5 V und berücksichtigen nicht den Einfluss der zufällig erzielten Funktionalisierung.

Ebenfalls konnten, durch das Anlegen von elektrischen Potentialen, Xue et al. für nanoporöses Gold eine Manipulation der Benetzbarkeit und somit der Flüssigkeitsausbreitung in Mengen des Femtoliter- bis Mikroliterbereichs zeigen. Das elektrische Potential bewirkte dabei eine Reduktion des Kontaktwinkels von ~70° auf ~30° und die Flüssigkeitsausbreitung folgte der Lucas-Washburn-Beziehung.²⁰¹

Antworten auf die Fragen nach kontrollierter Funktionalisierung in Porendurchmessern kleiner als 10 nm und Schaltung durch Änderung der Oberflächenchemie sowie der Einfluss von graduell variierender Benetzbarkeit auf die Wasserinfiltration in Mesoporen bleiben allerdings unbeantwortet. Ebenso bleibt ihr Einfluss auf die Wechselwirkung von Ionen mit Oberflächenladungen ungeklärt. Besonders die Luftfeuchtigkeit sollte für die Benetzung von porösen Materialien eine bestimmte Rolle spielen, da diese Wasserdampf adsorbieren können. Das Sorptionsverhalten wird dabei durch Porengröße, -form, -volumen und Oberflächenchemie bestimmt.^{39, 202}

Das Adsorptionsverhalten im Bereich der Mesoskala unterscheidet sich grundlegend zum Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustand in größerer Masse, wie es beispielsweise vom Beschlagen einer Scheibe bekannt ist. Allgemein ist die Adsorption als eine Anreicherung von Atomen, Molekülen oder Ionen in Nähe einer Oberfläche definiert.²⁰² Die Adsorption kann dabei physikalisch (Physisorption) oder chemisch erfolgen (Chemisorption). Sobald ein adsorbierbares Gas (Adsorbtiv) in Kontakt mit einer festen Oberfläche (Adsorbens) tritt, kommt es zu einer Physisorption. Dabei wirken dieselben intermolekularen Kräfte, die das abweichende Verhalten von realen zu idealen Gasen und die Kondensation von Gasen bedingen. Zusätzlich zu den kurzreichenden repulsiven Kräften und den attraktiven Dispersionkräften, treten spezifische molekulare Interaktionen (z.B. Dipolwechselwirkungen) aufgrund von speziellen geometrischen und elektronischen Eigenschaften des Adsorbens und Adsorptivs auf. Während einer Chemiesorption beinhalten die intermolekularen Kräfte eine Ausbildung von chemischen Bindungen.²⁰² Das Eindringen des Adsorptivs in die Oberflächenschicht und in mögliche Strukturen der festen Oberfläche wird als Absorption bezeichnet. Allerdings kann die Unterscheidung zwischen Ad- und Absorption manchmal schwierig sein, weshalb der weitreichendere Begriff der Sorption, welcher beide Phänomene enthält, häufig verwendet wird. Das Pendant zur Sorption, in welchem die adsorbierte Menge stetig abnimmt, wird als Desorption bezeichnet.

Die Physisorption in Mesoporen kann in zwei Regime unterteilt werden:⁵

- 1.) <u>Filmkondensation</u>: Moleküle bilden in reversibler Weise, in Bezug auf Ad- und Desorption, einen Flüssigkeitsfilm an den Porenwänden. Die Ausbildung des Flüssigkeitsfilms erfolgt dabei in zwei Schritten:
 - *Monolayer adsorption*: Alle adsorbierten Moleküle sind in Kontakt mit der Oberfläche des Adsorbens
 - *Multilayer adsorption*: Weitere Moleküle werden adsorbiert, wodurch sich mehrere Schichten ausbilden und nicht mehr alle adsorbierten Moleküle in direktem Kontakt mit der Oberfläche des Adsorbens sind
- 2.) <u>Kapillare Kondensation</u>: Durch Überschreiten des kritischen Kondensationsdrucks kommt es zur Ausbildung von Flüssigkeitsbrücken mit konkaven Menisken in den Porenzentren. Durch weiteres Hinzufügen von Molekülen füllen sich die Poren durch ein Bewegen der Menisken zu den Porenenden, bis sie vollständig gefüllt sind.

Die Aufnahme einer Physisorption kann mittels diverser Apparaturen erfolgen, welche die Determinierung sogenannter Physisorptionsisotherme zulässt.²⁰² Aus den Isothermen lässt sich der charakteristische kapillare Kondensationsdruck ablesen, der vom Porenradius und – volumen abhängt.

Wie auch in Abbildung 2-9 gezeigt, ist Übergang von flüssig zu gasförmig in mesoporösen Strukturen hysteretisch. Der kapillare Verdampfungsdruck ist kleiner als der kapillare Kondensationsdruck, da sich thermodynamisch metastabile Flüssigkeitsschichten vor der kapillaren Kondensation ausbilden. In komplexen Strukturen können Porennetzwerkeffekte die Sorptionsdynamiken stark verlangsamen und zu einer Fülle an langlebenden metastabilen Zuständen führen.^{5, 203} Zusätzlich kann das Leeren von breiteren Porenabschnitten behindert werden, falls sie von schmaleren Porensegmenten, die mit Flüssigkeit gefüllt sind, umgeben sind. Dieses Phänomen wird auch als *pore blocking* bezeichnet und kann über die Desorptionsisotherme Informationen zur Größe von Porenverengungen liefern.²⁰²



Abbildung 2-9. Beispielhafter Verlauf von Physisorptionsisothermen eines mesoporösen Systems mit schematischer Abbildung der Porenbefüllung bei steigendem relativem Druck. Ab einem kritischen Kondensationsdruck (p_c) nimmt die adsorbierte Menge schlagartig zu. Bei Verringerung des relativen Drucks erfolgt eine ähnliche schlagartige Abnahme der adsorbierten Menge erst verzögert ab einem kritischen Verdampfungsdruck (p_e), was sich in einer Hysterese zwischen Ad- und Desorptionskurve äußert.

Es kann zwischen mehreren Hysteresetypen durch Ad- und Desorption unterschieden werden, die in einem technischen IUPAC-Bericht definiert sind.²⁰² Die Art der Hysterese liefert dabei wichtige Informationen zu den Eigenschaften der Porenstrukturen in Bezug auf Größe, Verteilung, Volumen.

Dabei ist es offensichtlich, dass das komplexe Wechselspiel dieser Netzwerkeffekte mit den intrinsischen, hysteretischen Sorptionseigenschaften, die sogar für Einzelporen beobachtet werden konnten²⁰⁴, die Porengrößeanalyse anhand von Sorptionsisothermen weitaus mehr herausfordernd macht, als aus dem abgebildeten Modell der kapillaren Kondensation hervorgeht (Abbildung 2-9).

Die Analyse von mesoporösen Strukturen anhand von Sorptionsisothermen basiert meist auf Verwendung der Kelvin-Gleichung (Gleichung 14):

$$p_c = p_0 \exp(-\frac{2\gamma V_m \cos\theta}{r^k RT})$$
(14)

Mit

 $p_c =$ Kondensationsdruck,

- $p_0 =$ Sättigungsdampfdruck,
- V_m = Molares Volumen,
- $r^k =$ Kelvin-Porenradius,
- $\gamma =$ Oberflächenspannung,
- R = Universelle Gaskonstante,
- T = Temperatur,
- $\theta =$ Kontaktwinkel.

Die Kelvin-Gleichung wird hauptsächlich zur Evaluierung der Porengeometrien anhand von Sorptionskurven inerter Gase genutzt.²⁰² Wasser hingegen eignet sich nicht ohne weiteres zur Ermittlung der Porengröße oder des Porenvolumens, da potentielle Wechselwirkungen mit dem porösen Gerüst die Ergebnisse verfälschen können. Allerdings können Sorptionskurven von Wasser in mesoporösen Materialien wichtige Einblicke bezüglich der Benetzbarkeit und der Porenbefüllung auf der Nanoskala liefern.

Vor diesem Hintergrund evaluierten Boudot et al. den effektiven Kontaktwinkel einer wässrigen Phase im Nanconfinement (nanoskopischer Kontaktwinkel) und verglichen ihn mit dem messbaren makroskopischen Kontaktwinkel.²⁰⁵ Dabei stellten sie fest, dass der nanoskopische Kontaktwinkel dem dynamischen fortschreitenden Kontaktwinkel während der kapillaren Kondensation entspricht und immer größer ist als der makroskopische apparente Kontaktwinkel. Für ihre Studie verwendeten Boudot et al. hydrophobe, methylierte, mesoporöse Silicafilme. Die Hydrophobie verhinderte eine Sorption von reinem Wasser, konnte jedoch durch das Beimischen von Alkoholen in der Dampfphase erfolgen. Die Alkoholmoleküle nahmen dabei eine Art Tensidfunktion ein und bewirkten eine Änderung der Oberflächenenergie von hydrophob nach hydrophil. Die inhärente pH-Responsivität von Silicamaterialien zur Erhöhung der Oberflächenenergie, um eventuell ähnliche Phänomene zu beobachten, wurde jedoch nicht untersucht. Interessant wäre auch die Analytik unterschiedlicher Grade an Hydrophobie/Hydrophilie mit anschließender Korrelation von Stofftransport. Dies wäre für zukunftsweisende Prozesse wie beispielsweise die Entsalzung von Meerwasser durch Membrandestillation^{129, 206} oder die Trennung von Ölund Wassergemischen²⁰⁷⁻²⁰⁹ wichtig.

Aus dem beschriebenen Kondensationsverhalten von Nanoporen kann abgeleitet werden, dass für dünne mesoporöse Schichten die Sorptionseigenschaften eine zentrale Rolle in der Flüssigkeitsausbreitung einnehmen, da die Poren auch nur durch den Kontakt zur Gasphase mit gefüllt werden können.

Die experimentelle Untersuchung von beiden Phänomenen, Imbibition und kapillarer Kondensation, stellen auf der Nanoskala, aufgrund der schweren Zugänglichkeit lokaler Befüllungsgrade der porösen Systeme, eine Herausforderung dar. Vor diesem Hintergrund untersuchten Vincent et al. anhand von Reflektionsunterschieden die Adsorption von Wasser in mesoporösen Silicaschichten.²¹⁰ Dabei kamen sie zu dem interessanten Ergebnis, dass bei Drücken größer oder gleich dem kapillaren Kondensationsdruck, selbst bei alleinigem Kontakt zu Wasserdampf, sich eine Imbibitionsfront ausbilden kann, deren Ausbreitung der Lucas-Washburn-Beziehung folgt. Für geringere Drücke beschreiben sie eine diffusionsgetriebene teilweise Füllung der Poren. Allerdings beschränkten sie sich ausschließlich auf ein hydrophiles Modellsubstrat und berücksichtigten keine unterschiedlichen Benetzbarkeiten. Zwar waren sie in der Lage eine Verknüpfung zwischen der Adsorptionsisotherme und der Imbibitionsfront herzustellen und konnten auch eine Hysterese zur Desorption detektieren, dennoch blieb diese in der Beschreibung der Imbibtionsfront unberücksichtigt. Außerdem kommen auch Fragen nach dem Verhalten der Imbibitionsfront nach Benetzung in dem Hysteresebereich auf und wie sich unterschiedliche Hysteresetypen in der Flüssigkeitsausbreitung bemerkbar machen. Phänomene, die sich in diesem Bereich zwischen Ad- und Desorption abspielen, konnten mit dem von Vincent et al. vorgestellten Messaufbau vermutlich nicht betrachtet werden.²¹⁰ Dennoch verdeutlichen die Ergebnisse die Wichtigkeit der Kondensation in nanoporösen Systemen bei der Flüssigkeitsausbreitung.

Bei Betrachtung der kapillaren Infiltration sowie der Imbibition aus einem Tropfen in mesoporöse Strukturen, erkennt man, dass die Flüssigkeitsausbreitung aufgrund von multiplen und simultan auftretenden Prozessen äußerst komplex ist. Dies gilt besonders für dünne Schichten, wie sie in dieser Arbeit betrachtet wurden, da hier ein starker Einfluss der Verdampfung hinzukommt (Abbildung 2-10).



Abbildung 2-10. Schematische Darstellung der Flüssigkeitsinfiltration von einem Tropfen in eine mesoporöse Schicht und den simultan auftretenden Phänomenen. Diese Grafik wurde der Literatur entnommen [DOI: 10.1039/D0NR06650H - *Nanoscale*, 2020, 12, 24228-24236] und hier mit freundlicher Genehmigung der *Royal Society of Chemistry* nachgedruckt.

Bisher widmeten sich nur wenige Forschungsarbeiten der Tropfenimbibition in anorganische mesoporöse Filme.

Als Vorreiter sind hier die Arbeitsgruppen von D. Grosso und C. Berli zu erwähnen. In diesem Kontext untersuchten Grosso und Mitarbeiter den Einfluss der Porenstruktur auf die kapillare Infiltration in poröse Beschichtungen.³⁹ Dabei konnten sie anhand von ellipsometrischer Porosimetrie und lateraler Beobachtung der Imbibition zeigen, dass eine Verknüpfung zwischen der kapillaren Füllrate und den Porendimensionen nicht eindeutig ist.

Sie beschreiben, dass die natürliche Flüssigkeitsinfiltration in nanoporöse Materialien durch einen kooperativen Mechanismus bestimmt wird, der den Flüssigkeitstransport durch Kapillarität und den Gastransport durch Verdampfung an der Flüssigkeitsfront, gefolgt von kapillarer Kondensation, beinhaltet. Die relativen Beiträge der beiden treibenden Kräfte hängen dabei von der porösen Struktur ab. Für größere Poren mit Durchmessern zwischen 50 nm und 200 nm dominiert der Flüssigkeitstransport durch die Kapillarität und die Ausbreitung ist, in Übereinstimmung mit der Lucas-Washburn-Beziehung, schneller. Vorhandene Porenverengungen (engl.: *bottle necks*) können die Füllrate reduzieren. Im mesoporösen Bereich beobachteten sie, dass die Verdampfung an der Flüssigkeitsfront nicht mehr vernachlässigt werden kann. Sie vermuteten eine verstärkte Rolle der Verdunstung an der bewegten Front und beschrieben dabei eine Verdampfungs-/Kondensationsdynamik am Meniskus sowie an den Poren der Grenzfläche als treibende Kraft für den Flüssigkeitstransport.

Aufbauend auf diesen Arbeiten und auf einem Modell, welches die radiale Imbibition aus einem Tropfen als verdampfungslimitiert definiert²¹¹, präsentierten Mercuri et al. ein phänomenologisches Modell (eine Kombination aus der Lucas-Washburn-Beziehung und Oberflächenverdampfung), welches die Infiltrationsdynamik in anorganische mesoporöse sachgerecht beschreibt.⁴⁰ Außerdem konnten sie erstmals für mesoporöse Silicafilme eine oszillierende Imbibitionsfront beobachten, welche sogar die Generierung von elektrischen Nanoströmen erlaubte⁴⁴ und somit äußerst interessant für die Nanotechnologie ist.

In einer weiteren Folgearbeit wurden die Oszillationen der Flüssigkeitsfront kürzlich als Konsequenz von Verdampfungs-/Kondensationsungleichgewichten charakterisiert, die eng mit den intrinsischen, hysteretischen Sorptionseigenschaften mesoporöser Materialien verknüpft sind.⁴⁵

Trotz Evaluierung der Sorptionseigenschaften und Porendimension mittels Kelvin-Gleichung, berücksichtigten keine dieser Studien den Einfluss der Benetzung auf die Imbibition oder die verdampfungs- bzw. kondensationsbasierten Oszillationen an der Benetzungsfront. Bei Betrachtung der Kelvin-Gleichung (Gleichung 12) erkennt man jedoch, dass diese in direkter Verbindung zu dem Kontaktwinkel und somit zu den Benetzungseigenschaften steht.

Die oben beschriebenen unterschiedlichen Studien zeigen, dass das Verhalten von Wasser von mehreren Faktoren wie Benetzung, Porengröße, Porenform und Oberflächenrauigkeit abhängen und dass die wissenschaftliche *Community* noch weit davon entfernt, ist es vollständig zu verstehen.

Häufig sind die ersten Ansätze zum Verständnis und zu Kontrolle von Benetzung nanoporöser Oberflächen überwiegend theoretischer Natur und bedürfen nicht nur experimentell umsetzbarer Funktionalisierungsstrategien.

Der Einfluss von lokal oder graduell variierender Benetzbarkeit auf die Infiltration von Wasser in nicht-ideale Einzelporen, wie in dreidimensionaler Membranen oder Filme ist kaum untersucht. Insbesondere auch im Kontext des Stofftransports. Durch das vorliegende Wissen ist bekannt, dass externe Parameter, wie die Luftfeuchtigkeit für die Benetzung von porösen Materialien eine Schlüsselrolle einnehmen müssten, da diese Wasserdampf adsorbieren können.²⁰² Wie sich das benetzungsabhängige Sorptionsverhalten von mesoporösen Strukturen auf ihre ionischen Transporteigenschaften auswirken wurde bisher nicht untersucht. In dieser Arbeit wird dieser Sachverhalt eingehend betrachtet.

2.2.2. Benetzung und Stofftransport an (nano)strukturierten Grenzflächen

Die Benetzung nimmt während des Stofftransports in bzw. durch Nanokanäle oder nanoporösen Materialien eine zentrale Rolle ein. In biologischen Ionenkanälen sind hydrophobe bzw. hydrophile Domänen Teil eines komplexen Aufbaus, der eine Transportperformance bewirkt, die in synthetischen Poren bis heute unerreicht ist.^{9-10, 187} Neben dem offensichtlichen Prinzip des Größenausschluss, trägt ein komplexes Zusammenspiel von Benetzungseigenschaften und Ladungswechselwirkungen, im Längenbereich der *Debye-Screening*-Länge der Wandladung, zu hohen Selektivitäten und Transportraten bei.

In Abbildung 2-11 sind die kritischen Prinzipien von Nanokanälen bzw. nanoporösen Systemen zusammengefasst, welche die molekularen oder ionischen Stofftransporteigenschaften dominieren. Diese beinhalten

- a) die physikalischen Eigenschaften der Form und Größe,
- b) die Ladung (Debye layer)
- c) die Benetzbarkeit,
- d) Wirt-Gast-Interaktionen und
- e) sonstige Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, van der Waals-Kräfte oder auch π - π -Wechselwirkungen, die wiederum die Benetzung bestimmen.²¹²



Abbildung 2-11. Zusammenfassung der kritischen Prinzipien, die den Ionen-/Molekültransport in Nanokanälen/Nanoporen bestimmen: a) Größe, b) Ladung (Debye-Schicht), c) Benetzung, d) Wirt-Gast-Wechselwirkungen und e) andere Wechselwirkungen wie z.B. van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen oder auch π - π -Wechselwirkungen (*Adapted with permission from* [http://dx.doi.org/10.1021/jacs.9b00086 - *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 8658–8669]. Copyright [2019] American Chemical Society. *This is an unofficial adaptation of a figure that appeared in an ACS publication. ACS has not endorsed the content of this adaptation or the context of its use*).

Die Erzeugung von nanoskaligen Grenzflächen, welche die Diskriminierung von molekularem Transport ermöglicht, ist in der Natur allgegenwertig. Proteinkanäle, eingebettet in zelluläre Membranen, besitzen eine heterogene hydrohobe/hydrophile Struktur.²¹³ Als Beispiele können hier Aquaporine²¹⁴, Kernporen²¹⁵ oder Ionenkanäle⁹ genannt werden. Sie alle enthalten relativ schmale Porenbereiche mit hydrophoben Resten und Selektivitätsfilterregionen mit reichlich geladenen Gruppen. Das Zusammenwirken verschiedener Domänen und Kräfte führt zu Selektivität, ultraschnellem Fluss und einer Art *On/OFF*-Kontrolle. Diese Kontrolle ist auf das besondere Verhalten von Wasser in einem nanoskaliert-begrenzten Raum zurückzuführen, welches sich unweigerlich auf den Transport von gelösten Komponenten auswirkt.

Das Nachahmen dieses Verhalten hat ein breites Interesse ausgelöst, künstliche Nanostrukturen aufgrund ihrer potentiellen Anwendung in der Nanofluidik²¹⁶, Sensorik²¹⁷, Stofftrennung^{48-49, 217} oder Wirkstofffreisetzung¹¹⁹, aufzubauen.

Experimentelle Studien, die Benetzungswechselwirkungen auf den Stofftransport in nanoskalierten Dimensionen betrachten, basieren bis heute häufig auf ionenspurgeätzten Einzelporen in beispielsweise Polyethylenterephthalat-(PET)- Filmen.¹⁸⁹⁻¹⁹⁰ Diese werden oft als Modellporen hydrophobiert, sodass eine externe Kraft nötig ist, um die Poren mit Wasser zu füllen (siehe hierzu auch Gleichung 13). Dabei kann es sich beispielsweise um Druck²¹⁸ und angelegte elektrische Felder^{10, 189-190} handeln.

Die Arbeitsgruppe um S. Z. Siwy untersuchte in mehreren Forschungsstudien den Transport gelöster Ionen durch hydrophobierte Einzelporen anhand von Strom-Spannungs-Kurven. Dabei konnten sie die Wirksamkeit hydrophober Engstellen nach dem Vorbild biologischer Kanäle imitieren.¹⁸⁹ Durch Platzierung einer hydrophoben C10- oder C18-Thiol-Monolage an ein Ende einer kegelförmigen Polymereinzelpore (Poreneingangsdurchmesser $\sim 10 - 33$ nm) gelang es ihnen, eine erhöhte Ionenstromrektifikation beobachten, deren Richtung durch den pH-Wert der Elektrolytlösung bestimmt wurde. Zusätzlich wurde eine reversible Entnetzung in Form von spannungsabhängigen Ionenstromfluktuationen zwischen einem leitenden und nicht-leitenden Zustand beschrieben. Damit konnten sie zeigen, dass hydrophobe Interaktionen auch im Bereich von mindestens 10 nm genutzt werden können, um den ionischen Stofftransport zu regulieren.

Im Kontext des benetzungsgesteuerten Transports, wurde in Folgestudien wurden außerdem der Effekt der gelösten Komponenten, unter den Aspekten der Ionenkonzentration²¹⁹ und -art²²⁰, untersucht. Für einzelne hydrophobierte Nanoporen konnte dabei der Mechanismus des *hydrophobic gating* bei niedrigen Ionenkonzentrationen (10 mM KCl) beobachtet werden, der durch Anlegen einer Spannung überwunden werden konnte. Unter Verwendung höherer Salzkonzentrationen (1 M KCl) war die Pore für die Ionen, unabhängig von der angelegten Spannung, stets zugänglich. Die Ergebnisse wurden im Zusammenhang mit der MaxwellSpannung in begrenzter Geometrie mit lokalen Oberflächenladungen erklärt, die die Form der Wasser-Dampf-Grenzfläche verändern und so die Benetzung fördern.²¹⁹ Der Einfluss der Ionenart auf den Transport wurde anhand von einer asymmetrisch-funktionalisierten Siliziumnitrideinzelpore beleuchtet. Dafür wurde diese zunächst einseitig einer kationischen Polyelektrolytlösung ausgesetzt. Aufgrund der negativen Wandladung der Siliziumnitridpore wurde eine starke elektrostatische Wechselwirkung zum Polykation angenommen. In einem zweiten Schritt wurde der unmodifizierte Poreneingang mittels Perfluorosilanen hydrophobiert. Die hydrophobe Schranke erlaubte einen Wasser- und somit Ionenausschluss bei nicht-angelegter Spannung. Durch Anlegen einer Spannung konnte diese Schranke überwunden werden. Die Untersuchung der nötigen Spannung und der resultierenden Ströme offenbarten einen Einfluss der gelösten Ionenart. Kleinere Ionen mit starken Hydrathüllen (beispielsweise Chloridionen) dringen weniger in hydrophobe Poren ein als große polarisierbare Ionen (beispielsweise Iodidionen), welche eher in Nähe hydrophober Grenzflächen zu Akkumulation neigen und somit einen ionischen Transport induzieren.²²⁰

Einen Nachteil, den alle diese Studien haben, ist die eingeschränkte Analysemöglichkeit, die die nanoskalierten Einzelporen mit sich bringen. Die Funktionalisierungsstrategien führen zu lokal inhomogenen, zufälligen Modifizierungen, die beispielsweise nicht ausreichend anhand der Porenfüllung analysiert werden können. Beschreibungen der Benetzbarkeit durch den Kontaktwinkel erfolgten nur durch planare Referenzsubstrate. Eine systematische Verknüpfung zwischen unterschiedlichen Graden an Hydrophobie/Hydrophile ist daher nicht erfolgt und die Erläuterung einiger Ergebnisse berufen sich auf unvollständige Umsetzung der Porenwandgruppen und somit Ausbildung hydrophober bzw. hydrophiler Domänen. Die Beschaffenheit solcher Domänen ist aber weitestgehend ungeklärt und nicht durch korrelative Analytik gestützt. Ferner waren, die zur Benetzungsschaltung nötigen, angelegten Potentiale mit 1 – 10 V sehr hoch, wobei der Mechanismus, der durch ein elektrisches Feld induzierten Benetzungsschaltung, selber noch nicht vollständig verstanden ist. Als mögliche Ursachen stehen dabei Elektrostriktion²²¹⁻²²², eine Erhöhung der Wasserdichte durch das elektrische Feld sowie das Electrowetting²²³, also eine Erniedrigung des Kontaktwinkels durch das elektrische Feld, zur Debatte.

Auch ein externer mechanischer Druck kann angewendet werden, um hydrophobe Poren mit Wasser zu benetzen. Hydrophobe Nanoporen können dabei hohe Druckunterschiede aushalten, ehe sie mit Wasser gefüllt werden. Die Druckdifferenz wird dabei für zylindrische Poren durch die bereits erwähnte Laplace-Gleichung (Gleichung 13) beschrieben.

Der kritische Druck überschreitet bei Kontaktwinkeln $\geq 90^{\circ}$ selbst für ca. 200 nm große Poren 1 bar, wie von Smirnov et al. für poröse Aluminiumoxidmembranen in einer Arbeit ausgeführt.²¹⁸ Außerdem verdeutlichten sie anhand von perfluorierten Membranen, dass die hydrophoben Poren unter ausreichend hydrostatischem Druck benetzt werden können. Der kritische Druckwert hängt dabei nicht nur, wie aus Gleichung 13 hervorgeht, vom Porendurchmesser und dem apparenten Kontaktwinkel, sondern auch von der Art und Qualität der hydrophoben Modifikation ab.²¹⁸ Eine spontane Entnetzung konnten sie für Poren mit Durchmessern im Bereich von \sim 70 – 200 nm nur für den Fall beobachten, dass die Poren vorher nicht vollständig benetzt gewesen sind und Luftblasen in den porösen Strukturen vorhanden waren. Beschreiben konnten sie diesen Sachverhalten an gemessenen Widerständen für den Ionentransport mittels Impedanzspektroskopie.

Studien zu ionischen Transporteigenschaften in mesokalige, mehrporige Systeme limitieren sich meistens auf gut-benetzbare Zustände. Häufig erfolgen die Untersuchungen dabei mit Elektroden-geträgerten mesoporösen Strukturen (engl.: *Dead-end pores*), wie z.B. mesoporöse Silicafilmen. ^{20, 224-226} Nach Modifizierung mit Stimuli-responsiven Molekülen oder Polymeren, können die beschichteten Elektroden auf Reize wie den pH-Wert^{117, 227}, Licht²²⁸⁻²²⁹ oder Salzkonzentrationen²³⁰⁻²³¹ reagieren und gesteuerten ionischen Transport zulassen.

Allerdings existieren nur wenige Arbeiten, in Bezug auf die wechselseitige Beeinflussung von Benetzung und ionischem Stofftransport in Mesoporen. Eine davon ist in der Arbeitsgruppe von Walcarius entstanden, die auf unterschiedlich stark methylierten Mesoporen basiert. Cyclovoltammetriemessungen der generierten Proben haben gezeigt, dass eine Methylierung zur Abnahme der Konzentration an geladenen Molekülen in den Mesoporen führt.⁵⁰ Jedoch wurde die Benetzungsänderung durch die Methylierung nicht systematisch verfolgt und auch nicht mit geladenen Funktionen an der Porenwand kombiniert. Weiterhin bleibt der beschriebene benetzungsabhängige Kondensationseinfluss (siehe Kapitel 2.2.1) auf den ionischen Stofftransport ungeklärt.

Des Weiteren ist eine Arbeit unserer Forschungsgruppe zu erwähnen, die sich mit Polyelektrolyt-modifizierten mesoporösen Silicafilmen beschäftigte. Aus einer vorigen Veröffentlichung war bereits bekannt, dass die Benetzbarkeit von planaren, polyelektrolytfunktionalisierten Oberflächen in Anwesenheit verschiedener Gegenionen variiert werden kann.²³² Laura Silies übertrug dieses Konzept auf polyelektrolytfunktionalisierten, mesoporöse Silicafilme und untersuchte neben den Benetzungseigenschaften ebenfalls die ionischen Transporteigenschaften. Dabei konnten die apparenten Kontaktwinkel nur durch Austausch der Gegenionen zwischen $\sim 45^{\circ}$ und $\sim 90^{\circ}$ variiert werden. Dies wirkte sich unweigerlich auf die ionische Porenzugänglichkeit aus, welche sich von einem geöffneten zu einem vollständig geschlossenem, pH-unabhängigem Zustand ändern konnte.¹¹³

Eine weitere Arbeit, die einen Einfluss der Benetzbarkeit auf den ionischen Transport in mesoporöse Trennschichten aufgreift, stammt von Elbert et al. .²²⁵ In dieser Studie wurden mesoporöse Filme mittels *grafting-to-* und *grafting-from-*Ansatz mit Ferrocen-haltigen Polymeren funktionalisiert. Die *grafting-to-*Strategie resultierte hauptsächlich in einer Modifizierung der äußeren Oberfläche, während der *grafting-from*-Ansatz ebenfalls die Modifizierung in den Poren entlang der Filmdicke ermöglichte. Beide Synthesepfade bewirkten eine deutliche Veränderung der makroskopischen Benetzbarkeit der mesoporösen Filme in Form von Kontaktwinkelanstiegen auf ca. 75° - 80° . Eine anschließende Untersuchung der ionische Permeabilität offenbarte eine hydrophobe Barriere und Ausschluss von geladenen Testmolekülen, die nur durch elektrostatische Anziehung restlicher, deprotonierter Silanolgruppen überwunden werden konnte. Diverse Grade an unterschiedlichen Benetzungsstadien und eine Verknüpfung zu den Benetzungseigenschaften innerhalb der Poren, in Form von Wassersorptionsstudien, ist allerdings nicht erfolgt, was wiederrum eine Verknüpfung zwischen der Benetzbarkeit im mesoporösen *Confinement* und dem Transport erschwert. Außerdem bleibt die Frage nach einem alleinigen Einfluss der Benetzung offen, da die Polymerfunktionalisierung hohe Porenfüllgraden von > 50% bewirkte, was sich ebenfalls stark auf ihre Permeabilität auswirken kann.

Anhand von heterogen-funktionalisierten Silicananokanälen konnten Lin et al. ebenfalls durch voltammetrische Studien zeigen, dass der ionische Stofftransport durch hydrophobe Abstoßung und elektrostatische Anziehung kontrolliert wird.²³³ Jedoch wurde der Beitrag der Benetzungssteuerung nicht systematisch anhand des Kontaktwinkels verfolgt und die Frage nach einer Funktionalisierungsstrategie, die die Einstellung der Benetzbarkeit in den Poren erlaubt, bleibt auch hier unbeantwortet.

Bis auf wenige Ausnahmen findet die Untersuchung von ionischem Transport und ionischer Permselektivität in mesoporösen Filmen meist unter gut-benetzenden Bedingungen statt. Jedoch wären für das Verständnis und das Design von Trennprozessen und sensorischen Systemen Untersuchungen gradueller Einstellung von Benetzbarkeit und ihr Einfluss auf den Stofftransport sowie eine Schaltung der Wasserzugänglichkeit gerade am Übergangsbereich von Wasserausschluss und –infiltration interessant. Außerdem bleibt der Einfluss der Kondensationseigenschaften, die essenziell für das Fluidverhalten in Poren sind (siehe Kapitel 2.2.1) und somit auch für den Transport gelöster Moleküle und Ionen, meistens völlig außer Acht gelassen.

3. Grundlagen und Methoden

In dieser Arbeit dienten mesoporöse Silicafilme als Werkzeug zum Verständnis von Benetzungs-, Kondensations- und Transportphänomenen auf der Mesoskala. Dieses Kapitel fasst bekannte Konzepte zur Herstellung und Funktionalisierung von mesoporösen Silicasystemen zusammen.

3.1. Poröse Silicastrukturen als Grundlage von funktionalen Materialien

Natürliche poröse Materialien wie z.B. poröse Kohle werden bereits seit der Antike durch den Menschen für medizinische Zwecke genutzt.²³⁴ Das weltweite Bedürfnis nach Umweltschutz, Energiespeicherung, sauberem Wasser etc. sorgen dafür, dass poröse Materialien auch heutzutage noch tiefgehend erforscht werden. Diverse Anwendungen benötigen dabei unterschiedliche poröse Strukturen, besonders hinsichtlich ihrer Porengröße. Dabei unterscheidet man nach der internationalen Union für reine und angewandte Chemie (engl.: *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) drei Klassen von porösen Materialien:

- Makroporen: d_{pore} > 50 nm
- Mesoporen: 2 nm $\leq d_{pore} \leq 50$ nm
- Mikroporen: d_{pore} < 2 nm

Auf unserem Planeten gibt es viele natürliche Materialien, die als porös bezeichnet werden können und unter die genannten Kategorien fallen. Gesteine, Erdboden oder Sedimentfragmente getrennt durch poröse Zwischenschichten definieren dabei die Erdoberfläche. Die porösen Merkmale dieser Zwischenbereiche werden durch äußere Einflüsse wie Witterung oder Diagenese geformt.²³⁵⁻²³⁷ Dabei kontrolliert die poröse Struktur die Permeabilität für Flüssigkeiten und somit Zugänglichkeit für Kolloide, gelöste Stoffe oder kleine Organismen.²³⁸⁻²⁴⁰

Nach diesem Vorbild fanden natürliche poröse Materialien wie Aktivkohle, biologische Gewebe oder die Alumosilicat-basierten Zeolithe bereits früh Anwendung als Katalysatoren oder Adsorptionsmaterial²⁴¹⁻²⁴² sowie als Ionentauscher im Abwassermanagement²⁴³. Zeolithe haben gegenüber anderen natürlich vorkommenden porösen Strukturen den Vorteil einer einheitlichen Porengrößenverteilung, sind jedoch aufgrund ihrer mikroporösen Struktur in ihrer Anwendung auf kleine Moleküle limitiert und eignen sich somit auch nur bedingt zur Herstellung von *smarten* Materialien durch Oberflächenfunktionalisierung. Hierfür sind synthetisch herstellbare mesoporöse Silicamaterialien prädestiniert, deren Herstellung und Modifizierung im Folgenden genauer erläutert werden soll. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf mesoporöse Silicafilme gelegt.

Herstellung von mesoporösen Silicamaterialien

Die Herstellung von Silicamaterialien mit hoch-geordneten Strukturen auf der Mesoskala basiert auf einer Kombination von Sol-Gel-Prozessen und dem Templateffekt supramolekularer Systeme.²⁰

Seit den Pionierarbeiten der *Mobil*-Gruppe²⁴⁴ und von Yanagisawa et al.²⁴⁵ Anfang der 1990er Jahre auf dem Bereich der Templat-basierten Herstellung von mesoporösen Materialien widmeten sich viele weitere Wissenschaftler der Synthese von unterschiedlichsten Mesostrukturen durch Variation der Sol-Gel-Präkursoren und Templaten.²⁴⁶⁻²⁵⁰

Dabei konnten mesoporöse Silicamaterialien mit hexagonaler, wurmartiger, lamellarer oder kubischer Mesostruktur¹⁹ in Pulver²⁵¹- oder Partikelform¹⁷ sowie als dünne Filme gewonnen werden^{248, 252}.

Prinzipiell unterscheidet man zwischen vier unterschiedlichen Herstellungsmethoden für mesoporöse Materialien:

- 1.) Direkte Abscheidung²⁴⁴
- 2.) True Liquid Crystal Templating (TLCT)²⁵³
- 3.) Exotemplating²⁵⁴
- Verdampfungsinduzierte Selbstorganisation (engl.: Evaporation Induced Self-Assemby, EISA)¹⁷

Die "direkte Abscheidung" stellt die simpelste Methode dar, die zur Herstellung größerer Mengen an pulverförmigen mesoporösem Material genutzt werden kann. Dabei nutzt man eine kooperative Anordnung der anorganischen Präkursoren und der supramolekularen Template aus, die durch Hydrolyse und Kondensation der anorganischen Spezies initiiert wird. Mehrere Studien zeigten, dass sich dabei zunächst eine Mesophase mit lokaler Ordnung bildet, die durch Umorientierung während des Reifungsprozesses zu hoch-geordneten mesoporösen Materialien führt.²⁵⁵⁻²⁵⁸ Somit stellen die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen, die zu ersten Mesophasen führen, einen Kernschritt dar, um Materialien von höchster Ordnung zu erhalten. Für unterschiedliche Präkursoren kann die Kontrolle der Strukturausbildung dabei einfach über Änderung der Reaktionsbedingungen wie z.B. des pH-Werts erfolgen.²⁵⁹

Im Vergleich dazu teilt sich der "TLCT-Mechanismus" in drei Schritte auf, die mit der Ausbildung einer flüssigkristallinen Mesophase, durch Entwicklung und Anordnung von röhrenförmigen Mizellenstrukturen bei erhöhter Templatkonzentration, beginnen.²⁵³ Anschließend wird diese von den Präkursormolekülen infiltriert, welche wiederum in den wässrigen Regionen zwischen den Mizellen zu einem anorganischen Gerüst kondensieren. Durch Variation der experimentellen Bedingungen wie z.B. Temperatur, Luftfeuchtigkeit, pH-Wert oder auch Templatkonzentration, lassen sich über diesen Mechanismus besonders mesoporöse Partikel auf Nano- bis Mikroskala mit unterschiedlichen Porengeometrien herstellen.²⁰

Die porösen Gerüste, die durch eine direkte Abscheidung oder den TLCT-Prozess gewonnen werden, können als harte Schablone dienen um ein weiches Negativ von ihrer Struktur zu generieren (*"Exotemplating"*). Hierbei müssen die chemischen Kompatibilitäten der beiden Phasen aufeinander abgestimmt werden. Besonders die Benetzbarkeit der harten Form durch die weichere Endophase sowie die Löslichkeit der Templatform spielen hierbei eine enorme Rolle. Durch Berücksichtigung dieser Aspekte ist es mittlerweile möglich über das *"Exotemplating"* eine sehr gute Strukturkontrolle zwischen Nano- und Mikroskala zu erreichen.^{254, 260}

Eine weitere Möglichkeit um u.a. harte Exotemplate herzustellen, bietet der "EISA-Prozess". Dabei handelt es sich um einen Prozess, der sich je nach Applikation der Lösung (*Spray-, Spin-, Dip-coating* oder auch Drucken) sowohl zu Ausbildung von Mikropartikeln, Aerosolen und besonders Dünnfilmen eignet (Abbildung 3-1).¹⁶⁻¹⁹



Abbildung 3-1. Schematische Darstellung des EISA-Prozesses zur Herstellung von mesoporösen Silicafilmen mittels Tauschbeschichtung.

Dieser basiert auf einer Sol-Gel-Lösung, meist mit wässriger Grundlage sowie eines leichtflüchtigen Lösungsmittels (z.B. Ethanol), in denen Templat- (z.B. Pluronic[®] Triblock-co-Polymere) und anorganische Präkursormoleküle (z.B. Tetraethylorthosilicat, TEOS) in Anwesenheit eines Katalysators (z.B. Säure) gelöst sind.¹⁷ Das Verdampfen der flüchtigen Komponente an der Luft/Film-Grenzfläche induziert eine Mizellenbildung und Selbstorganisation der Templatmoleküle sowie eine Polykondensation des anorganischen Präkursors, wodurch sich eine hybride Mesostruktur ausbildet. Für Systeme aus Silicabasis kann diese Kondensation sauer katalysiert werden (Schema 3-1).

1.) Hydrolyse: $Si(OR)_4 + H_2O \xrightarrow{H^+} Si(OR)_3OH + ROH$ 2.) Kondensation: $Si(OR)_3OH + Si(OR)_3OH \xrightarrow{} Si(OR)_3 \xrightarrow{} O \xrightarrow{} Si(OR)_3 + H_2O$

Schema 3-1. Schematische Darstellung der sauer katalysierten Hydrolyse eines Silica-Präkursors (1) mit anschließender Kondensation (2) (R = Alkylrest).

Die Kontrolle der Kondensationsgeschwindigkeit ist für die Ausbildung der mesoporösen Struktur entscheidend, da diese mit fortschreitender Zeit eine starke und starre Vernetzung der anorganischen Grundbausteine bewirkt. Diese Vernetzung findet gleichzeitig mit der Selbstanordnung der Templatmoleküle zu Mizellen sowie deren Phasenseparation zur anorganischen Spezies statt. Dementsprechend müssen die experimentellen Parameter (pH-Wert, Luftfeuchtigkeit, Temperatur, Zusammensetzung der Sol-Gel-Lösung etc.) so angepasst werden, dass die Phasenseparation vor der Kondensation der Präkursoren abgeschlossen ist.²⁴⁸

In der Literatur werden für die Organisation von hybriden organischen/anorganischen Strukturen auf der Nanoskala zwei Prozesse diskutiert: der *Liquid Crystal Template-*(LCT)-Mechanismus sowie der kooperative Selbstanordnungsmechanismus (engl.: *Cooperative Self-Assembly*, CSA).

Der LCT-Mechanismus beschreibt die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase aus röhrenförmigen Mizellen. Die anorganischen Präkursormoleküle dringen anschließend in die Zwischenräume dieser stabilisierten Mesophase ein und bilden durch Kondensation das anorganische Gerüst aus.^{244, 261-262}

Der CSA-Mechanismus wird häufig für die Ausbildung von Silicastrukturen bei niedrigen Templatkonzentrationen diskutiert. Hierbei kommt es in einem ersten Schritt durch die Kombination von Templat- und Präkursormolekülen zur Entstehung von hybriden Einheiten, die als eine Art unabhängige Tensidspezies die Bausteine der hybriden Struktur bilden.²⁶²⁻²⁶³ Wahrscheinlich bestimmt ein kombinierter Effekt beider Mechanismen die Herstellung solcher hybriden Systeme, abhängig von den experimentellen Parametern.

Prozesse werden dabei durch diverse Wechselwirkungen Die (elektrostatische Anziehungskräfte, Van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen) zwischen den Mizellen und dem anorganischen Gerüst und Wechselwirkungen an den Film/Trägersubstratund Luft/Filmgrenzflächen definiert.^{262, 264} Diese bewirken ein Wachstum der Mizellenstrukturen von beiden Grenzflächen in die Mitte des Films. Dadurch bildet sich zunächst eine wurmartige Struktur, die sich in dem sogenannten Modulable Steady State durch eine Reorganisation der Mizellen in eine andere Struktur umwandeln kann.²⁶⁵⁻²⁶⁶ Dieser Umorientierungsprozess ist extrem von der Luftfeuchtigkeit abhängig.

Nach dessen Abschluss kann das Silicagerüst durch ein Wärmeprogramm stabilisiert und die Templatmizellen durch Kalzinierung oder Solvatisierung entfernt werden. Zurückbleibt ein Substrat-geträgerter mesoporöser Film.^{17, 20}

Die Kontrolle der experimentellen Parameter sowie geeignete Prozessauswahl erlauben die Herstellung mesoporöser Dünnfilme in Mono- sowie Multilagen mit gezielter Einstellung der Schichtdicken (d_{Schicht}) zwischen 20 nm und 1 μ m und unterschiedlichen Porengrößen $(d_{Pore} \le 20 \text{ nm})$.^{263, 267-268} Längere Zeit zeigte sich allerdings, dass die Herstellung mesoporöser Dünnfilme mit Porengrößen > 10 nm durch den EISA-Prozess experimentell herausfordernd war. Beispielsweise Quellungsmittel zeigten nur kleine oder geringe Vergrößerung der Poren aufgrund von Phasenseparation und Verdampfung.²⁶⁹ Die Verwendung von u.a. Diblockcopolymer-Templaten kann zwar zu größeren Porendurchmessern führen, häufig sind sie jedoch nicht kommerziell erhältlich und eher teure Spezialchemikalien, die eine Verwendung von starken organischen Zusatzlösungsmitteln benötigen.²⁷⁰⁻²⁷² In diesem Zusammenhang entwickelten Dunphy et al. experimentelle Methoden um über den EISA-Prozess, unter Verwendung des kommerziell erhältlichen Polyoxomers Pluronic F127, mesoporöse Dünnfilme mit Porengrößen > 10 nm zu produzieren.²⁶⁹ Dabei konnten sie im Wesentlichen zwei Routen aufzeigen: Einerseits wurde ein weiteres Pluronic Polymer (Pluronic P103) als Quellungsmittel eingesetzt. Dadurch konnte eine Vergrößerung der sphärischen Poren bis zu ~15 nm erreicht werden. Anderseits zeigte sich, außergewöhnlicher Weise, dass durch die alleinige Verwendung von Pluronic F127 ebenfalls eine Vergrößerung der Poren bis zu ~16 nm möglich war. Die Erhöhung des F127/SiO₂-Verhältnisses und der erhöhte Polyethylenoxidanteil (> 50%) im Templat bewirkten günstige Wechselwirkungen, die einer Vergrößerung der Mizellen nach sich zogen.

Herzog et al. konnten kürzlich z.B. zeigen, dass sich der EISA-Mechanismus auch zur Synthese mesoporöser Dünnfilme durch Tiefdruckverfahren eignet. Dabei konnten dünnere ($d_{Schicht} = 20$ -250 nm) und homogenere Filme gewonnen werden, als es z.B. das *Dip-coating*-Verfahren zulässt.¹¹¹ Somit können leichter komplexe Multischicht-Kompositsysteme aufgebaut werden,

die sich beispielsweise zur Verstärkung von elektromagnetischen Feldern eignen²⁷³ oder auch auf ihre Sensoreigenschaften für u.a. Wasserstoff getestet werden²⁷⁴.

Zur Erweiterung des Anwendungsspektrums der mesoporösen Filme eignet sich eine Funktionalisierung durch organische Gruppen. Hierzu werden verschiedene Möglichkeiten und Beispiele im Folgenden Kapitel 3.2 vorgestellt.

3.2. Funktionalisierung von Silicaoberflächen

Eine Funktionalisierung von mesoporösen Silicaoberflächen kann prinzipiell kovalent und nicht-kovalent erfolgen. Eine Strategie, die sich zur nicht-kovalenten Anbindung eignet, ist die Adsorption von vor-synthetisierten Polymeren auf oder in den porösen Systemen. Dabei kann die Assemblierung von Polymeren in den Poren für Ionenselektion¹¹⁰ oder als Abdeckung des porösen Systems für Medikamententransport & -freisetzung genutzt werden²⁷⁵⁻²⁷⁷.

Die meisten Anwendungen bedürfen aus Gründen der Stabilität und Homogenität jedoch Strategien zur kovalenten Anbindung von organischen Molekülen. Silicaoberflächen eignen sich hierfür im Vergleich zu anderen anorganischen Oberflächen oder Gerüsten besonders gut, da sie sich u.a. durch reaktive Silanolgruppen (OH-Gruppen) auszeichnen, welche zur chemischen Funktionalisierung sehr gut geeignet sind.

Aufgrund der mechanischen sowie chemischen Beständigkeit von mesoporösen Silicasystemen können diese eine breite Palette an unterschiedlichen Modifikationen tragen.²⁰ In Kombination mit der hohen spezifischen Oberfläche ergibt sich somit ein ebenfalls breitgefächertes Anwendungsspektrum auf dem Bereich der Energiespeicherung & -umwandlung²⁷⁸⁻²⁷⁹, der Sensorik & Medikamentenfreisetzung²⁸⁰ oder Trennprozessen²⁸¹⁻²⁸².

Das Einbringen von kovalent angebundenen organischen Molekülen in die anorganische Matrix erfolgt dabei meist über sogenannte Organosilane, welche über eine Ankergruppe mit den OH-Gruppen des Silicagerüsts kondensieren können.¹⁸ Die organische Komponente kann dabei direkt während der Synthese (co-Kondensation) oder in einem zusätzlichen Schritt (*Postgrafting*) anschließend in die Mesostruktur eingebracht werden (Abbildung 3-2).



Abbildung 3-2. Schematische Darstellung zum Einbringen von organischen Funktionen in einen mesoporösen Film auf anorganischer Basis über a) *Post-grafting* und b) co-Kondensation.

Co-Kondensation

Wie schematisch in Abbildung 3-2a gezeigt findet die Synthese von Hybridmaterialien während der co-Kondensation in einem Schritt statt. Dies ist durch die Inkorporation des Organosilans in die Ausgangslösung möglich. Infolgedessen können homogene Funktionsverteilungen in dem porösen Silicagerüst realisiert werden, ohne die Poren sterisch zu blockieren.²⁸³

Jedoch müssen aufgrund der direkten Integration der organischen Funktionen besondere Maßnahmen in der Materialbehandlung getroffen werden. In diesem Kontext können die Templatmoleküle nur bei milden Bedingungen in einem zweistufigen Schritt aus dem anorganischen Gerüst gelöst werden, ohne die organischen Funktionen zu beschädigen. Zuvor wird die mesoporöse Struktur bis max. 200°C erwärmt, was der Kondensation und Festigung dient.²⁰

Weiterhin muss berücksichtig werden, dass die funktionellen Silane sich kinetisch und thermodynamisch auf den co-Assemblierungsprozess auswirken. Die organischen Funktionen bewirken eine Veränderung in der Wechselwirkung an der Templat/Gerüst-Grenzfläche und beeinflussen somit die Stabilität der Mesophase. Bei zu hohen Anteilen von organisch funktionellen Präkursoren in der Ausgangslösung verschlechtert sich die Ordnung der Mesostruktur. Außerdem wird ein großer Teil der organischen Funktionen in den Silicawänden vergraben und stehen somit nicht mehr zur Verfügung, beispielsweise für Folgereaktionen.

Calvo et al. konnte für Amin-funktionalisierte mesoporöse Silicafilme z.B. zeigen, dass nach co-Kondensation nur 16 % der Aminogruppen reaktiv sind, während nach dem *Post-grafting* der Aminosilane 37 % Reaktivität zeigten.²⁸⁴ Dieses Eingraben der chemischen Funktionen in das anorganische Gerüst bewirkt eine Veränderung der chemischen und mechanischen Eigenschaften gegenüber reiner anorganischen mesoporösen Materialien.²⁸⁵

Des Weiteren eignen sich nicht alle bifunktionalen Silane für die co-Kondensation wie z.B. Isocyanat- oder Chloroalkylsilane, die während der Herstellung des Hybridmaterials ihre Reaktivität verlieren können.²⁸⁶ Diese Limitierung ist dem zweistufigen *Post-grafting* nicht gesetzt.

Post-Grafting

Die hohe spezifische Oberfläche mesoporöser Silicamaterialien bedingt eine ebenfalls hohe Anzahl reaktiver OH-Gruppen, welche für kleine Moleküle über Gas- und Flüssigphase leicht zugänglich sind und einen direkten Weg zu chemischen Umsetzung mit bifunktionalen Silanen bieten.

Dabei reichen die Ankerfunktionen u.a. von sehr reaktiven Chlorgruppen, über die gängigsten Alkoxygruppen bis hin zu Carboxylaten. Als Kopfgruppe des Silans sind alle funktionellen Gruppen mit dem *Post-grafting* kompatibel, was ein enormer Vorteil ist.^{16, 18, 20} Nichtsdestotrotz kann das nachträgliche Anbinden Probleme mit sich bringen. Zeigt das Ausgangsmaterial beispielsweise vor Anbindung Inhomogenitäten in der Benetzbarkeit, aufgrund von stellenweiser unterschiedlicher Anzahl an Silanol- oder Siloxangruppen, kann sich dies auf das *Post-grafting* in Form von einer inhomogenen Anbindung des funktionellen Silans auswirken. Dem kann z.B. in Form von einer Plasmaaktivierung entgegengewirkt werden, welche die Umwandlung Siloxan- zu Silanolgruppen bewirkt.

Weitere Probleme, die das *Post-grafting* mit sich bringt, sind einerseits Konkurrenzreaktionen zu Verunreinigungen (z.B. Wasser) in der Anbindungslösung, die eine Verringerung der Anbindungsdichte bewirken können und andererseits Autokondensationen der funktionellen Silane, was zu Netzwerkausbildungen ((R-SiO)_x) und somit zur Blockierung der Poreneingänge führen kann.^{20, 287} Eine geeignete Auswahl der Ankergruppen kann diese jedoch minimieren z.B. durch Verwendung eines Dialkylalkoxy- anstelle eines Trialkoxyankers.

Ebenso spielen diverse experimentelle Parameter wie Silankonzentration, Anbindungsdauer & -temperatur eine entscheidende Rolle für das Ergebnis des *Post-graftings*, besonders wenn dieses anschließend in Bezug auf Benetzungseigenschaften untersucht werden soll.²⁸⁸⁻²⁸⁹ Selbst für einfache Moleküle wie ein 3-Aminopropylsilan können die Reaktionsbedingungen unterschiedlichste Molekülorientierungen an der Oberfläche bewirken, die sich unterschiedlich auf die Benetzbarkeit auswirken²⁹⁰⁻²⁹² (Abbildung 3-3).



Abbildung 3-3. Unterschiedliche Arten der Anbindung/Interaktion zwischen 3-Aminopropylsilanen und einer Silicaoberfläche.

Das ist ein Aspekt, der in der Literatur häufig vernachlässigt wird, besonders da Aminosilane meistens nur als Anknüpfungspunkte für weitere chemische Funktionen, Nanopartikel oder auch Proteine dienen.²⁹³

Jedoch konnte beispielsweise anhand von Rasterkraftmikroskopie (engl.: *Atomic Force Microscopy*, AFM) gezeigt werden, dass die unterschiedliche Benetzbarkeit als Folge von Orientierungsunterschieden der Aminosilanfunktionen diverse Oberflächenmorphologien von assemblierten Goldnanopartikeln zur Folge haben.²⁹¹

In dieser Arbeit wurden Aminosilane als Anküpfungspunkte für Spiropyranmoleküle genutzt, welche gezielt an einem Benetzungsübergang als Photo-Schalter eingesetzt werden sollten, um eine Schaltung von Wasserausschluss zu -infiltration in mesoporöse Silicafilme zu realisieren. Da die exakte Positionierung des photo-schaltbaren Moleküls dafür wesentlich war, wurde auch die Anbindung des Aminosilans, in Hinsicht auf Molekülstruktur, Konzentration und Anbindungstemperatur, mit äußerster Vorsicht betrachtet. Hierzu wird an dieser Stelle auf Kapitel 5.3 verwiesen.

Sowohl das *Post-grafting* als auch die co-Kondensation eignen sich zur Veränderung der Benetzbarkeit von keramischen Materialien. Dabei können die Benetzungseigenschaften durch Einbringen von unpolaren, nicht-schaltbaren Silanen einfach variiert oder durch Integration von responsiven Funktionalitäten dynamisch gestaltet werden. Außerdem eignen sich nach diversen natürlichen Vorbildern eine Kombination von Oberflächenstruktur auf Nano- und Mikroskala, mit entsprechender Oberflächenchemie, zur Herstellung von Oberflächen mit besonderen Benetzungseigenschaften. Deshalb stellen die Untersuchung und Entwicklung etlicher Nano- und Mikrostrukturen einen großen Teil der heutigen Forschung auf dem Gebiet komplexer Benetzung dar.

4. Ziele und Strategien

Dieses Kapitel fasst die Strategien zusammen, welche genutzt wurden, um die einleitend (Kapitel 1) definierten offenen Forschungsfragen zu adressieren:

- Untersuchung und Verständnis optimaler Funktionalisierungsstrategien von Mesoporen, die eine graduelle Einstellung der Benetzbarkeit erlauben
- Untersuchung und Verständnis optimaler Funktionalisierungsstrategien von Mesoporen, die eine Schaltung von Wasserausschluss zu Wasserinfiltration erlauben
- Welchen Einfluss haben Benetzungseigenschaften in Mesoporen auf den Flüssigkeitsund ionischen Stofftransport? Welche Rolle spielen Kondensationsprozesse dabei?

Das Fundament dieser Arbeit waren geeignete Funktionalisierungsstrategien, welche eine gezielte Variation der Benetzungseigenschaften mesoskaliger Poren erlaubten. Basierend auf dem Grundgerüst der Synthesestrategien sollten die so erhaltenen mesoporösen Filme, mit rational designten Benetzbarkeiten, anschließend multi-methodal analysiert werden, um den wechselseitigen Einfluss der Benetzbarkeit und Transportphänomenen (Stoff-, Wärmetransport) auf der Mesoskala zu verstehen (Abbildung 4-1). Die Strukturen im Sonderforschungsbereich (SFB) 1194 waren dafür prädestiniert, da sie einen interdisziplinären Austausch zwischen den Natur- und Ingenieurswissenschaften erlaubten.



Abbildung 4-1. Schematische Darstellung der eingeschlagenen Strategiepfade zur Untersuchung des benetzungsdefinierten Flüssigkeits- und Stofftransports in mesoporösen Silicadünnfilmen.
Die Herstellung und Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten mesoporösen Silicafilme wurden bereits in diversen Studien erforscht.^{112-113, 227, 283} Um systematisch den Einfluss der Benetzung in mesoporösen Silicasystemen auf den Flüssigkeits- und ionischen Stofftransport zu untersuchen, wurden zwei unterschiedliche Strategien verfolgt:

- 1.) Einerseits wurden die Benetzungseigenschaften, der an sich sehr hydrophilen Silicafilme, graduell durch das Einbringen von unpolaren Chlorosilanen über die Gasphase variiert. Die graduelle Einstellung erfolgte dabei über die Anbindungszeit und die generierten Probensätze wurden anschließend hinsichtlich Porenfüllung, Imbibitions-, Kondensations- und Transporteigenschaften sowie des Siedeverhaltens untersucht. Die Kombination diverser Analysemethoden gewährte Einblicke in die Benetzung-gesteuerten Selektivitätsmechanismen im *Nanoconfinement* sowie den Verdampfungs- und Kondensations-abhängigen Wassertransport.
- 2.) Andererseits lag ein weiterer Fokus dieser Arbeit auf einer Funktionalisierungsstrategie, welche eine photo-responsive Schaltung von Wasserausschluss zu Wasserinfiltration erlauben sollte. Dabei diente ein Spiropyran als schaltbares Molekül, welches über eine Amidbindung mit dem Silicagerüst verknüpft wurde. Da die Photo-Isomerisierung des Spiropyrans zur Merocyaninform eine Erhöhung des Dipolmoments (um ca. das Vierfache) bewirkt,³⁵ zieht diese eine Erhöhung der Oberflächenenergie und somit der Benetzbarkeit nach sich. Allerdings ist diese auf glatten, planaren Oberflächen mit $\sim 10^{\circ}$ relativ gering.^{35, 159, 161} Ein Schlüsselschritt zum Erreichen der Schaltung von Wasserausschluss zu Wasserinfiltration war somit die exakte Positionierung des Photo-Schalters knapp über dem kritischen Kontaktwinkel (bzw. Infiltrationsdruck), der den Flüssigkeitseintritt definiert. In diesem Kontext wurden unterschiedliche Aminoankergruppen bei unterschiedlichen Anbindungskonzentrationen und -zeiten mit anschließender Spiropyranveresterung studiert. Dabei kristallisierte sich heraus, dass die responsiven Moleküle auf der äußeren Oberfläche maßgeblich die apparenten Benetzungseigenschaften der mesoporösen Schichten beeinflussten. Somit konnte beispielsweise die Studie von Groten et al., die hohen Kontaktwinkeländerungen auf bei Polymer-modifiziertem schwarzen Silizium Übergängen zwischen Benetzungszuständen beobachteten, für mesoporöse Dünnfilme erstmals bestätigt werden. Die signifikante Benetzungsänderung der verwendeten nanoskalierten Trennschichten sollte anschließend ebenfalls zur Untersuchung von Tropfenkoaleszenzmessungen dienen. Die durch die starke Änderung des apparenten Kontaktwinkels bedingte Bewegung der Dreiphasenkontaktlinie geht dabei durch den gesteuerten Benetzungsübergang mit einem Imbibitionsprozess einher, welcher eine gleichzeitige Filtrations- und Sammlung von Wassertropfen erlaubt.

5. Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel dient zur Vorstellung und Diskussion der wissenschaftlichen Ergebnisse, welche im Rahmen dieser Arbeit erreicht wurden. Die gezeigten Ergebnisse sind in wissenschaftlichen Fachartikeln publiziert und werden wie folgend aufgelistet präsentiert.

- I. Einfluss graduell variierender Benetzung auf ionischen Stofftransport in mesoporöse Silicafilme(Kapitel 5.1)
- II. Benetzungsdefinierte Tropfenimbibition in mesoporöse Silicafilme (Kapitel 5.2)
- III. Lichtschaltbarer Benetzungsübergang in mesoporösen Silicafilmen (Kapitel 5.3)

Kapitel 5.1 beschreibt die Entwicklung einer Funktionalisierungstrategie zur graduellen Einstellung der Benetzbarkeit von mesoporösen Trennschichten auf Silicabasis sowie deren Einfluss auf die ionischen Transporteigenschaften mittels Cyclovoltammetrie- und Impedanzmessungen.

Durch zusätzliche Entwicklung einer geeigneten Mess- und Auswertemethode wurde ebenfalls der Einfluss graduell eingestellter Benetzung auf die Tropfenimbibition in keramische Mesoporen untersucht, was in Kapitel 5.2 vorgestellt wird.

Kapitel 5.3 beinhaltet die Ergebnisse zur Anbindung eines photo-schaltbaren Moleküls an Silicamesoporen, um den Einfluss einer Schaltung der Benetzbarkeit an einem Benetzungsübergang auf Kontaktwinkel, Tropfenimbibition und –koaleszenz zu untersuchen.

5.1. Einfluss graduell variierender Benetzung auf ionischen Stofftransport in mesoporöse Silicafilme

Um die wechselseitige Beeinflussung von Stofftransport und Benetzung in mesoporöse Filme systematisch zu untersuchen, bedarf es einer einfachen Porenfunktionalisierung, die eine graduelle Einstellung der Benetzbarkeit auf Makro- und Nanoskala erlaubt, ohne gleichzeitig die Poren zu blockieren.

Mehrere Arbeiten von Kujawa et al. konnten zeigen, dass durch Anbindung von Perfluoroalkylsilanen an keramische Trennschichten stabile Kompositmaterialien gewonnen werden können.^{48-49, 81, 127} Die Verwendung der Silane beschränkte sich dabei jedoch auf das Erreichen einer maximalen Funktionalisierungsdichte, um möglichst hydrophobe Materialien vor Entsalzungsprozesse von Wasser zu gewinnen. Wasser kann hydrophobe nanoskalige Poren/Kanäle ohne Druck nicht in flüssiger Form passieren (siehe Kapitel 2.2.1), in Dampfform jedoch schon und so eine Separation von gelösten Komponenten ermöglichen.^{10, 187, 192}

Weitere Arbeiten zeigen, spezifisch für keramische Mesoporen, aufgrund von *Confinement*-Effekten einen besonderen Ausbreitungsmechanismus von Wasser in dem porösen Gerüst in Form von Verdampfungs- und Kondensationszyklen.^{39-40, 45}

Die in diesem Kapitel vorgestellte Funktionalisierungsstrategie wurde genutzt, um mesoporöse Filme mit einstellbarer Benetzbarkeit herzustellen und die Auswirkung auf Eigenschaften wie ionischem Stofftransport, Porenkondensation, Blasensieden und Tropfenimbibition systematisch zu untersuchen.

Dabei dienten mesoporöse Silicafilme mit Porendurchmessern von 6-8 nm, Porenhalsdurchmessern von 2-3 nm, Porositäten von ~50% und Schichtdicken von ~170 nm nach dem Vorbild von Vorarbeiten von Laura Silies¹¹²⁻¹¹³ und Fabio Krohm²⁸³. Die Funktionalisierung der mesoporösen Silicafilme erfolgte mittels Gasphasenabscheidung von 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyldimethylchlorosilan (PFODMCS).

Die Anbindung an das Material wurde schonend über die Gasphase realisiert. Dies erlaubte unter Verwendung geringer Mengen an Chemikalien über die Reaktionszeit eine graduelle Einstellung des apparenten Kontaktwinkel (CA) und der Porenfüllung. Innerhalb von 60 Minuten konnte der CA zwischen ~20° und 100° mit deutlich höherer Sensitivität, wie aus der Literatur für perfluorierte Alkylsilane bekannt^{48-49, 127}, variiert werden.

Der Grad der Funktionalisierung hatte neben der Benetzbarkeit einen signifikanten Einfluss auf die Wassersorptionseigenschaften, die ionische Porenzugänglichkeit und die Wärmeübertragungseigenschaften. Es konnten durch einen multi-methodalen Analytikansatz (Ellipsometrie-, Cyclovoltammetrie-, Sorptionsmessungen) drei Benetzungsregime definiert werden, welche die Leistung der mesoporösen Materialien hinsichtlich dieser Eigenschaften definieren. Im hydrophilen Regime (CA < 70°, CA_{Adv} < 90°) sind die Poren vollständig mit Wasser benetzt und für kleine Ionen zugänglich, während das Wasser im hydrophoben Regime (CA > 70°, CA_{Adv} \geq 90°) nicht in die Poren eindringen oder in ihnen kondensieren kann, was den Transport von gelösten Ionen verhindert. Im hydrophilen Regime waren die gemessenen CA für die mesoporösen Filme etwas niedriger als für identisch-funktionalisierte planare Oberflächen, während sie im hydrophoben Regime leicht höher waren und das obwohl die Cassie-Baxter-Theorie für hydrophobe Poren noch etwas höhere CA vorhersagt. Diese Abweichung von der Theorie kann möglicherweise durch die nanoskopische Einschränkung begründet sein, von welcher angenommen wurde, dass sie eine Abnahme der effektiven Grenzflächenspannung bewirkt.

Bei einer sogenannten Grenzhydrophobie/Übergangskontaktwinkel (CA $\sim 70^{\circ}$, CA_{Adv} $\sim 90^{\circ}$, Zwischenregime), am Übergang zwischen wassergefüllten und luftgefüllten Poren, wurden luftgefüllte Poren auch im Kontakt mit flüssigem Wasser beobachtet. Die Poren waren bei diesem Grenzwert somit auch nicht für Testmoleküle zugänglich. Interessanterweise konnten die Poren bei einem basischen pH-Wert elektrostatisch für Kationen geöffnet werden, wie Cyclovoltammetriemessungen offenbarten. Diese schaltbare Zugänglichkeit der Poren wurde auf Basis der Cyclovoltammetrie und auf Basis von Ellipsometriedaten einem dünnen Wasserfilm aufgrund von Filmkondensation sowie einer veränderten Benetzbarkeit der Porenwand zugeschrieben. Dieser Wasserfilm erlaubt es, Ionen ausschließlicher entlang der Porenwand zu transportieren, was in dieser Arbeit in einem neuen Porenschema bzw. Transportmechanismus festgehalten wurde. Diese Korrelation zwischen Benetzung und molekularem Transport ist eine trenn- und sensortechnisch relevante Erweiterung zu Literaturstudien, die das Eindringen von Wasser in räumlich begrenzte Mesoporen, dominiert von Flüssigkeitsinfiltration sowie Verdampfung/Kondensation, beschreiben.^{39-40, 43, 45}

Außerdem zeigten AFM-Messungen gemessen durch Alena Bell (Arbeitsgruppe Prof. Stark, Fachbereich Materialwissenschaft, TU Darmstadt) eine Nanorauigkeit, die für Siedeexperimente in Kooperation mit Matthias Zimmerman (Arbeitsgruppe Prof. Stephan, Fachbereich Maschinenbau, TU Darmstadt) ausgenutzt wurde. Hier konnte gezeigt werden, dass die Hydrophobierung der Mesoporen zu einer erhöhten Dichte von Nukleationsstellen und somit einem erhöhten Wärmeübergangskoeffizienten während des Siedevorgangs führt.

Mein Beitrag zu der Veröffentlichung beinhaltet, neben dem Verfassen des Manuskripts, die Herstellung der mesoporösen Silicafilme mittels Tauchbeschichtung sowie die Entwicklung der Funktionalisierungsstrategie zur Einstellung ihrer Benetzbarkeit. Außerdem erfolgte die Analytik in Form von Kontaktwinkel-, Ellipsometrie- und Cyclovoltammetriemessungen durch mich, was es ermöglichte einen Transportmechanismus für wassergelöste Ionen in die mesoporösen Trennschichten, in Abhängigkeit ihrer Benetzbarkeit zu postulieren. Elektronenmikroskopiemessungen wurden von Ulrike Kunz (Arbeitsgruppe Prof. Kleebe, Fachbereich Materialwissenschaft, TU Darmstadt) durchgeführt.

Rasterkraftmikroskopiemessungen wurden von Alena K. Bell (Arbeitsgruppe Prof. Stark, Fachbereich Materialwissenschaft, TU Darmstadt) durchgeführt.

Experimente zum Blasensieden wurden in Kooperation mit Matthias Zimmermann (Arbeitsgruppe Prof. Stephan, Fachbereich Maschinenbau, TU Darmstadt) durchgeführt.

Prof. Steffen Hardt (Fachbereich Maschinenbau, TU Darmstadt) war intensiv in die Diskussion der Kontaktwinkeldaten eingebunden.

Annette Andrieu-Brunsen hat das Projekt eingeworben, meine Arbeit kontinuierlich betreut und der Konzeptionalisierung und dem Verfassen des Manuskripts mitgewirkt.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind in Journal of Colloid and Interface Science veröffentlicht:

A. Khalil, M. Zimmermann, A. K. Bell, U. Kunz, S. Hardt, H.-J. Kleebe, R. Start, P. Stephan, A. Andrieu-Brunsen, **Insights into the interplay of wetting and transport in mesoporous silica films**, *J. Coll. Int. Sci.*, 560: 369-378

Die *Supporting Information* ist nicht abgedruckt, aber in der elektronischen Version dieses Artikels (doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.093) verfügbar. Publiziert von *Elsevier Inc.*.

Journal of Colloid and Interface Science 560 (2020) 369-378



Regular Article

Insights into the interplay of wetting and transport in mesoporous silica films



Adnan Khalil^a, Matthias Zimmermann^b, Alena K. Bell^c, Ulrike Kunz^d, Steffen Hardt^e, Hans-Joachim Kleebe^d, Robert W. Stark^c, Peter Stephan^b, Annette Andrieu-Brunsen^{a,*}

^a Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt, Germany ^b Institut f
ür Technische Thermodynamik, Technische Universit
ät Darmstadt, Alarich-Weiss-Stra
ße 10, 64287 Darmstadt, Germany ^c Physics of Surfaces, Technische Universit
ät Darmstadt, Alarich-Weiss-Stra
ße 16, 64287 Darmstadt, Germany

^d Intitut für Angewandte Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt, Schnittspahnstraße 9, 64287 Darmstadt, Germany ^eNano- und Mikrofluidik, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 10, 64287 Darmstadt, Germany

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history: Received 30 July 2019 Revised 24 September 2019 Accepted 24 September 2019 Available online 10 October 2019

Keywords: Mesoporous silica thin films Wettability Ionic transport Condensation Imbibition

ABSTRACT

The understanding and design of wetting-transport and wetting-charge-transport interplay in nanometer-sized pores is a still not fully understood key step in improving nanopore transport-related applications. A control of mesopore wettability accompanied by pore filling and ionic mesopore accessi-bility analysis is expected to deliver major insights into this interplay of nanoscale pore wetting and transport.

For a systematic understanding, we demonstrate a gradual adjustment of nanopore ionic accessibility by gradually tuning silica nanopore wettability using chemical vapor phase deposition of 1H,1H,2H,2Hperfluorooctyl dimethylchlorosilane. The mutual influence of wetting on liquid imbibition, condensation, and molecular transport as well as on heat transfer were studied by ellipsometry, cyclic voltammetry and boiling experiments, respectively.

A multi-methodical analytic approach was used to directly couple wetting properties of mesoporous silica thin films to ionic mesopore accessibility allowing us to determine two different ion transport mechanisms based on three defined wetting regimes as well as a threshold hydrophobicity suppressing

Abbreviations: AFM, atomic force microscopy; AOI, angle of incidence; CA, contact angle; CV, cyclic voltammetry; ITO, indium tin oxide; PFODMCS, 1H,1H,2H,2Hperfluorooctyl dimethylchlorosilane; TEOS, tetraethoxysilane; RH, relative humidity; RT, room temperature; XPS, X-ray photoelectron spectroscopy Corresponding author.

E-mail addresse: khalil@smartmem.tu-darmstadt.de (A. Khalil), zimmermann@ttd.tu-darmstadt.de (M. Zimmermann), bell@pos.tu-darmstadt.de (A.K. Bell), unz@phm.tu-darmstadt.de (U. Kunz), hardt@nmf.tu-darmstadt.de (S. Hardt), kleebe@geo.tu-darmstadt.de (H.-J. Kleebe), stark@pos.tu-darmstadt.de (R.W. Stark), u.kunz@ph stephan@ttd.tu-darmstadt.de (P. Stephan), andrieu-brunsen@smartmem.tu-darm stadt.de (A. Andrieu-Brunsen).

https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.093 0021-9797/© 2019 Elsevier Inc. All rights reserved.

pore accessibility. Furthermore, boiling experiments showed a clear increase in nucleation site density upon changing the wettability of the mesoporous surfaces from hydrophilic to hydrophobic. Hence, these results provide insights into the complex interplay of pore wall functionalization, wetting, and chargedependent nanopore properties.

© 2019 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Mesoporous inorganic materials are of great interest in many areas as nanoengineered structures [1,2]. Their combined properties such as controlled porosity, high flexibility and precision structure and surface functionalization provide the basis for materials with high adaptability to different applications, making them key components in catalysis, adsorption-based separation, boiling heat transfer, and future water purification concepts [3-5]. To adapt mesoporous material characteristics to specific applications, the concept of "hybrid organic-inorganic" nanocomposites has gained extraordinary attention since the 1980s [6]. By coupling organic molecules to an inorganic framework, tailoring of the inherited properties, such as hydrophilicity/hydrophobicity, polarity, and electronic activity, has been demonstrated [7-9]. To achieve molecular transport control, hybrid organic-inorganic thin films have been prepared by co-condensation or post-grafting steps to function as membranes with controlled and/or switchable permeability using thermo- and pH-responsive polymers [10] or photoresponsive azobenzene-containing organosilanes [11,12]. In the context of future water management, separation, sensing, and boiling, the wettability design of nanoscale pores represent an essential aspect e.g. porous ceramic membranes were tested for water desalination after hydrophobization by grafting fluorosilanes as a low surface free energy agent from solution [13,14,4]. To date, the interaction of water with nanoporous surfaces has been subject of various studies. Ceratti et al. illustrated that the liquid natural infiltration in nanoporous materials is governed by an interdependent mechanism of liquid infiltration by capillarity and evaporation, whereby the relative contribution of the driving force is determined by the porous structure [15]. Berli and co-workers deepened the understanding by describing spontaneous water adsorption-desorption oscillations at the imbibition front in mesoporous thin films which were strongly influenced by the structure of the mesoporous material [16,17]. Still, the influence of wettability as well as the impact of the liquid imbibition on molecular transport has not been addressed to date, although it is known that wettability can be utilized to manipulate liquid and molecular transport e.g. in form of a hydrophobic gating [18]. For instance hydrophobic synthetic membranes initially expel water but can be wetted if other exterior forces, such as an electrostatic potential, are involved [19]. Both, Steinle et al. [20] and Holmes-Farley et al. [21] introduced ionizable groups onto inorganic nanopore (200 nm pore diameter) walls or polymer films, respectively, by covalently attaching organic, pH-responsive molecules to the surface. By varying the pH value, a response in the wetting properties due to the strong influence of electrostatic interactions on wetting was achieved [22]. A similar approach was followed by Smirnov et al., who created a mixed monolayer of organic molecules in inorganic porous membranes, allowing a controlled flow of an aqueous solution in a pH range suitable for drug delivery [23]. In 2014, Huber and co-workers [24] showed that water infiltration in mesoporous gold structures is switchable by applying a potential. In summary, a clear effect of porous structure on water infiltration and subsequent water movement as well as of hydrophobization and water imbibition gating by the introduction of surface charges has been

described. However, although wetting is omnipresent in both, technical processes and nature, and determines nanopore transport, the present studies are limited to either wetting or nonwetting states and controlled functionalization for pore diameters smaller than 10 nm allowing gradual control of functional density in confined space, and thus, rationally designing gradual wettability control is still challenging [14,25,26]. Furthermore, no systematic studies have been performed which directly connect mesopore wettability together with water imbibition to ionic transport and the resulting transport mechanisms, to the best of our knowledge. Gradual tuning of wettability would open the door for advanced material design and a systematic investigation of wetting-pore characteristics - transport correlation. Further development of applications, such as membrane-based water treatment or cooling by boiling, would significantly profit from gradual adjustment of the wetting properties in nanoporous structures.

In this study, a low surface free energy agent, 1H,1H,2H,2Hperfluorooctyl dimethylchlorosilane (PFODMCS), was used in an easy and fast procedure to gradually control hydrophobicity using time-dependent vapor phase deposition of PFODMCS on mesoporous silica pore walls with pore diameters of 6 – 8 nm. As a result, three wetting regimes in the nanoporous coatings or separation layers were observed and determined the ionic transport, water condensation, and boiling behavior. A threshold hydrophobicity was determined, at which point the mesopores are closed by wetting but can be opened by electrostatic attraction. By correlating this gradual wetting control to ionic transport, water imbibition, water condensation, and boiling characteristics, we enhance our understanding of how to optimize applications related to nanoporous materials.

2. Materials and methods

Pluronic[®] F127 was purchased from Sigma-Aldrich. Tetraethoxysilane (TEOS) and 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl dimethylchlorosilane (PFODMCS) were purchased from Alfa Aesar. Ethanol (absolute) was purchased from Merck Millipore. All chemicals were used as received unless otherwise noted.

2.1. Mesoporous thin film preparation

Mesoporous silica thin films were prepared by sol-gel chemistry using Pluronic[®] F127 as a template in the presence of TEOS as a precursor. The precursor solution contained the following molar ratios: 1 TEOS:0.0075 F127:10 H2O:40 ethanol:0.28 HCl (37%). The solution was stirred overnight before the dip-coating step to produce thin films with a withdrawal speed of 2 mm/s. The thin films were deposited on glass, indium tin oxide (ITO, Delta Technologies), or silicon wafer (Si-Mat) substrates at a relative humidity (RH) of ~50% and a temperature of ~23 °C. Freshly deposited films were kept under these climate conditions for at least 1 h before being thermally treated. The films underwent two consecutive stabilization steps by heating to 60 °C in 10 min and holding this temperature for 1 h. Afterwards, the temperature was increased to 130 °C in 10 min and again held for 1 h. Then, the temperature was increased to 350 °C at a rate of 1 °C/min and held for 2 h to burn off the organic template. Finally, the samples were rinsed with ethanol leading to films with thicknesses of \sim 130–250 nm and a porosity of \sim 50% measured by ellipsometry [27].

2.2. Vapor-phase deposition of 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl dimethylchlorosilane

Vapor-phase deposition of 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl dimethylchlorosilane (PFODMCS) was performed in a vacuum chamber with a volume of 1 L at room temperature. First, the samples were cleaned with ethanol and dried with pressurized nitrogen before being placed in the reaction chamber. The chamber containing the samples was alternatingly evacuated and flushed with gaseous nitrogen three times before 20 μ l of PFODMCS was placed into the chamber in a counterflow of nitrogen. Afterwards, a reduced pressure of 40 mbar was applied to the chamber and maintained for different intervals of time. Finally, the samples were rinsed and extracted with ethanol and toluene before being stored under ambient conditions.

2.3. Contact angle

Macroscopic Young contact angles (CAs) were measured with an OCA 35 device by DataPhysics Instruments using the SCA 4.5.2 software and the sessile drop method under standard atmosphere (T = 23 °C, RH = 50%). A drop volume of 2 µl was used, and the CA value was obtained by fitting the droplet shape using the approximation algorithm of the SCA software. Dynamic CA was measured by increasing and decreasing the droplet volume from 2 µl to 10 µl with a dosing speed of 0.2 µl/s. Simultaneously a video was recorded and later analyzed for the dynamic CA by the SCA 4.5.2 software.

2.4. Ellipsometry

Ellipsometry was applied for reflecting silicon wafers (Si-Mat) using a Nanofilm Model EP3 imaging ellipsometer to determine the film thicknesses and refractive indices of the mesoporous thin films before and after functionalization. Therefore, one zone angle of incidence (AOI) variation measurements were captured between 38° and 68° in steps of 2° with a laser of 658 nm. The apparent film thicknesses and refractive indices were calculated from the measured ellipsometric angles Ψ and Δ , using the EP4 analysis software supplied with the instrument. The measured data were fitted with a one-layer box model. The fitting range covers a film thickness from 100 to 250 nm and a refractive index range of 1 to 1.5. All films were measured at three identically marked positions before and after functionalization. Changes were calculated for each specific position followed by the mean value and error determination. To determine the porosity from the refractive indices, the Brüggemann effective medium approximation was used [28]. Standard ellipsometry - measurements were performed in air at a RH of 20% or under water. To observe the adsorption behavior of water in the mesoporous film, the RH-dependent change in the refractive index was monitored using a humidity control (SolGelWay) according to Boissiere et al. [27].

2.5. Cyclic voltammetry (CV)

CV measurements were performed using a Metrohm Autolab PGSTAT302N potentiostat in combination with the Nova 1.9 software for collection of the data. The three-electrode set up consisted of an Ag/AgCl reference electrode, a graphite counter electrode and mesoporous thin films on a conductive ITO surface (Delta Technologies) as the working electrode (exposed area 0.21 cm²). Ionic permselectivity was observed by using two different probe molecules with a concentration of 1 mM, i.e., the positively charged $[Ru(NH_3)_6]^{2*/3*}$ and the negatively charged $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$, in a 100 mM aqueous KCI solution, resulting in an electronic double layer (EDL) of ~1 mm. The cyclic voltammograms were obtained at different scan rates in the following order: 200 mV * s⁻¹/100 mV * s⁻¹/25 mV * s⁻¹/300 mV * s⁻¹/1000 mV * s⁻¹/200 mV * s⁻¹. The cyclic voltammograms in the text of the manuscript correspond to 100 mV * s⁻¹ if not specifically noted. Measurements were performed under acidic (pH = 3) and basic (pH = 9) conditions, which used 1 N HCI and NaOH, respectively.

2.6. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

XPS was recorded using a Surface Science Laboratories SSX-100 X-ray photoelectron spectrometer equipped with a monochromatic Al K α X-ray source (100 W). The X-ray spot size was 250-1000 μ m. The binding energy scale of the system was calibrated using Au 4f_{7/2} = 84 eV and Cu 2p_{3/2} = 932.67 eV signals from foil samples. A Shirley background was subtracted from all spectra. Peak fitting was performed with Casa XPS using 70/30 Gaussian-Lorentzian product functions. Atomic ratios were determined from the integral intensities of the signals, which were corrected by empirically derived sensitivity factors.

2.7. Atomic force microscopy (AFM)

A Dimension ICON (Bruker AXS, Santa Barbara, CA, USA) was used in intermittent contact mode for measurements of the height profile to later extract the roughness of the characterized silica films. Two different kinds of cantilevers were used. Both cantilevers were calibrated by the thermal noise method [29]. For an unmodified mesoporous silica film, an RFESP-75 cantilever (Bruker AFM Probes, Camarillo, CA, USA) with a force constant of 1.75 N/m was used, while for a hydrophobic mesoporous silica film, a ZEIHR cantilever (Nano And More, Wetzlar, Germany) with a force constant of 5.9 N/m was used. For the measurements, the amplitude setpoint was set to 46% with a free amplitude of 41 nm (RFESP-75 cantilever) and 42 nm (ZEIHR cantilever). The surface topography was analyzed by using the AFM software (NanoScope Analysis 1.8). The area root mean square roughness (Sq), which is the standard deviation of heights within the image, was used to compare the surfaces [30].

2.8. Boiling

To investigate the influence of the wettability of the mesoporous silica thin films on the nucleate boiling performance, tests using a self-built boiling chamber were performed. Mesoporous silica films were deposited by dip-coating onto polished aluminum substrates, which were 2 cm in diameter and 8 mm in height. Dlwater was used as the boiling fluid, and the boiling tests were performed at 70 mbar. Before starting the experiments, water was degassed for 3 h. The time-resolved boiling behavior was observed by a high-speed black and white camera (*Mikrotron* MotionBLITZ EoSens Cube 7). A hydrophilic, unfunctionalized reference mesoporous silica film (CA < 20°) and a functionalized hydrophobic mesoporous film (CA > 90°) were investigated at various heat fluxes.

3. Results and discussion

3.1. Gradual tuning of wetting properties

Mesoporous silica films on different supporting substrates (glass, Si-wafer, ITO) were obtained via sol-gel synthesis and

evaporation-induced self-assembly utilizing a sol containing TEOS as the silica precursor and the block-copolymer template Pluronic[®] F127. In agreement with previous studies, [31–33] ~170 nm thick mesoporous silica films with a pore diameter of approximately 6–8 nm and a neck diameter of 2–3 nm were obtained as supported by transmission electron microscopy images (details in Supporting Information Fig. S1). The surface active hydroxyl groups, which are able to perform condensation reactions as pictured in Fig. 1 a, are used for the PFODMCS functionalization and gradual wetting design.

Ellipsometry results of unfunctionalized mesoporous films (Fig. 1 c) indicate a porosity of ~50 vol%. Upon functionalization with PFODMCS, the porosity decreases (Fig. 1c and d) as the CA increases with functionalization time (Fig. 1b black). However, even after reaching the maximum hydrophobization (CA ~ 100°), the mesopore filling fraction reaches only approximately 14%, meaning the pores are not sterically blocked. In agreement with

the ellipsometry results, and the decreasing free pore volume with increasing functionalization time, the XPS measurements (see SI Table S3) show an increase in the fluorine (at ~689 eV) to silicon (at ~103 eV) ratio from 0.18 after functionalization for 2 min (CA < 70°) up to 0.74 for mesoporous films functionalized for 1 h (CA $\sim 100^\circ)\!,$ indicating a functional density of approximately 1 PFODMCS per 17 Si. Thereby, the films show low root mean square surface roughness in the range of Sq = 0.36 nm (before functionalization) and $S_q = 0.39 \text{ nm}$ (after 60 min of functionalization) over the entire scan area (Fig. 1 a). Further AFM data, including crosssections, are presented in the SI (Figs, S7 and S8). The resulting CAs are depicted in Fig. 1b. With the increasing reaction time, an increasing CA is observed due to increasing surface functionalization and decreasing surface energy of the naturally hydrophilic silica material. Therefore, the mesoporous film wettability is gradually adjusted from hydrophilic (CA < 20°) to hydrophobic $(CA \sim 100^\circ)$ within 60 min of functionalization time in a fast and



Fig. 1. (a) Refractive index determined by ellipsometry for an (a) schematic view of the time-dependent mesoporous silica thin film functionalization by PFODMCS vapor phase deposition at room temperature (RT) plus corresponding AFM images before (1) and after functionalization for 60 min (2) (scale bar = 200 nm). (b) Influence on the wetting properties as a function of the functionalization time (t), as reflected by the macroscopic Young contact angles (CAs). (c) Variation of pore filling with silanization time as reflected by the refractive index and pore filling fraction as well as by the Si:F ratio measured by XPS and (d) its influence on the sorption behavior of water as reflected by the refractive index in dependence of the increasing relative humidity (black: reference., red: CA – 60°, blue: CA – 70°, magenta: CA – 100°). For clarity, only the adsorption curves, see the SI (Fig. S4).

easy manner. This extends the range of application for perfluorinated silanes, as otherwise they are only used to achieve high levels of surface hydrophobicity [13,34–38]. Interestingly, a higher CA, reaching the superhydrophobic regime (CA \geq 150°), was not observed raising the question of present wetting states.

To investigate the effect of mesopore wall hydrophobization on wetting and water condensation inside the mesoporous film, water porosimetry [27] was investigated using ellipsometry. Therefore, two regimes of sorption in nanoporous media are distinguished: the film-condensed regime and the capillary condensation. The latter describes liquid-vapor transition for the confined state [39]. In the film-condensed regime, molecules form a thin film on the pore walls until a critical vapor pressure is reached. Beyond the critical vapor pressure, capillary condensation begins by forming liquid bridges. With the addition of more molecules, the menisci move forward to the pore ends until the pore space is completely filled [39]. The process of water condensation in the mesoporous film as detected by ellipsometry is evaluated using Brüggemann's effective medium theory [28], i.e., monitoring the refractive index increase with increasing partial pressure and thus substitution of air (n = 1) by water (n = 1.33). A clear influence of the surface functionalization on water adsorption is observed (Fig. 1 d). For clarity, only the adsorption curves of water on the mesoporous thin films are shown. Complete adsorption-desorption curves are pictured in the supporting information (Fig. S4). For the unmodified reference material, a type IV hysteresis curve is observed, which is typical of mesopores with a pore diameter > 4 nm (Fig. S4a) [40]. Upon functionalization resulting in a CA below 70°, the hysteresis seems to turn into type V (Fig. S4b), which is typical for micropores or for the adsorption of water into a hydrophobic material. Therefore, capillary condensation occurs over a smaller range of relative humidity in comparison to the hydrophilic unmodified reference film, as reflected by a steeper increase in the refractive index, which is also presented in Fig. 1d (red). Due to functionalization, hysteresis increases, indicating more pore blocking (a combination of pore parameters such as narrow bottle necks and functionalization). Upon further increasing the functionalization time and thus functional density and CA, capillary condensation is not complete up to a relative humidity of 97% (CA ~ 70°, Fig. 1d blue) or is completely prevented (CA ~ 100°, Fig. 1d magenta). In addition, capillary condensation is shifted to a higher relative humidity (RH) with the increasing degree of functionalization from 70% for a CA of 20° (Fig. 1d black) to 90% for a CA of 60° (Fig. 1d red). In the case of $CA\sim70^\circ$ (Fig. 1d blue), the results give rise to the question of whether the capillary condensation of water is prevented due to the degree of functionalization or the limits of the experimental setup (highest adjustable RH possible is 97%). Therefore, additional ellipsometry measurements under liquid water were performed (see SI Table S2). In the following Fig. 2, a comparison of refractive indices is made for different degrees of functionalization, as indicated by the CA, under different atmospheric conditions of dry air (RH = 20%), wet air (RH > 90%) and liquid water.

The refractive index of water-filled mesoporous silica thin films with a porosity of 50% should be between \sim 1.390–1.400, i.e., between the refractive index of water (n = 1.33) and nonporous silica (n = 1.455), as estimated from the effective medium theory.

The refractive index of the reference material as well as that of the mesoporous thin films with a CA below 70° increases in wet air and/or under water due to water condensation or water imbibition, respectively. Interestingly, a CA of 70° (advancing CA of 90°) represents a kind of transition state with respect to water infiltration and water adsorption. It is known from the literature that confined water, especially in hydrophobic gaps, behaves differently from bulk water. It can spontaneously evaporate in hydrophobic gaps < 10 nm [18,41,42]. Mesoporous films with a CA of ~ 70° (advancing $CA \sim 90^\circ)$ seem to present a configuration for which the degree of functionalization starts to be sufficiently high to induce spontaneous evaporation and hence prevent complete capillary condensation, especially in narrower regions of the porous network such as bottlenecks and pore interconnections. At a wetting transition state Yang et al. describes partly filled pores of anodic aluminum oxide surfaces while exposed to liquid water [43]. Under the applied conditions partly filled pores are only observed at high relative humidity (97%) but not in contact with liquid water under ambient conditions. As shown in in Fig. 1d (blue), capillary condensation seems to initiate for a CA of ~ 70°. This implies the completion of the film condensation regime. In contact with liquid water, however, the refractive index is comparable to that measured in dry air for such a mesoporous film with a CA of ~70°, which indicates that the vapor pressure below liquid water under ambient conditions and functionalized mesoporous films with a CA of ~70° is not sufficient to induce water condensation and water pore filling. Only, in contact with an alkaline aqueous solution the refractive index increases slightly, e.g. from 1,306 to 1,350, corresponding to a pore filling fraction of 38 vol%, indicating a surface charge - initiated condensation of water. A less hydrophilic sample with a CA > 70° shows no significant changes at all in the refractive index, even at a RH of 97%. Taking all observations together,



Fig. 2. (a) Refractive index determined by ellipsometry for an unmodified reference sample (black), a mesoporous film showing a CA below 70° (red), a mesoporous film showing a CA of ~ 70° (blue) and a hydrophobic mesoporous film with a CA significantly higher than 70° (magenta). The measurements were performed under different atmospheres, namely, dry air (Air_{RH-200}), wet air (Air_{RH-200}) and liquid water (underwater). (b) Experimental CAs for mesoporous (black-filled squares) and nonporous dense, planar silica films (black half-filled circles) in comparison to the theoretically calculated CAs according to Cassie-Baxter relation for gas-filled pores (black half-filled triangles) as well as percentages of water in pores under a liquid water atmosphere (blue stars).

CA < 70° results in water-filled mesopores if in contact with liquid water at ambient temperature, whereas a CA > 70° results in air-filled pores under these conditions. For CA allowing water infiltration into the mesopores (CA < 70°), a slightly lower CA for mesoporous films compared to that of planar dense silica films is observed (Fig. 2b red vs. black). Under conditions with CA > 70°, corresponding to air-filled mesopores, slightly higher CA values are observed for mesoporous films than for planar dense films. Interestingly, the maximum CA achieved upon functionalization does not exceed ~ 100° (CA of ~ 94° on a nonporous material (Fig. 33)) indicating absence of surface structure on nonporous materials after functionalization.

The rather sharp transition between water-filled pores and air-filled pores at a CA of ~ 70° suggests using the classic Wenzel [44] and Cassie-Baxter [45] models to study the effects of roughness on wetting. Here, the term "roughness" refers to the increase of surface area due to the large-aspect ratio mesopores. Estimating a solid area fraction of 35% from TEM images (Figs. S1 and S2) and based on the CA observed under identical functionalization conditions for planar, nonporous silica films (Fig. S3), the Cassie-Baxter theory would predict a higher CA than found in the experiments (Fig. 2b). Owing to the large aspect ratio of the pores, the Wenzel model, however, predicts that the CA sharply drops to values close to zero as soon as the pores get filled with water (data not shown), at variance with the results of Fig. 2b for CA values < 70°.

To qualitatively explain the discrepancies between the experimental data and the classic models of wetting on rough surfaces, we first focus on the Wenzel model. Input parameters of the model are the solid-gas and solid-liquid interfacial tensions, among others. The solid-gas interfacial tension, for example, measures the excess potential energy of atoms at the surface relative to atoms in the bulk of the solid. The standard values for interfacial tensions are values for flat surfaces bounded by an infinitely extended second medium. However, in pores with diameters between 3 and 10 nm, the atoms at the surface of a nanopore also interact with atoms at the opposite side of the pore wall. For attractive interactions this reduces the interfacial tension of this surface compared to a flat surface. Likewise, the gas-liquid interfaces that need to be considered in the Cassie-Baxter model are nanoscopic interfaces with properties different from macroscopic ones. Owing to the close proximity of solid material for all molecules at a gas-liquid interface, its effective surface tension is lower than that of a macroscopic interface. In both the Wenzel and the Cassie-Baxter model, these proximity effects make it necessary to work with effective interfacial tensions that are lower than their classic counterparts. This qualitatively explains why in Fig. 2b the classic Cassie-Baxter model overpredicts the CA for values > 70°, while the classic Wenzel model underpredicts it for values < 70°.

3.2. Influence of wetting properties on ionic mesopore accessibility

Wetting, water condensation, and water imbibition are parameters that strongly determine molecular transport phenomena in mesoporous materials, which are performance limiting in many applications, such as water management. Therefore, investigating pH-dependent ionic transport into mesopores as a function of the CA and underwater conditions has been performed using cyclic voltammetry. In the case of redox-active probe molecules reaching the electrode below the mesoporous film, mesopores are filled with at least a water layer through which the transport of solvated ions can occur, as schematically depicted in Fig. 3a.



Fig. 3. (a) Two possibilities of transport for ions through mesopores: diffusion through completely water-filled mesopores (left) and transport along a condensed water film on pore walls (right). Detection occurs on a conductive supporting substrate. (b) + (c) Schematic depiction of the pH-dependent ionic transport occurring in the mesoporous thin films before (b) and after (c) functionalization with PFODMCS at different pH values. (b) At pH = 3, the mesopores are neutral, and thus, no exclusion of ionic species is expected; whereas at pH = 9, negatively charged mesopores and ion permselective transport with favored transport of cations are expected. (c) At pH = 3, neutral mesopores functionalization and thus on the nanopore wetting (contact angle). At pH = 9, for negatively charged mesopores with hydrophobic silanes (PFODMCS) an exclusion of both test molecules is observed if a threshold hydrophobicity is exceeded. At a threshold hydrophobicity, attractive electrostatic interactions allow the transport of countercharged test molecules.

Ionic transport characterization using cyclic voltammetry allows us to consider not only wetting but also the effect of the acidic silanol groups present at the silica mesopore walls, as well as the influence of the resulting pH-dependent charges, which have been neglected in the discussion above regarding wetting and water condensation. In general, these silanol-based charges induce an ionic permselectivity of silica mesopores, enabling the mesoporous structure to selectively transport or exclude ions independent of their charge. To manipulate this inherent ionic permselectivity, the wettability of the mesoporous films, the pH value of the probe molecule solution in contact with the mesoporous films, and the redox-active probe molecules are systematically varied. The ionic transport is examined on mesoporous films supported on indium tin oxide (ITO) electrodes using the anionic and cationic electro-active probe molecules, $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ and $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$. In Fig. 3, the expected ionic transport behavior before (Fig. 3b) and after functionalization (Fig. 3c) for acidic and basic pH values is schematically depicted.

Before functionalization, at an acidic pH value below three, a similar maximum peak current density and thus a similar mesopore accessibility for the negatively charged [Fe(CN)₆]^{4-/3-} and the positively charged [Ru(NH₃)]^{2+/3+} redox probe molecules are expected because the mesopore walls are not charged. However, at an alkaline pH value of nine, permselective ionic transport due to electrostatic attraction of [Ru(NH₃)]^{2+/3+} and electrostatic repulsion of Fe(CN)₆]^{4-/3-} and pore sizes within the range of the Debye screening layer should occur. Therefore, functionalization with hydrophobic silanes (PFODMCS) should result in a functionalization time (functionalization degree)-dependent increase in critical infiltration pressure for water. Hence, neutral mesopores at pH

values below three are expected to show charge-independent increasing exclusion of both probe molecules. By adjusting the pH value to nine and therefore introducing the negative charges of the remaining silanol groups to the mesopore wall, the ionic permselective transport described for unfunctionalized mesopores is expected to be additionally influenced by the wetting-controlled water infiltration. An exclusion of both redox probe molecules, independent of their charge, is expected in the case the threshold hydrophobicity is exceeded. Exclusion due to hydrophobic gating is expected at CA \geq 90° according to the Laplace equation [23].

The first characterization of mesopore accessibility using cyclic voltammetry (see SI Fig. S5) on samples showing a CA of $\sim 20^\circ$ (unfunctionalized reference), CA~40°, CA~90°, and CA>100° shows the expected behavior for hydrophilic and hydrophobic (CA~100°) mesoporous films but, in accordance with the above discussed results, also suggest a threshold hydrophobicity at a CA below 90°. At this threshold, the hydrophobicity wetting-based charge-independent probe molecule exclusion at acidic pH (neutral pore wall) is observed, while at basic pH, the electrostatic attraction between the mesopore walls and the positively charged $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$ results in probe molecule transport, indicating that electrostatic attraction is able to overcome wetting-based probe molecules and water exclusion for a threshold wettability without fully filling the pores, most likely based on a condensed film at the mesopore wall. Further systematic cyclic voltammetry characterization (Fig. 4) confirmed the expected wetting and pH-dependent ionic mesopore accessibility and revealed a threshold hydrophobicity of ~70°.

In more detail, for the reference, the highest maximum peak current density is observed for $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$ at pH = 9 due to



Fig. 4. Cyclic voltammograms displaying the ionic transport of the positively charged $[Ru(NH_{3})_{6}]^{2+/3+}$ and the negatively charged $[Fe(CN)_{6}]^{4-/3-}$ through mesoporous thin films with different wetting properties (static CA – 20° (black), CA – 45° (red), CA – 70° (blue), and CA – 80° (pink)) for a pH value (a) + (b) pH = 3 and (c) + (d) pH = 9. Scan rate: 100 mV/s. Electrolyte: 1 mM redox compound in 0.1 M KCI (aq).

A. Khalil et al./Journal of Colloid and Interface Science 560 (2020) 369-378



Fig. 5. Images of growing vapor bubbles during nucleate boiling on (a) a hydrophilic and (b) a hydrophobic mesoporous silica thin film.

electrostatic attraction (220 $\mu\text{A/cm}^2$), whereas electrostatic repulsion of the anionic $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ caused its electrostatic exclusion, resulting in a maximum peak current density of 70 µA/cm². For neutrally charged mesoporous films at a pH value of three, similar current densities of 90 - 100 µA/cm² for both probe molecules are detected. After functionalization by chemical vapor phase deposition of PFODMCS resulting in a CA of $\sim 40^\circ,$ only minor differences to the reference are noticed since the degree of functionalization is relatively low and the residual silanol functional groups at the mesopore wall still dominate the overall pore accessibility. However, further hydrophobization has a significant effect on the ionic mesopore accessibility for both redox probe molecules. Reaching a CA of ~ 70°, a threshold hydrophobicity is observed at which only the positively charged $[Ru(NH_3)]_6^{2+/3+}$ at an alkaline pH value is able to move through the mesoporous network and reach the electrode to be detected. Under acidic conditions, [Ru(NH₃)₆]^{2+/3+} is excluded from the mesopores as well as negatively charged [Fe(CN)₆]^{4-/3} which is excluded under both acidic and alkaline conditions. For even further hydrophobized mesoporous films (Young's CA~80-100°), completely inaccessible mesopores are obtained. Interestingly, the blue curve in Fig. 4 d shows a changing shape of the cyclic voltammograms. While more hydrophilic mesoporous films exhibit a maximum peak current density at -0.09 V, the mesoporous film with a CA of $\sim 70^\circ$ shows a maximum at -0.22 V. In this potential region, the reference sample as well as the slightly modified sample (CA~40°) display a shoulder in the current-voltage curves. This shoulder usually represents accumulated target analyte due to interacting with the porous material before its subsequent detection at the working electrode [46]. Considering the water-adsorption data and underwater ellipsometry results, which displayed incomplete capillary condensation for a CA of approximately 70°, partly filled pores in an alkaline aqueous solution and air-filled pores for underwater conditions at ambient temperature (Fig. 1d, Table S2), the ionic transport at the threshold-hydrophobicity level around a CA of 70° is dominated by complex interactions of the analyte molecules with the pore walls and probably a thin water film at the pore wall, whereas in the less- or unmodified mesopores with CA < 70°, the probe molecules can diffuse through the water-filled system (Fig. 3a). The observed air-filled pores for a CA of > 70° and the deviation from the theoretically expected Cassie-Baxter contact angle also support the formation of a thin water film at the pore wall, allowing electrostatically attracted molecules to pass along the pore wall to the electrode below the film (Fig. 3a).

Further modified mesopores (CA > 80°) did not allow any kind of transport of solvated ions because liquid water did not enter the pores at all. The combination of droplet analysis, ellipsometry, and cyclic voltammetry expands the understanding of the wetting – molecular transport interplay in mesoporous films and the role of wetting transitions. This is of particular importance for surface science and related applications such as sensing and molecular separation processes, since it shows how specific the combination of charge and wetting can enhance selectivity.

3.3. Influence of wetting properties on nucleate boiling

Related to further areas of application, nanostructured surfaces are known to improve the nucleate boiling heat transfer performance significantly [47–49]. Nucleate boiling is a viable option for cooling microelectronics due to the very high heat transfer coefficients. The heat transfer coefficient typically increases with increasing heat flux until a critical (maximum) heat flux is reached. This increase is closely related to the density of active nucleation sites on the boiling surface. The higher the nucleation site density is, the higher the heat transfer coefficient. The nucleation site density is typically higher on a nanostructured surface than a smooth surface, and it is higher on a hydrophobic surface than a hydrophilic surface. Smaller and more numerous bubbles can be observed. However, the hydrophobicity typically reduces the critical heat flux because the rewetting of dry spots is aggravated [50,51].

Capillary wicking effects in turn can facilitate rewetting [52]. To investigate the influence of mesoporous silica films with varying wettability on the nucleate boiling performance, boiling experiments with pure water in a pure vapor atmosphere were performed. The boiling surfaces are coated with silica films and superheated compared to the saturation temperature of the fluid. The boiling behavior was observed by a high-speed black and white camera. Fig. 5 shows the images of the growing vapor bubbles on the hydrophil (a) and hydrophobic (b) surface for various heat fluxes.

As expected, the bubbles on the hydrophilic mesoporous surfaces are much larger and less abundant than those on the hydrophobic mesoporous surface. The bubbles depart from the superheated surface with a lower frequency. The bubbles on the hydrophobic mesoporous surface are smaller and more numerous and depend on a higher frequency. Thus, higher heat transfer coefficients can be expected for the hydrophobic mesoporous surface [51]. This observation can be explained as follows: mesopores act as small cavities where the nucleation process is initiated. Hydrophobic pores are activated more easily, thus increasing the nucleation site density, and they tend to facilitate vapor/gas entrapment during the bubble detachment process and thereby subsequent bubble growth.

4. Conclusion

In summary, the wetting properties of mesoporous silica thin films can be gradually tuned without blocking the mesopores by means of short reaction time vapor-phase deposition of perfluorinated silanes in a much more sensitive way than described in literature [14,38,53]. The degree of hydrophilicity/hydrophobicity has a significant impact on mesoporous film wetting, water sorption,

ionic pore accessibility, and heat transfer properties. Macroscopically, three wetting regimes define the mesoporous materials performance. In the hydrophilic regime (CA < 70°), the pores are fully wetted by water and are accessible to small ions, whereas in the hydrophobic regime (CA > 70°), water is expelled and unable to condense in the mesopores. The measured CA for mesoporous films is slightly lower than that for identically functionalized planar surfaces for hydrophilic, wetted films and slightly higher for hydrophobic air-filled mesoporous films, although the measured CA for hydrophobic films is slightly lower than the theoretically expected CA based on Cassie-Baxter theory [45]. This is related to the nanoscopically confined structure, which is assumed to cause a decrease of the effective interfacial tension. At the transition between water-filled and air-filled pores (threshold hydrophobicity), air-filled mesopores are observed even while in contact with liquid water. Thus at this threshold hydrophobicity, close to the water imbibition transition, mesopores are not accessible for probe molecules. Interestingly, they can be electrostatically opened for positively charged ions at basic pH, as shown by cyclic voltammetry. This pore opening is probably due to a thin water film generated at the mesopore wall by condensation becoming possible due to the change in pore wall wettability. This correlation between wetting and molecular transport is a separation and sensing technology relevant extension to literature studies describing the imbibition of water in spatially confined mesopores being dominated by liquid infiltration and condensation and evaporation at the same time [15-17]. This insight into the interplay of mesopore wetting and charge with transport mechanisms has been possible based on the combination of ellipsometry under water and at different water vapor pressures together with cyclic voltammetry and contact angle measurements. As these observations are highly relevant for technologies, such as future water management, molecular separation, water condensation, membrane distillation, and cooling by boiling, it is demonstrated that the hydrophobization of mesopores induces an increasing nucleation site density during boiling, leading to increased heat transfer coefficients. Considering the wide field of possible applications of nanostructured surfaces, the presented results enable the synthesis and characterization of multiple materials with designed structure and wettability.

Acknowledgements

We kindly acknowledge the financial support by the German Research Foundation (DFG) within the Collaborative Research Centre 1194 "Interaction between Transport and Wetting Processes", Project <C04, C02, A07>. In addition, the authors wish to thank Karl Kopp and Prof. Hess for X-ray Photoelectron Spectroscopy.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.093.

References

- [1] C. Kresge, M. Leonowicz, W.J. Roth, J. Vartuli, J. Beck, Ordered meso C. Kresje, W. Leonwitz, V.J. Kolin, J. Vartuit, J. Beck, Ordered insophonos molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, Nature 359 (6397) (1992) 710.
 C.A. Ozin, K. Hou, B.V. Lotsch, L. Cademartiiri, D.P. Puzzo, F. Scotognella, A. Ghadimi, J. Thomson, Nanofabrication by self-assembly, Mater. Today 12 (5)
- 2009) 12-23
- C.Y. Lee, M.M.H. Bhuiya, K.J. Kim, Pool boiling heat transfer with nano-porous surface, Int. J. Heat Mass Transf. 53 (19–20) (2010) 4274–4279.
 R. Li, L. Zhang, P. Wang, Rational design of nanomaterials for water treatment, Nanoscale 7 (41) (2015) 17167–17194.

- [5] G.J. Soler-Illia, O. Azzaroni, Multifunctional hybrids by combining ordered mesoporous materials and macromolecular building blocks, Chem. Soc. Rev. 40 (2) (2011) 1107-1150.
- L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso, A. Quach, C. Sanchez, Mesostructured hybrid organic-inorganic thin films, J. Mater. Chem. 15 (35–36) (2005) 3598–3627.
 K. Moller, T. Bein, Inclusion chemistry in periodic mesoporous hosts, Chem. Mater. 10 (10) (1998) 2950–2963.
- [8] A. Sayari, S. Hamoudi, Periodic mesoporous silica-based organic- inorganic
- A. Jayan, S. Hamodui, Crioten in Soporosi sinta Vascu organic morganic nanocomposite materials. Chem. Mater. 13 (10) (2001) 3151–3168. A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schroden, Hybrid inorganic–organic mesoporous silicates—nanoscopic reactors coming of age, Adv. Mater. 12 (19) (2000) 1403– [9] A.
- 1419. G. Garnweitner, B. Smarsly, R. Assink, W. Ruland, E. Bond, C.J. Brinker, Self-assembly of an environmentally responsive polymer/silica nanocomposite, J. Am. Chem. Soc. 125 (19) (2003) 5626–5627.
 N. Liu, Z. Chen, D.R. Dunphy, Y.B. Jiang, R.A. Assink, C.J. Brinker, Photoresponsive nanocomposite formed by self-assembly of an azobenzene-modified silane, Angew. Chem. Int. Ed. 42 (15) (2003) 1731–1734.
 N. Liu, D.R. Dunphy, P. Atanassov, S.D. Bunge, Z. Chen, G.P. López, T.J. Boyle, C.J. Brinker, Photoregulation of mass transport through a photoresponsive azobenzene-modified nanoporceus membrane. Nano. Lett. 4 (4) (2004) 551– 3708 (2004) (2004) 551– 3708 (2004) (2004) 551– 3708 (2004) (2004) (20
- azobenzene-modified nanoporous membrane, Nano Lett. 4 (4) (2004) 551-
- [13] J. Kujawa, S. Cerneaux, S. Koter, W. Kujawski, Highly efficient hydrophobic titania ceramic membranes for water desalination, ACS Appl. Mater. Interfaces 6 (16) (2014) 14223-14230.
- J. Kujawa, A. Rozicka, S. Cerneaux, W. Kujawski, The influence of surface modification on the physicochemical properties of ceramic membranes, Colloids Surf., A 443 (2014) 567–575.
 D.R. Ceratti, M. Faustini, C. Sinturel, M. Vayer, V. Dahirel, M. Jardat, D. Grosso,

- Indometation of the physicetremis properties of centaine metanatics, Colloids Surf., A 443 (2014) 567–575.
 [15] D.R. Ceratti, M. Faustini, C. Sinturel, M. Vayer, V. Dahirel, M. Jardat, D. Grosso, Critical effect of pore characteristics on capillary infiltration in mesoporous films, Nanoscale 7 (12) (2015) 5371–5382.
 [16] M. Mercuri, K. Pierpauli, M.G. Bellino, C.L. Berli, Complex filling dynamics in mesoporous thin films, Langmuir 33 (1) (2016) 152–157.
 [17] R. Urteaga, M. Mercuri, R. Gimenez, M.G. Bellino, C.L. Berli, Spontaneous water adsorption-desorption oscillations in mesoporous thin films, Langmuir 33 (1) (2016) 152–157.
 [17] R. Urteaga, M. Mercuri, R. Gimenez, M.G. Bellino, C.L. Berli, Spontaneous water dynamics in current certification and induces dewetting in a symmetric nanopores, Analyst 137 (13) (2012) 2944–2950.
 [19] M. Pevarnik, K. Healy, M. Davenport, J. Yen, Z.S. Siwy, A hydrophobic entrance enhances ion current rectification and induces dewetting in asymmetric nanopores, Analyst 137 (13) (2012) 2944–2950.
 [20] E.D. Steinle, D.T. Mitchell, M. Wirtz, S.B. Lee, V.Y. Young, C.R. Martin, Ion channel mimetic micropore and nanotube membrane sensors, Anal. Chem. 74 (10) (2002) 2416–2422.
 [21] S.R. Holmes-Farley, C.D. Bain, G.M. Whitesides, Wetting of functionalized polyettylene film having ionizable organic acids and bases at the polymerwater interface: relations between functional group polarity, extent of ionization, and contact angle with water, Langmuir 4 (4) (1988) 921–937.
 [22] D. Vanzo, D. Bratto, A. Luzar, Tunable wetting of surfaces with ionic functionalitied, J. Phys. Chem. C 116 (29) (2012) 15467–15473.
 [23] F. Rios, S.N. Smirnov, pH valve based on hydrophobicity switching, Chem. Mater. 23 (16) (2011) 3601–3605.
 [24] Y. Xue, J. Markmann, H. Duan, J. Weissmüller, P. Huber, Switchable imbibition in nanoporous gold, Nat. Commun. (2014) 5.
 [25] O. Beckstein, P.C. Biggin, M.S. Sansom, A hy

- (2015) 233-242.
- [27] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A.B. Bruneau, C. Sanchez, Porosity

- (2015) 233-242.
 [27] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A.B. Bruneau, C. Sanchez, Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry, Langmuir 21 (26) (2005) 12362-12371.
 [28] J.E. Spanier, I.P. Herman, Use of hybrid phenomenological and statistical effective-medium theories of dielectric functions to model the infrared reflectrance of porous SiC films, Phys. Rev. B 61 (15) (2000) 10437.
 [29] H.-J. Butt, M. Jaschke, Calculation of thermal noise in atomic force microscopy, Nanotechnology 6 (1) (1995) 1.
 [30] E. Gadelmavla, M. Koura, T. Maksoud, I. Elewa, H. Soliman, Roughness parameters, J. Mater. Process. Technol. 123 (1) (2002) 133-145.
 [31] C.J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, Evaporation-induced self-assembly: nanostructures made easy, Adv. Mater. 11 (7) (1999) 579-585.
 [32] A. Brunsen, A. Calvo, F.J. Williams, G.J. Soler-Illia, O. Azzaroni, Manipulation of molecular transport into mesoprosus silica thin films by the infiltration of polyelectrolytes, Langmuir 27 (8) (2011) 4328-4333.
- molecular transport into mesoporous silica thin films by the infiltration of polyelectrolytes, Langmuir 27 (8) (2011) 4328-4333.
 [33] L. Silies, H. Didzoleti, C. Hess, B. Stühn, A. Andrieu-Brunsen, Mesoporous thin films, Zwitterionic monomers, and iniferter-initiated polymerization: polymerization in a confined space, Chem. Mater. 27 (6) (2015) 1971-1981.
 [34] J.-D. Brasard, D.K. Sarkar, J. Perron, Fluorine based superhydrophobic coatings, Appl. Sci. 2 (2) (2012) 453-464.
 [35] M. Cichomski, J. Grobelny, G. Celichowski, Preparation and tribological tests of thin fluoroorganic films, Appl. Surf. Sci. 254 (14) (2008) 4273-4278.
 [36] M. Cichomski, K. Košla, W. Kozłowski, W. Szmaja, J. Balcerski, J. Rogowski, J. Grobelny, Investigation of the structure of fluoroalkylsilanes deposited on alumina surface, Appl. Surf. Sci. 258 (24) (2012) 9849-9855.
 [37] A. Kessman, S. Kukureka, D. Cairns, Tribology of non-wetting fluorinated mesoporous silica films, Wear 271 (9) (2011) 2144-2149.

A. Khalil et al./ Journal of Colloid and Interface Science 560 (2020) 369-378

- A. Khall et al. Journal of Colloid and functionalize ceramics by perfluoroalkylsilanes for membrane separation process? properties and application of hydrophobized ceramic membranes, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (11) (2016) 7564–7577.
 P. Huber, Soft matter in hard confinement: phase transition thermodynamics, structure, texture, effusion and flow in nanoporous media, J. Phys.: Condens. Matt. 27 (10) (2015) 103102.
 M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem. 87 (9–10) (2015) 1051–1069.
 K. Lum, D. Chandler, J.D. Weeks, Hydrophobicity at small and large length scales, ACS Publications, 1999.
 S. Smirnov, I. Vlassiouk, P. Takmakov, F. Rios, Water confinement in hydrophobic nanopores structures of anodic aluminum oxide surfaces, Thin Solid Films 562 (2014) 353–360.
 R. N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, Ind. Eng. Chem. 28 (8) (1936) 988–994.
 A. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, Trans. Faraday Soc. 40 (1944) 546–551.

- [46] A. Walcarius, A. Kuhn, Ordered porous thin films in electrochemical analysis, TrAC Trends Anal. Chem. 27 (7) (2008) 593–603.
 [47] T.J. Hendricks, S. Krishnan, C. Choi, C.-H. Chang, B. Paul, Enhancement of poolboiling heat transfer using nanostructured surfaces on aluminum and copper, Int. J. Heat Mass Transf. 53 (15–16) (2010) 3357–3365.
 [48] H. Jo, S. Kim, H. Kim, J. Kim, M.H. Kim, Nucleate boiling performance on nano/microstructures with different wetting surfaces, Nanoscale Res. Lett. 7 (1) (2012) 242.
- (2012) 242.
- [49] D. Saeidi, A. Alemrajabi, Experimental investigation of pool boiling heat transfer and critical heat flux of nanostructured surfaces, Int. J. Heat Mass Transf. 60 (2013) 440–449.
 [50] H. Jo, H.S. Ahn, S. Kang, M.H. Kim, A study of nucleate boiling heat transfer on

- [50] H. Jo, H.S. Ahn, S. Kang, M.H. Kim, A study of nucleate boiling heat transfer on hydrophilic, hydrophobic and heterogeneous wetting surfaces, Int. J. Heat Mass Transf. 54 (25–26) (2011) 5643–5652.
 [51] H.T. Phan, N. Caney, P. Marty, S. Colasson, J. Gavillet, Surface wettability control by nanocoating: the effects on pool boiling heat transfer and nucleation mechanism, Int. J. Heat Mass Transf. 52 (23–24) (2009) 5459–5471.
 [52] D.E. Kim, D.I. Yu, D.W. Jerng, M.H. Kim, H.S. Ahn, Review of boiling heat transfer enhancement on micro/nanostructured surfaces, Exp. Therm Fluid Sci. 66 (2015) 173–196.
 [53] I. Kuiawa W. Kuiawaki S. Koter A. Bozicka, S. Cerneaux, M. Parsin, A. Larbot.
- 66 (2015) 173–196.
 [53] J. Kujawa, W. Kujawski, S. Koter, A. Rozicka, S. Cerneaux, M. Persin, A. Larbot, Efficiency of grafting of Al2O3, TiO2 and ZrO2 powders by perfluoroalkylsilanes, Colloids Surf., A 420 (2013) 64–73.

Verschiedene Methoden können zur Analyse von ionischem Stofftransport eingesetzt werden. Verwendet man die beispielsweise Cyclovoltammetrie, wie im oben dargestellten Artikel gezeigt, erhält man durch einen einfachen Versuchsaufbau über die Intensität von Potentialabhängigen Strömen Informationen über den Massentransport von reduzierbaren und oxidierbaren Molekülen. Die Signalform liefert außerdem Informationen über Porengröße und -struktur sowie Wechselwirkungen zwischen Testmolekül und Oberfläche, welche Benetzungsund Ladungseffekte beinhalten, wie von Etienne et al. systematisch gezeigt.²⁹⁴

Durch Messung bei mehreren Scangeschwindigkeiten kann über die Randles-Ševčík-Gleichung der Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Diese Beziehung ist jedoch nur gültig für frei diffundierende Moleküle, die nicht an einer Oberfläche adsorbieren.²⁹⁵ Allerdings ist der Transport in mesoporösen Silicafilmen neben der freien Diffusion auch maßgeblich über Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und dem Probenmolekül definiert, besonders wenn die Oberfläche elektrische Ladungen trägt. Dadurch erhält man eher ein semi-quantitives Ergebnis in Form einer apparenten Diffusion.²⁹⁶

Außerdem können die cyclovoltammetrisch-gemessenen Ströme Diffusionen außerhalb der mesoporösen Dünnschicht enthalten, wenn die sondierte Längenskala größer als die Dicke der mesoporösen Trennschichten ist. Dieser Umstand macht die Methode für eine quantitative Bestimmung der Diffusion durch die Schicht weniger geeignet.

Mittels elektrischer Impedanzspektroskopie (EIS) hingegen können alle fardayschen und nichtfaradayschen Parameter erfasst und getrennt werden. Diese Parameter beinhalten Massentransport, Elektrolytwiderstand oder elektrochemische Reaktionen über einen breiten Frequenzbereich bei sinusförmigem Potential.

Die EIS wird für die Untersuchung von einer Reihe von Anwendungen bzw. Materialien wie Solarzellen²⁹⁷, Anti-Korrosions-²⁹⁸ und –Fouling²⁹⁹-Beschichtungen und sogar biologischen Zellen³⁰⁰ verwendet. Zur Charakterisierung von mesoporösen Filmen mittels EIS existieren nur wenige Beispiele, wobei Wei und Hillhouse eine Methode entwickelten, die die Analyse der Diffusion durch mesoporöse Filme mittels EIS zulässt.³⁰¹ Die Rahmenbedingungen und notwendige Annahmen, sowie die sensible Anfälligkeit gegenüber beispielsweise Temperaturschwankungen oder Kabelwiderständen sorgen dafür, dass die EIS bis heute keine Routineanalytik ist. Richtig angewendet bietet sie allerdings deutlich tiefgehender Einblicke in den Massentransport im Vergleich zur Cyclovoltammetrie.

In Kooperation mit Maria Ochs aus unserer Arbeitsgruppe wurden Proben zur Charakterisierung der wechselseitigen Beeinflussung von Benetzung und Transport in mesoporöse Silicafilme zur Verfügung gestellt. Maria Ochs hat dabei die EIS unter Verwendung einer Methode von Hillhouse³⁰¹ angewandt. Dafür wurden von mir hergestellte Proben mit CA zwischen 20° und 80° genutzt, die mit derselben Methode wie in dem vorigen Artikel beschrieben hergestellt wurden.

Basierend auf dieser Funktionalisierung wurde der Einfluss der Benetzbarkeit auf den ionischen Transport analysiert und in ihren Faradayschen Parametern verglichen.

Maria Ochs konnte zeigen, dass die EIS einen systematischen Einblick in die Transporteigenschaften von Benetzungs-eingestellten mesoporösen Silicafilmen ermöglicht und zwar über die Tatsache hinaus, dass die Poren Wasser- oder Luft-gefüllt und somit offen oder geschlossen gegenüber Testmolekülen sind. Die unabhängige Bestimmung des Ladungstransfersowie des Massentransferwiderstandes und damit des Diffusionskoeffizienten ermöglichte mittels EIS eine Quantifizierung des Einflusses des mesoporösen Silicafilms auf den Molekültransport innerhalb der mesoporösen Struktur. Ihre Ergebnisse unterstützen die von mittels Cyclovoltammetrie und Ellipsometrie erhaltenen Ergebnisse mir zum benetzungsabhängigen Stofftransport.

Im hydrophilen Regime (CA < 70°, CA_{Adv} < 90°) mit benetzten Poren wurde die Ionendiffusion im mesoporösen Film durch die Funktionalisierung nicht wesentlich beeinflusst. Allerdings zeigt die EIS, dass die Probenvorbehandlung einen starken Einfluss auf den gemessenen Ladungstransferwiderstand hat, was Einblicke in die Verhinderung des ionischen Transports bietet. Hierfür verglich Maria Ochs inkubierte und nicht-inkubierte Proben. Die Inkubation bewirkte signifikante Verringerungen der Ladungstransferwiderstände und damit einen Anstieg in der Detektion der elektrochemischen Reaktionen. Eine Aktivierung der Porenwand, in Form einer höheren Anzahl an aktiven Silanolgruppen, wurde als Ursache angenommen. Ähnliche Resultate konnten auch von mir während Untersuchungen von Tropfenimbibitionskinetiken, in vergleichbaren Proben, beobachtet werden (siehe Kapitel 5.2).

Der Diffusionskoeffizient von Hexaaminruthenium(III)chlorid, als Testmolekül in EIS-Messungen in wässriger Lösung, in dem mesoporösen Gerüst betrug ~1*10⁻⁸ cm²*s⁻¹, wobei die zugängliche Fläche von 34% aus vorbehandelten hydrophilen Proben berechnet wurde. Dieser Wert war deutlich kleiner als der aus cyclovoltammetrischen Messungen und unter Verwendung Randles-Ševčík-Gleichung bestimmte Wert von 1,8*10⁻⁶ cm²*s⁻¹. Dies verdeutlichte den Einfluss der Diffusion in der Bulk-Lösung außerhalb der Mesoporen in der Cyclovoltammetrie. Es wurde festgestellt, dass der Ionentransport in den Mesoporen 100-mal langsamer als die Diffusion in der Lösung ist. Sowohl Nyquist- als auch Bode-Plots zeigten für CA von ~70° und ~80° keinen Transport, was, bei saurem pH-Wert, durch sehr hohe Schichtwiderstände von 12-24 k Ω für inbkubierte und 35-39 k Ω für nicht-vorbehandelte Schichten belegt wurde. Darüber hinaus beobachtete M. Ochs vergleichbare Ergebnisse in der Cyclovoltammetrie, was die Reproduzierbarkeit der Herstellungsmethode wie auch der Charakterisierungsmethode belegt. Mein Beitrag zu der Veröffentlichung beinhaltet die Herstellung der mesoporösen Silicafilme mittels Tauchbeschichtung, Funktionalisierung durch Gasphasenabscheidung eines perfluorierten Chlorsilans sowie die Analytik per Kontaktwinkelmessung. Die Ergebnisse der Impedanzmessungen, die von Maria Ochs durchgeführt wurden, bestätigten eine Aktivierung der Oberfläche durch Wasserkontakt, was zuvor in einer anderen veröffentlichen Arbeit präsentiert wurde (siehe nächstes Kapitel 5.2), zeigen die Reproduzierbarkeit der Cyclovoltammetriedaten und geben Einblicke in die Ionendiffusion solcher mesoporösen Filme.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind in Advanced Materials Interfaces veröffentlicht:

M. Ochs, A. Khalil, T. Frömling, A. Andrieu-Brunsen, Influence of Wettability on the Impedance of Ion Transport through Mesoporous Silica Films, *Adv.Mater.Interfaces*, **2021**, 2002095: 3 - 10

Die *Supporting Information* ist nicht abgedruckt, aber in der elektronischen Verseion dieses Artikels (https://doi.org/10.1002/admi.202002095)

Publiziert von John Wiley and Sons unter der Creative Commons Attribution Non-Commercial License CC BY-NC.

RESEARCH ARTICLE



Influence of Wettability on the Impedance of Ion Transport **Through Mesoporous Silica Films**

Maria Ochs, Adnan Khalil, Till Frömling, and Annette Andrieu-Brunsen*

Functionalized nanopores have attracted strong interest in different fields in which nanopore transport is essential. Detailed insights into mass transport through nanopores and its correlation to pore wall properties such as wettability are essential. The potential and challenges using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to analyze mass transport through mesoporous silica thin films with precisely adjusted wettability are discussed. The accessible area of the electrode, the charge transfer or film resistance and the diffusion coefficients of the redox probe $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$ inside the mesopores are determined. The influence of experimental parameters such as silica film pre-treatment is evaluated. Hydrophilic mesoporous films display comparable diffusion coefficients around 1*10⁻⁸ cm² s⁻¹ independently of the exact wettability. As expected, hydrophobic films do not exhibit transport due to water exclusion. The sample pre-treatment strongly influences the transport characteristics. Incubation into aqueous KCI leads to a decrease in the resistance for all tested mesoporous films. This is ascribed to an increase in the silanol group concentration at the pore wall. Besides the insights into mass transport in mesoporous films and on how to measure EIS in such films, this study elucidates the importance of sample pre-treatment and surface chemistry concerning mesoporous film performance.

1. Introduction

Mesoporous silica thin films are investigated and applied in sensing, separation, catalysis, or water purifications due to their

Alarich-Weiss-Str. 2, 64287 Darmstadt, Germany

© 2021 The Authors. Advanced Materials Interfaces published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Crea-tive Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications of adaptations are made.

DOI: 10.1002/admi.202002095

Adv. Mater. Interfaces 2021, 2002095

2002095 (1 of 10)

controllable porosity and pore structure, high surface area, and tunable surface properties.^[1] Their material properties, including their wettability, can be easily modified by organic molecules, forming so-called hybrid materials or coatings.^[2] This functionalization has, for example, been used to control molecular transport based on adjusting hydrophilicity, charge, and selective interaction by using responsive molecules and polymers.[3] Other treatments like coatings on top of the nanopores^[4] or liquid-filling can also be used to modify properties of nanoporous materials.^[5] For the mentioned applications molecular transport into and inside mesopores and functionalized mesopores, as well as the interplay of wettability and mass transport, are essential. For example, hydrophobic ceramic membranes are tested for water desalination.[6] Furthermore, hydrophobic gating is well-known in nature and shows the importance of wettability and liquid imbibition control in the context of molecular transport through pores.^[6b,7] Using synthetic mesoporous separation layers, hydrophobic gating has

been, for example, achieved by electric potential^[8] or by the introduction of ionizable groups or polymers, which enable gating by pH or salt concentration changes.^[9] Such pH-responsive molecules and surfaces like silica also affect the diffusion in and through mesoporous layers by electrostatic interactions between the diffusing molecule and the pore wall. Molecular transport in nanoscale pores is thus a critical material property that is strongly influenced by wettability and pH and needs to be studied precisely to fine-tune nanoscale pore properties and nanoporous material performance.

Usually, such mesoporous films are investigated regarding their molecular accessibility using electrochemical methods like cyclic voltammetry (CV), hydrodynamic voltammetry, or in a few examples, electrochemical impedance spectroscopy (EIS).^[10] For that purpose, mesoporous films are deposited onto a solid electrode such as indium tin oxide (ITO) coated glass. These methods allow investigation of ion transport in nanoscale pores by using a redox probe molecule in a supporting electrolyte solution, which moves through the film and is subsequently electrochemically detected by its electron transfer reaction at the electrode surface below the porous film.

Using CV, the mass transport of the reversible redox probe through the film can be related to the intensity of the

M. Ochs, A. Khalil, Prof. A. Andrieu-Brunsen Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie

Technical University of Darmstadt

Alarich-Weiss-Str. 12, 64287 Darmstadt, Germany

E-mail: andrieu-brunsen@smartmem.tu-darmstadt.de

Dr. T. Frömling

Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe Technical University of Darmstadt

The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under https://doi.org/10.1002/admi.202002095.



www.advancedsciencenews.com

voltammetry response expressed as peak current or peak current density. It has been demonstrated that the detected peak current depends on the structure and pore size of the mesoporous silica and is influenced by the interplay between pore wall functionalization and the nature of the redox probe molecule, including effects of charge, size, wettability, and concentration.^[11] Measuring different scan rates and applying the Randles-Sevcik equation allows the determination of the diffusion coefficient. It has to be noted that the Randles-Sevcik equation is valid for freely diffusing redox species without adsorption on the electrode surface.^[12] The CV response of mesoporous silica thin films, however, is very often not only determined by free diffusion. Interaction with functional groups on the mesopores walls and hindrance of the transport due to the porous structure have to be considered, so the result is often called apparent diffusion or mass transport as more (semi-) quantitative value.^[10g,11] In addition, CV data may include the diffusion outside the mesoporous thin film in case the probed length scale is larger than the thickness of mesoporous thin films, which makes the method less suitable for a quantitative determination of the diffusion through the film. Nevertheless, CV is the most commonly applied method to investigate the transport of ions through films for ease of application.

Alternatively, hydrodynamic voltammetry has been applied to characterize nanopore accessibility using a rotating disc electrode or wall-jet cell.^[10g,11] The discussed parameter is usually the permeability. With this method, Walcarius and co-workers demonstrated that an increase in the methyl group content at the pore wall of mesoporous films from 0% to 60% decreased the permeability of the probe molecule ferrocene ethanol by three orders of magnitude based on surface polarity.^[13]

Beyond CV and hydrodynamic voltammetry, with EIS all faradaic and non-faradaic parameters can be determined and separated. These include mass transport, electrolyte resistance, or electrochemical reactions over a broad frequency range at a sinusoidal potential. EIS is widely used for a variety of materials like batteries,[14] solar cells,[15] biological cells,[16] or coatings against corrosion,[17] and fouling.[18] It is as well used to analyze the proton conductivity of membranes like Nafion^[19] or hybrid composite films like polyvinyl butyral/functionalized mesoporous silica.^[20] EIS is used to detect damage in lipid membranes, too.^[21] For mesoporous thin film characterization, EIS is rarely used although theoretically, the same setup as for routinely used CV can be applied. Among the few examples of EIS for mesoporous film characterization, Knutson and co-workers^[22] used EIS to analyze lipid-filled, and lipid enveloped silica thin films concerning the transport of redox probes through this pore confinement. The lipid-filled films showed an almost four times higher permeability of a hydrophobic redox probe and a 16-fold decreasing permeability for hydrophilic probes. Another example is the work of Bin Su and co-workers as they used CV and EIS to characterize transport through silica-micelle membranes which can only be permeated with small and neutral or lipophilic molecules. Further micelles on the ITO surface favor the charge transfer reaction.[23

Wei and Hillhouse developed a method to analyze the diffusion through mesoporous films using EIS.^[24] They prepared mesoporous silica thin films via evaporation-induced selfassembly using different templates to investigate the mass

Adv. Mater. Interfaces 2021, 2002095

2002095 (2 of 10)



transport and electrode accessibility of various mesostructures. They pointed out that using EIS, the mass transport through the film cannot be directly separated from the charge-transfer reaction, so a model based on the frequency dependence of the probed diffusion length scale is necessary. Also, the impedance of the film/bulk solution interface and the 1D diffusion in the bulk solution has to be considered. At low frequencies, the area at a larger distance from the electrode is probed, which corresponds to diffusion in the bulk solution.^[24]

Wei and Hillhouse demonstrated that mass transport properties are drastically influenced by the degree of orientation and order in the mesoporous thin films. Highly ordered films like 2D hexagonal and rhombohedral films showed relatively low accessibility, whereas double-gyroid, primitive cubic, and orthorhombic films provide a substantial access of the redox probe.^[24] This trend was also observed by Walcarius and coworkers using cyclic voltammetry.^[10g,11] The highest effective diffusivity is obtained with double-gyroid films, which can be explained by a very open and accessible pore system.^[24]

Beyond these individual examples and its potential to characterize mass transport, EIS is still not routinely used to characterize the transport of molecules through nanoporous inorganic or hybrid thin films. This is, among others, due to boundary conditions and assumptions that have to be fulfilled like uncharged surfaces and equimolar concentration of the redox pair. On the one hand, a deeper insight into the film properties could be gained. But on the other hand, EIS is also more susceptible to disturbances, e.g., from temperature variations or cable resistances.

In this study, we applied EIS using a method from Hillhouse and co-workers to investigate the correlation of transport and wettability in mesoporous silica thin films. The mesoporous thin films were functionalized with 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl dimethylchlorosilane (PFODMCS) to control the wettability reflected by a contact angle^[25] between 20° and 80° as described in a previous study.^[26]

Based on this functionalization, the influence of wettability on ionic transport in mesopores is analyzed and compared in their faradaic parameters, which enable deeper insights into transport properties than CV measurements. The charge-transfer and mass-transfer resistances are obtained from the EIS data, which allows the determination of the active electrode area and the diffusion coefficient of $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$ in mesoporous silica thin films. In addition, a special focus has been placed on the influence of mesoporous film pre-treatment on the obtained data. To the best of our knowledge, this is the first study analyzing the influence of gradually tuned wettability on the impedance of ion transport through mesoporous silica thin films which enhance the understanding of the interaction of functionalization and transport in dependence of wetting properties.

2. Results and Discussion

2.1. Characterization of Mesoporous Silica Thin Films with Gradually Tuned Wetting Properties

Mesoporous silica thin films are obtained by sol-gel synthesis and evaporation-induced self-assembly using tetraethyl orthosilicate (TEOS) as a silica precursor and Pluronic F127 as the template.



Figure 1. a) Experimental setup consisting of electrode (ITO), mesoporous silica thin film with thickness L, and the bulk solution containing $[Ru(NH_3)_6]^{2^{1/3+1}}$ as a probe molecule. b) Schematic depiction of wetting-state and ionic transport through mesopores before (left) and after (right) functionalization with PFODMCS. c) Equivalent circuits for the shown setup for completely water-filled mesopores (left) and for not-wetted mesopores (right).

The mesoporous film is deposited on an ITO coated glass substrate which serves as an electrode. As shown in previous studies, the thickness of mesoporous silica thin films is around 170 nm with a pore diameter of 6-8 nm and a neck diameter of 2-3 nm, which was determined by transmission electron microscopy (TEM) and ellipsometry.^[26] Gradually adjusted wettability of the mesoporous silica film is achieved by functionalization using PFODMCS, as reported in a previous study.^[26] The resulting apparent contact angle (CA) can be adjusted by the functionalization time and therefore depends on the amount of the perfluorinated silane (Figure 1b). Hydrophilic unfunctionalized silica thin films (CA $\approx 20^{\circ}$) and functionalized films with CAs of $\approx 45^{\circ}$, ≈70°, and ≈80° were used in this study to analyze the wettability dependent ionic pore accessibility with impedance spectroscopy. The PFODMCS functionalization to achieve a CA of ≈45° results in filling of 5-6% of the mesopore volume and thus only a slight decrease in the free mesopore volume, as well the mesopore wall silanol groups are only partly exchanged with PFODMCS. Further hydrophobization to \approx 70° and \approx 80° still inherit a majority of free pore volume with a PFODMCS pore filling of around 9-10% and silicon to fluorine ratio of 1.43:1 according to ellipsometry and XPS measurements published in a previous study.^[26]

So far, the ionic accessibility of mesoporous films with gradually adjusted wettability was exclusively characterized by cyclic voltammetry. Figure S1 (Supporting Information) depicts the corresponding CV spectra by using exactly the same measurement setup and films as for EIS with $[{\rm Ru}({\rm NH}_3)_6]^{2+/3+}$ as probe molecule at an acidic pH value. CV measurements were performed before and after EIS measurements to prove the film integrity and comparability of the analyzed samples and reproducibility to previous studies. As previously demonstrated and consistent with the CV spectra in Figure S1 (Supporting Information), water infiltration is observed for mesoporous films with a CA < 70°, and corresponding air-filled mesopores for mesoporous films with a CA > 70°. Around 70°, a pH-dependent intermediate state is perceived for which water can wet the pore walls at basic pH due to condensation under ambient conditions. Water exclusion is detected at acidic pH.^[26] This wettability and pH-dependent water imbibition is explained by the remaining deprotonated silanol groups at the pore wall at basic pH, which induce a change in surface energy and with this induce water imbibition. Using EIS, further insights into the ionic mesopore accessibility are expected because EIS enables the separation of kinetics on the electrode-electrolyte interface from non-faradaic contributions of the supporting electrolyte.

Adv. Mater. Interfaces 2021, 2002095

2002095 (3 of 10)



www.advancedsciencenews.com

2.2. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Mesoporous Silica Thin Films on ITO Electrode

2.2.1. Experiment Requirements and Equivalent Circuits

EIS was carried out by applying a small amplitude AC bias of 10 mV and a DC bias corresponding to the formal potential of the redox pair (-130 mV, Figure S1, Supporting Information). This condition causes an equilibrium state, where the concentration of oxidized and reduced species can be assumed to be equivalent, further exhibiting only small perturbations by the AC signal. This assumption of equal concentration of the redox pair is important as the Nernst equation for the one-electron reduction is based on this equivalent redox pair concentration. The formal potential is experimentally estimated by CV as average potential between the peaks at the minimum, and maximum current density as shown by Dempsey and co-workers.^[12] Exemplary voltammograms are depicted in the SI (Figure S1, Supporting Information). Furthermore, all EIS measurements are performed at a pH value of three to exclude the influence of a negatively charged mesopores wall and thus electrostatic interaction between pore wall and redox-probe molecules.

Figure 1a displays the experimental setup consisting of an electrode (ITO), the mesoporous silica thin film, and the bulk solution containing $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$ (concentration 1×10^{-3} M) as probe molecules in 0.1 M aqueous KCl as supporting electrolyte. The frequency dependence of the electrochemical processes was fitted using Randles equivalent circuits (EC), as demonstrated in Figure 1c. The EC includes the solution and substrate resistance R_S , the charge-transfer resistance R_{CT} , a constant phase element (CPE) instead of the double-layer capacitance (CDI) for the electrical double layer on the electrode-electrolyte interface (as described by Bisquert^[27]), and Warburg impedance W for the diffusion induced response. The fitted parameters for W are the Warburg coefficient σ for the bare ITO electrode and the mass-transfer resistance Rw for mesoporous films based on work by Hillhouse and co-workers.^[24a] This procedure is further rationalized in the supporting information. With the determination of R_{w} , the determination of the film diffusivity $D_{\rm f}$ becomes accessible. $D_{\rm f}$ is an important parameter for mesoporous film performance and relevant for functionalization reactions, sensing or separation performance of such pores. For PFODMCS functionalized mesoporous films with CA > 70° (Figure 1b), mass transport can be expected to be very restricted or absent. Thus, these airfilled mesopores are fitted without Warburg impedance and without charge transfer resistance. Therefore, the EC consists of the solvent resistance R_S, the film resistance R_F and a CPE element. These ECs (Figure 1c) are used to fit the data together with equations for the mass transport resistance Rw described by Hillhouse, as summarized in the supporting information.^[24a]

2.2.2. Influence of Wettability and Pre-treatment on EIS Results

Figure 2 presents the Nyquist (imaginary part of impedance -*Z*" vs real part *Z*') and Bode plots (impedance magnitude |Z| and phase angle φ vs frequency *f*) of an unfunctionalized mesoporous silica thin film (Figure 2a, reference, CA \approx 20°) and

Adv. Mater. Interfaces 2021, 2002095

2002095 (4 of 10)



of PFODMCS functionalized mesoporous silica thin films with increasing PFODMCS amount and thus increasing CA of ≈45° (Figure 2b), =70° (Figure 2c), and ≈80° (Figure 2d) at a pH of three. In general, the Nyquist plots of hydrophilic samples (CA ≈20°, CA ≈45°; Figure 2a,b) provide the typically straight line for the diffusion and therefore the Warburg response with a slope of ≈45° at low frequencies and a semicircle described by a R-CPE element in the medium frequency range of roughly 5–1000 Hz corresponding to the charge-transfer resistance. In the case of water exclusion for samples with CA > 70° (Figure 2c,d), mass-transfer and charge transfer reaction are not likely. Therefore, a stronger capacitive behavior can be expected. In **Table 1**, the resistances $R_{\rm CT}$, $R_{\rm W}$, and $R_{\rm F}$ are summarized by fitting the spectra to their corresponding EC (Figure 1).

Beyond this general wettability-dependent shape of Nyquist plots, three different spectra for each CA are depicted in Figure 2, giving insights into the effect of mesoporous film pre-treatment prior to EIS measurements and into the effect of redox ion presence. The black spectra represent measurements that were performed only in contact with the supporting electrolyte aqueous KCl after incubation in aqueous KCl solution as a pre-treatment. The red spectra were recorded with the same sample but in the presence of 1×10^{-3} $_{\rm M}$ [Ru(NH₃)₆]^{2+/3+} as ionic redox probe molecule. The blue spectra are recorded under the same conditions as the red ones but without any prior KCl incubation. This comparison allows us to analyze the effect of KCl incubation (comparing Figure 2, red and blue) as well as to elucidate non-faradaic contribution to the impedance spectra (comparing Figure 2, black and red).

Before discussing the effect of pre-treatment using KCl solution and the mobility of redox probe molecules in mesoporous films in detail, the active area of the mesoporous thin films and the diffusion coefficient of the ions without the film on the bare ITO electrode were determined as described in the supporting information. Using the model depicted in Figure 1c, the redox probe molecule diffusion coefficient in solution as measured with bare ITO electrode was determined as 1.2*10⁻⁶ cm² s⁻¹ and the active area $(1-\theta)$ as 0.34 for the incubated film (Figure 2a, red) and 0.15 for the non-pretreated film (Figure 2a, blue). The plots and result table for the unmodified ITO electrode are shown in Figure S3 and Table S1 (Supporting Information). The lower active area calculated from the non-pretreated films results from the higher charge-transfer resistance, which likely corresponds to a more blocking electrode due to interface charges. This interface charge originates from equilibrium shifts at the electrode interface, which lead to limited transport. Therefore, a lower active electrode area can be attributed to a different concentration ratio of oxidized and reduced species at the electrode. Possibly the incubation of the samples in KCl solution prior to EIS analysis increases the general mobility of ions inside the mesoporous silica thin film due to higher active silanol group content at the pore wall after incubation, which leads to lower values for $R_{\rm CT}$. It is known that this KCl incubation pre-treatment or in general incubation in water can influence the pore wall surface chemistry. Some studies showed that mesoporous silica can get more hydrophilic after adsorption of water from liquid or gas phase due to hydrolysis of the siloxane bonds to silanol groups.^[28] This increase in surface-active OH groups can also influence the transport based on hydrogen

 $\ensuremath{\mathbb{C}}$ 2021 The Authors. Advanced Materials Interfaces published by Wiley-VCH GmbH



Figure 2. Nyquist (left) and Bode plots (right) with phase angle (squares) and absolute impedance (circle) of mesoporous silica thin films on ITO electrode with different wetting properties: a) reference $\approx 20^{\circ}$, b) $\approx 45^{\circ}$, c) $\approx 70^{\circ}$, d) $\approx 80^{\circ}$. Black: Data recorded in 0.1 M aqueous KCI solution after incubation in KCI. Red: Same sample as shown in the black spectra, but KCI solution contained 1×10^{-3} M $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$ at pH = 3. Blue: Different comparable sample which was measured directly with 1×10^{-3} M $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$ at pH = 3 in 0.1 M KCI solution.

bond interactions. In a previous study adsorption-desorption curves of water in mesoporous silica thin film demonstrated that the surface changed with wetting. $\!^{[26]}$

The unmodified mesoporous thin films show a CA of $\approx 20^{\circ}$ and are compared to a PFODMCS functionalized sample with CA $\approx 45^{\circ}$, which is still hydrophilic, allowing water imbibition

Adv. Mater. Interfaces 2021, 2002095

2002095 (5 of 10)

ance from the faradaic contribution of the redox pair. For comparison, the same films were subsequently measured with

into both mesoporous films.^[26] EIS measurements in the sup-

porting electrolyte KCl without the redox probe after incubation in the electrolyte (Figure 2, black) was performed to differen-

tiate the non-faradaic elements like solvent and film resist-



www.advancedsciencenews.com

Table 1. Resistances of mesoporous silica thin films estimated by equivalent circuit models for the EI spectra shown in Figure 2 together with the model of Hillhouse as shown in the Supporting Information. Diffusion coefficients and accessible electrode area are calculated, as elucidated in the supporting information.

	Sample	≈20°	≈45°	≈70°	≈80°
Pretreated	$R_{\rm CT}/R_{\rm F}[{\rm k}\Omega]$	0.4	0.4	12	24
(Figure 2, red)	$R_{\rm W}$ [k Ω]	8.6	9.7	-	_
Not pretreated	$R_{\rm CT}/R_{\rm F}[{\rm k}\Omega]$	1	0.8	35	39
(Figure 2, blue)	$R_{\rm W}$ [k Ω]	9.5	7.9	-	-
D _f [10 ⁻⁸ cm ² s ⁻¹]	(1− <i>θ</i>) = 0.34	1.0	1.1	-	_
	(1− <i>θ</i>) = 0.15	2.2	2.7	-	-

[Ru(NH₃)₆]^{2+/3+} as redox pair (Figure 2, red). As expected, for hydrophilic mesoporous films (CA \approx 20°, Figure 2a; CA \approx 45° Figure 2b) the EI spectra of mesoporous films in contact with redox molecules show a semicircle and a 45° line in the Nyquist plot (Figure 2a,b red) corresponding to charge transfer resistance and Warburg diffusion. Without the presence of the redox pair (Figure 2a,b, black), the semicircle is not observed. Instead, a capacitor behavior is detected as almost 90° line in the Nyquist plot for high frequencies. The more hydrophobic mesoporous films with CA ≈70° and ≈80° (Figure 2c,d, red) lead to a larger and incomplete semicircle in the presence of $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$, indicating the expected hindrance of the redoxprobe molecule transport through the mesoporous film. For this reason, the measured resistance is not related to a charge transfer reaction and is therefore referred to as film resistance $R_{\rm F}$. Thereby it is remarkable that the PFODMCS-functionalized mesoporous film with CA ${\approx}80^\circ$ display an additional element compared to all other CA: a compressed semicircle with a diameter of around $\approx 1300 \Omega$ without redox probe and $\approx 1100 \Omega$ with redox probe is recorded followed by a linear section with an angle of almost 90°. It has to be noted that this first semicircle of the hydrophobic sample is not caused by the redox pair as it can also be detected also without redox molecules. The semicircle can be traced back to non-faradaic parameters of the film, which is probably enhanced in acidic pH due to the absence of electrostatic interaction with the pore wall of the mesoporous silica thin film. In the KCl solution, this semicircle appears with incubation for ≈80° film at pH 6 and without incubation for $\approx 70^{\circ}$ and $\approx 80^{\circ}$ films at pH 3 as shown in Figure S6 and S7 (Supporting Information). It can be assumed that nonwetted pores lead to a stronger contribution of the solvent and film resistance and capacitance to the impedance compared to water-filled pores. Probably, this is also leading to a higher solvent resistance in the spectra. The determined solvent resistance varies for incubated hydrophobic films around 240–300 Ω , whereas both hydrophilic films display a solvent resistance of ${\approx}200~\Omega.$ The solvent, charge transfer and film resistances are obtained by fitting the data to the corresponding EC, as shown in Figure 1, and by determination of the semicircle diameter. The impedance results illustrate a charge transfer resistance of $\approx 130 \Omega$ for ITO, $\approx 400 \Omega$ for both hydrophilic incubated films and to a film resistance of 12 k\Omega for the ${\approx}70^{\circ}$ film and to 24 k Ω for the \approx 80° film (Figure 2, red). The increase from ≈130 to 400 Ω can be correlated to the smaller active area of the



electrode and the slower diffusion due to the mesoporous film. The high values in the $k\Omega$ range for the hydrophobic and incubated mesoporous thin films demonstrate that no transport takes place in these not-wetted mesopores.

Furthermore, the solvent resistance and charge transfer are deduced from the plateau regions in the Bode plot. The solvent resistance is deduced from the higher frequencies data. The charge transfer resistance is detected in the medium frequency range in the case of hydrophilic films. The film resistance of the hydrophobic films is not detectable in the measured frequency range within the Bode plot.

In addition to the 45° line in the Nyquist plot for the Warburg impedance, the corresponding phase angle maximum of $\approx 30^{\circ}$ in the Bode plot for hydrophilic samples shows that transport occurs. For transport via diffusion, a phase angle of ≈45° is typically expected. The observed smaller phase angle of $\approx 30^{\circ}$ is ascribed to the mesoporous structure as the pore show elliptical shape, and the connections between pores are necks with a smaller diameter as compared to the pore center (Figure 1b). Consequently, the pore cross-section broadens in the transport direction after passing the pore neck and entering the pore, which can be described as a reservoir. Thereby, the frequency ω is correlated with the diffusion coefficient D and the penetration depth *l* of the alternating signal in the form of $\omega = D/l^2$. As the pore cross-section changes between neck and pore for a certain length, a distortion of the diffusion occurs for a specific frequency leading to a decrease in the imaginary component of the impedance and, therefore, in the phase angle. This phenomenon is described by Keiser et al.^[29] and Brandon and co-workers^[30] for different mesostructures.

Besides the literature-known pore shape and the above discussed mesoporous film wettability, the sample pre-treatment has a strong influence on the measured EIS data.

To investigate the influence of sample treatment on the obtained impedance spectra and thus on the detected probe molecule diffusion, a mesoporous film with a specific CA was measured directly in contact with [Ru(NH₃)₆]^{2+/3+} solution but without any pre-treatment (Figure 2, blue). Measuring the hydrophilic mesoporous film directly, the semicircle in the Nyquist plot has a bigger diameter (Figure 2a,b blue) as compared to the pretreated films (Figure 2a,b, red). The detected semicircle diameter corresponds to a charge-transfer resistance of $\approx 1000 \Omega$ for this unmodified mesoporous film. In the case of a PFODMCS functionalized but still hydrophilic mesoporous film (CA \approx 45°) a charge transfer resistance of \approx 800 Ω is deduced from the Nyquist plot. Besides, the maximum phase angle in the Bode plot is shifted from 30° to 40° for the unmodified mesoporous film. For the mesoporous film with a CA of ${\approx}45^\circ$ the phase angle does not change and stays at 30° as compared to the pretreated film with a CA of \approx 45° (Figures 2a,b, red).

Both observations, the larger semicircles, and phase angle, indicate that the incubation pre-treatment significantly decreases the charge transfer resistance and therefore increase the speed of the detected electrochemical reaction. This is consistent with the assumption stated above that higher surface-active silanol group content is expected, which enhance transport. For an active electrode area of 34% for incubated films considering the $[{\rm Ru}({\rm NH}_3)_6]^{2+/3+}$ bulk concentration of 1×10^{-3} m, the diffusion coefficient within the unmodified

Adv. Mater. Interfaces 2021, 2002095

2002095 (6 of 10)



www.advancedsciencenews.com

mesopores and PFODMCS functionalized mesopores with CA \approx 45° is determined to be around 1*10⁻⁸ cm² s⁻¹ (Table 1). The detected diffusion coefficients are about 100 times slower than in solution. It has to be considered that the real concentration of the redox probe molecule inside the pores and even more the ratio of probe molecule concentration in the oxidized and the reduced state at the electrode is, of course, not known, which is a source of errors in this calculation. Nevertheless, the magnitude of the determined diffusion coefficient corresponds well to the results of Hillhouse for unmodified mesoporous films, although a differently charged probe molecule was used.^[24a]

Theoretically, the accessible electrode area of 15% calculated for the non-pretreated mesoporous film leads to a diffusion coefficient of $2.2^{\times}10^{-8}$ cm² s⁻¹ for the unfunctionalized film and $2.7^{\times}10^{-8}$ cm² s⁻¹ for the \approx 45° film functionalized with PFODMCS. As it can be expected that the active electrode area will not change depending on the sample pre-treatment and all values for the mass transfer resistance $R_{\rm W}$ (Table 1) are comparable, it can be concluded that the diffusion does not depend on the functionalization or the sample pre-treatment. Therefore, the average diffusion coefficient which is determined for these mesoporous silica thin films with this EIS method can be determined as $\approx 1^{\times}10^{-8}$ cm² s⁻¹. In a previous study a solid area fraction of 35% was estimated with TEM, which confirms that a higher accessible electrode area is more realistic.^[26]

Using the Randles-Sevcik equation and cyclic voltammograms, a diffusion coefficient of 7.8*10⁻⁶ cm² s⁻¹ is determined for the unfunctionalized mesoporous silica thin film, as shown in the supporting information (Figure S2, Supporting Information). Literature values for the diffusion coefficient of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3}$ in solution are around $8{\times}10^{-6}~\text{cm}^2~\text{s}^{-1}$ measured in contact with a bare electrode.[31] This significantly faster diffusion coefficient determined by CV and Randles-Sevcik equation strongly indicates that the Randles-Sevcik equation includes the diffusion outside the film to a large extent as the diffusion coefficient is almost like without porous structure. In this study, a diffusion coefficient of 1.2*10⁻⁶ cm² s⁻¹ was determined for $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3}$ in solution with a bare ITO electrode (Figure S3 and Table S1, Supporting Information), which is lower than expected. Nevertheless, both diffusion coefficients are in the same order of magnitude.

Finally, the PFODMCS functionalized film with CA \approx 45° (Figure 2b) shows almost the same behavior in EIS and CV (Figure S1, Supporting Information) as the unmodified mesoporous silica thin film (CA \approx 20°, Figure 2a), indicating the PFODMCS amount does not significantly influence the transport characteristics of mesopores for ions at acidic pH as the pores are still filled with water, and only a small part of the pore surface is covered with the silane.

As no transport takes place for the more hydrophobic samples, the diffusion coefficient cannot be calculated. Nevertheless, the influence of the incubation is slightly reflected in the film resistance (Figure 2c,d) and in CV measurements (Figure S8, Supporting Information). The mesoporous film with a CA of $\approx 70^\circ$ shows a resistance of 35 k Ω and with a CA of $\approx 80^\circ$ 39 k Ω . A CA of $\approx 70^\circ$ is the threshold between the wetted and non-wetted state of the PFODMCS functionalized mesoporous films at acidic pH. Additionally, transport can still be observed under basic conditions.^[26] Therefore, the

Adv. Mater. Interfaces 2021, 2002095

2002095 (7 of 10)



www.advmatinterfaces.de

 ${\approx}70^{\circ}$ film is probably stronger influenced by the incubation than the ${\approx}80^{\circ}.$

Furthermore, the non-pretreated $\approx 70^{\circ}$ film (Figure 2c, blue) displays a suppressed semicircle with a diameter of $\approx 1000 \Omega$ corresponding to a shift of the plateau in the Bode plot from ≈300 Ω (red) to ≈1400 Ω (blue). As this is also observed without redox species (Figure S7, red, Supporting Information), it can be assumed that this semicircle originates from non-faradaic contributions as for the ${\approx}80^{\circ}$ films. Interestingly, and in contrast to the mesoporous films with CA ${\approx}80^\circ\!,$ the additional semicircle for mesoporous films with CA ≈70° only occurs for non-pretreated samples. This indicates that an increase in silanol content due to the pre-treatment (Figure 2c, red and Figure S6, green, Supporting Information) prevent this semicircle formation originating from non-faradaic contributions. Finally, it can be concluded that the samples with CA $\approx 70^{\circ}$ can be significantly influenced by pre-treatment to achieve much lower film resistances, but transport in the film still cannot be observed.

In general, it has to be noted that slight variations in the EI spectra occur if the same sample is measured several times or if one mesoporous thin film is measured on two different positions, as shown in the supporting information in Figure S5 (Supporting Information). This also applies to different unfunctionalized films and different bare ITO electrodes, as shown in Figures S3 and S4 (Supporting Information). Consequently, small variations in the spectra, including the diameter of the semicircle and phase angle, are judged as not significant and have not been discussed, and special attention has been dedicated to the comparability of the general appearance of the EI spectra and thus the significance of the discussed trends.

2.2.3. EIS of ITO Electrode and Mesoporous Silica Thin Films at Different Potentials

As an equimolar presence of $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ and $[Ru(NH_3)_6]^3+$ is assumed to calculate the diffusion coefficient, one important parameter for impedance spectroscopy characterization using redox-active probe molecules is the applied voltage. The formal potential has to be determined to achieve a 1:1 ratio of the oxidized and reduced state at the electrode. All data presented in Figure 2 have been recorded at their formal potential at -130 mV. **Figure 3** depicts impedance spectra at applied voltages of -200 mV to 0 V for ITO (a) and -130 to -170 mV, including 0 V for mesoporous silica thin film (b) for non-pretreated mesoporous films. For these samples, the formal potential was determined to be around -130 to -145 mV depending on the scan rate of CV (Figure S1, Supporting Information).

Varying the applied potential between -100 and -160 mV a semicircle with a constant diameter of around 200 Ω and a line with an angle of 45° for the Warburg diffusion can be detected in the Nyquist plot for the unmodified ITO electrode (Figure 3a). This corresponds to comparable impedance magnitudes and phase angles between 15°-20° at ~700 Hz in the Bode plot. When the voltage approaches 0 V, the phase angle increases up to ~60°, and the Nyquist plot is transforming into a vertical line indicating capacitive behavior. Potentials of -180 and -200 mV result only in a linear section in the Nyquist plot



Figure 3. Nyquist (left) and Bode plots (right) with phase angle (squares) and absolute impedance (circles) of ITO a) and an unmodified mesoporous silica thin films b) on ITO electrode at different potentials. Measurements were done with the probe molecule $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$ at pH = 3 with bulk concentration of 1×10^{-3} m in 0.1 m aqueous KCI solution.

with increasing phase angle to 50–60°. For the mesoporous silica thin film deposited on the ITO electrode the semicircle in the Nyquist plot is less complete than for unmodified ITO and can only be observed for the voltages between –130 and –150 mV with a constant diameter and, therefore, with identical charge-transfer resistance of ${\approx}700~\Omega.$

This voltage-dependent changes in the EI spectra demonstrate that only small variations in potential are acceptable to avoid significant changes in the detected charge transfer resistance. This is especially helpful considering that direct proof of a present equimolar concentration of the redox pair in confinement is not possible and that slight variations between different EI spectra for identical mesoporous film categories are observed, as shown in Figure S5 (Supporting Information).

With increasing potential, the charge-transfer of an unmodified hydrophilic mesoporous film (Figure 3b) is increasing with the diameter of the semicircle to $\approx\!1100~\Omega$ at -160~mV and $\approx\!1500~\Omega$ for -170~mV. This increase in charge-transfer

resistance with increasing applied formal potential indicates a stronger blocking of the electrode, probably due to the absence of an equilibrium state and thus the deviation from the equimolar concentration of oxidized and reduced redox probe molecules. At 0 V the charge-transfer resistance is fitted to ${\approx}42$ kΩ, which shows that no redox reaction occurs at the electrode, and consequently, that transport cannot be detected. This is in agreement with the absence of a semicircle and the corresponding plateau in the Bode plot. The maximum phase angle shifts from $\approx 30^{\circ}$ for -130 to -150 mV at ≈ 30 Hz, to $\approx 35^{\circ}$ for -160 mV, ≈45° for ≈170 mV, and 80° for 0 V at ≈10 Hz. A higher phase angle maximum is reached with mesoporous thin films at a lower frequency than with ITO, which corresponds to a more hindered transport as expected due to the porous structure in comparison to transport in solution above an unmodified ITO electrode.

Additionally, the determination of the formal potential with CV leads to slight variations depending on the sample and the

Adv. Mater. Interfaces 2021, 2002095

2002095 (8 of 10)

 $\ensuremath{\mathbb{C}}$ 2021 The Authors. Advanced Materials Interfaces published by Wiley-VCH GmbH



www.advancedsciencenews.com

scan rate. For ITO, the formal potential was determined as -145 mV at a scan rate of 200 mV s⁻¹ and -140 mV at 100 mV s⁻¹ and for mesoporous silica thin film as -130 mV at 200 mV s⁻¹ and -135 mV at mV s⁻¹.

In summary, Figure 3 demonstrates the importance of the formal potential during EIS measurements and that EIS-based analysis of transport depends significantly on an equilibrium state of the redox reaction at the electrode surface. The charge-transfer can only take place if there is no blocking effect originating from an excess of one part of the redox pair. The mesoporous silica thin films hinder the transport due to their nanoscale porous structure, which is expressed in higher phase angles at lower frequencies compared to the bare electrode and in a higher charge transfer resistance.

3. Conclusion

It has been demonstrated that EIS allows systematic insight into transport properties of mesoporous silica thin films with gradually tuned wettability beyond the simple fact that the pores are wetted or non-wetted and, therefore, open or closed to probe molecules. Using EIS, the independent determination of the charge-transfer resistance and the mass-transfer resistance and, therefore, the diffusion coefficient allows quantification of the mesoporous silica film impact on the transport of molecules inside the mesoporous structure. In the hydrophilic regime (CA < 70°) with wetted pores, the diffusion of ions in the mesoporous film is not significantly influenced by the applied functionalization and thus by the exact contact angle. It is important to note that the sample pre-treatment has a strong influence on the observed charge-transfer resistance, giving insights into ionic transport hindrance.

The diffusion coefficient of $[\operatorname{Ru}(\operatorname{NH}_{3})_6]^{2+/3+}$ in aqueous solution in the mesoporous silica thin film is determined as $\approx 1^{\pm}10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ with an accessible area of 34% calculated from pre-treated hydrophilic thin films. This is significantly smaller than the diffusion coefficient deduced from cyclic voltammo-grams using the Randles-Sevcik equation (7.8*10⁻⁶ cm² s⁻¹) which clearly demonstrates the influence of the impact in bulk solution outside the mesoporous thin film for CV measurements. The ionic transport in mesopores was determined to be 100 times slower than the diffusion in solution. As expected, Nyquist and Bode plots of the PFODMCS functionalized mesoporous silica thin films with CA of $\approx 70^{\circ}$ and $\approx 80^{\circ}$ show no transport as demonstrated by very high film resistances of 12–24 k Ω for incubated films and 35–39 k Ω for non-pretreated films at acidic pH.

4. Experimental Section

Preparation of Mesoporous Silica Thin Films and Functionalization via Vapor-Phase Deposition: The procedure of the previous work of Khalil et al. was followed.^{126]} Mesoporous silica thin films were prepared with Pluronic F127 (Sigma-Aldrich) as a template with TEOS (Alfa Aesar) as precursor by sol-gel chemistry. The solution was composed of the following molar ratios: 1:0.0075:10:40:0.28 (TEOS, Pluronic F127, H₂O, ethanol, 37% HCl) and stirred overnight. The thin films were deposited on indium tin oxide (ITO, Delta Technologies) via dip-coating with a

Adv. Mater. Interfaces 2021, 2002095

2002095 (9 of 10)



www.advmatinterfaces.de

withdrawal speed of 2 mm s⁻¹ at 23 °C and relative humidity of =50%. After dip-coating, the films were kept under this conditions for around 60 min and then treated with the following heating program: heating up to 60 °C in 10 min and staying for 60 min at this temperature, heating up to 130 °C in 10 min and holding this for 60 min, heating up to 350 °C with a rate of 1 °C min⁻¹ and staying for 120 min at 350 °C to remove the template. After cooling down to room temperature, samples were rinsed with ethanol.

Vapor-phase deposition was done with 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl dimethylchlorosilane (abcr) was carried out as previously described in a vacuum chamber at room temperature.^[26] The reaction chamber with the samples was alternately evacuated and filled with nitrogen three times. Under nitrogen PFODMCS (20 μ L) was deposited, and subsequently, a reduced pressure of 40 mbar was applied. After a specific time, the samples were removed, rinsed with ethanol, and extracted in ethanol and toluene.

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Cyclic Voltammetry (CV): All electrochemical experiments were performed using a Metrohm Autolab PGSTAT204 potentiostat with FRA32M module for EIS measurements in combination with Nova 2 software and the measuring cell TSC Surface from rhd instruments together with their electrodes at room temperature. $^{\rm [26]}$ The three-electrode setup consisted of an Ag/ AgCl micro reference electrode, a glassy carbon counter electrode, and mesoporous thin films on a conductive ITO surface as working electrode (Delta Technologies) with an exposed area of 0.28 cm². A 0.1×10^{-3} M solution of $[{\rm Ru}({\rm NH}_3)_6]^{2+/3+}$ (Alfa Aesar) as positively charged with 1 N HCl was used as electrolyte. Incubation in KCl solution was performed for 1–2 h. First CV was measured between –0.6 and 0.2 V at different scan rates: 200 mV s⁻¹, 100, 25, 300, 500, 200 mV s⁻¹. The formal potential for the probe molecule was determined with CV spectra at a scan rate of 100 mV s⁻¹ and applied as a fixed DC set point on the electrochemical cell. The average value of -130 mV was used. In addition, a small amplitude of 10 mV was applied as AC bias. The npedance was measured over a frequency range between 0.1 Hz to 100 kHz. The data analysis of the El spectra was done with the software RelaxIS 3 from rhd instruments by fitting to the equivalent circuit models shown in Figure 1 and Equation (8) shown in the Supporting Information. For this setup, a small semicircle for high frequencies occurred, which is independent of the sample and the redox species. It could be caused by cables or electrodes. This semicircle is deformed and does not add any information, so it was excluded from the analysis, and the full frequency spectrum is not displayed in the final data. The general measurement setup and analysis was based on the work of Hillhouse and co-workers $\space{\space{24a}}$

Supporting Information

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

Acknowledgements

This work was financially supported by Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) under the project number BR4806/5-1, the German Research Foundation (DFG) within the Collaborative Research Centre 1194 "Interaction between Transport and Wetting Processes", Project-ID 265191195, project C04, by the Rhein-Main University collaboration, and by the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Program (ERC StG grant agreement no. 803758). Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.



wadvancedsciencenews.com

Data Availability Statement

Research data are not shared

Keywords

electrochemical impedance spectroscopy, ionic transport, mesoporous silica thin films, wettability

> Received: December 1, 2020 Revised: February 4, 2021 Published online:

- [1] a) G. J. A. A. Soler-Illia, O. Azzaroni, Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 1107; b) R. Li, L. Zhang, P. Wang, Nanoscale 2015, 7, 17167; c) P. Xu,
 C. Chen, X. Li, Sci. Rep. 2015, 5, 17171; d) J. Wei, Z. Sun, W. Luo,
 Y. Li, A. A. Elzatahry, A. M. Al-Enizi, Y. Deng, D. Zhao, J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 1706; e) M.-H. Sun, S.-Z. Huang, L.-H. Chen, Y. Li, X.-Y. Yang, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, Chem. Soc. Rev. 2016, 45, 3479.
- [2] L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso, A. Quach, C. Sanchez, J. Mater. Chem. 2005, 15, 3598.
- [3] a) S. Alberti, G. J. A. A. Soler-Illia, O. Azzaroni, Chem. Commun. 2015, 51, 6050; b) B. Yameen, M. Ali, R. Neumann, W. Ensinger, W. Knoll, O. Azzaroni, Small 2009, 5, 1287; c) A. M. Jennifer Perona, X. Zhaoa, D. Edwards, M. Adachi, Z. S. Tatyana Soboleva, Z. Xie, T. Navessina, S. Holdcroft, J. Membr. Sci. 2010, 356, 44; d) B. V. V. S. P. Kumar, K. P. Sonu, K. V. Rao, S. Sampath, S. J. George, M. Eswaramoorthy, ACS Appl. Mater. Interfaces 2018, 10, 23458; e) S. Schmidt, S. Alberti, P. Vana, G. J. A. A. Soler-Illia, O. Azzaroni, Chem. - Eur. J. 2017, 23, 14500.
- [4] a) X. Lin, Q. Yang, F. Yan, B. Zhang, B. Su, ACS Appl. Mater. Inter-faces 2016, 8, 33343; b) X. Lin, B. Zhang, Q. Yang, F. Yan, X. Hua, B. Su, Anal. Chem. 2016, 88, 7821.
- [5] a) X. Hou, Y. Hu, A. Grinthal, M. Khan, J. Aizenberg, Nature 2015, 519, 70; b) Z. Sheng, J. Zhang, J. Liu, Y. Zhang, X. Chen, X. Hou, Chem. Soc. Rev. 2020, 49, 7907.
- [6] a) K. Joanna, C. Sophie, K. Wojciech, K. Katarzyna, Appl. Sci. 2017, 7, 402; b) X. Chen, X. Gao, K. Fu, M. Qiu, F. Xiong, D. Ding, Z. Cui, Z. Wang, Y. Fan, E. Drioli, Desalination 2018, 443, 212.
- [7] S. Rao, C. I. Lynch, G. Klesse, G. E. Oakley, P. J. Stansfeld, S. J. Tucker, M. S. P. Sansom, Faraday Discuss. 2018, 209, 231.
- [8] M. Pevarnik, K. Healy, M. Davenport, J. Yen, Z. S. Siwy, Analyst 2012, 137, 2944.
- [9] a) K. Huang, I. Szleifer, J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 6422; b) M. Dübner, M.-E. Naoum, N. D. Spencer, C. Padeste, ACS Omega 2017, 2, 455.
- [10] a) D. Fattakhova Rohlfing, J. Rathouský, Y. Rohlfing, O. Bartels, M. Wark, Langmuir 2005, 21, 11320; b) R. Brilmayer, C. Hess, A. Andrieu-Brunsen, Small 2019, 15, 1902710; c) M. Etienne, A. Walcarius, Electrochem. Commun. 2005, 7, 1449; d) M. B. Serrano,



/ww.advmatinterfaces.de

C. Despas, G. Herzog, A. Walcarius, Electrochem. Commun. 2015, 52, 34; e) T. Nasir, G. Herzog, M. Hébrant, C. Despas, L. Liu, A. Walcarius, ACS Sens. 2018, 3, 484; f) F. Yan, X. Lin, B. Su, Analyst 2016, 141, 3482; g) A. Walcarius, *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 4098; h) M. Etienne, Y. Guillemin, D. Grosso, A. Walcarius, *Anal. Bioanal.* Chem. 2013, 405, 1497.

- [11] M. Etienne, A. Quach, D. Grosso, L. Nicole, C. Sanchez, A. Walcarius, Chem. Mater. 2007, 19, 844.
- [12] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, J. Chem. Educ. 2018, 95, 197. [13] Y. Guillemin, M. Etienne, E. Aubert, A. Walcarius, J. Mater. Chem.
- 2010, 20, 6799.
- [14] D. D. Macdonald, Electrochim. Acta 2006, 51, 1376.
- [15] P. Yadav, K. Pandey, V. Bhatt, M. Kumar, J. Kim, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2017, 76, 1562.
 [16] Y. Xu, X. Xie, Y. Duan, L. Wang, Z. Cheng, J. Cheng, *Biosens.*
- Bioelectron. 2016, 77, 824.
- [17] M. Behzadnasab, S. M. Mirabedini, M. Esfandeh, R. R. Farnood, Prog. Org. Coat. 2017, 105, 212.
- [18] S. Permeh, K. Lau, M. Duncan, Coatings 2019, 9, 518.
- [19] a) Y. Sone, J. Electrochem. Soc. 1996, 143, 1254; b) J. J. Fontanella, M. G. McLin, M. C. Wintersgill, J. P. Calame, S. G. Greenbaum, Solid State Ionics 1993, 66, 1.
- [20] A. S. Roy, S. Gupta, S. Seethamraju, G. Madras, P. C. Ramamurthy, Composites, Part B 2014, 58, 134.
- [21] M. Zhang, Q. Zhai, L. Wan, L. Chen, Y. Peng, C. Deng, J. Xiang, J. Yan, Anal. Chem. 2018, 90, 7422.
- [22] S. Zhou, E. Guilfoil, Y. He, S. Nagpure, S. Z. Islam, M. A. Khan, S. E. Rankin, B. L. Knutson, Adv. Mater. Interfaces 2020, 7, 1901787.
- [23] Q. Sun, F. Yan, L. Yao, B. Su, Anal. Chem. 2016, 88, 8364.
- [24] a) T. Wei, H. W. Hillhouse, Langmuir 2007, 23, 5689; b) V. N. Urade, T. Wei, M. P. Tate, J. D. Kowalski, H. W. Hillhouse, Chem. Mater. 2007, 19, 768.
- [25] T. Young, Philos. Trans. R. Soc. London 1805, 95, 65.[26] A. Khalil, M. Zimmermann, A. K. Bell, U. Kunz, S. Hardt, H.-J. Kleebe, R. W. Stark, P. Stephan, A. Andrieu-Brunsen, J. Colloid Interface Sci. 2020, 560, 369.
- Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P. Bueno, E. Longo, [27] J. L. O. S. Bulhões, J. Electroanal. Chem. 1998, 452, 229.
- [28] a) A. Matsumoto, T. Sasaki, N. Nishimiya, K. Tsutsumi, Langmuir 2001, 17, 47; b) J. Rathouský, M. Thommes, in Studies in Surface Science and Catalysis 170, Vol. 170 (Eds: R. Xu, Z. Gao, J. Chen, W. Yan), Elsevier, Amsterdam, Netherlands 2007, p. 1042; c) S. Inagaki, Y. Fukushima, Microporous Mesoporous Mater. 1998, 21, 667
- [29] H. Keiser, K. D. Beccu, M. A. Gutjahr, Electrochim. Acta 1976, 21, 539.
- [30] S. J. Cooper, A. Bertei, D. P. Finegan, N. P. Brandon, Electrochim. Acta 2017, 251, 681.
- [31] a) J. Moldenhauer, M. Meier, D. W. Paul, J. Electrochem. Soc. 2016, 163, H672; b) S. Licht, V. Cammarata, M. S. Wrighton, J. Phys. Chem. C 1990, 94, 6133; c) Y. Wang, J. G. Limon-Petersen, R. G. Compton, J. Electroanal. Chem. 2011, 652, 13; d) C. E. Banks, N. V. Rees, R. G. Compton, J. Electroanal. Chem. 2002, 535, 41; e) F. Marken,
 - J. C. Eklund, R. G. Compton, J. Electroanal. Chem. 1995, 395, 335.

Adv. Mater. Interfaces 2021, 2002095

2002095 (10 of 10)

5.2. Benetzungsdefinierte Tropfenimbibition in mesoporöse Silicafilme

Neben dem in Kapitel 5.1 beschriebenen Ionentransport wirkt sich die Benetzung von Mesoporen auch auf den Flüssigkeitstransport aus. Zumal die Ionen für den Transport solvatisiert vorliegen, ist dieser unweigerlich an die Flüssigkeitsbewegung in dem porösen Gerüst gekoppelt.

Besonders Vorgänge, die die Imbibition und Kondensation von Wasser in poröse Strukturen beinhalten, sind für etliche natürliche Phänomene, wie dem vaskulären Fluss in Pflanzen³⁰² oder der Wolkenbildung³⁰³ sowie technischen Prozessen, wie Druckapplikationen und Wasseraufarbeitung, von größter Bedeutung^{58, 178}.

Die Flüssigkeitsausbreitung in porösen Schichten ist äußerst komplex, da sie durch mehrere, simultan auftretende, Phänomene beeinflusst wird. Der Einfluss der Struktur mesoporöser Dünnfilme auf die Imbibition von Wasser war bereits Bestandteil mehrerer Forschungsarbeiten mit ähnlichen Ergebnissen.^{39, 43}

Die räumliche Einschränkung führt zu einer Ausbreitung von Wasser, die von der natürlichen Kapillarität des Materials, Verdampfung über dem Film und einem kooperativen Mechanismus von Kondensation und Verdampfung an der Flüssigkeitsfront in dem Film, dominiert wird. Dabei folgt sie einer modifizierten Lucas-Washburn-Beziehung.⁴⁰

Es konnte gezeigt werden, dass diese Kondensations-/Verdampfungszyklen sich in einer oszillierenden Imbibitionfront äußern und auf den Hysterese-Charaktere der Mesoporen zurückzuführen ist^{43, 45} (siehe Fig. 1a im Manuskript oder Abbildung 2-10).

In den Studien wurden verschiedene Strukturen verglichen, die jedoch auch auf unterschiedliche Materialien zurückgehen. Diese wirken sich unmittelbar auf die Benetzungseigenschaften der Materialien aus, was nicht berücksichtigt wurde. Diese Eigenschaften spielen jedoch eine essenzielle Rolle für diverse Flüssigkeiten oder weichen Materien in einem festen *Confinement*.⁵

Die Frage nach dem Einfluss der Benetzbarkeit auf die Wasserimbibition und –kondensation in Silicamesoporen motivierte zur Untersuchung der Tropfenimbibition mit einem optischen Draufsicht-(engl.: *Top view*)-Ansatz.

Bedingt durch die geringen Schichtdicken (< 1 μ m) der mesoporösen Schichten führt eine Imbibition nur zu einem schwachen Kontrast zwischen Luft- oder Wasser-gefüllten Mesoporen. Infolgedessen wurde in dieser Arbeit eine Optimierung einer Messmethodik durchgeführt, die den Kontrast verstärkte und eine Aufzeichnung der Flüssigkeitsausbreitung möglich machte. Hierzu wurde ein Objektiv mit integrierter kollimierter-koaxialer Beleuchtung verwendet. In Zusammenarbeit mit Felix Schäfer und Niels Postulka (Arbeitsgruppe Prof. Biesalski, Fachbereich Chemie, TU-Darmstadt) wurde eine Pixel-basierte Analysemethode entwickelt, die nicht nur die Ermittlung der Tropfen- und Imbibitionsfrontausbreitung ermöglichte, sondern auch die Oszillationen dieser Front abbilden ließ. Dadurch konnten die Imbibitionskinetiken mit höherer zeitlicher Auflösung als aus der Literatur bekannt³⁹⁻⁴⁰ aufgezeichnet werden. Durch Verwendung der Benetzungs-eingestellten mesoporösen Silicafilme aus Kapitel 5.1 konnte außerdem ein signifikanter Einfluss der Benetzbarkeit auf die Wasserimbibition beobachtet werden. Ein steigender Kontaktwinkel reduzierte nicht nur die Imbibitionslänge, sondern er änderte auch die Kinetik, mit der die Poren befüllt werden.

Bis zu einem CA von ~60° konnte ein Imbibitionsring, der über die Dreiphasenkontaktlinie des Tropfens ragte, beobachtet werden. Bei einem höheren CA von ~70° erfolgte eine Imbibition nur direkt unter dem Tropfen, aber nur bei Anwesenheit von negativer Wandladung durch Erhöhung des pH-Werts. Für CA > 70° konnte keine Imbibition, trotz Verwendung von alkalischem Wasser, aufgenommen werden.

Somit konnten die in Kapitel 5.1 definierten drei Regime für den Ionentransport auch für den Flüssigkeitstransport per Tropfenimbibition beobachtet werden, was die enge Verknüpfung zwischen diesen zwei Phänomenen untereinander und mit der Benetzbarkeit verdeutlichte.

Für eine unfunktionalisierte Referenzprobe wurde die Imbibition, wie von Mercuri et al. beschrieben⁴⁰, adäquat durch ein modifiziertes Lucas-Washburn-Gesetz repräsentiert. Jedoch konnte dieses Modell nach Funktionalisierung nur noch die initiale Imbibition für einen kurzen Zeitraum von \sim 30 s angemessen beschreiben. Anschließend wurde eine erneute Ausbreitung der Imbibitionsfront beobachtet, was einer Aktivierung der Oberfläche durch den Kontakt mit Diese Wasser zugeschrieben wurde. Aktivierung sorgte für einen zweistufigen Flüssigkeitsausbreitungsprozess, bis die Verdampfung Schrumpfen des ein Tropfendurchmessers bewirkte.

Weiterhin konnten durch Verwendung des einfachen Versuchsaufbaus die Oszillationen der Wasserfront im mesoporösen *Confinement* bestätigt und um den Aspekt der Benetzung erweitert werden. Ein steigender CA sorgte für eine Verringerung der Oszillationsamplitude, was anhand von Sorptionsmessungen auf einen Anstieg des kritischen Dampfdrucks, der zur kapillaren Kondensation nötig ist, zurückgeführt werden konnte.

Somit konnte ein Mess-*setup* vorgestellt werden, welches fundamentale Einblicke in den Ausbreitungsmechanismus von Wasser und dessen Abhängigkeit von der Benetzbarkeit im *Nanoconfinement* zulässt. Diese Ergebnisse sind für alle Anwendungsbereiche von großer Wichtigkeit, welche nanoporöse Materialien verwenden, wie z.B. im Bereich der Sensor- oder Katalysatortechnologie.

Mein Beitrag zu der Veröffentlichung beinhaltet alle experimentellen Versuche von der Herstellung der mesoporösen Silicafilme durch Tauchbeschichtung, Funktionalisierung mittels Gasphasenabscheidung eines perfluorierten Chlorsilans, sowie die Optimierung einer geeigneten Messstrategie zur Abbildung und Aufnahme der Tropfenimbibition von Wasser in die Dünnfilme. Infolgedessen wurde ebenfalls von mir die Analytik mit dem optimierten Messaufbau durchgeführt. Außerdem erfolgte weitere Analytik in Form von Kontaktwinkel-, Ellipsometrie- und Sorptionsmessungen durch mich, was es ermöglichte, eine zweistufige Imbibitionskinetik als Folge einer Oberflächenaktivierung, ausgelöst durch Verdampfungs- und Kondensationszyklen, zu eruieren.

Niels Postulka (Arbeitsgruppe Prof. Biesalski, Fachbereich Chemie, TU-Darmstadt) stellte den Code zur pixelbasierten Auswertung von Schwarz/Weiß-Bildern zur Verfügung, der in Kooperation mit Felix Schäfer (Arbeitsgruppe Prof. Biesalski, Fachbereich Chemie, TU-Darmstadt) zur Auswertung der Tropfenimbibitionskinetik optimiert wurde.

Mathias Stanzel aus unserer Arbeitsgruppe hat Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind in RSC Nanoscale veröffentlicht:

A. Khalil, F. Schäfer, N. Postulka, M. Stanzel, M. Biesalski, A. Andrieu-Brunsen, Wettabilitydefined droplet imbibition in ceramic mesopores, *Nanoscale*, **2020**, 12: 24228-24236

Die *Supporting Information* ist nicht abgedruckt, aber in der elektronischen Version dieses Artikels (doi.org/10.1039/D0NR06650H) verfügbar.

Publiziert von der Royal Society of Chemistry unter der Creative Common Attribution 3.0 (CC By 3.0) Unported Licence.

Nanoscale



PAPER



Cite this: Nanoscale, 2020, 12, 24228

Wettability-defined droplet imbibition in ceramic mesopores[†]

Adnan Khalil, Felix Schäfer, Niels Postulka, Mathias Stanzel, Markus Biesalski and Annette Andrieu-Brunsen 💿 *

Wettability-defined liguid infiltration into porous materials in nature and several industrial applications is of fundamental interest. Direct observation of wetting-controlled imbibition in mesopores is anticipated to deliver important insights into the interplay between nanoconfined liquid movement and nanoscale wettability. We present a systematic study of water imbibition into mesoporous silica thin films with wetting properties precisely adjusted through chemical functionalization. We observe the liquid infiltration, resulting in an imbibition ring around the water droplet, by top-view imaging using a camera with collimated coaxial illumination. With decreasing hydrophilicity, the maximum imbibition area around the droplet decreases, accompanied by a simultaneous change in the imbibition kinetics and imbibition mechanism. Initially, the imbibition kinetics follow a modified Lucas-Washburn law that considers a strong influence of evaporation. However, with increasing imbibition time after reaching constant imbibition ring dimensions, the imbibition area starts to increase again, causing a deviation from the applied model. This observation is ascribed to water-mediated surface activation at the imbibition front, leading to a slightly increased wettability, which is also confirmed by water adsorption measurements. Furthermore, recently described spontaneous condensation-evaporation imbalances that cause oscillations of the imbibition front could be verified and were studied with regard to changing wetting properties. By increasing the contact angle of the material and therefore the partial pressure needed for capillary condensation, the amplitude of the imbibition front oscillations decreases. These results provide insights into the wettabilitydefined complex movement of water in mesoporous structures, which has practical implications, e.g., for nano/microfluidic devices and water purification or harvesting.

Received 15th September 2020, Accepted 23rd November 2020 DOI: 10.1039/d0nr06650h

rsc.li/nanoscale

Introduction

In our everyday life, we encounter many processes based on liquid imbibition into a porous material, ranging from raindrops penetrating building walls to inkjet printing on paper. These processes are thus of extraordinary importance in both nature and technical applications. In nature, water is omnipresent within soils or the atmosphere, and its behavior in porous media is fundamental for, *e.g.*, vascular flow in plants¹ and cloud formation *via* water condensation on small atmospheric particles.² In technology, liquid imbibition is important for many applications, including several printing processes, oil recovery, porous material-based separation and cooling of microelectronic devices, among others.^{3,4} For this reason, the dynamics of liquid imbibition have been examined for many

Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany.

E-mail: annette.and rieu-brunsen @tu-darmstadt.de

24228 | Nanoscale, 2020, 12, 24228-24236

years, starting from the early works of Lucas⁵ and Washburn⁶ to recent studies of nanoporous materials.^{7,8} In nanopores, the penetration of a wetting liquid has been reported to follow the classical Lucas-Washburn equation, even at the smaller end of the mesoscale. This holds true if evaporation can be neglected.8-11 Additionally, driven by capillary condensation, pores on the nanoscale can be filled with water even in contact with an aqueous vapor phase. Thereby, capillary condensation can trigger an imbibition-like wetting front, whose dynamics can be described by a modified Lucas-Washburn equation.¹² In this context, Ceratti et al. demonstrated for hydrophilic mesoporous films that the natural liquid infiltration into the nanoporous material is determined by a cooperative mechanism, which involves liquid transport by capillarity and vapor transport by evaporation at the wetting front followed by capillary condensation.9 These capillary phenomena governing mass transport are strongly defined by the porous structure and by evaporation, respectively.9,13 More recently, the group of Berli provided insights into the imbibition dynamics of water in mesoporous films by describing oscillations of the imbibition front that follow spontaneous condensation-evapor-

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2020

 $[\]dagger\, Electronic$ supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/ d0nr06650h

Nanoscale

ation imbalances caused by the hysteretic adsorption behavior of water in mesoporous materials.7,14,15 Nevertheless, none of these studies considered the influence of the wetting of the nanopores on the imbibition or condensation-evaporation oscillation at the wetting front, although the contact angle has a significant influence on the dynamics of liquid propagation.11 Correlation of the wetting properties with the liquid transport in a nanoconfined space would be of high interest, since the area of wetting phenomena is where chemistry, physics and engineering coincide.16 Recently, we described the influence of wettability on the ionic transport in mesopores. By gradually adjusting the wettability, two transport paths for ions have been identified. By linking the condensation behavior, nanopore wall charge and wettability, a wetting regime in which a condensed water film forms that allows ionic transport along the pore wall has been described.17

In this study, we use mesoporous silica thin films and video recording of water-filled mesopores to investigate the influence of wettability on droplet imbibition and thereby water movement as well as the dynamic water front behavior in mesopores. We prepared mesoporous silica thin films by using evaporationinduced self-assembly via a simple dip-coating process. Our mesoporous films were used as nanoporous models to answer a number of fundamental questions. Firstly, we were interested in understanding the influence of wettability on the imbibition area around a droplet, deposited on the mesoporous surface. The wettability of the obtained mesoporous silica thin films was gradually adjusted by vapor phase deposition and covalent grafting of nonpolar silanes to the intrinsically hydrophilic silica material, as previously reported.17 Next, we addressed the question of the influence of the wetting properties on the imbibition kinetics and compared it to results from literature that did not consider wettability effects.9,15 Finally, we evaluated oscillations in the imbibition front with regard to designed wetting properties. We expect these results to have a strong impact on, e.g., lab-on-chip devices depending on the microenvironment. Furthermore, the wettability-designed imbibition properties of the mesoporous films present a promising alternative to creating patterned surfaces by utilizing the droplets' own Marangoni flow caused by solvent evaporation.¹⁸⁻²² Thereby, the evaporation is strongly defined by the wettability and capillarity of the mesoporous material.

Experimental section

Materials

Pluronic® F127 was purchased from Sigma-Aldrich. Tetraethoxysilane (TEOS) was purchased from Alfa Aesar, and 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl dimethylchlorosilane (PFODMCS) was purchased from Fluorochem. Ethanol (absolute) was purchased from Merck Millipore. All chemicals were used as received unless otherwise noted.

Mesoporous thin film preparation

Mesoporous silica thin films were prepared by sol-gel chemistry using Pluronic® F127 as a template in the presence of

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2020

TEOS as a precursor in the following molar ratios: 1 TEOS: 0.025 F127: 34.5 H2O: 40 ethanol: 0.08 HCl. The solution was stirred for 20 min before dip-coating with a withdrawal speed of 2 mm s^{-1} to produce thin films. The thin films were deposited on glass or silicon wafer (Si-Mat) substrates at a relative humidity (RH) of ~50% and a temperature of ~25 °C. Freshly deposited films were kept under these climate conditions for at least 1 h before being thermally treated. The films underwent two consecutive stabilization steps by heating them to 60 °C within 10 min and holding this temperature for 1 h and then increasing the temperature to 130 °C within 10 min and again holding it for 1 h. Then, the temperature was increased to 350 °C at a rate of 1 °C min⁻¹ and held for 2 h for organic template calcination. Finally, the samples were rinsed with ethanol, leading to films with thicknesses of ~500-600 nm and a porosity of ~65% as measured by ellipsometry and scanning electron microscopy (SEM).23

Vapor phase deposition of 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorooctyl dimethylchlorosilane

Vapor phase deposition of 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorooctyl dimethylchlorosilane (PFODMCS) was performed as described recently.¹⁷ Briefly, the samples were cleaned with ethanol and dried with pressurized nitrogen before being placed in the reaction chamber (V = 1 L, room temperature). The chamber containing the samples was alternatingly evacuated and flushed with gaseous nitrogen three times before 10 µL of PFODMCS were placed into the chamber while applying a counterflow of nitrogen. Afterwards, a reduced pressure of 100 mbar was applied to the chamber and maintained for different time intervals. Finally, the samples were rinsed and extracted with toluene and ethanol before being stored under ambient conditions.

Ellipsometry

Ellipsometry was measured on reflecting silicon wafers (Si-Mat) using a Nanofilm Model EP3 imaging ellipsometer to determine the film thicknesses and refractive indices of the mesoporous thin films before and after functionalization. One zone angle of incidence (AOI) variation measurements were captured between 38° and 68° in steps of 2° with a 658 nm laser. The apparent film thicknesses and refractive indices were calculated from the measured ellipsometric angles Ψ and Δ using the EP4 analysis software supplied with the instrument. The measured data were fitted with a one-layer box model. The fitting range covered a film thickness from 400 to 700 nm and a refractive index range of 1 to 1.5. All films were measured at three identically marked positions before and after functionalization. The changes for each specific position were calculated, followed by mean value and error determination. To determine the porosity from the refractive indices, the Bruggemann effective medium approximation was used as described elsewhere.24 Standard ellipsometry measurements were performed in air at a relative humidity (RH) of 20%. To observe the sorption behavior of water in the mesoporous films, the RH-dependent refractive index change was moni-

Nanoscale, 2020, 12, 24228-24236 | 24229

Paper

tored using humidity control (SolGelWay) according to Boissiere *et al.*²³ Prior to the actual sorption measurements the films were wetted and dewetted by exposing the samples to a gradual in-/and decrease of RH in several steps:

1: Wetting: RH ~ 30% \rightarrow RH ~ 45% \rightarrow RH ~ 75% \rightarrow RH \geq 90%

2: Dewetting: RH $\geq 90\% \rightarrow$ RH $\sim 75\% \rightarrow$ RH $\sim 45\% \rightarrow$ RH $\sim 30\%$

3: Sorption measurement depicted in Fig. S5.†

Contact angle

Contact angles (CAs) were measured as deposited with an OCA 35 device by DataPhysics Instruments using SCA 4.5.2 software and the sessile drop method under standard atmosphere (T = 23 °C, RH = 50%). A droplet volume of 2 µL was used, and the CA value was obtained by fitting the droplet shape using the approximation algorithm of the SCA software. The dynamic CA was measured by recording a video of an evaporating droplet followed by analysis of the receding CA by SCA 4.5.2 software.

Imbibition

The liquid imbibition from a water droplet into the mesoporous silica thin films was recorded with the Topview Video System TVS-C by Dataphysics. By using collimated coaxial illumination, the imbibition of water into the mesoporous films could be clearly recorded due to the high reflection from the imbibition area (depending on the ESI;† in this case, glass led to the best contrast between dry and wetted mesopores). The first 45 s were recorded with 37 frames per second (fps); afterwards, the amount of fps was reduced to 10 fps or 1 fps. The recorded videos were then evaluated with the help of the ImageJ image processing program and MATLAB. The spreading of the droplet as well as the progression of the imbibition front were measured in six different directions from the droplet center. By subtracting the width of the droplet from that of the imbibition front, the length of the imbibition ring around the droplet was calculated. The imbibition data shown in this manuscript are the arithmetic average over all six directions, unless otherwise noted. Exemplary videos (Video S1- $S4\dagger)$ as well as the experimental setup (Fig. $S1\dagger)$ can be found in the electronic ESI[†] of the article.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

XPS spectra were recorded using a Surface Science Laboratories SSX-100 X-ray photoelectron spectrometer equipped with a monochromatic Al K α X-ray source (100 W). The X-ray spot size was 250–1000 μ m. The binding energy scale of the system was calibrated using Au 4f_{7/2} = 84 eV and Cu 2p3/ 2 = 932.67 eV signals from foil samples. A Shirley background was subtracted from all spectra. Peak fitting was performed with Casa XPS using 70/30 Gaussian–Lorentzian product functions. Atomic ratios were determined from the integral intensities of the signals, which were corrected by empirically derived sensitivity factors.

24230 | Nanoscale, 2020, 12, 24228-24236

Results & discussion

Using sol-gel chemistry, evaporation-induced self-assembly²⁵ and dip-coating, mesoporous silica films were deposited on glass and silicon substrates. Tetraethyl orthosilicate (TEOS) served as a silica precursor, and the block copolymer Pluronic® F127 was utilized as a mesopore-forming template. In accordance with previous studies²⁶ and as determined by ellipsometry and electron microscopy, the applied mesoporous silica thin films had a thickness of ~500-600 nm (Fig. S2⁺), elliptical mesopores with pore diameters of 16 nm (Fig. 1a) and pore neck diameters of 12 nm, and a porosity of ~65 vol%. To obtain a hybrid material and investigate the influence of wettability on water imbibition in mesopores, nonpolar 1H.1H.2H.2H-perfluorooctvl dimethylchlorosilane (PFODMCS) was postgrafted to the mesoporous silica material by vapor phase deposition, as recently described.17 The time-dependent chemical surface functionalization allows gradual tuning of the functional group density, and as a consequence, the wetting properties are gradually adjusted between ~20° and ~100°. To follow imbibition of water from a droplet on wetting adjusted mesoporous films, a top-view camera in combination with collimated coaxial illumination was applied. Time-dependent water droplet imbibition into an unmodified mesoporous film together with a schematic depiction is exemplified in Fig. 1.

Due to interconnections between the mesopores, the liquid is imbibed normal and lateral to the substrate surface, forming an imbibition ring around the water droplet deposited on top of the hydrophilic mesoporous silica film (Fig. 1a). This demonstrates that the liquid wets the pores not only directly underneath the droplet, but also ahead of the droplet threephase contact line without being imbibed into the entire



Fig. 1 (a) Schematic representation of water infiltration from a droplet into a mesoporous layer and the phenomena occurring simultaneously, as well as a TEM image of the mesoporous material. (b) Side- (scale bar = 1 mm) and top-view imaging (scale bar = 2 mm) of droplet spreading

and imbibition ring evolution. The red lines indicate the six different

directions used to analyze the progression of the droplet and imbibition

fronts

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2020

Nanoscale

mesoporous film. Thereby, the liquid imbibition into mesoporous materials is governed by a cooperative mechanism consisting of liquid transport by capillarity and evaporation and condensation cycles at the liquid front (Fig. 1a), as already discussed by Ceratti et al.9 Water is observed inside mesopores based on the local change in light reflectance, as water alters the refractive index compared to air-filled mesopores (see also Video S1-S4[†]). In Fig. 1b, the propagation of the wetting front is pictured for a hydrophilic mesoporous silica thin film (as a reference; the corresponding contact angle measurements are shown in the ESI, Fig. S3[†]). Due to direct coupling of the collimated coaxial light in the objective, the samples were illuminated parallel to the direction of observation, causing a clear distinction between the droplet, air-filled pores and waterfilled pores due to the high reflection of the light by waterfilled mesopores. With increasing time, the droplet area as well as the length of the imbibition area (x(t)) increases until a maximum water droplet contact area as well as a maximum imbibition area is observed. This maximum droplet area as well as the maximum imbibition ring length is determined not only by the mesoporous structure, as discussed in the literature,9 but also by the wettability-dependent imbibition and evaporation-condensation. Water evaporation from the droplet-air interface (Fig. 1a) creates a microclimate by forming a pressure (p) gradient, where the air adjacent to the water droplet is vapor saturated and the saturation level decreases to ambient conditions with increasing distance to the droplet.7 According to the Kelvin equation, capillary condensation can occur in mesoporous layers in the vicinity of drops provided that the condensation pressure p_c is reached:

$$p_{\rm c} = p_0 \, \exp\left(-\frac{2\gamma V_{\rm m} \cos\theta}{r^* RT}\right) \tag{1}$$

 $p_{\rm c}$ = condensation pressure, p_0 = saturated vapor pressure, $V_{\rm m}$ = molar volume, r^* = Kelvin pore radius, γ = surface tension, R = gas constant, T = temperature, θ = contact angle.

At a certain distance from the droplet, when $p < p_c$, water no longer condenses in the mesopores.

To systematically understand the influence of wettability on imbibition, x(t) is analyzed in six different directions around the deposited water droplet, as indicated by the red lines in Fig. 1b. The clear differences in contrast were exploited using image analysis. In the process, we analyzed the time dependence of the water imbibition for a selection of samples with different as deposited contact angles (CAs). The different wetting properties were established by vapor phase deposition of PFODMCS, as schematically pictured in Fig. 2a.

The time-dependent imbibition resulting in an increasing length of the imbibition ring (x(t)) was evaluated until evaporation caused a receding of the water droplet three-phase contact line. In Fig. 2b, the effect of functionalization is most noticeable based on the fact that the maximum x(t) significantly decreases with increasing CA. While the reference sample (black, CA ~ 20°) exhibits an ~500 µm long imbibition ring, the ring gradually shrinks to ~300 µm (red, CA ~ 30°),

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2020

Paper



Fig. 2 (a) Functionalization of mesoporous silica films using vapor phase deposition of PFODMCS. (b) Distance between the droplet front and the imbibition front (x(t)) as a function of the imbibition time (black: reference, $CA \sim 20^\circ$; red: $CA \sim 30^\circ$; green: $CA \sim 40^\circ$; blue: $CA \sim 50^\circ$; scale bar = 2 mm). The top-view images show the water droplet imbibition on mesoporous silica thin films with different degrees of functionalization leading to different CAs at the time marked by the colored arrows. The water imbibition is visible as an evolving white ring around the droplet (please note the scale bars; all scale bars = 1 mm).

then to ~200 µm (green, CA ~ 40°) and finally to ~100 µm (blue, CA ~ 50°) with increasing degree of functionalization. For CA \geq 70°, no imbibition ring can be observed. Imbibition was still possible for CA ~ 60°, but the result is not shown here due to the low resolution during recording. The higher the CA is, the higher the partial pressure required to fill the mesopores by capillarity and condensation, which leads to decreasing *x*(*t*) with increasing CA until no imbibition can be observed.

To address the kinetics of the water imbibition, the squared imbibition length $(x(t)^2)$ is considered (Fig. 3 and Fig. S4†), since it is known from the literature that for mesopores, the Lucas–Washburn law describes a linear relationship between $x(t)^2$ and the imbibition time (t).^{11,27–29} However, water imbibition into thin films with film thicknesses $\ll x(t)$ is strongly influenced by evaporation processes, which change the kinetics compared to conventional porous materials. Recently, Mercuri *et al.* elaborated a phenomenological model that combines the Lucas–Washburn law and surface evaporation to depict the filling dynamics of water in mesoporous thin films.¹⁵

$$x(t)^{2} = x_{ss}^{2} \left[1 - \exp\left(-\frac{2t}{\tau}\right) \right]$$
(2)

x(t) = length of the circular wetted region, x_{ss} = distance to the fluid front in the steady state, t = time, τ = evaporation time.

Nanoscale, 2020, 12, 24228-24236 | 24231

Paper



Fig. 3 Squared imbibition length (x(t²)) of water in mesoporous silica thin films before and after functionalization (black: reference, $CA \sim 20^\circ$; red: $CA \sim 30^\circ$; green: $CA \sim 40^\circ$; blue: $CA \sim 50^\circ$). For all curves, the gray line corresponds to the fit using eqn (1). The dotted gray line indicates the initial linear increase. The yellow-shaded area marks the first stage of imbibition after functionalization (Stage I), apparently following the modified Lucas–Washburn law. Afterwards, the imbibition front spreads again while oscillating (Stage II). For the reference sample, Stages I and II cannot be distinguished (also compare to ES), Fig. S3^1).

The first term dominates at short times, whereas the second term becomes more important at longer times, when the influence of evaporation becomes more dominant. The fluid front reaches a steady state position when both terms are equal. According to Mercuri *et al.*, the model appropriately described imbibition into mesoporous titanium films, whereas the imbibition behavior in mesoporous silica thin films was mentioned as being more complex due to the faster initial infiltration velocity and oscillations at the imbibition front.¹⁵

With the setup applied in our work, we were able to temporally resolve the imbibition for short periods of time $(t \ll 1 \text{ s}, \sim 37 \text{ fps})$. Therefore, using the described equation as a fitting function for the imbibition data shown in Fig. 2b, good agreement with the reference data (in terms of general shape, Fig. 3) was observed. During the first short period of time, evaporation plays a subordinate role, and the imbibition shows a linear progression (in accordance with the Lucas-Washburn law). It takes approximately eight seconds until the influence of evaporation becomes noticeable, and the speed of imbibition decreases asymptotically. This aspect is well described by the fit used. The data also show that the imbibition front is not stationary but rather oscillating. Berli's group has described this effect as a consequence of the time-dependent imbalance between condensation and evaporation in hydrophilic mesoporous silica films.7,15 Before describing the fluid front oscillations in more detail, the influence of functionalization on the time-dependent imbibition will be discussed.

As is evident from Fig. 3 and Fig. S4b–d,† the functionalization and thus increased CA not only cause a decrease of the maximum $x(t)^2$ but also change its time-dependent evolution

24232 | Nanoscale, 2020, 12, 24228-24236

Nanoscale

significantly and therefore cause a clear deviation from the abovementioned model for hydrophilic mesoporous films proposed by Mercuri *et al.*¹⁵

After functionalization, resulting in an increase of the CA, the imbibition seems to be divided into two different stages (Fig. 3, stages I and II). Before functionalization (black curve), when the samples are highly hydrophilic, the two stages cannot be distinguished, and the modified Lucas-Washburn law proposed by Mercuri et al.15 describes the general progression of the imbibition front properly (while neglecting its oscillation). The imbibition data after silanization, when considering both stages, show a clear deviation from the applied model, especially with respect to Stage II (see Fig. S3⁺). However, the first stage (Stage I), up to approximately 30 s, is still in good agreement with the model of Mercuri et al. (Fig. 3. yellow shaded region). In Fig. 3, the zoom-in compares the first 30 s of water infiltration for different degrees of functionalization. For all CAs between 30° and 50°, a similar time-dependent evolution of $x(t)^2$ can be observed resembling the fit by the modified Lucas-Washburn eqn (1). The initial imbibition ($t \ll 5$ s) is rapid (almost linear growth of x(t)). The slope of this initial increase decreases with increasing contact angle, as expected by the Lucas-Washburn law. After this initial increase, the time-dependent evolvement of the imbibition length then flattens until a plateau is reached. In this steady state of Stage I, no oscillations of the imbibition front can be detected. However, after varying periods of time, in a presumably stationary state, the imbibition front begins to advance again (Fig. 3 and Fig. S4[†]). This increase in $x(t)^2$ is much slower than that after initial contact of the surface and the droplet (Stage I). Furthermore, there is no real recognizable equilibrium under the applied experimental conditions. It seems that the imbibition ring continues to grow steadily with simultaneous oscillation of the fluid front until evaporation causes a receding of the droplet. When considering both stages, the deviation from the modified Lucas-Washburn model is caused by a renewed increase in the imbibition front (after long time periods $(t \gg 30 \text{ s})$) x(t), with simultaneous oscillation until evaporation of the water droplet causes a receding of the three-phase contact line. This is addressed here as Stage II (Fig. 3 and Fig. S4b-d†).

It is known from literature studies that the surface chemistry of silica materials can change through contact with water vapor or through water adsorption.^{30–32} Water causes activation/increasing hydroxylation of the surface and thus a reduction in the hydrophobicity or an increase in the hydrophilicity. Taking into account this aspect and the mechanism by which water moves in a mesoporous silica thin film, namely, *via* multiple cycles of condensation and evaporation, we suspect that after a certain period of time, chemical changes of the surface at the imbibition front cause its renewed movement. When a functionalized mesoporous silica film (CA ~ 50°) was incubated in water, the CA decreased by ~8° (Fig. S6†), while the refractive index (measured by ellipsometry) remained constant (Table S3†). This indicates surface activation rather than removal of the organic functional group.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2020
Nanoscale

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements support this hypothesis since the F/Si ratio of ~0.6 did not change after water incubation (Fig. S9 and Table S4 \uparrow), while the CA did (Fig. S8 \uparrow).

The change in surface area due to water adsorption can also be seen in the water adsorption/desorption curves (Fig. S5†). All samples show a hysteresis after the adsorption and desorption of water that is not closed. This indicates that due to the change in surface area, water continues to adhere to the pores, which is also reported in the literature.³¹

The evaporation-condensation cycles that may cause slight changes in the mesopore walls can also be easily recorded with the optical setup used for imbibition length recording, because instead of reaching a state of equilibrium, the imbibition front begins to oscillate. This is especially visible for the unmodified reference sample (Video S1[†]). The functionalized samples show a different behavior. While the imbibition front is stable in Stage I and reaches steady values of ~0.022 mm², ~0.006 mm² and ~0.001 mm² for CA ~ 30°, CA ~ 40° and CA $\sim 50^{\circ}$, respectively, it spreads further under oscillation in Stage II. Thereby, $x(t)^2$ reaches values of 0.11 mm² (CA ~ 30°), 0.06 mm² (CA ~ 40°) and 0.01 mm² (CA ~ 50°). The decrease in the CA due to surface activation induced by contact with water seems to have the effect that a range of partial pressures is reached over which the imbibition front oscillates noticeably, allowing imbibition to advance further.

In Fig. 4, the oscillations at the imbibition fronts on the mesoporous silica thin films exhibiting different CAs are compared. The *x*-axis shows the normalized time for a period of 90 s in which the oscillations were most pronounced. For the functionalized samples, this occurs in Stage II (Ref.: 85–175 s, CA \sim 30°: 200–290 s, CA \sim 40°: 331–421 s, CA \sim 50°: 401–491 s).

For the unmodified reference sample (Fig. 4), these oscillations are easily visible in the shown extracts as well as by eye in the recorded videos (Video S1 \dagger), similar to the work by Mercuri *et al.* on unmodified mesoporous silica.¹⁵ Before functionalization, the oscillation shows a maximum amplitude Paper

of ~150 um, which rapidly decreases to ~50 um after slight hydrophobization (CA \sim 30°). This is in accordance with the water sorption data in Fig. S5⁺ and with the results that were recently published by our group.17 The decrease in hydrophilicity upon chemical functionalization shifts the capillary condensation to higher relative humidities/critical vapor pressures for these porous systems. Even after minor surface modification (CA \sim 35°, red curve), the relative humidity at which capillary condensation occurs shifts by ~20% to ~87%. It must be noted that the apparent CA differs from the CA on the nanoscale. Under spatial confinement, the contact angle is higher³³ (see also Fig. S6†), which is why an apparently "slight" modification of the surface can have a strong effect on the sorption and imbibition of water since these phenomena are determined by small-scale events. As the partial pressure necessary for capillary condensation increases, the oscillations at the wetting front are reduced. This extends the observations made by Urteaga et al.7 describing how the oscillations take the imprint of the hysteretic behavior of the mesoporous films. As shown in Fig. S5,[†] the hysteresis is determined not only by the porous structure 7,9 but also significantly by the wettability. An increase in the CA causes a reduction in the amplitude of the water saturation, since the range of the pressure change in the hysteretic loop is decreased. Therefore, vapor pressure changes have a smaller effect on the position of the imbibition front.

For a higher CA of ~70°, the onset of capillary condensation shifts to RH > 90%, and the condensation remains incomplete up to a partial pressure of 0.98. This is consistent with our observation that we could not record an oscillating imbibition front for contact angles \geq 70°. By increasing the critical vapor pressure, the water can no longer penetrate or spread in the pores (Fig. 5a). In a previous study, we were able to define the degree of functionalization corresponding to a contact angle of 70° as the threshold value between water exclusion and imbibition.¹⁷ At this value, the introduction of pore wall charge by increasing the solution pH to ten allowed water to condense



Fig. 4 (a) Comparison of x(t) for an unmodified reference sample and after different degrees of functionalization (black: CA ~ 20°, red: CA ~ 30°, green: CA ~ 40°, blue: CA ~ 50°). Only one direction of the imbibition front was considered (as indicated by the magenta line and axis). (b) Comparison of the x(t) of the oscillating imbibition fronts in an interval of 90 s (normalized, indicated by the orange shade) after the initial, fast increase in the imbibition area (black: CA ~ 20°, red: CA ~ 30°, green: CA ~ 40°, blue: CA ~ 50°).

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2020

Nanoscale, 2020, 12, 24228-24236 | 24233

Nanoscale



Fig. 5 Top view of an evaporating droplet on mesoporous silica thin films exhibiting a CA of \sim 70°. (a) Pure water, (b) acidified water (pH = 2) and (c) alkaline water (pH = 10) were used (scale bar = 1 mm).

without completely filling the pore volume. The effect of this phenomenon on possible radial spreading around the droplet and whether this can be followed visually was also investigated with the optical setup described above (Fig. 5c).

At the threshold hydrophobicity, water cannot imbibe and spread in the mesoporous film, due to the high critical infiltration pressure (Fig. 5a and b).

However, when adjusting the pH value of the water droplet to alkaline levels (pH = 10), the receding of the contact line at this threshold hydrophobicity, caused by evaporation, revealed the presence of water in the mesoporous silica thin film, but exclusively below the droplet (Fig. 5c). No imbibition ring (x(t)= 0) can be observed, because the water propagation at the threshold CA is fundamentally different from that at lower CA.

The increased pH value generates surface charges in the silica material, which in turn induce film condensation of water in the mesopores.¹⁷ In comparison, a water droplet with a pH value of two did not cause charge-induced condensation (Fig. 5b).

Thus, we could show that the water droplet imbibition into mesoporous thin films can be controlled by the wetting properties. The mesoporous film wettability influences not only the kinetics of liquid propagation, but also its mechanism. Thereby, condensation plays a detrimental role with changing CA. Control of liquid propagation, as we could show here, for example, *via* wettability and/or charge, is highly interesting for many areas, especially in the field of nanofluidics for nanodevices.

Conclusions

In summary, the droplet imbibition of water into wettabilityadjusted mesoporous silica thin films is recorded with high temporal resolution to analyze the imbibition kinetics. The

24234 | Nanoscale, 2020, 12, 24228-24236

influence of wettability on fluid imbibition into mesoporous films is significant: not only does an increasing contact angle result in a reduced imbibition length, but also, it changes the kinetics by which this area is filled with water. Up to a contact angle of 60°, an imbibition range beyond the droplet threephase contact line can be optically resolved. At a contact angle of 70°, imbibition occurs only if a negative charge is introduced into the system and exclusively below the droplet, i.e. no imbibition beyond the macroscopic contact line of the drop takes place. For even higher contact angles, liquid imbibition cannot be observed even directly below the drop. This is in accordance with a work previously published by our group.17 When considering an unfunctionalized reference sample, imbibition is properly described by the modified Lucas-Washburn law presented by Mercuri et al., which considers evaporation.¹⁵ However, after hydrophobization, the model can only accurately describe the initial liquid propagation for short times. It is observed that the imbibition front advances again after some time. This is probably related to the activation of the silica surface by contact with water.31,32 The surface composition does not change during this process, as demonstrated by water adsorption combined with ellipsometry and contact angle measurements. Furthermore, an oscillating imbibition front, typical for mesoporous thin films, which was previously recorded only in Berli's working group,^{7,15,27} is confirmed. Through our experiments, the knowledge of these oscillations is extended with respect to wettability. As the contact angle increases, the amplitude of the oscillation decreases from ~150 µm (for an unmodified reference) to below 50 µm until the oscillation can hardly be detected. This effect can be explained by the increase in the partial pressure that must be achieved to allow condensation in the pores. This is verified by water adsorption curves.

The results obtained provide fundamental insights into the propagation mechanism of water in mesopores and its depen-

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2020

Nanoscale

dence on the wetting properties and are therefore of great importance for areas in which nanoporous materials are being increasingly in the focus of emerging applications, such as in sensor technology, catalysis and water treatment.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

We kindly acknowledge the financial support by the German Research Foundation (DFG) within the Collaborative Research Centre 1194 "Interaction between Transport and Wetting Processes", Project-ID 265191195, subprojects C04, A05. In addition, the authors wish to thank Karl Kopp and Prof. Hess for X-ray Photoelectron Spectroscopy and Ulrike Kunz and Prof. Kleebe for TEM measurements.

References

- A. D. Stroock, V. V. Pagay, M. A. Zwieniecki and N. Michele Holbrook, The physicochemical hydrodynamics of vascular plants, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 2014, 46, 615–642.
- 2 C. Marcolli, Deposition nucleation viewed as homogeneous or immersion freezing in pores and cavities, *Atmos. Chem. Phys.*, 2014, 14(4), 2071–2104.
- 3 X. Zhang, H. Liu and L. Jiang, Wettability and applications of nanochannels, *Adv. Mater.*, 2019, **31**(5), 1804508.
- 4 T. Gambaryan-Roisman, Liquids on porous layers: wetting, imbibition and transport processes, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2014, 19(4), 320–335.
- 5 R. Lucas, Ueber das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten, *Colloid Polym. Sci.*, 1918, **23**(1), 15–22.
- 6 E. W. Washburn, The dynamics of capillary flow, *Phys. Rev.*, 1921, 17(3), 273.
- 7 R. Urteaga, M. Mercuri, R. Gimenez, M. G. Bellino and C. L. Berli, Spontaneous water adsorption-desorption oscillations in mesoporous thin films, *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, 537, 407–413.
- 8 S. Gruener and P. Huber, Capillarity-Driven Oil Flow in Nanopores: Darcy Scale Analysis of Lucas-Washburn Imbibition Dynamics, *Transp. Porous Media*, 2019, **126**(3), 599–614.
- 9 D. R. Ceratti, M. Faustini, C. Sinturel, M. Vayer, V. Dahirel, M. Jardat, *et al.*, Critical effect of pore characteristics on capillary infiltration in mesoporous films, *Nanoscale*, 2015, 7(12), 5371–5382.
- 10 P. Huber, Soft matter in hard confinement: phase transition thermodynamics, structure, texture, diffusion and flow in nanoporous media, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2015, 27(10), 103102.
- 11 S. Gruener and P. Huber, Imbibition in mesoporous silica: rheological concepts and experiments on water and a

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2020

liquid crystal, J. Phys.: Condens. Matter, 2011, 23(18), 184109.

- 12 O. Vincent, B. Marguet and A. D. Stroock, Imbibition triggered by capillary condensation in nanopores, *Langmuir*, 2017, 33(7), 1655–1661.
- 13 M. Liu, J. Wu, Y. Gan, D. A. Hanaor and C. Chen, Evaporation limited radial capillary penetration in porous media, *Langmuir*, 2016, 32(38), 9899–9904.
- 14 M. Mercuri, C. L. Berli and M. G. Bellino, Mesoporous thin films for fluid manipulation, *Adv. Mater. Interfaces*, 2017, 4(24), 1700970.
- 15 M. Mercuri, K. Pierpauli, M. G. Bellino and C. L. Berli, Complex filling dynamics in mesoporous thin films, *Langmuir*, 2017, 33(1), 152–157.
- 16 D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier and E. Rolley, Wetting and spreading, *Rev. Mod. Phys.*, 2009, 81(2), 739.
- 17 A. Khalil, M. Zimmermann, A. K. Bell, U. Kunz, S. Hardt, H.-J. Kleebe, *et al.*, Insights into the interplay of wetting and transport in mesoporous silica films, *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, **560**, 369–378.
- 18 M. Parsa, S. Harmand and K. Sefiane, Mechanisms of pattern formation from dried sessile drops, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2018, 254, 22–47.
- 19 P. Kabi, R. Pal and S. Basu, Moses Effect: Splitting a sessile droplet using vapour mediated Marangoni effect leading to designer surface patterns, *Langmuir*, 2020, 36(5), 1279–1287.
- 20 D. Eom, J. Chang, Y.-W. Song, J. Lim, J. Han, H. Kim, et al., Coffee-ring structure from dried graphene derivative solutions: a facile one-step fabrication route for all graphene-based transistors, J. Phys. Chem. C, 2014, 118(46), 27081–27090.
- 21 D. Brutin, B. Sobac, B. Loquet and J. Sampol, Pattern formation in drying drops of blood, *J. Fluid Mech.*, 2011, 667, 85–95.
- 22 L. Bansal, A. Sanyal, P. Kabi, B. Pathak and S. Basu, Engineering interfacial processes at mini-micro-nano scales using sessile droplet architecture, *Langmuir*, 2018, 34(29), 8423–8442.
- 23 C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. B. Bruneau and C. Sanchez, Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry, *Langmuir*, 2005, 21(26), 12362–12371.
- 24 J. E. Spanier and I. P. Herman, Use of hybrid phenomenological and statistical effective-medium theories of dielectric functions to model the infrared reflectance of porous SiC films, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000, 61(15), 10437.
- 25 C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger and H. Fan, Evaporationinduced self-assembly: nanostructures made easy, *Adv. Mater.*, 1999, 11(7), 579–585.
- 26 N. Herzog, R Brilmayer, M Stanzel, A Kalyta, D Spiehl, E Dörsam, et al., Gravure printing for mesoporous film preparation, RSC Adv., 2019, 9(41), 23570–23578.
- 27 L. N. Acquaroli, R. Urteaga, C. L. Berli and R. R. Koropecki, Capillary filling in nanostructured porous silicon, *Langmuir*, 2011, 27(5), 2067–2072.

Nanoscale, 2020, 12, 24228-24236 | 24235

Paper

- 28 D. Dimitrov, A. Milchev and K. Binder, Capillary rise in nanopores: molecular dynamics evidence for the Lucas-Washburn equation, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 99(5), 054501.
- 29 Y. Xue, J. Markmann, H. Duan, J. Weissmüller and P. Huber, Switchable imbibition in nanoporous gold, *Nat. Commun.*, 2014, 5, 4237.
- 30 A. Matsumoto, T. Sasaki, N. Nishimiya and K. Tsutsumi, Evaluation of the hydrophobic properties of mesoporous FSM-16 by means of adsorption calorimetry, *Langmuir*, 2001, 17(1), 47–51.
- 31 J. Rathouský and M. Thommes, Adsorption properties and advanced textural characterization of novel micro/mesoporous zeolites, in *Studies in surface science and catalysis*, Elsevier, 2007, vol. 170, pp. 1042–1047.
- 32 S. Inagaki and Y. Fukushima, Adsorption of water vapor and hydrophobicity of ordered mesoporous silica, FSM-16, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1998, 21(4–6), 667–672.
- 33 M. Boudot, D. R. Ceratti, M. Faustini, C. D. Boissière and D. Grosso, Alcohol-assisted water condensation and stabilization into hydrophobic mesoporosity, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**(41), 23907–23917.

24236 | Nanoscale, 2020, 12, 24228-24236

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2020

5.3. Lichtschaltbarer Benetzungsübergang in mesoporösen Silicafilmen

Die Funktionalisierung von Silicamaterialien kann, wie in den Kapiteln 5.1 und 5.2 bereits ausgeführt, zu statischen Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften führen. Für viele Anwendungen sind darüber hinaus zeitlich veränderbare Materialeigenschaften interessant, weshalb sich ein Forschungsbereich entwickelt hat, der multi-responsiven, "intelligenten" Materialien (engl.: sich mit Smart *materials*) auseinandersetzt.^{228, 304-305}

Infolge eines Stimulus können diese Materialien beispielsweise ihre Polarität verändern, was eine Variation der Benetzungseigenschaften nach sich zieht.^{35-36, 306} Licht als Stimulus ist dabei besonders attraktiv, da es extern und ohne Gefahr einer Kontamination, lokal aufgelöst und zeitlich variabel in das System eingebracht werden kann.

Die Benetzbarkeit in nanoporösen Systemen ist von großer Relevanz für aktuelle Problemstellungen auf dem Bereich der Flüssigkeitsaufbereitung³⁰⁷⁻³⁰⁸, der Katalyse³⁰⁹⁻³¹⁰ sowie der Energiespeicherung und -umwandlung^{178, 311-312}. Besonders im Kontext der Flüssigkeitsaufbereitung bzw. zukünftigen Wasseraufbereitungs- und Wassergewinnungskonzepten sind die Phänomene einer kontrollierten/schaltbaren Imbibition und Kondensation sowie einer kontrollierten/schaltbaren Tropfenkoalszenz auf einer nanoporösen Oberfläche von Interesse.

Im Gegensatz zu planaren oder mikrostrukturierten Oberflächen sind die Möglichkeiten zur Benetzungsteuerung und somit auch die Imbibitionssteuerung sowie Tropfenkoaleszenz auf und in mesoporösen Oberflächen deutlich weniger gut erforscht.

Eine Herausforderung ist es dabei, eine signifikante Änderung der Benetzungseigenschaften auf einer nanoporösen Oberfläche, in Folge einer Schaltung von chemischen Funktionen, zu erreichen.²³ Die Änderung des Kontaktwinkels auf einer Oberfläche, bedingt durch ein Bewegen der Dreiphasenkontaktlinie, ist essentiell für die Gewinnung von Wasser durch Tropfenkoaleszenz¹⁶³ oder auch für selbstreinigende Oberflächen^{166, 168}.

Aus der Literatur ist bekannt, dass eine Schaltung der chemischen Funktionen auf mikrostrukturierten Oberflächen, im Vergleich zu glatten Oberflächen, zu verstärkten Änderungen der Benetzbarkeit führen kann.^{37, 159, 161} Erfolgt die Schaltung am Cassie-Wenzel-Übergang, bewirken bereits kleine Änderungen der Oberflächenenergie eine drastische Änderung der makroskopischen Benetzungseigenschaften.³⁷ Allerdings war vor Beginn dieser Arbeit nicht klar, wie sich solche Konzepte auf sehr dünne Oberflächen mit der geringer Rauigkeit übertragen lassen.

Außerdem war es in diesem Kontext ebenfalls interessant, die Schaltung der Benetzbarkeit in Verbindung mit Tropfenkoaleszenz zu untersuchen, da dies eine gleichzeitige Sammlung von Wasser mit Filterung durch Imbibition im Bereich der Debye-Screening-Länge bedeuten würde. In Anbetracht dieser offenen Fragen wurde in dieser Arbeit Spiropyran als Photo-Schalter an mesoporöse Silicafilme angebunden. Um eine maximale Änderung der Oberflächenbenetzung zu erreichen, sollte der Ausgangskontaktwinkel vor Photo-Isomerisierung zum Merocyanin nah am Übergang von Luft-gefüllten zu Wasser-gefüllten Poren liegen. So wurde erwartet, dass eine Änderung der Polarität durch lichinduzierte Isomerisierung zum Merocyanin eine Schaltung von Wasserausschluss zu –imbibition bewirkt.

Das Spiropyran wurde über einen Amin-*Linker* an die Oberfläche angebunden. Da bereits die Anbindung des *Linker*-Moleküls die Benetzbarkeit extrem beeinflussen kann²⁸⁸⁻²⁹², war es wichtig die Anbindungsbedingungen zu optimieren.

Durch die kombinierte Analyse mittels Kontaktwinkel- und Ellipsometriemessungen wurde APDMES als Amino-*Linker* ausgewählt. Die Anbindung erfolgte bei erhöhter Temperatur von 80°C und mit einer maximalen Konzentration von 0,05 wt%. Diese Bedingungen ermöglichten es im zweiten Anbindungsschritt, einer Spiropyranversterung, den Kontaktwinkel des Materials an die Grenze des Cassie-Wenzel-Übergangs zusetzen. Dies wurde durch eine sprunghafte Kontaktwinkeländerung von ~30° sowie Beobachtung einer Tropfenimbibition in Folge einer Belichtung mit UV-Licht bestätigt.

In Kooperation mit Peyman Rostami (Arbeitsgruppe Dr. Auernhammer, Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden) konnte gezeigt werden, dass die Kontaktwinkeländerung von einer Bewegung der Kontaktlinie begleitet wurde. Durch das Überwinden von *Pinning*-Effekten konnten somit Tropfenkoaleszenzen initiiert werden.

Außerdem zeigten Aufnahmen mit einer IR-Kamera, die im Rahmen dieser Kooperation gemacht wurden, dass die Belichtung, welche zur Photo-Isomerisierung nötig war, eine Erwärmung der Oberfläche um ~4°C bewirkt hat. Simultane Particle-Tracking-Messungen von der Seite zeigten, dass diese Temperaturerhöhung Rayleigh-Bénard-Marangoni Konvektionszellen in dem Tropfen verursachten. Die Temperaturerhöhung verursachte eine lokale Variation der Oberflächenspannung, was sich in den Konvektionszellen äußerte. Diese ermöglichen beispielsweise eine gezielte Molekülablagerung in einem mesoporösen Gerüst für nanofluidische Anwendungen. Eine Temperaturerhöhung allein, von hydrophobierten Referenzsubstraten ohne lichtresponsive Spiropyranmoleküle, bewirkte keine Schaltbarkeit der Wasserimbibition. Dass gezielte Depositionen von Molekülen in mesoporösen Silicafilmen möglich sind, konnte in dieser Arbeit bereits für eine hydrophile und unfunktionalisierte Referenzprobe anhand von konfokaler Fluoreszenzmikroskopie gezeigt werden.

Mein Beitrag zu der Veröffentlichung beinhaltet die Spiropyransynthese sowie Herstellung der mesoporösen Silicafilme mittels Tauchbeschichtung. Ebenfalls wurde von mir die Funktionalisierung der mesoporösen Silicafilme, nach intensiver *Optimierung* der Funktionalisierungsstrategie, durchgeführt. Infolgedessen erfolgte die Analytik in Form von Kontaktwinkel-, Ellipsometrie- und Imbibitionsmessungen durch mich. In Kooperation mit Peyman Rostami (Arbeitsgruppe Dr. Auernhammer, Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden) erfolgten Aufnahmen von lichtschaltbarer Tropfenkoaleszenz als Folge einer Benetzungsänderung. Ebenfalls wurden dort Aufnahmen mit einer IR-Kamera sowie ein Particle-Tracking zur Untersuchung von Konvektionszellen in Tropfen auf mesoporösen Filmen durchgeführt.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind in Advanced Materials Interfaces veröffentlicht:

A. Khalil, P. Rostami, G. K. Auernhammer, A. Andrieu-Brunsen, Mesoporous Coating with Simultaneous Light-triggered Transition of Water Imbibition and Droplet Coalescence.

Die *Supporting Information* ist nicht abgedruckt, aber in der elektronischen Version dieses Artikels (https://doi.org/10.1002/admi.202100252) verfügbar.

Publiziert von John Wiley and Sons unter der Creative Commons Attribution Non-Commercial License CC BY-NC.

RESEARCH ARTICLE



Mesoporous Coatings with Simultaneous Light-Triggered Transition of Water Imbibition and Droplet Coalescence

Adnan Khalil, Peyman Rostami, Günter K. Auernhammer, and Annette Andrieu-Brunsen*

A systematic study of gating water infiltration and condensation into ceramic nanopores by carefully adjusting the wetting properties of mesoporous films using photoactive spiropyran is presented. Contact angle measurements from the side reveal significant changes in wettability after irradiation due to spiropyran/merocyanine-isomerization, which induce a wetting transition from dry to wet pores. The change in wettability allows the control of water imbibition in the nanopores and is reflected by the formation of an imbibition ring around a droplet. Furthermore, the photoresponsive wettability is able to overcome pinning effects and cause a movement of a droplet contact line, facilitating droplet coalescence, as recorded by high-speed imaging. The absorbed light not only effectuates droplet merging but also causes flows inside the drop due to heat absorption by the spiropyran, which results in gradients in the surface tension. IR imaging and particle tracking is used to investigate the heat absorption and temperature-induced flows, respectively. These flows can be used to manipulate, for example, molecular movement inside water and deposition inside solid mesoporous materials and are therefore of great importance for nanofluidic devices as well as for future water management concepts, which include filtering by imbibition and collection by droplet coalescence.

1. Introduction

Wettability in nanoscale space is of great significance for understanding many increasingly relevant problems, such as water or liquid processing,^[1] catalysis,^[2] and energy storage and conversion.^[3] In this context, two phenomena are of significant importance, especially regarding liquid processing and future water

A. Khalil, Prof. A. Andrieu-Brunsen Technische Universität Darmstadt Ernst-Berl-Insitut für technische und makromolekulare Chemie 64289 Darmstadt, Germany E-mail: andrieu-brunsen@smartmem.tu-darmstadt.de P. Rostami, Dr. G. K. Auernhammer Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. Institut für Physikalische Chemie und Physik der Polymere 01069 Dresden, Germany P. Rostami, Dr. G. K. Auernhammer Max-Planck-Institut für Polymerforschung Physik der Grenzflächen 55128 Mainz, Germany Im The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under https://doi.org/10.1002/admi.202100252.

© 2021 The Authors. Advanced Materials Interfaces published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes. DOI: 10.1002/admi.202100252

Adv. Mater. Interfaces 2021, 2100252

2100252 (1 of 11)

management concepts: first, controlled and gated water imbibition and condensation into nanoscale pores; second, drop coalescence. To study both, ceramic mesoporous thin films are interesting model systems, and their manufacture^[4] and functionalization^[5] have been examined deeply in the last 25 years.^[6] Water manipulation on and in such films or separation layers has been intensively investigated more recently.[7] However, in comparison to planar and structured surfaces, the possibilities for the control of wettability and consequently of water imbibition, condensation, and drop coalescence in mesopores have been much less investigated and are less well understood. In recent years, the main interest with respect to the wettability of surfaces has been the development of superhydrophobic, superamphiphobic, or nonicing surfaces.^[8] The approaches used are often inspired by naturally occurring surfaces, such as the lotus leaf, pitcher plant, or fog basking beetles, and are always based on a

combination of surface structure on the micro- and nanometer scale with correspondingly hydrophobic surface chemistry,^[8b,9] or with hydrophobic lubricants enclosed in a porous structure.^[10] One challenge is to achieve a sufficiently large change in wettability upon switching of responsive functional groups.^[5] By altering the contact angle of drops on the surface as well as the contact line, which is essential for applications such as drop merging, for example, this change in wettability is explored to be used in the context of water generation from humidity.^[11] One of the common applications is self-removal substrates, which collect condensed droplets and remove them from structured substrates. $^{[12]}$ In most cases, macro- $^{[13]}$ and microstructured $^{[14]}$ surfaces are used to enhance the self-cleaning processes. During self-cleaning or fog-harvesting processes, drop coalescence on structured surfaces is one of the rate-controlling processes.^[15] Light-driven movement of liquid drops also offers to control droplet-based processes.^[16] Using light-driven drop coalescence would allow the use of contact-free drop coalescence in processes such as water collection or fundamental investigations such as undisturbed (photoinduced) drop coalescence.

Wettability can be made stimuli-responsive by utilizing functional groups with switchable polarity or by designing the micro- or nanoscale structure to change upon stimuli impact.^[17] A frequently used stimulus is light, as it can be adjusted externally and gradually. A highly interesting molecule which is responsive to light is, for example, the spiropyran. As nicely reviewed by Klajn et al., the spiropyran was subject of many



www.advancedsciencenews.com

studies to design dynamic materials.^[18] Spiropyrans can be used as molecular switches that undergoes a photoisomerization to a merocyanine in response to different orthogonal stimuli such as light, temperature, mechanical stress, redox potential, or metal ions. During this isomerization, the properties of the molecule change drastically. The charge separation in the merocyanine effectuates a large electrical dipole (≈14-18 D) moment which is significantly higher than for the spiropyran (≈4-6 D).^[19] This increase in dipole moment and therefore surface polarity manifests itself in the change of wetting properties. On flat, nonstructured surfaces, the photoisomerization of the molecules causes only a minor change of ≈10° in the contact angle.^[9c,18] When attached to a structured surface, photoisomerization potentially has a more severe effect on the wetting properties of the material due to the possibility of wetting transitions. For example, Dattilo et al. described a slight increase in contact angle change when spiropyran is irradiated while attached to a porous surface instead of a flat surface.^[20] Rosario et al. found a change of 22° in wetting properties when spiropyran was attached to rougher (nano- or microscale) silicon nanowires.^[21] Only with the use of additional metal(II) ions for enhancing the merocyanine form, larger contact angle differences of 32-35° were achieved.^[20,22] A higher change of contact angle caused by pure illumination could be achieved by neither Dattilo et al. nor Rosario et al. because the photoisomerization was not coupled to wetting-transition. In this context, Groten et al. provided insights into the interplay between roughness (black silicon) and photochemical switching of an azobenzene containing polymer monolayer by carefully tuning the surface polarity close to wetting transitions.^[9c] By coupling the photoprocess to a wetting transition of the substrate, extremely large changes in contact angle could be achieved on structured surfaces. Nevertheless, it has not yet been investigated how such concepts can be transferred to mesoporous thin films with pores smaller than 20 nm and thicknesses below 1 µm and how water infiltration or drop coalescence can be gated using light as the stimulus to change the wettability of a mesoporous layer. In a theoretical study, an abrupt transition between fully wetted and dry surfaces, which is above Wenzel's contact angle, has been demonstrated for mesoscale structured surfaces.^[23] In addition, these nanoscale pores in the format of nanoscale thin coatings are complex, as evaporation and condensation affect wetting behavior and must be considered. $^{[7c]}$ Furthermore, when light is used as a trigger, heat absorption due to irradiation must be regarded, as this can alter the temperature of the substrate, leading to Bénard-Marangoni convection.^[24] Formed convection cells can be used to manipulate the flow inside the droplet and induce a specified deposition of molecules on a surface.^[25]

In this study, we coupled a spiropyran-photoswitch to a wetting transition for ceramic mesoporous thin films. Therefore, the contact angle prior to the photoisomerization must not be higher than ${\approx}10^\circ$ above the threshold contact angle that defines the wetting transition, as this is the change in contact angle that spiropyrans can achieve on a plane surfaces. The functionalization strategy was kept as simple as possible, and the grafting conditions for a monolayer layer were optimized. A wetting transition from water exclusion to water infiltration could be induced, detected by an abrupt increase in the light-induced contact angle change, as compared to the same switching more

Adv. Mater. Interfaces 2021, 2100252

2100252 (2 of 11)



far away from a transition, accompanied by water imbibition. This water imbibition into the mesoporous coating is visible by a ring-shaped imbibed zone around a deposited water droplet, which was monitored using a top view camera. A contact angle decrease of $\approx 30^\circ$ was observed upon photoinduced water imbibition. This shows that small changes in surface energy near a wetting transition have an increased effect on the wetting properties, even for substrate-supported mesoporous thin films. In addition, this wetting transition as a tool for light-induced droplet manipulation and coalescence is discussed. We expect these results to impact mesoporous thin film applications, for example, in electronics or optics, as well as open new fields, for example, regarding separation or water collection by condensation and drop coalescence from humidity.

2. Results and Discussion

2.1. Spiropyran Modification of Mesopores

2.1.1. Light-Gated Wettability and Water Imbibition into Mesopores

Mesoporous silica thin films were prepared via sol-gel synthesis and evaporation-induced self-assembly (EISA) using a sol containing tetraethyl orthosilicate (TEOS) as the silica precursor and the block-copolymer template Pluronic F127. In agreement with previous studies,^[4,26] ≈170 nm thick mesoporous silica thin films with a pore diameter of ≈6-8 nm and a neck diameter of $\approx 2-3$ nm were obtained, as verified by transmission electron microscopy (TEM) imaging (Figure 1a). As schematically described in the Experimental Section in Schemes 2 and 3, the surface-active hydroxyl groups of the mesoporous silica materials were used for amine and subsequent spiropyran grafting. In general, different amines, such as 3-aminopropyltriethoxy silane (APTES), 3-aminopropyldimethylmethoxy silane (APDMMS), or 3-aminopropyldimethylethoxy silane (APDMES), were used for modification. After the attachment of spiropyran and exposure to UV light (inducing isomerization to the merocyanine form), all samples showed a strong violet coloration (independent of the amine used), as shown for APDMES in Figure 1a, which can also be verified by UV-vis spectroscopy (Figure 1b). Before irradiation with UV light (see Experimental Section for details), the spiropyran-modified samples exhibited a maximum absorption at ≈340 nm in the UV-vis spectrum as well as a smaller absorption maximum at ≈560 nm (black curve) corresponding to the merocyanine form,^[18] which drastically increased after exposure to UV light (magenta curve).

The sample coloration and the corresponding spectra showed that the mesopores were clearly accessible for modification. As a reference experiment, a nonporous dense silica film and mesoporous silica film were modified under identical conditions, and a UV-vis spectrum was recorded from both samples. Compared to the mesoporous film, the dense silica film showed no detectable absorption maxima, indicating that the spiropyran amounts of a single outer layer were not sufficient to cause visible coloration or measurable absorption (see Figure S2, Supporting Information). Furthermore, the coloration proved that photoisomerization still takes place in nanoconfinement. Krohm et al. showed similar results by attaching



Figure 1. a) Photoisomerization of spiropyran and merocyanine while attached to a mesoporous silica thin film as indicated by a TEM image (scale bar = 20 nm). When deposited on a glass substrate, the color change (colorless to violet) of the mesoporous silica thin film upon photoisomerization became obvious at room temperature (RT). b) This can also be measured by UV-vis spectroscopy, as shown in the spectrum. Before UV irradiation (black), only one pronounced maximum was observed at 340 nm (spiropyran). After UV irradiation (magenta, irradiation time = 30 s), a second maximum emerged at 560 nm (merocyanine).

spiropyrans and spirooxazines in the form of polynorbornene oligomers to mesopores.^[27] A surface and confinement effect in the kinetics of the photoconversion was shown. This became particularly visible for the samples discussed here, when looking at the thermal relaxation of surface bound merocyanine isomers compared to the dissolved species. Increased stabilization of the polar isomer by the hydrophilic silica matrix led to a significant increase in thermal relaxation times (see Figure S3, Supporting Information).^[28] When dissolved in dimethylformamide, the merocyanine relaxed almost completely to the spiropyran isomer within 15 min. However, when attached to silica mesopores, the thermal relaxation from merocyanine to spiropyran was not completed even after 60 min. Approximately five percent of the maximum achieved amount of merocyanine did not relax.

The effect of the spatial confinement and silica surface on the spiropyran-merocyanine equilibrium must also be considered for the investigation of the wetting properties. In this context, the first step of amine coupling should be performed with special care. Although chemically simple, this first step strongly influences subsequent spiropyran binding. It is known from the literature that an elevated binding temperature has a positive effect on the hydrolytic stability of the bond, [29] which is why all aminosilanes in this work were grafted in dry toluene at 80 °C. Furthermore, APDMES was mainly used as an anchor group to limit the possible orientations and branching of the aminosilanes at the surface, since these factors are also known to affect the wettability.^[29a] As recently shown, an organic monofunctional anchor group does not affect the root mean square roughness (S_q) of mesoporous silica thin films drastically.^[26b] Prior to functionalization, the Sq was rather low (0.36 nm) and remained on the same scale afterwards (0.39 nm).

Varying the concentration (c) of the aminosilane in the reaction solution between 0.005 and 0.05 wt% under otherwise constant binding conditions (toluene, 80 °C, 2 h) resulted in a similar deposited contact angle (CA) of 65° and refractive index (RI) of 1.32 after 2 h (see Figure S4, Supporting Information). However, increasing the aminosilane concentration to 0.065 wt% resulted in an unusually high CA of >100°, regardless of which amine was used (APDMES, APDMMS, APTES, see Figure S5a, Supporting Information). Scanning electron microscope images after APTES binding from a 0.065 wt% solution revealed agglomerate formation and thus the generation of a rougher structure, as agglomerates of several hundred nm in size were clearly visible on the mesoporous film (see Figure S5b, Supporting Information).

Since variation in the concentration was not suitable to adjust the initial wettability, a fixed APDMES concentration of 0.01 wt% in toluene was initially chosen, and the binding time of the functionalization was varied (Figure 2a).

As shown in Figure 2b, by adjusting the reaction time of APDMES, the CA of the materials can be adjusted between 50° and 80°. While the initial CA of an unfunctionalized mesoporous silica thin film before APDMES bonding was $\approx 20^{\circ}$, [26b] it reached $\approx 70-80^{\circ}$ after 2 h of reaction time. As the reaction time increased, the proportion of organic molecules on the inorganic silica surface increased, which reduced its hydrophilicity. However, ellipsometry measurements showed that the RI and thus the pore filling ($\approx 43\%$) did not significantly change after different reaction times (Figure 2c, green). This indicates that the different reaction times anchors on the outer surface of the mesoporous films, which directly influences the macroscopic wetting properties detected by the CA (Figure 2b).

Adv. Mater. Interfaces 2021, 2100252

2100252 (3 of 11)





The same trends in CA and RI after APDMES bonding continued after spiropyran grafting. RI and therefore pore filling increased (~61%), but the RI increase upon spiropyran binding did not show differences in dependence of the APDMES reaction time (Figure 2c, black), while CA values showed an increasing trend with increasing reaction time and even reached values above 90°, which implies water exclusion (Figure 2d, black). After exposure to UV light and thus the formation of merocyanine, the spiropyran-modified surfaces all showed a reduced CA (Figure 2d, magenta). However, a significant decrease in CA change was observed when the initial contact angle was adjusted slightly above 90°. This indicates that the mesoporous films functionalized by spiropyran prevent water imbibition in this wetting range. The isomerization of spiropyran to its merocyanine isomer as a result of light exposure thus causes a significant contact angle decrease of ${\approx}15^\circ$ since it takes place at a wetting transition from water exclusion to water imbibition, as described by Groten et al. for structured surfaces. $^{[9c]}$

When increasing the amount of grafted APDMES, the trigger at the wetting transition can potentially be amplified. By adjusting the concentration in the reaction solution to 0.05 wt% and the reaction time to 4 h, the amount of spiropyran was increased. Figure 3a shows that CA changes of up to 30° were obtained. To the best of our knowledge, CA changes of that order of magnitude caused by spiropyran isomerization have not yet been observed for mesoporous thin films. Only adding, for example, metal ions, which promote the equilibrium of the isomerization to the merocyanine form, resulted in similar changes and only for randomly generated porosity and

Adv. Mater. Interfaces 2021, 2100252

2100252 (4 of 11)



Figure 3. a) CA of mesoporous silica thin films after spiropyran esterification (gray) (post APDMES grafting with a 0.05 wt% solution) and subsequent UV-Light (magenta, irradiation time = 30 s) and visible light (Vis) irradiation (gray again, irradiation time = 120 s). b) Effect of photoisomerization to the merocyanine form on wettability, shown by imaging a droplet from the side as well as from the top. The top view reveals imbibition in the mesoporous film by showing a white ring around the droplet.

thickness.^[20] In this work, the addition of M²⁺ ions did not cause a further decrease in CA upon UV irradiation (see Figure S6, Supporting Information). This supports the hypothesis that significant CA changes due to wetting transitions were observed. This was already achieved by the photoswitch, so that the further addition of metal cations had only minor and not necessarily macroscopically detectable consequences. To analyze the wetting transition and water imbibition in more detail, a top-view camera with integrated collimated coaxial illumination was used. Upon irradiation and thus merocyanine formation, the contact angle was reduced such that water imbibed into the mesoporous film. As the film thickness and pore size had nanoscale dimensions, evaporation strongly affected water imbibition. This resulted in the formation of an imbibition ring around the water droplet under equilibrium conditions (Figure 3b). For further explanation, please refer to previous work by our $\operatorname{group}^{[30]}$ or by groups of Grosso or Berli, for example.^[7a,b] Due to the imbibition of water into the mesopores, the refractive index of the material changed in such a way that the light was reflected and thus clearly demarcated in the form of the mentioned imbibition ring shown in white around the droplet (Figure 3b).

After the sample was exposed to visible (green) light, cleaned, and dried, the CA increased again to $\approx 90^{\circ}$, which was slightly lower than the initial CA. It should be noted that if the initial CA was not located close to a wetting transition, illumination and merocyanine formation did not cause major changes in the contact angle. If, for example, superhydrophobic silicon nanofilaments as used in Geyer et al.^[31] were activated by plasma and then functionalized in accordance with Figure 2a, exposure to UV light showed hardly any effect, since the initial CA was too high to induce a wetting transition upon irradiation and merocyanine formation (see Figures S7 and S8, Supporting Information).

Furthermore, responsive molecules on the outer surface of the mesoporous films are necessary to induce noticeable

Adv. Mater. Interfaces 2021, 2100252

2100252 (5 of 11)

changes in wettability and water imbibition upon UV light exposure. By removing the amino groups on the outer surface using a CO₂ plasma treatment according to Babu et al.,^[32] prior to spiropyran grafting followed by the subsequent vapor deposition of perfluorooctyldimethylchlorosilane (PFODMCS) (according to a previous publication^[26b]), a similar degree of hydrophobicity to that after normal spiropyran binding was achieved (see Figure S9, Supporting Information). Exposure to UV light did not show major CA changes for this functionalization strategy, which can be attributed to the absence of photoswitches on the outer mesoporous film surface (see Figure S10, Supporting Information).

2.1.2. Light-Gated Droplet Coalescence and Heat Absorption

Envisioning a surface that is able to manipulate, for example, to collect droplets while simultaneously filtering them, requires not only the control of water imbibition but also simultaneous control of droplet coalescence. The described photoresponsive contact angle change is able to induce light-triggered droplet coalescence while triggering water imbibition. To capture details of this process, such as the time dependence and the influence of the contact line shape, high-speed imaging from the top and side views was applied. To test for changes due to the fluid properties, experiments were performed using water and glycerol droplets, and both showed similar initial CAs (Figure 3; and Figure S11, Supporting Information). The spreading process took almost 4 s in the case of water (see also Videos S1 and S2, Supporting Information) and 20.5 s for glycerol. The time difference can be related to the higher viscosity of glycerin compared to water. This light-induced droplet spreading leads to a contact line movement of 0.3 mm for water and 0.15 mm for glycerin (corresponding to 11% and



www.advancedsciencenews.com

12% of the drop radius, respectively), which was accompanied by a contact angle reduction of ${\approx}20^\circ$ for water and more than 10° for glycerin (see Figure S11, Supporting Information).

Not only can illumination by UV light induce droplet merging due to contact line movement, but it can also cause flows inside the drop due to light-triggered imbibition and heat uptake by the spiropyran chromophore (see also Videos S3 and S4, Supporting Information).

To visualize potential temperature changes and associated heat transport as well as a possible and filtering relevant fluid flow within the droplet upon UV irradiation, IR imaging and particle tracking (the setup is imaged in Figure S12, Supporting Information) were carried out.

The temperature-induced flows inside the droplet were visualized using particle tracking, which clearly demonstrated convection. Polystyrene particles, too large to enter the mesopores, were added to the water droplet and observed from the side. The convection cells were visible after 1.3 s of illumination as the particles started to move in an elliptical manner (see Video S4, Supporting Information) caused by water imbibition and light absorption, which caused an increase in surface temperature.

The temperature field for different irradiation times upon UV-light irradiation and thus merocyanine formation are depicted in **Figure 4**. UV-light irradiation induced a temperature increase of 1.3 °C in the dry area and a temperature increase of 0.9 °C under the center of the droplet after 2 s. After an irradiation time of 25 s, the temperature further increased by 4.6 °C for the dry and 4.1 °C for the wet area (Figure S13, Supporting Information). This temperature increase was caused by absorption of the applied UV light. As the substrate temperature increases faster than that of the water drops at the air–liquid interface, it can be assumed that this temperature difference



leads to Rayleigh–Bénard–Marangoni convection cells inside the drop. $^{[33]}$ There are two types of forces involved.

First, when the droplet is heated from below, the surface tension is reduced. This local variation in surface tension leads to Bénard–Marangoni convection cells.^[24b] The surface tension decreases with increasing temperature. As a result, there is an induced flow from the region with lower surface tension to the region with higher surface tension. On the other hand, the viscosity resists this flow. Based on these two mechanisms, the nondimensional Marangoni number is defined to show whether the Bénard–Marangoni convection cells are formed.

$$Ma = \frac{\sigma_{\rm T} \Delta T l}{\eta \kappa}$$
(1)

where $\sigma_{\Gamma} = \partial \sigma / \partial T$ is the change in surface tension σ as a function of temperature T; ΔT is the temperature difference; l is the characteristic length, which is the height of the drop in this case; η is the dynamic viscosity of the fluid; and κ is the thermal diffusivity of the fluid.

If the Marangoni number is higher than a critical value, convection cells will form. If one excludes gravitational effects (g=0), the critical value of the Marangoni number for a thin film is $Ma_c = 81^{[24b]}$ In the studied case, the temperature difference after 2 s is 1.3 for the dry part and 0.9 for the wet part. Then, we consider that the temperature difference between the top of the drop and the substrate is almost 1.1 °C. Due to the physical characteristics of water, the Marangoni number is $1700 \gg Ma_c$.

Second, the temperature gradient in the drop also generates a density gradient of liquid in different regions. The resulting density difference can also induce convection, called Rayleigh–Bénard convection. The balance of the driving buoyant force and dissipative viscous drag in this case is given



Figure 4. IR images of a 9 µL water drop on mesoporous silica thin films, showing the temperature rise due to UV light irradiation captured by IR cameras.

Adv. Mater. Interfaces 2021, 2100252

2100252 (6 of 11)

ADVANCED SCIENCE NEWS

www.advancedsciencenews.com

by the nondimensional Rayleigh number (Equation (2)). The onset of cells formation occurs when the Rayleigh number exceeds a critical value Ra_c .

$$Ra = \frac{g\beta\Delta Tl^3}{v\kappa}$$
(2)

where g is gravity acceleration; β denotes the coefficient of thermal volume expansion; and v is the kinematic viscosity.

The onset of convection for a liquid layer with a free upper surface (where the stress is zero) and a solid hot bottom wall is $Ra_c \approx 1100^{[33]}$ In the studied case, the Rayleigh number is approximately 60. Although there are geometrical differences between the drop and liquid film, we can exclude buoyancy as the driving force for convection. The dominant driving force of the observed convection is gradients in surface tension.^[34]

Finally, the use of light-induced contact line motion to cause droplet coalescence is demonstrated in **Figure 5**. The drops were placed close to each other, here, at a distance of approximately 0.3 mm. Light-induced drop spreading, contact, and drop merging were observed. Thus, we open the path for the light-induced control of droplet motion, which might find applications in water collection. In this context, Video S5, Supporting Information, also shows the coalescence of three droplets with the final droplet being formed in the downward direction of the tilted surface.

Consequently, when positioned at the transition from water exclusion to water infiltration, the molecular switch can change the macroscopic wetting properties of mesoporous silica thin films such that the applicative potential of the materials is increased immensely (droplet merging, controlled water flow, etc.). The spiropyran specifically changes not only the wetting properties of the material, resulting in simultaneous changes ADVANCED MATERIALS INTERFACES

in water imbibition and droplet coalescence but also the heat capacity and transport properties (see Figure 4). Therefore, Bénard-Marangoni flows, induced by heat absorption, can be used for filtering or to create a patterned functionalization inside a mesoporous matrix (see Figure S14, Supporting Information). The literature contains exciting examples that use the flows in ink droplets, for example, to create conducting surfaces by exploiting the "coffee ring" effect and deposit carbon nanotubes^[25c] or silver nanoparticles in ring-shaped patterns.^[35] In a similar manner, droplet deposition and evaporation of a solution could be used to create patterned surface functionalization in a porous system. Solvent infiltration accompanied by evaporation creates flows inside the droplet, which lead to an accumulation of molecules inside the porous network, as shown, for example, for a fluorescein-dyed water drop on a mesoporous silica thin film (see Figure S14, Supporting Information). Combining the water imbibition and simultaneous droplet coalescence control on mesoporous layers with a possible control of the Marangoni flow or suppression of the "coffee ring" effect^[25b] by irradiation and molecule-specific heat absorption opens an interesting path for droplet filtering and structured molecule deposition in solid host materials.

3. Conclusion

In this work, we demonstrate a simultaneous photoswitching wetting transition that results in light-gated water imbibition with simultaneous switching of droplet coalescence on mesoporous silica thin films. Therefore, it is important to place the initial contact angle, determined by spiropyran molecules, close to the Cassie–Wenzel transition contact angle. Contact angle changes of $\approx 30^{\circ}$ have been induced exclusively by light



Figure 5. Droplet merging on mesoporous silica thin films caused by photoisomerization of spiropyran (top and sideview, scale bars = 1 mm).

Adv. Mater. Interfaces 2021, 2100252

2100252 (7 of 11)



www.advmatinterfaces.de

irradiation, resulting in a transition from water exclusion to water imbibition. Furthermore, it was shown that the irradiation of the spiropyran-modified mesopores caused an increase of 4-5 °C in the surface temperature. In combination with the light-triggered water imbibition, this leads to convection cells inside the droplet, which enables controlled molecule deposition or filtering in the mesoporous matrix. In general, the results shown are of the highest importance for all applications of mesoporous films or coatings that are based on solid–liquid interactions; for example, in nanofluidic devices, the light switch can be used to control the flow of ions or other small molecules. In particular, mesoporous films or coatings with externally controlled wetting transitions allow simultaneous droplet coalescence and filtering, presenting a further concept for future water management strategies.

4. Experimental Section

ADVANCED SCIENCE NEWS

Reagents: Pluronic F127, N-hydroxysuccinimide 98 % (NHS), anhydrous dimethylformamide (DMF) 99.8 %, 2,6-lutidine, 2,3,3-trimethylindolenine 98 %, and 3-aminopropyltriethoxysilane 99 % (APTES) were purchased from Sigma-Aldrich. Tetraethoxysilane (TEOS), 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde and 3-iodopropionic acid were purchased from Alfa Aesar. Ethanol (absolute), anhydrous 2-butanone and anhydrous acetonitrile 99.8 % were purchased from Merck Millipore. 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) and 3-aminopropyltrimethoxysilane 95 % (APTMS) were purchased from Acros Organics. 3-Aminopropyldimethylethoxysilane (APDMES) and 3-aminopropyldimethylmethoxysilane (APDMS) were purchased from Fluorochem. Dry toluene (max. 0.0005% water) was purchased from Applichem. All chemicals were used as received unless otherwise noted. *Synthesis of 1-(2-carboxyethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-Iodide (SP-I)*: SP-I was synthesized according to a modified procedure from the literature.¹⁶⁶ Briefly, in a dry Schlenk flask, 5.4 g (25 mmol) of 3-iodopropionic acid was dried under vacuum for 30 min before 4 mL of dry 2-butanone and 4 g (25.3 mmol) of 2,3,3-trimethylindolenine were added in the counterflow of nitrogen. The reaction was heated to reflux and stirred under a minirogen atmosphere overnight. The organic phase was extracted once with water. Under reduced pressure, the aqueous solution was concentrated until a yellow-orange salt is obtained (yield 98 %) (Scheme 1). The product was characterized by ¹H-NMR. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, ∂ 8.02–7.94 (m, 1H, a), 7.87–7.80 (m, 1H, b), 7.62 (dd, J = 5.8, 3.1 Hz, 2H, c), 4.65 (t, J = 7.0 Hz, 2H, d), 2.98 (t, J = 7.0 Hz, 2H, e), 2.86 (s, 3H, f), 1.53 (s, 6H, g).

(s, or, g). Synthesis of 3-(3',3'-dimethyl-nitrospiro[chromene-2,2'-indoline]-1'-yl) Propionic Acid (SP-II): SP-II was synthesized according to a modified procedure from the literature.^[36] First, 20 mL of dry 2-butanone was added to a dry Schlenk flask containing 3.5 g (9.8 mmol) of SP-II. Afterward, 1 mL of freshly distilled piperidine and 1.68 g (10 mmol)



Adv. Mater. Interfaces **2021**, 2100252

2100252 (8 of 11)



www.advancedsciencenews.com

of 2-hydroxy-5-nitrosobenzaldehyde were added, whereupon a dark-violet solution was formed. The reaction mixture was refluxed for 5 h. Subsequently, the heat was removed, and the reaction mixture was stirred overnight under protection from light. Overnight, the reaction mixture changed color to red-brown and contained a yellow-brown precipitate. The solid was collected by filtration and washed with cold 2-butanone and methanol. A shiny yellow-green solid was obtained (yield 56 %) (Scheme 1). The product was characterized by ¹H-NMR. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, δ) 11.38 (s, 1H, m), 7.40 (d, J = 2.8 Hz, 1H, a), 7.18 (dd, J = 9.0, 2.8 Hz, 1H, b), 6.39 (d, J = 10.4 Hz, 1H, c), 6.35-6.27 (m, 2H, d), 6.08-5.93 (m, 2H, e+f), 5.88-5.81 (m, 1H, g), 5.18 (d, J = 10.4 Hz, 1H, h), 2.76-2.54 (m, 2H, i), 1.86-1.56 (m, 2H, j), 0.37 (s, 3H, k), 0.26 (s, 3H, l).

Synthesis of 2,5-dioxopyrrolidin-1-yl 3-(3',3'-dimethyl-6nitrospiro[chromene-2,2'-indolenine]-1'-yl)Propanoate: (SP-III): SP-III vas synthesized according to a modified procedure from the literature.¹⁹⁷ In a dry Schlenk flask, 0.5 g (1.35 mmol) of SP-II, 0.27 g (1.28 mmol) of N,N-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), and 0.16 g (1.4 mmol) of N-hydroxysuccinimide were dried under vacuum for at least 30 min. Afterward, the three solid components were dissolved in 13.5 mL of dry dimethylformamide (DMF), and the reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The DMF was removed in vacuum, and the remaining violet solid residue was dissolved in 20 mL of ethyl acetate. The organic phase was extracted with 15 mL of a saturated, aqueous sodium bicarbonate solution and then washed three times with water. The organic layer was dried over magnesium sulfate and concentrated under vacuum, leaving behind a pale brown solid. The raw product was purified by recrystallization from ethyl acetate and petroleum ether (n-pentane). A yellow solid precipitated overnight (4 °C) as the final product and was obtained by filtration (yield 61 %) (Scheme 1). The product was characterized by ¹H-NMR. ¹H NMR (300 MHz, Chloroform-d₃, δ) 8.08–7.95 (m, 2H, a), 7.21 (dd, J = 7.7, 1.3 Hz, 1H, b), 7.11 (ddd, J = 7.2, 1.3, 0.5 Hz, 1H, c), 6.98–6.88 (m, 2H, d), 6.75 (dt, J = 8.3, 0.8 Hz, 1H, e), 6.62 (d, J = 7.7 Hz, 1H, f), 5.92 (d, J = 10.3 Hz, 1H, g), 4.23–3.99 (EI), 3.76 (dt, J = 14.9, 7.4 Hz, 1H, h), 3.56 (ddd, J = 15.0, 7.2, 5.6 Hz, 1H, i), 3.04 (dt, J = 16.2, 7.3 Hz, 1H, h), 3.56 (ddd, J = 15.0, 7.2, 5.6 Hz, 1H, j), 1.9 (s, 3H, m).

Mesoporous Thin Film Preparation: Mesoporous thin silica films were prepared by sol-gel chemistry using Pluronic F127 as a template in the presence of tetraethyl orthosilicate TEOS as a precursor. The precursor solution contained the following molar ratios: 1 TEOS: 0.0075 F127: 10 H₂O: 40 ethanol: 0.28 HCl (37%). The solution was stirred overnight before being used for dipcoating to produce thin films with a withdrawal speed of 2 mm s⁻¹. The thin films were deposited on glass, indium tin oxide (ITO, Delta Technologies) or silicon wafer (Si-Mat) substrates at a relative humidity (RH) of =50% and a temperature of =23 °C. Freshly deposited films were kept under these climate conditions for at least 1 h before being thermally treated. The films underwent two consecutive stabilization steps by being heated to 60 °C in 10 min and maintained this temperature for 1 h. Afterward, the temperature was increased to 30 °C in 10 min and again maintained for 1 h. Next, the temperature



R = Alkyl, Alkoxy, OSi, OSiOR

Scheme 2. Grafting of different amino silanes (APTES, APDMMES, APDMES) to mesoporous silica.

to burn out the organic template. Finally, the samples were rinsed with ethanol, producing films with pore diameters of 6–8 nm, thicknesses of \approx 130–250 nm and a porosity of \approx 50% measured by ellipsometry.^[38]

≈130–250 nm and a porosity of ≈50% measured by ellipsometry.^[38] Surface Grafting of Aminosilane: The mesoporous thin films were immersed in a solution of wt%-aminosilane (APTES, APDMMS, APDMES) in dry toluene and stored in this solution for different periods of time at 80 °C (Scheme 2). Subsequently, the samples were rinsed with toluene and ethanol and extracted in ethanol.

Grafting of SP-III to Silica Surface: In a dry Schlenk flask, 30 mg of SP-III was dissolved in 30 mL of anhydrous acetonitrile. Afterward, four drops of freshly distilled 2,6-lutidine were added. The solution was used to overlay the amine-functionalized samples in a separate dry Schlenk tube. The samples were stored overnight in the solution with light excluded and under a nitrogen atmosphere (Scheme 3). Subsequently, the samples were rinsed and extracted in acetonitrile and stored in the dark until use.

Ellipsometry: Ellipsometry measurements were performed on reflecting silicon wafers (Si-Mat) using a Nanofilm Model EP3 imaging ellipsometer to determine the film thicknesses and refractive indices of the mesoporous thin films before and after functionalization. Therefore, one zone angle of incidence (AOI) variation measurements were captured between 38° and 68° in steps of 2° with a laser of 658 nm. The apparent film thicknesses and refractive indices were calculated from the measured ellipsometric angles Ψ and Δ , using the EP4 analysis software supplied with the instrument. The measured data were fitted with a one-layer box model. The fitting range covered a film thickness from 100 to 250 nm and a refractive index range of 1 to 1.5. All films were measured at three identically marked positions before and after functionalization. Changes were calculated for each specific position followed by mean value and error determination. To determine the porosity from the refractive indices, the Brüggemann effective medium approximation was used. Standard ellipsometry measurements were performed at an RH of 15%.^[39]

UV-Vis Spectroscopy: UV-vis and kinetic measurements of spiropyran and/or spiropyran-modified surfaces were performed by a Cary 60 UV-vis spectrometer (Agilent). The data were recorded by Agilent Cary WinUV-Software. All data were background corrected prior to each measurement.



IT - Aikyi, Aikoxy, OOI, OOIOIT

Scheme 3. Grafting of SP-III to amine-functionalized mesoporous silica.

Adv. Mater. Interfaces 2021, 2100252

2100252 (9 of 11)



www.advancedsciencenews.com

Contact Angle: Contact angles (CA) were measured as deposited with an OCA 35 device by DataPhysics using the SCA 4.5.2 software and the sessile drop method under standard atmosphere (T = 23 °C, RH = 50%). A drop volume of 2 µL was used, and the CA value was obtained by fitting the droplet shape using the approximation algorithm of the SCA software. The mean CA was measured for at least five droplets. The droplets were then removed from the sample, and after cleaning with ethanol (+ drying), the sample was exposed to light (see below for details) before the next measurements were performed.

Irradiation of the Samples: The surfaces were illuminated with Irradiation of the Samples: The surfaces were informated with a Lumatec lamp Model Superlite including different cutoff filters ($\lambda_{UV} = 320-400$ nm, I = 11.8 mW*cm⁻² and $\lambda_{visgreen} = 550$ nm, I = 11.8 mW*cm⁻²). The samples were irradiated at a distance of 3.0 nm and an angle of 45° to the sample, if not otherwise noted. To achieve the maximum amount of merocyanine, the samples were irradiated for at least 30 s with UV light (determined by UV-vis measurements, see Figure S1a, Supporting Information). For backswitching, the samples were irradiated with visible, green light for at least 120 s (determined by UV-vis measurements, see Figure S1b, Supporting Information).

High Speed and IR Imaging System: To capture the contact line and contact angle changes, the test section was observed from the top and side by a high-speed camera (Photron miniAX200 with a 2X F mount and a maximum 12X zoom lens from NAVITAR Co.). For homogenous illumination, an LED lamp (SCHOTTKL 2500 LED) along the diffuser sheet was employed. For particle tracking experiments, polystyrene particles (PS/Q-R-L2580 microparticles GmbH) were used. For the temperature field on the substrate, an IR camera (VarioCAM HD 600, InfraTec GmbH) was used.

Supporting Information

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

Acknowledgements

The authors kindly acknowledge the financial support by the German Foundation (DFG) within the Collaborative Research Research Centre 1194 "Interaction between Transport and Wetting Processes", Project-ID 265191195, subprojects C04, A02. In addition, the authors wish to thank Ulrike Kunz for TEM imaging, Florian Geyer (research group of Prof. D. Vollmer and Prof. H.-J. Butt, Max Planck Institute for Polymer Research, Mainz, Germany) for providing silicon nanofilaments and Prof. M. Biesalski for access to analytic equipment and infrastructure.

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

Research data are not shared.

Keywords

mesoporous silica thin films, spiropyran, wetting properties, wetting transition

> Received: March 17, 2021 Published online:

Adv. Mater. Interfaces 2021, 2100252

2100252 (10 of 11)



ww.advmatinterfaces.de

- [1] a) S. Karan, S. Samitsu, X. Peng, K. Kurashima, I. Ichinose, Science 2012, 335, 444; b) J. Liu, N. Wang, L.-J. Yu, A. Karton, W. Li, W. Zhang, F. Guo, L. Hou, Q. Cheng, L. Jiang, Nat. Commun. 2017, 8, 1.
- [2] a) S. Zhang, B. Zhang, H. Liang, Y. Liu, Y. Qiao, Y. Qin, Angew. Chem., Int. Ed. 2018, 57, 1091; b) E. Castillejos, P. J. Debouttière, L. Roiban, A. Solhy, V. Martinez, Y. Kihn, O. Ersen, K. Philippot, B. Chaudret, P. Serp, Angew. Chem., Int. Ed. 2009, 48, 2529.
- [3] a) X. Zhang, H. Liu, L. Jiang, Adv. Mater. 2019, 31, 1804508; b) D. Lin, Y. Liu, Y. Cui, Nat. Nanotechnol. 2017, 12, 194; c) J. Chen, D. Wu, E. Walter, M. Engelhard, P. Bhattacharya, H. Pan, Y. Shao, Gao, J. Xiao, J. Liu, Nano Energy 2015, 13, 267; d) D. Lin, Y. Liu, Z. Liang, H.-W. Lee, J. Sun, H. Wang, K. Yan, J. Xie, Y. Cui, Nat. Nanotechnol. 2016, 11, 626.
- [4] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, Adv. Mater. 1999, 11, 579. Sanchez, C. Boissiere, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, C.
- [5] Chem. Mater. 2008, 20, 682.
- [6] a) M. Tagliazucchi, I. Szleifer, Mater. Today 2015, 18, 131; b) L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso, A. Quach, C. Sanchez, Mater. Chem. 2005, 15, 3598; c) D. Grosso, J. Mater. Chem.
 2011, 21, 17033; d) S. Alberti, G. J. Soler-Illia, O. Azzaroni, Chem. Commun. 2015, 51, 6050; e) X. Hou, F. Yang, L. Li, Y. Song, L. Jiang, D. Zhu, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 11736.
- [7] a) D. R. Ceratti, M. Faustini, C. Sinturel, M. Vayer, V. Dahirel, M. Jardat, D. Grosso, Nanoscale 2015, 7, 5371; b) M. Mercuri, K. Pierpauli, M. G. Bellino, C. L. Berli, Langmuir 2017, 33, 152; c) R. Urteaga, M. Mercuri, R. Gimenez, M. G. Bellino, C. L. Berli, J. Colloid Interface Sci. 2019, 537, 407.
- [8] a) H.-J. Butt, C. Semprebon, P. Papadopoulos, D. Vollmer, M. Brinkmann, M. Ciccotti, Soft Matter 2013, 9, 418; b) B. Bhushan, Langmuir 2012, 28, 1698; c) J. Lv, Y. Song, L. Jiang, J. Wang, ACS Nano 2014, 8, 3152.
- [9] a) Z. Chu, S. Seeger, Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 2784; b) B. Xin,
 J. Hao, Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 769; c) J. Groten, C. Bunte, r. Rühe, Langmuir 2012, 28, 15038.
- [10] X. Yao, Y. Hu, A. Grinthal, T.-S. Wong, L. Mahadevan, J. Aizenberg, Nat. Mater. 2013, 12, 529.
- [11] a) S. Karpitschka, H. Riegler, J. Fluid Mech. 2014, 743, R1; b) P. Rostami, B. B. Straub, G. n. K. Auernhammer, Langmuir 2019, 36, 28; c) I. V. Roisman, C. Planchette, E. Lorenceau, G. Brenn, J. Fluid Mech. 2012. 690. 512.
- [12] a) B.-E. Pinchasik, M. Kappl, H.-J. r. Butt, ACS Nano 2016, 10, 10627; b) G. Zhao, G. Zou, W. Wang, R. Geng, X. Yan, Z. He, L. Liu, X. Zhou, J. Lv, J. Wang, ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 7805. [13] Y. Cheng, Y. Liu, X. Ye, M. Liu, B. Du, Y. Jin, R. Wen, Z. Lan, Z. Wang,
- X. Ma, Chem. Eng. J. 2020, 405, 126901
- [14] G. Zhao, G. Zou, W. Wang, R. Geng, X. Yan, Z. He, L. Liu, X. Zhou, J. Lv, J. Wang, Soft Matter 2020, 16, 4462.
- [15] a) Y. Hou, Y. Shang, M. Yu, C. Feng, H. Yu, S. Yao, ACS Nano 2018, 12, 11022; b) X. Yan, L. Zhang, S. Sett, L. Feng, C. Zhao, Z. Huang, H. Vahabi, A. K. Kota, F. Chen, N. Miljkovic, ACS Nano 2019, 13, 1309; c) X. Yan, F. Chen, X. Zhang, Y. Qin, C. Zhao, S. Sett, H. Cha, M. J. Hoque, F. Zhao, Z. Huang, Adv. Mater. Interfaces 2020, 7, 2000475.
- [16] a) K. Ichimura, S.-K. Oh, M. Nakagawa, Science 2000, 288, 1624; b) E. Rossegger, D. Hennen, T. Griesser, I. Roppolo, S. Schlögl, Polym. Chem. 2019, 10, 1882; c) Y. Liu, L. Mu, B. Liu, J. Kong, Chem. - Eur. J. 2005, 11, 2622.
- [17] a) D.-M. Drotlef, P. Blümler, P. Papadopoulos, A. n. del Campo, ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 8702; b) M. Macias-Montero, A. Borras, R. Alvarez, A. R. Gonzalez-Elipe, Langmuir 2012, 28, 15047. [18] R. Klajn, Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 148.
- [19] a) M. Bletz, U. Pfeifer-Fukumura, U. Kolb, W. Baumann, J. Phys. Chem. A 2002, 106, 2232; b) M. Levitus, G. Glasser, D. Neher, P. F. Aramendía, Chem. Phys. Lett. 1997, 277, 118; c) Q. Shen, Y. Cao, S. Liu, M. L. Steigerwald, X. Guo, J. Phys. Chem. C 2009, 113, 10807.

ADVANCED SCIENCE NEWS

wadvancedsciencenews.com

- [20] D. Dattilo, L. Armelao, G. Fois, G. Mistura, M. Maggini, Langmuir 2007, 23, 12945.
- [21] R. Rosario, D. Gust, A. A. Garcia, M. Hayes, J. Taraci, T. Clement, J. Dailey, S. Picraux, J. Phys. Chem. B 2004, 108, 12640. [22] S. Samanta, J. Locklin, Langmuir 2008, 24, 9558.
- [23] S. Herminghaus, Phys. Rev. Lett. 2012, 109, 236102.
- [24] a) J. Maroto, V. Pérez-Munuzuri, M. Romero-Cano, Eur. J. Phys. 2007, 28, 311; b) J. Pearson, J. Fluid Mech. 1958, 4, 489; c) R. E. Sakhy, K. El Omari, Y. Le Guer, S. Blancher, Int. J. Therm. Sci. 2014, 86, 198, [25] a) M. Layani, M. Gruchko, O. Milo, I. Balberg, D. Azulay,
- S. Magdassi, ACS Nano 2009, 3, 3537; b) P. J. Yunker, T. Still, M. A. Lohr, A. G. Yodh, Nature 2011, 476, 308; c) A. Shimoni,
- S. Azoubel, S. Magdassi, Nanoscale 2014, 6, 11084.
 [26] a) A. Brunsen, A. Calvo, F. J. Williams, G. J. Soler-Illia, O. Azzaroni, Langmuir 2011, 27, 4328; b) A. Khalil, M. Zimmermann, A. K. Bell, U. Kunz, S. Hardt, H.-J. Kleebe, R. W. Stark, P. Stephan, A. Andrieu-Brunsen, J. Colloid Interface Sci. 2020, 560, 369.
- [27] F. Krohm, J. Kind, R. Savka, M. A. Janßen, D. Herold, H. Plenio,
- C. Thiele, A. Andrieu-Brunsen, J. Mater. Chem. C 2016, 4, 4067. [28] Y. Okabe, M. Ogawa, RSC Adv. 2015, 5, 101789.
- [29] a) H. H. Kyaw, S. H. Al-Harthi, A. Sellai, J. Dutta, Beilstein J. Nanotechnol. 2015, 6, 2345; b) E. Asenath Smith, W. Chen, Langmuir 2008, 24, 12405.
- [30] A. Khalil, F. Schäfer, N. Postulka, M. Stanzel, M. Biesalski, A. Andrieu-Brunsen, Nanoscale 2020, 12, 24228.



- [31] F. Geyer, M. D'Acunzi, C. Y. Yang, M. Müller, P. Baumli, A. Kaltbeitzel, V. Mailänder, N. Encinas, D. Vollmer, H. J. Butt, Adv. Mater. 2019, 31, 1801324.
- [32] D. J. Babu, S. Yadav, T. Heinlein, G. Cherkashinin, J. r. J. Schneider, J. Phys. Chem. C 2014, 118, 12028.
- [33] S. Chandrasekhar, Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability, Courier Corporation 2013.
- [34] a) S. Manukyan, H. M. Sauer, I. V. Roisman, K. A. Baldwin, D. J. Fairhurst, H. Liang, J. Venzmer, C. Tropea, J. Colloid Interface Sci. 2013, 395, 287; b) A. Marin, S. Karpitschka, D. Noguera-Marín, M. A. Cabrerizo-Vilchez, M. Rossi, C. J. Kähler, M. A. R. Valverde, Phys. Rev. Fluids 2019, 4, 041601; c) Y. Ren, R. Xue, W. Liu, Y. Tao, F. Bao, J. Micromech. Microeng. 2020, 30, 085007; d) R. Xue, W. Liu, T. Jiang, C. Song, H. Jiang, Y. Ren, Adv. Mater. Interfaces 2020, 7, 2000345.
- [35] S. Magdassi, M. Grouchko, D. Toker, A. Kamyshny, I. Balberg, O. Millo, Langmuir 2005, 21, 10264.
- [36] A. Fissi, O. Pieroni, G. Ruggeri, F. Ciardelli, Macromolecules 1995, 28, 302. [37] P. Zhang, J. Meng, X. Li, Y. Wang, T. Matsuura, J. Heterocycl. Chem.
- 2002, 39, 179. [38] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. B. Bruneau,
- C. Sanchez, *Langmuir* **2005**, *21*, 12362. [39] J. E. Spanier, I. P. Herman, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 10437.

Adv. Mater. Interfaces 2021, 2100252

2100252 (11 of 11)

6. Zusammenfassung

Das primäre Ziel dieser Arbeit war es, das Wechselspiels zwischen Benetzung und Flüssigkeitsund ionischem Stofftransport in nanoskaligen Poren, auch unter Einfluss variierender externer Parameter wie Luftfeuchtigkeit und Ladung, am Beispiel mesoporöser Trennschichten zu durchleuchten. Durch die Optimierung zweier Funktionalisierungsstrategien ist es dabei gelungen, mesoporöse Systeme mit unterschiedlich definierten, statischen sowie schaltbaren Benetzungseigenschaften zu erhalten.

Einfluss graduell variierender Benetzung auf ionischen Stofftransport in mesoporöse Silicafilme

Die Funktionalisierung der mesoporösen Silicafilme mit perfluorierten Silanen aus der Gasphase erlaubte die graduelle Einstellung der Benetzbarkeit zwischen hydrophil und hydrophob (max. apparenter Kontaktwinkel (CA) $\sim 110^{\circ}$). Durch die Verwendung der stark unpolaren Chlorsilane konnten bei milden Reaktionsbedingungen die Benetzungseigenschaften der mesoporösen Silicafilme stufenweise eingestellt werden, ohne die Poren vollständig zu füllen oder zu blockieren. Dies war wichtig für Folgeuntersuchungen hinsichtlich der optischen Detektion der Wassersorption sowie der elektrochemischen Messung des Stofftransports. Diese benetzungseingestellten Mesoporen bildeten die Grundlage, den Einfluss von Benetzung auf Stofftransport, Wasserimbibition und –kondensation und Sieden systematisch zu untersuchen.

Infolge der gemeinsamen Charakterisierung von Porenfüllungen, Benetzung und ionischer Porenzugänglichkeit, an graduell benetzungseingestellten Mesoporen, konnten drei Benetzungsregime definiert werden.

Bei CA $< 70^{\circ}$ (CA_{Adv} $< 90^{\circ}$) imbibiert Wasser in die mesoporösen Filme und es kann ein Stofftransport gelöster Moleküle oder Ionen erfolgen.

Liegt der CA über 80° ($CA_{Adv} \ge 90^\circ$) imbibiert kein Wasser, es kondensiert keine signifikante Menge Wasser und es findet kein Stofftransport in die Poren statt.

Im hydrophilen Regime (CA < 70°, CA_{Adv} < 90°) waren die gemessenen Kontaktwinkel für die mesoporösen Filme etwas niedriger als für identisch-funktionalisierte planare Oberflächen, während sie im hydrophoben Regime leicht höher waren und das obwohl die Cassie-Baxter-Theorie für hydrophobe Poren noch etwas höhere Kontaktwinkel vorhersagt. Diese Abweichung von der Theorie wurde durch die nanoskopische Einschränkung begründet, von welcher angenommen wurde, dass sie eine Abnahme der effektiven Grenzflächenspannung bewirkt. Interessanterweise konnte bei einem sogenannten Übergangskontaktwinkel von ~70° (CA_{Adv} ~90°), beim Übergang von luft- zu wassergefüllten Poren, beobachtet werden, dass sich die Mesoporen durch das Einbringen von Porenwandladung mit Wasser füllen. Auf Basis von Cyclovoltammetrie- und Ellipsometriedaten ist dabei die Kondensation, die in diesem Grenzbereich durch eine kleine Änderung der Porenwandchemie in Form eines dünnen Filmes in den Poren erfolgt, entscheidend, ohne dass die Mesoporen vollständig mit Wasser gefüllt werden. Anhand von Cyclovoltammetriemessungen wurde gezeigt, dass durch diesen Wasserfilm ionischer Stofftransport, bei negativer Wandladung, selektiv für einen kationischen Modellanalyten erfolgen kann.

Des Weiteren fanden diese benetzungseingestellten mesoporösen Silicafilme, in Kooperation mit Matthias Zimmermann aus der Arbeitsgruppe von Prof. Stephan (Fachbereich Maschinenbau, TU Darmstadt), Anwendung in Siedeversuchen mit Wasser. Nach Entwicklung eines geeigneten Heizermodells konnte beobachtet werden, dass er Blasenabreisdurchmesser und die Blasennukleation sich durch die Benetzungseigenschaften variieren ließen. Dabei bewirkte eine erhöhte Hydrophobie eine erhöhte Dichte von Nukleationsstellen und somit einen erhöhten Wärmeübergangskoeffizienten während des Siedevorgangs.

In einer Folgestudie, in Kooperation mit Maria Ochs, konnten diese Ergebnisse zum Grenzkontaktwinkel und damit einhergehenden Transportphänomen anhand von EIS bestätigt werden und lieferten außerdem wichtige Hinweise bezüglich des Einflusses der Probenvorbehandlung auf die Transporteigenschaften. Eine Probeninkubation in Elektrolytlösungen bewirkte dabei einen geringeren Widerstand aufgrund einer Aktivierung der Porenwand. Ähnliche Resultate konnten auch anhand der variierenden Tropfenimbibitionskinetik beobachtet werden.

Benetzungsdefinierte Tropfenimbibition in mesoporöse Silicafilme

Die Tropfenimbibition in mesoporöse Dünnfilme erfolgt ringförmig, da sich ein Gleichgewicht zwischen kapillarer Infiltration, Verdampfung und Kondensation einstellt.^{39-40, 45} Durch Installation einer *Topview*-Kamera mit integrierter kollimierter-koaxialer Beleuchtung und Entwicklung geeigneter Auswerteverfahren, in Kooperation mit Felix Schäfer und Niels Postulka aus der Arbeitsgruppe von Prof. Biesalski, konnte gezeigt werden, wie dieser Imbibitionsring von der Benetzbarkeit abhängt und zur Untersuchung von Imbibition genutzt werden kann. Dadurch konnten die Studien von Ceratti et al.,³⁹ die ein Einfluss der Mesoporenstruktur analysierten, um den Einfluss der Benetzbarkeit erweitert werden. Mit wachsendem apparenten Kontaktwinkel nimmt nicht nur die Breite des Imbibitionsbereichs ab, sondern es ändert sich auch die Imbibitionskinetik. Letzteres wurde anhand von Sorptionsmessungen in Kombination

mit Röntgenphotoelektronenspektroskope (*engl.: X-ray Photoelectron Spectroscopy,* XPS) auf einer Oberflächenaktivierung durch den Kontakt mit Wasser zurückgeführt. Dabei scheinen Verdampfungs- und Kondensationszyklen eine zentrale Rolle zu spielen, welche Oszillationen der Imbibitionsfront bewirken.^{40, 45} Diese Beobachtung passt zu der Schlussfolgerung von Maria Ochs, dass die Probenvorbehandlung einen signifikanten Einfluss auf die Impedanzmessergebnisse hat.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es zudem erstmals gelungen, den Benetzungseinfluss auf die o.g. Oszillationen der Imbibitionsfront zu analysieren. Dadurch konnte gezeigt werden, dass mit steigendem apparenten Kontaktwinkel die Amplitude dieser Oszillation abnimmt. Die Abnahme der Oszillation konnte anhand von Sorptionsmessungen auf einen Anstieg des kritischen Dampfdrucks, der zur kapillaren Kondensation nötig ist, zurückgeführt werden. Anschaulich wird mit zunehmendem Kontaktwinkel ein höherer Partialdruck zur Kondensation von Wasserdampf, bei sonst gleichbleibenden Bedingungen benötigt. Geht man von einem Gradienten des Partialdrucks mit Abstand der Imbibitionsfront aus, verringert ein höherer kritischer Kondensationsdruck den Druckbereich, in welchem Wasserkondensation in den Poren erfolgen kann.

Lichtschaltbarer Benetzungsübergang in mesoporösen Silicafilmen

Neben der Verknüpfung von Benetzungseigenschaften zu ionischem Transport, Wasserimbibition und –kondensation, stellt eine größere Schaltbarkeit der Benetzung von dünnen, mesoporösen Trennschichten eine wissenschaftliche Herausforderung dar.

In diesem Zuge wurde eine lichtresponsive, Spiropyran-basierte Funktionalisierung mesoporöser Silicafilme entwickelt und hinsichtlich des Ausgangskontaktwinkels optimiert. Durch die Positionierung des Ausgangskontaktwinkels nahe am Benetzübergang konnte durch Belichtung der Übergang von Wasserausschluss zu Wasserimbibition geschaltet werden. Begleitet wurde dieser Übergang von einer signifikanten Kontaktwinkeländerung um $\sim 30^{\circ}$.

Der Benetzungsübergang konnte anhand des Auftretens eines Imbibitionsrings nach Belichtung visualisiert werden und ging mit einer Bewegung der Dreiphasenkontaktlinie von \sim 0,3 mm einher, die in Kooperation mit Peyman Rostami (Arbeitsgruppe Dr. Auernhammer, Leibniz-Institur für Polymerforschung Dresden) zur lichtschaltbaren Tropfenkoaleszenz genutzt werden konnte. Somit wurde eine Oberfläche entwickelt, welche die Sammlung von Wasser durch Tropfenkoalszenz bei gleichzeitiger Filtration auf der Mesoskala durch Imbibition zulässt, was für zukünftige Wassermanagementkonzepte von höchstem Interesse sein könnte.

Den größten Teil der Ergebnisse dieser Arbeit spiegelt die Signifikanz der Benetzbarkeit im *Nanoconfinement* auf den Flüssigkeits- und Stofftransport dar. Neben der Postulierung neuartiger, selektiver Ionentransportmechanismen, abweichenden Beobachtungen von klassischen Benetzungsmodellen, Erweiterungen von Wasserausbreitungsmechanismen um den Aspekt der Benetzbarkeitseigenschaften sowie erstmaliger Übertragung von Benetzungsübergangskonzepten auf mesoporöse Dünnfilme konnte das Anwendungspotential dieser Schichten in zukunftsrelevanten Themengebieten der Wärmeübertragung und Wassergewinnung/ -aufarbeitung getestet und bestätigt werden.

Mit Blick auf die Zukunft ist es wichtig, sich zu verinnerlichen, dass die Benetzbarkeit im *Confinement* von Nanoporen und im Speziellen von dünnen mesoporösen Filmen Eigenheiten mit sich bringt, die veränderte Stoff- oder Transporteigenschaften im Vergleich zum *Bulk*-Verhalten bedingen können. Die Analytik der Benetzbarkeit von Fluiden auf der Nanoskala ist jedoch schwierig, aufgrund der bis heute zugänglichen, optisch-limitierten Methoden. Daher basieren die meisten Rückschlüsse auf indirekten Methoden. Außerdem fallen auf der Nanoskala Verdampfungs- und Kondensationsphänomene deutlich mehr ins Gewicht als auf größeren Skalen und müssen dementsprechend stärker berücksichtigt werden. Ein tiefgehendes Verständnis des Wechselspiels dieser fundamentalen Prozesse wird für die Entwicklung zukunftsweisender Anwendungen und Prozesse ausschlaggebend sein.

Für zukünftige Konzepte im Wassermanagement (Sensorik, Öl-/Wassertrennung, Nanofiltration) werden Recycling und geschlossene Kreisläufe wichtiger. Essenziell werden dabei die selektive Abtrennung von z.B. Metallionen oder Medikamenten unter kontinuierlicher Überwachung der Wasserqualität. Aktuellen Technologien mangelt es häufig an Selektivität und Kontrolle, um solche geschlossenen Kreisläufe zu ermöglichen.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass der Stofftransport kleiner Moleküle durch mesoporöse Membranen entscheidend durch die Benetzbarkeit der Porenwände bestimmt wird. Andere Arbeiten im Kontext asymmetrischer mehrschichtiger Membransysteme zeigen, dass Transportselektivitäten durch die Schichtanordnung (z.B. Janusmembranen) moduliert werden können. Ein präziser Aufbau von mesoporösen Mehrschichtarchitekturen mit eingestellter Benetzbarkeit (z.B. Benetzungsgradienten) ist meines Wissens noch nicht untersucht worden und könnte in Zukunft zur Erlangung besserer Transportsteuerungen und –selektivitäten dienen.

Nach dem Vorbild von natürlichen Ionenkanälen könnte dabei, das Wechselspiel unterschiedlicher Domänen (bzw. Schichten), mit unterschiedlichen Funktionen, genutzt werden. In diesem Zusammenhang gilt es allerdings zunächst den Einfluss einer gemischten Funktionalisierung in mesoporösen Einzelschichten auf den Stofftransport grundlegend zu verstehen. Außerdem muss der Einfluss Funktionalisierungsart auf die Selektivität bei makroskopisch identischer Benetzung (Interaktion zwischen Molekül und Porenwand) geklärt werden. Dabei wird es wichtig sein ein *Screening* unterschiedlicher Modellanalyten durchzuführen, um die Wechselwirkung der Analyten mit der Porenwand zu verstehen. Dabei könnten, mit Blick auf anwendungsrelevanten Prozessbedingungen, Mischungen aus diversen Analytionen/ -molekülen zum Einsatz kommen, um die Querbeeinflussung der Analyten untereinander zu verstehen.

Anhang

Abkürzungsverzeichnis	
AFM	Atomic Force Microscopy
СА	Apparente Kontaktwinkel
CLSM	Confocal laser scanning microscopy
COFs	Covalent Organic Frameworks
CSA	Cooperative Self-Assembly
EIS	Elektrische Impedanzspektroskopie
EISA	Evaporation Induced Self-Assemby
IUPAC	International Union of Pure and Applied
	Chemistry
IWT	Intrinsic Wetting Threshold
LCT	Liquid Crytal Templating
MD	Molekular Dynamik
MOFs	Metal Organic Frameworks
OLEDs	Organic Light Emmiting Diodes
PFODMCS	1H,1H,2H,2H-
	Perfluorooctyldimethylchlorosilan
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVDF	Polyvinylidenfluorid
SLIPS	Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces
Sonderforschungsbereich	SFB
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TLCT	True Liquid Crystal Templating
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

a	Kontaktradius des Tropfen
A_w	Spezifische Oberfläche
d _{Pore}	Porendurchmesser
d _{Schicht}	Schichtdicke
f_s	Feststoffanteil
$(J)_R$	Krümmungsverhältnis
J	Krümmung der Flüssigkeit
$J_{ heta}$	Krümmung einer Flüssigkeit mit endlichem
	Kontaktwinkel

$J_{\theta=0}$	Krümmung einer Flüssigkeit mit einem
	Kontaktwinkel von Null
po	Sättigungsdampfdruck
p_a	Luftdruck
Pc	Kapillardruck
<i>p</i> _c	Kondensationsdruck
p_l	Flüssigkeitsdruck
r	Radius
R	Universelle Gaskonstante
r*	Faktor der Oberflächenrauigkeit
r ^k	Kelvin-Porenradius
Т	Temperatur
V_m	Molares Volumen
ϵ	Porosität
$ ho_s$	Feststoffdichte
Γ	Linienspannung
γ	Oberflächenspannung an der Flüssigkeits-
	/Luftgrenzfläche
γsa	Oberflächenspannung an der Feststoff-
	/Luftgrenzfläche
γsl	Oberflächenspannung an der Feststoff-
	/Flüssigkeitsgrenzfläche
heta	Kontaktwinkel
$ heta_{app}$	Apparenter Kontaktwinkel
$ heta_{CB}$	Cassie-Baxter-Kontaktwinkel
$ heta_{DC}$	Kontaktwinkel des durchdrungenen Zustands
θιωτ	Intrinsischen Benetzungsgrenzwerts
$ heta_{ m M}$	Kontaktwinkel des gemischten
	Benetzungsstadiums
$ heta_{ m NB}$	Neumann-Boruvka-Kontaktwinkel
$ heta_W$	Wenzel-Kontaktwinkel
θ_Y	Young-Kontaktwinkel

Erklärungen laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c PromO

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

§8 Abs. 1 lit. d PromO

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

§9 Abs. 1 PromO

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

§9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den

Adnan Khalil

Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichungen

ERKLÄRUNG ZUR BEGUTACHTUNG DER VERÖFFENTLICHUNGEN

Anne He Andrien- Brunen Referent*in Markus Biesals Li 14,02.2022 Koreferent*in Datum

Weder Referentin (Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen) noch Koreferent (Prof. Dr. Markus Biesalski) der vorliegenden kumulativen Doktorarbeit waren an der Begutachtung nachstehender Veröffentlichung beteiligt:

[1] A. Khalil, P. Rostami, G. K. Auernhammer, A. Andrieu-Brunsen, Mesoporous Coatings with Simultaneous Light-Triggered Transitions of Water Imbibition and Droplet Coalescence, Adv. Mater. Interfaces, 2021, 8, 2100252

[2] A. Khalil, F. Schäfer, N. Postulka, M. Stanzel, M. Biesalski, A. Andrieu-Brunsen, Wettability-defined droplet imbibition in ceramic mesopores, Nanoscale, 2020, 12: 24228-24236

[3] A. Khalil, M. Zimmermann, A. K. Bell, U. Kunz, S. Hardt, H.-J. Kleebe, R. Start, P. Stephan, A. Andrieu-Brunsen, Insights into the interplay of wetting and transport in mesoporous silica films, J. Coll. Int. Sci., 2020, 560: 369-378

[4] M. Ochs, A. Khalil, T. Frömling, A. Andrieu-Brunsen, Influence of Wettability on the Impedance of Ion Transport through Mesoporous Silica Films, Adv.Mater.Interfaces, 2021, 2002095: 3 - 10

[5] R. Brilmayer, S. Kuebelbeck, A. Khalil, M. Brodrecht, U. Kunz, H.-J. Kleebe, G. Buntkowsky, G. Bayer, A. Andrie-BrunsenInfluence of nanoconfinement on the pKa of electrolyte functionalized silica mesopores, Adv. Mat. Interfaces, 2020, 7, 1901914

Datum 24.02.2022

Referent*in (Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen)

/ Koreferent*in (Prof. Dr. Markus Biesalski)

Erklärung zum Eigenanteil an den Veröffentlichungen

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

Veröffentlichungen als Erstautor

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 90%

[1] A. Khalil, P. Rostami, G. K. Auernhammer, A. Andrieu-Brunsen, Mesoporous Coatings with Simultaneous Light-Triggered Transitions of Water Imbibition and Droplet Coalescence, Adv. Mater. Interfaces, 2021, 8, 2100252

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 85%

[2] A. Khalil, F. Schäfer, N. Postulka, M. Stanzel, M. Biesalski, A. Andrieu-Brunsen, Wettabilitydefined droplet imbibition in ceramic mesopores, Nanoscale, 2020, 12: 24228-24236

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 80%

[3] A. Khalil, M. Zimmermann, A. K. Bell, U. Kunz, S. Hardt, H.-J. Kleebe, R. Start, P. Stephan, A. Andrieu-Brunsen, Insights into the interplay of wetting and transport in mesoporous silica films, J. Coll. Int. Sci., 2020, 560: 369-378

Veröffentlichungen als Coautor

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 10%

[4] M. Ochs, A. Khalil, T. Frömling, A. Andrieu-Brunsen, Influence of Wettability on the Impedance of Ion Transport through Mesoporous Silica Films, Adv.Mater.Interfaces, 2021, 2002095: 3 - 10

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 5%

[5] R. Brilmayer, S. Kuebelbeck, A. Khalil, M. Brodrecht, U. Kunz, H.-J. Kleebe, G. Buntkowsky,G. Bayer, A. Andrieu-Brunsen, Influence of nanoconfinement on the pKa of electrolyte functionalized silica mesopores, Adv. Mat. Interfaces, 2020, 7, 1901914

Literaturverzeichnis

1. Kilby, J., Miniaturized electronic circuits. *USP3*, *138*,*743* **1964**.

2. Bhushan, B., Biomimetics: lessons from nature–an overview. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2009**, *367*, 1445–1486.

3. Bhushan, B., Bioinspired structured surfaces. *Langmuir* **2012**, *28* (3), 1698-1714.

4. Cui, Y.; Li, D.; Bai, H., Bioinspired smart materials for directional liquid transport. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2017**, *56* (17), 4887-4897.

5. Huber, P., Soft matter in hard confinement: phase transition thermodynamics, structure, texture, diffusion and flow in nanoporous media. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2015**, *27* (10), 103102.

6. Dill, K. A.; Chan, H. S., From Levinthal to pathways to funnels. *Nature structural biology* **1997**, *4* (1), 10-19.

7. Murata, K.; Mitsuoka, K.; Hirai, T.; Walz, T.; Agre, P.; Heymann, J. B.; Engel, A.; Fujiyoshi, Y., Structural determinants of water permeation through aquaporin-1. *Nature* **2000**, *407* (6804), 599-605.

8. Anishkin, A.; Sukharev, S., Water dynamics and dewetting transitions in the small mechanosensitive channel MscS. *Biophysical journal* **2004**, *86* (5), 2883-2895.

9. Doyle, D. A.; Cabral, J. M.; Pfuetzner, R. A.; Kuo, A.; Gulbis, J. M.; Cohen, S. L.; Chait,
B. T.; MacKinnon, R., The structure of the potassium channel: molecular basis of K+ conduction and selectivity. *science* 1998, *280* (5360), 69-77.

10. Aryal, P.; Sansom, M. S.; Tucker, S. J., Hydrophobic gating in ion channels. *Journal of molecular biology* **2015**, *427* (1), 121-130.

11. Cordero-Morales, J. F.; Cuello, L. G.; Perozo, E., Voltage-dependent gating at the KcsA selectivity filter. *Nature structural & molecular biology* **2006**, *13* (4), 319-322.

12. Ganesan, K.; Dennstedt, A.; Barowski, A.; Ratke, L., Design of aerogels, cryogels and xerogels of cellulose with hierarchical porous structures. *Materials & Design* **2016**, *92*, 345-355.

13. Hartmann, M.; Schwieger, W., Hierarchically-structured porous materials: from basic understanding to applications. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45* (12), 3311-3312.

14. Millini, R.; Bellussi, G., Hybrid organic–inorganic zeolites: status and perspectives. *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6* (8), 2502-2527.

15. Roth, W. J.; Gil, B.; Makowski, W.; Marszalek, B.; Eliášová, P., Layer like porous materials with hierarchical structure. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45* (12), 3400-3438.

16. Soler-Illia, G. d. A.; Innocenzi, P., Mesoporous hybrid thin films: The physics and chemistry beneath. *Chemistry–A European Journal* **2006**, *12* (17), 4478-4494.

17. Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H., Evaporation-induced self-assembly: nanostructures made easy. *Advanced materials* **1999**, *11* (7), 579-585.

18. Nicole, L.; Boissière, C.; Grosso, D.; Quach, A.; Sanchez, C., Mesostructured hybrid organic–inorganic thin films. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (35-36), 3598-3627.

19. Sanchez, C.; Boissiere, C.; Grosso, D.; Laberty, C.; Nicole, L., Design, synthesis, and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity. *Chemistry of materials* **2008**, *20* (3), 682-737.

20. Soler-Illia, G. J.; Azzaroni, O., Multifunctional hybrids by combining ordered mesoporous materials and macromolecular building blocks. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (2), 1107-1150.

21. Karimi, M.; Mirshekari, H.; Aliakbari, M.; Sahandi-Zangabad, P.; Hamblin, M. R., Smart mesoporous silica nanoparticles for controlled-release drug delivery. *Nanotechnology Reviews* **2016**, *5* (2), 195-207.

22. Tagliazucchi, M.; Szleifer, I., Transport mechanisms in nanopores and nanochannels: can we mimic nature? *Materials Today* **2015**, *18* (3), 131-142.

Xin, B.; Hao, J., Reversibly switchable wettability. *Chemical Society Reviews* 2010, 39 (2), 769-782.

24. Tekoglu, S.; Hernandez-Sosa, G.; Kluge, E.; Lemmer, U.; Mechau, N., Gravure printed flexible small-molecule organic light emitting diodes. *Organic Electronics* **2013**, *14* (12), 3493-3499.

25. Pinchasik, B.-E.; Kappl, M.; Butt, H.-J. r., Small structures, big droplets: the role of nanoscience in fog harvesting. *ACS nano* **2016**, *10* (12), 10627-10630.

26. Barber, J.; Brutin, D.; Tadrist, L., A review on boiling heat transfer enhancement with nanofluids. *Nanoscale research letters* **2011**, *6* (1), 280.

27. Chu, Z.; Feng, Y.; Seeger, S., Öl/Wasser-Trennung mit selektiven superabweisenden/superbenetzbaren Oberflächenmaterialien. *Angewandte Chemie* 2015, *127* (8), 2358-2368.

28. Jo, H.; Ahn, H. S.; Kang, S.; Kim, M. H., A study of nucleate boiling heat transfer on hydrophilic, hydrophobic and heterogeneous wetting surfaces. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2011**, *54* (25-26), 5643-5652.

29. Jo, H.; Kim, S.; Kim, H.; Kim, J.; Kim, M. H., Nucleate boiling performance on nano/microstructures with different wetting surfaces. *Nanoscale research letters* **2012**, *7* (1), 242.

30. Bico, J.; Thiele, U.; Quéré, D., Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, *206* (1), 41-46.

31. Butt, H.-J.; Semprebon, C.; Papadopoulos, P.; Vollmer, D.; Brinkmann, M.; Ciccotti, M., Design principles for superamphiphobic surfaces. *Soft Matter* **2013**, *9* (2), 418-428.

32. Lv, J.; Song, Y.; Jiang, L.; Wang, J., Bio-inspired strategies for anti-icing. *ACS nano* **2014**, *8* (4), 3152-3169.

33. Chu, Z.; Seeger, S., Superamphiphobic surfaces. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (8), 2784-2798.

Mahimwalla, Z.; Yager, K. G.; Mamiya, J.-i.; Shishido, A.; Priimagi, A.; Barrett, C. J.,
Azobenzene photomechanics: prospects and potential applications. *Polymer bulletin* 2012, *69* (8), 967-1006.

35. Klajn, R., Spiropyran-based dynamic materials. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (1), 148-184.

36. Zhao, H.; Wang, D.; Fan, Y.; Ren, M.; Dong, S.; Zheng, Y., Surface with Reversible Green-Light-Switched Wettability by Donor–Acceptor Stenhouse Adducts. *Langmuir* **2018**, *34* (50), 15537-15543.

37. Groten, J.; Bunte, C.; Ruhe, J. r., Light-induced switching of surfaces at wetting transitions through photoisomerization of polymer monolayers. *Langmuir* **2012**, *28* (42), 15038-15046.

38. Ren, W., Wetting transition on patterned surfaces: transition states and energy barriers. *Langmuir* **2014**, *30* (10), 2879-2885.

39. Ceratti, D. R.; Faustini, M.; Sinturel, C.; Vayer, M.; Dahirel, V.; Jardat, M.; Grosso, D., Critical effect of pore characteristics on capillary infiltration in mesoporous films. *Nanoscale* **2015**, *7* (12), 5371-5382.

40. Mercuri, M.; Pierpauli, K.; Bellino, M. G.; Berli, C. L., Complex filling dynamics in mesoporous thin films. *Langmuir* **2017**, *33* (1), 152-157.

41. Gruener, S.; Hermes, H. E.; Schillinger, B.; Egelhaaf, S. U.; Huber, P., Capillary rise dynamics of liquid hydrocarbons in mesoporous silica as explored by gravimetry, optical and neutron imaging: Nano-rheology and determination of pore size distributions from the shape of imbibition fronts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2016**, *496*, 13-27.

42. Xiao, J.; Stone, H. A.; Attinger, D., Source-like solution for radial imbibition into a homogeneous semi-infinite porous medium. *Langmuir* **2012**, *28* (9), 4208-4212.

43. Mercuri, M.; Berli, C. L.; Bellino, M. G., Mesoporous thin films for fluid manipulation. *Advanced Materials Interfaces* **2017**, *4* (24), 1700970.

44. Gimenez, R.; Mercuri, M.; Berli, C.; Bellino, M., Electrical current nanogeneration driven by spontaneous nanofluidic oscillations. *Nanoscale* **2018**, *10* (7), 3144-3147.

45. Urteaga, R.; Mercuri, M.; Gimenez, R.; Bellino, M. G.; Berli, C. L., Spontaneous water adsorption-desorption oscillations in mesoporous thin films. *Journal of colloid and interface science* **2019**, *537*, 407-413.

46. Tagliazucchi, M.; Azzaroni, O.; Szleifer, I., Responsive polymers end-tethered in solidstate nanochannels: when nanoconfinement really matters. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (35), 12404-12411.

47. Kuo, T.-C.; Sloan, L. A.; Sweedler, J. V.; Bohn, P. W., Manipulating molecular transport through nanoporous membranes by control of electrokinetic flow: effect of surface charge density and Debye length. *Langmuir* **2001**, *17* (20), 6298-6303.

48. Kujawa, J.; Cerneaux, S.; Kujawski, W.; Bryjak, M.; Kujawski, J., How to functionalize ceramics by perfluoroalkylsilanes for membrane separation process? Properties and application of hydrophobized ceramic membranes. *ACS applied materials & interfaces* **2016**, *8* (11), 7564-7577.

49. Kujawa, J.; Cerneaux, S.; Koter, S.; Kujawski, W., Highly efficient hydrophobic titania ceramic membranes for water desalination. *ACS applied materials & interfaces* **2014**, 6 (16), 14223-14230.

50. Guillemin, Y.; Etienne, M.; Aubert, E.; Walcarius, A., Electrogeneration of highly methylated mesoporous silica thin films with vertically-aligned mesochannels and electrochemical monitoring of mass transport issues. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (32), 6799-6807.

51. Barthlott, W.; Neinhuis, C., Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta* **1997**, *202* (1), 1-8.

52. Bixler, G. D.; Bhushan, B., Bioinspired rice leaf and butterfly wing surface structures combining shark skin and lotus effects. *Soft matter* **2012**, *8* (44), 11271-11284.

53. Comanns, P.; Effertz, C.; Hischen, F.; Staudt, K.; Böhme, W.; Baumgartner, W., Moisture harvesting and water transport through specialized micro-structures on the integument of lizards. *Beilstein journal of nanotechnology* **2011**, *2* (1), 204-214.

54. Gao, X.; Jiang, L., Water-repellent legs of water striders. *Nature* 2004, *432* (7013), 3636.

55. Nickerl, J.; Helbig, R.; Schulz, H.-J.; Werner, C.; Neinhuis, C., Diversity and potential correlations to the function of Collembola cuticle structures. *Zoomorphology* **2013**, *132* (2), 183-195.

56. Zheng, Y.; Gao, X.; Jiang, L., Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings. *Soft Matter* **2007**, *3* (2), 178-182.

57. Si, Y.; Dong, Z.; Jiang, L., Bioinspired designs of superhydrophobic and superhydrophilic materials. *ACS Central Science* **2018**, *4* (9), 1102-1112.

58. Gambaryan-Roisman, T., Liquids on porous layers: wetting, imbibition and transport processes. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2014**, *19* (4), 320-335.

59. Gennes, P. d., Wetting: statics and dynamics. Rev. Mod. Phys 1985, 57 (3), 827-863.

60. Pezron, I.; Bourgain, G.; Quéré, D., Imbibition of a fabric. *Journal of Colloid and Interface Science* **1995**, *173* (2), 319-327.

61. Washburn, E. W., The dynamics of capillary flow. *Physical review* **1921**, *17* (3), 273.

62. Young, T., An essay on the cohesion of liquids. *Phil Trans Roy Soc London* **1805**, *95*, 65-87.

63. Bormashenko, E., Progress in understanding wetting transitions on rough surfaces. *Advances in colloid and interface science* **2015**, *222*, 92-103.

64. Bormashenko, E., Young, Boruvka–Neumann, Wenzel and Cassie–Baxter equations as the transversality conditions for the variational problem of wetting. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *345* (1-3), 163-165.

65. Gibbs, J. W. The collected works of J. Willard Gibbs; Yale Univ. Press: 1948.

66. Zhang, J.; Wang, P.; Borg, M. K.; Reese, J. M.; Wen, D., A critical assessment of the line tension determined by the modified Young's equation. *Physics of Fluids* **2018**, *30* (8), 082003.

67. Amirfazli, A.; Neumann, A., Status of the three-phase line tension: a review. *Advances in colloid and interface science* **2004**, *110* (3), 121-141.

68. Bormashenko, E. Y., *Wetting of real surfaces*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG: 2018; Vol. 19.

69. Getta, T.; Dietrich, S., Line tension between fluid phases and a substrate. *Physical Review E* **1998**, *57* (1), 655.

70. Dobbs, H.; Indekeu, J., Line tension at wetting: interface displacement model beyond the gradient-squared approximation. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **1993**, *201* (4), 457-481.

71. Heim, L.-O.; Bonaccurso, E., Measurement of line tension on droplets in the submicrometer range. *Langmuir* **2013**, *29* (46), 14147-14153.

72. Raspal, V.; Awitor, K.; Massard, C.; Feschet-Chassot, E.; Bokalawela, R.; Johnson, M., Nanoporous surface wetting behavior: The line tension influence. *Langmuir* **2012**, *28* (30), 11064-11071.

73. Good, R. J., Contact angles and the surface free energy of solids. *Surface and colloid science* **1979**, 1-29.

74. Brutin, D., Droplet wetting and evaporation: from pure to complex fluids. **2015**.
75. Wenzel, R. N., Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry* **1936**, *28* (8), 988-994.

76. Cassie, A.; Baxter, S., Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday society* **1944**, *40*, 546-551.

77. Schellenberger, F.; Encinas, N.; Vollmer, D.; Butt, H.-J., How Water Advances on Superhydrophobic Surfaces. *Physical review letters* **2016**, *116* (9), 096101.

78. Marmur, A., Wetting on hydrophobic rough surfaces: to be heterogeneous or not to be? *Langmuir* **2003**, *19* (20), 8343-8348.

79. Erbil, H. Y.; Cansoy, C. E., Range of applicability of the Wenzel and Cassie – Baxter equations for superhydrophobic surfaces. *Langmuir* **2009**, *25* (24), 14135-14145.

80. Miwa, M.; Nakajima, A.; Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T., Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces. *Langmuir* **2000**, *16* (13), 5754-5760.

81. Bormashenko, E., General equation describing wetting of rough surfaces. *Journal of colloid and interface science* **2011**, *360* (1), 317-319.

82. Wong, T.-S.; Ho, C.-M., Dependence of macroscopic wetting on nanoscopic surface textures. *Langmuir* **2009**, *25* (22), 12851-12854.

83. Yang, J.; Wang, J.; Wang, C.-W.; He, X.; Li, Y.; Chen, J.-B.; Zhou, F., Intermediate wetting states on nanoporous structures of anodic aluminum oxide surfaces. *Thin Solid Films* **2014**, *562*, 353-360.

84. Ishino, C.; Okumura, K., Wetting transitions on textured hydrophilic surfaces. *The European Physical Journal E* **2008**, *25* (4), 415-424.

85. Ishino, C.; Okumura, K.; Quéré, D., Wetting transitions on rough surfaces. *EPL* (*Europhysics Letters*) **2004**, *68* (3), 419.

86. Su, B.; Tian, Y.; Jiang, L., Bioinspired interfaces with superwettability: from materials to chemistry. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (6), 1727-1748.

87. Liu, M.; Wang, S.; Jiang, L., Nature-inspired superwettability systems. *Nature Reviews Materials* **2017**, *2* (7), 1-17.

88. Zhu, Z.; Zheng, S.; Peng, S.; Zhao, Y.; Tian, Y., Superlyophilic interfaces and their applications. *Advanced Materials* **2017**, *29* (45), 1703120.

89. Si, Y.; Wang, T.; Li, C.; Yu, C.; Li, N.; Gao, C.; Dong, Z.; Jiang, L., Liquids unidirectional transport on dual-scale arrays. *ACS nano* **2018**, *12* (9), 9214-9222.

90. Tian, Y.; Jiang, L., Intrinsically robust hydrophobicity. *Nature materials* **2013**, *12* (4), 291-292.

91. Phillips, K. R.; Vogel, N.; Burgess, I. B.; Perry, C. C.; Aizenberg, J., Directional wetting in anisotropic inverse opals. *Langmuir* **2014**, *30* (25), 7615-7620.

92. Burgess, I. B.; Koay, N.; Raymond, K. P.; Kolle, M.; Lon^{*}car, M.; Aizenberg, J., Wetting in color: colorimetric differentiation of organic liquids with high selectivity. *ACS nano* **2012**, *6* (2), 1427-1437.

93. Burgess, I. B.; Mishchenko, L.; Hatton, B. D.; Kolle, M.; Loncar, M.; Aizenberg, J., Encoding complex wettability patterns in chemically functionalized 3D photonic crystals. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (32), 12430-12432.

94. Yang, Y.-W.; Zografi, G.; Miller, E. E., Capillary flow phenomena and wettability in porous media: II. Dynamic flow studies. *Journal of colloid and interface science* **1988**, *122* (1), 35-46.

95. Yang, Y.-W.; Zografi, G.; Miller, E. E., Capillary flow phenomena and wettability in porous media: I. Static characteristics. *Journal of colloid and interface science* **1988**, *122* (1), 24-34.

96. Melrose, J. C., Wettability as related to capillary action in porous media. *Society of Petroleum Engineers Journal* **1965**, *5* (03), 259-271.

97. Morrow, N. R., Capillary pressure correlations for uniformly wetted porous media. *Journal of Canadian Petroleum Technology* **1976**, *15* (04).

98. Kim, B. S.; Lee, H.; Shin, S.; Choi, G.; Cho, H. H., Interfacial wicking dynamics and its impact on critical heat flux of boiling heat transfer. *Applied Physics Letters* **2014**, *105* (19), 191601.

99. Wang, Z.; Zhao, J.; Bagal, A.; Dandley, E. C.; Oldham, C. J.; Fang, T.; Parsons, G. N.; Chang, C.-H., Wicking enhancement in three-dimensional hierarchical nanostructures. *Langmuir* **2016**, *32* (32), 8029-8033.

100. Prakash, C. J.; Prasanth, R., Approaches to design a surface with tunable wettability: a review on surface properties. *Journal of Materials Science* **2020**, 1-28.

101. Jheng, Y.-S.; Lee, Y.-C., Fabrication of micro/nano hierarchical structures with analysis on the surface mechanics. *Applied Surface Science* **2016**, *384*, 393-399.

102. Yao, B.; Chen, J.; Li, Y.; Wen, Y.; Wu, M.; Shi, G., Oriented Graphene Foam with Tunable Wettability by Electrocapillary for Switchable and Ultra-Fast Imbibition. *Advanced Materials Interfaces* **2016**, *3* (24), 1600774.

103. Prakash, C. J.; Raj, C. C.; Prasanth, R., Fabrication of zero contact angle ultra-super hydrophilic surfaces. *Journal of colloid and interface science* **2017**, *496*, 300-310.

104. Jeevahan, J.; Chandrasekaran, M.; Joseph, G. B.; Durairaj, R.; Mageshwaran, G., Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges. *Journal of Coatings Technology and Research* **2018**, *15* (2), 231-250.

105. Xiu, Y.; Liu, Y.; Hess, D. W.; Wong, C., Mechanically robust superhydrophobicity on hierarchically structured Si surfaces. *Nanotechnology* **2010**, *21* (15), 155705.

106. Si, Y.; Zhu, H.; Chen, L.; Jiang, T.; Guo, Z., A multifunctional transparent superhydrophobic gel nanocoating with self-healing properties. *Chemical Communications* **2015**, *51* (94), 16794-16797.

107. Xue, C.-H.; Jia, S.-T.; Zhang, J.; Ma, J.-Z., Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: an overview. *Science and Technology of Advanced Materials* **2010**, *11* (3), 033002.

108. Ren, C.; Chen, W.; Chen, C.; Winnubst, L.; Yan, L., Gravity-Driven Separation of Oil/Water Mixture by Porous Ceramic Membranes with Desired Surface Wettability. *Materials* **2021**, *14* (2), 457.

109. Letailleur, A. A.; Ribot, F.; Boissière, C.; Teisseire, J.; Barthel, E.; Desmazieres, B.; Chemin, N.; Sanchez, C., Sol–Gel Derived Hybrid Thin Films: The Chemistry behind Processing. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (22), 5082-5089.

110. Brunsen, A.; Calvo, A.; Williams, F. J.; Soler-Illia, G. J.; Azzaroni, O., Manipulation of molecular transport into mesoporous silica thin films by the infiltration of polyelectrolytes. *Langmuir* **2011**, *27* (8), 4328-4333.

111. Herzog, N.; Brilmayer, R.; Stanzel, M.; Kalyta, A.; Spiehl, D.; Dörsam, E.; Hess, C.; Andrieu-Brunsen, A., Gravure printing for mesoporous film preparation. *RSC advances* **2019**, *9* (41), 23570-23578.

112. Silies, L.; Didzoleit, H.; Hess, C.; Stuhn, B.; Andrieu-Brunsen, A., Mesoporous thin films, Zwitterionic monomers, and iniferter-initiated polymerization: polymerization in a confined space. *Chemistry of Materials* **2015**, *27* (6), 1971-1981.

113. Silies, L.; Gonzalez Solveyra, E.; Szleifer, I.; Andrieu-Brunsen, A., Insights into the Role of Counterions on Polyelectrolyte-Modified Nanopore Accessibility. *Langmuir* **2018**.

114. Xu, S.; Wang, J.; Wu, J.; Liu, Q.; Sun, C.; Bai, B., Oil contact angles in a water-decanesilicon dioxide system: effects of surface charge. *Nanoscale research letters* **2018**, *13* (1), 108.

115. Hänni-Ciunel, K.; Findenegg, G. H.; von Klitzing, R., Water Contact Angle On Polyelectrolyte-Coated Surfaces: Effects of Film Swelling and Droplet Evaporation. *Soft materials* **2007**, *5* (2-3), 61-73.

116. Vanzo, D.; Bratko, D.; Luzar, A., Tunable wetting of surfaces with ionic functionalities. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (29), 15467-15473.

117. Brilmayer, R.; Förster, C.; Zhao, L.; Andrieu-Brunsen, A., Recent trends in nanopore polymer functionalization. *Current Opinion in Biotechnology* **2020**, *63*, 200-209.

118. Park, S.-H.; Kwon, N.; Lee, J.-H.; Yoon, J.; Shin, I., Synthetic ratiometric fluorescent probes for detection of ions. *Chemical Society Reviews* **2020**, *49* (1), 143-179.

119. Wen, J.; Yang, K.; Liu, F.; Li, H.; Xu, Y.; Sun, S., Diverse gatekeepers for mesoporous silica nanoparticle based drug delivery systems. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (19), 6024-6045.

120. Vidal, A. M.; Papirer, E., Surface chemistry and surface energy of silicas. ACS Publications: 1994.

121. Brinker, C. J.; Tallant, D. R.; Roth, E.; Ashley, C., Sol-gel transition in simple silicates: III. Structural studies during densification. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1986**, *82* (1-3), 117-126.

Brinker, C.; Kirkpatrick, R.; Tallant, D.; Bunker, B.; Montez, B., NMR confirmation of strained "defects" in amorphous silica. *Journal of non-crystalline solids* **1988**, *99* (2-3), 418-428.
Fu, L.; Li, S.; Han, Z.; Liu, H., Tuning the wettability of mesoporous silica for enhancing the catalysis efficiency of aqueous reactions. *Chemical Communications* **2014**, *50* (70), 10045-10048.

124. Li, H.; Wu, X.; Yang, B.; Li, J.; Xu, L.; Liu, H.; Li, S.; Xu, J.; Yang, M.; Wei, M., Evaluation of biomimetically synthesized mesoporous silica nanoparticles as drug carriers: Structure, wettability, degradation, biocompatibility and brain distribution. *Materials Science and Engineering: C* **2019**, *94*, 453-464.

125. Meng, T.; Bai, R.; Wang, W.; Yang, X.; Guo, T.; Wang, Y., Enzyme-loaded mesoporous silica particles with tuning wettability as a Pickering catalyst for enhancing biocatalysis. *Catalysts* **2019**, *9* (1), 78.

126. Kalantari, M.; Yu, M.; Yang, Y.; Strounina, E.; Gu, Z.; Huang, X.; Zhang, J.; Song, H.; Yu, C., Tailoring mesoporous-silica nanoparticles for robust immobilization of lipase and biocatalysis. *Nano Research* **2017**, *10* (2), 605-617.

127. Kujawa, J.; Rozicka, A.; Cerneaux, S.; Kujawski, W., The influence of surface modification on the physicochemical properties of ceramic membranes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, *443*, 567-575.

128. Semiat, R., Energy issues in desalination processes. *Environmental science & technology* **2008**, *42* (22), 8193-8201.

129. Ramlow, H.; Ferreira, R. K. M.; Marangoni, C.; Machado, R. A. F., Ceramic membranes applied to membrane distillation: A comprehensive review. *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2019**, *16* (6), 2161-2172.

130. Kujawa, J.; Cerneaux, S.; Kujawski, W., Investigation of the stability of metal oxide powders and ceramic membranes grafted by perfluoroalkylsilanes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, *443*, 109-117.

131. Kujawa, J.; Al-Gharabli, S.; Kujawski, W.; Knozowska, K., Molecular grafting of fluorinated and nonfluorinated alkylsiloxanes on various ceramic membrane surfaces for the removal of volatile organic compounds applying vacuum membrane distillation. *ACS applied materials & interfaces* **2017**, *9* (7), 6571-6590.

132. Larbot, A.; Gazagnes, L.; Krajewski, S.; Bukowska, M.; Kujawski, W., Water desalination using ceramic membrane distillation. *Desalination* **2004**, *168*, 367-372.

133. Yang, Y.; Liu, Q.; Wang, H.; Ding, F.; Jin, G.; Li, C.; Meng, H., Superhydrophobic modification of ceramic membranes for vacuum membrane distillation. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2017**, *25* (10), 1395-1401.

134. Chabre, M.; Breton, J., The orientation of the chromophore of vertebrate rhodopsin in the "meta" intermediate states and the reversibility of the meta II-meta III transition. *Vision research* **1979**, *19* (9), 1005-1018.

135. Kimata, N.; Pope, A.; Eilers, M.; Opefi, C. A.; Ziliox, M.; Hirshfeld, A.; Zaitseva, E.; Vogel, R.; Sheves, M.; Reeves, P. J., Retinal orientation and interactions in rhodopsin reveal a twostage trigger mechanism for activation. *Nature communications* **2016**, *7* (1), 1-10.

136. Kortekaas, L.; Browne, W. R., The evolution of spiropyran: fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome. *Chemical Society Reviews* **2019**, *48* (12), 3406-3424.

137. Hartley, G. S., The cis-form of azobenzene. Nature 1937, 140 (3537), 281-281.

138. Bushuyev, O. S.; Barrett, C. J., Photochromism in the solid state. *Photomechanical Materials, Composites, and Systems: Wireless Transduction of Light into Work* **2017**, 37-77.

139. Helmy, S.; Leibfarth, F. A.; Oh, S.; Poelma, J. E.; Hawker, C. J.; Read de Alaniz, J., Photoswitching using visible light: a new class of organic photochromic molecules. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (23), 8169-8172.

140. Lerch, M. M.; Wezenberg, S. J.; Szymanski, W.; Feringa, B. L., Unraveling the photoswitching mechanism in donor–acceptor Stenhouse adducts. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (20), 6344-6347.

141. Yap, J. E.; Zhang, L.; Lovegrove, J. T.; Beves, J. E.; Stenzel, M. H., Visible Light— Responsive Drug Delivery Nanoparticle via Donor–Acceptor Stenhouse Adducts (DASA). *Macromolecular Rapid Communications* **2020**, *41* (21), 2000236. 142. Diaz, Y. J.; Page, Z. A.; Knight, A. S.; Treat, N. J.; Hemmer, J. R.; Hawker, C. J.; Read de Alaniz, J., A versatile and highly selective colorimetric sensor for the detection of amines. *Chemistry–A European Journal* **2017**, *23* (15), 3562-3566.

143. Seshadri, S.; Gockowski, L. F.; Lee, J.; Sroda, M.; Helgeson, M. E.; de Alaniz, J. R.; Valentine, M. T., Self-regulating photochemical Rayleigh-Bénard convection using a highlyabsorbing organic photoswitch. *Nature communications* **2020**, *11* (1), 1-8.

144. Sroda, M. M.; Stricker, F.; Peterson, J. A.; Bernal, A.; Read de Alaniz, J., Donor–acceptor Stenhouse adducts: Exploring the effects of ionic character. *Chemistry–A European Journal* **2021**, *27* (12), 4183-4190.

145. Lui, B. F.; Tierce, N. T.; Tong, F.; Sroda, M. M.; Lu, H.; de Alaniz, J. R.; Bardeen, C. J., Unusual concentration dependence of the photoisomerization reaction in donor–acceptor Stenhouse adducts. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2019**, *18* (6), 1587-1595.

146. Nau, M.; Seelinger, D.; Biesalski, M., Independent Two Way Switching of the Wetting Behavior of Cellulose-Derived Nanoparticle Surface Coatings by Light and by Temperature. *Advanced Materials Interfaces* **2019**, *6* (17), 1900378.

147. Nánási, D. E.; Kunfi, A.; Ábrahám, Á.; Mayer, P. J.; Mihály, J.; Samu, G. F.; Kiss, É.; Mohai, M.; London, G., Construction and Properties of Donor–Acceptor Stenhouse Adducts on Gold Surfaces. *Langmuir* **2021**, *37* (10), 3057-3066.

148. Duan, Y.; Zhao, H.; Xiong, C.; Mao, L.; Wang, D.; Zheng, Y., Learning from Spiropyrans: How to Make Further Developments of Donor-Acceptor Stenhouse Adducts. *Chinese Journal of Chemistry* **2021**, *39* (4), 985-998.

149. Kopyshev, A.; Kanevche, K.; Lomadze, N.; Pfitzner, E.; Loebner, S.; Patil, R. R.; Genzer, J.; Heberle, J.; Santer, S., Light-Induced Structuring of Photosensitive Polymer Brushes. *ACS Applied Polymer Materials* **2019**, *1* (11), 3017-3026.

150. Choi, Y.-J.; Kim, J.-T.; Yoon, W.-J.; Kang, D.-G.; Park, M.; Kim, D.-Y.; Lee, M.-H.; Ahn, S.-k.; Jeong, K.-U., Azobenzene molecular machine: light-induced wringing gel fabricated from asymmetric macrogelator. *ACS Macro Letters* **2018**, *7* (5), 576-581.

151. Jiang, Y.; Heinke, L., Photoswitchable Metal–Organic Framework Thin Films: From Spectroscopy to Remote-Controllable Membrane Separation and Switchable Conduction. *Langmuir* **2020**.

152. Abboud, M.; Sayari, A., Novel family of periodic mesoporous organosilicas containing azobenzene within the pore walls. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *249*, 157-164. 153. Chu, S.-W.; Park, S. S.; Ha, C.-S., Light-Activated Polymer-Coated Mesoporous Silica with Azobenzene Moiety for the Controlled Delivery of Guest Molecules. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2020**, *20* (11), 6935-6942.

154. Das, G.; Prakasam, T.; Addicoat, M. A.; Sharma, S. K.; Ravaux, F.; Mathew, R.; Baias, M.; Jagannathan, R.; Olson, M. A.; Trabolsi, A., Azobenzene-Equipped Covalent Organic Framework: Light-Operated Reservoir. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (48), 19078-19087.

155. Piech, M.; Bell, N. S., Controlled synthesis of photochromic polymer brushes by atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* **2006**, *39* (3), 915-922.

156. Zhang, M.; Hou, X.; Wang, J.; Tian, Y.; Fan, X.; Zhai, J.; Jiang, L., Light and pH Cooperative Nanofluidic Diode Using a Spiropyran-Functionalized Single Nanochannel. *Advanced Materials* **2012**, *24* (18), 2424-2428.

157. Bohaty, A. K.; Newton, M. R.; Zharov, I., Light-controlled ion transport through spiropyran-modified nanoporous silica colloidal films. *Journal of Porous Materials* **2010**, *17* (4), 465-473.

158. Vlassiouk, I.; Park, C.-D.; Vail, S. A.; Gust, D.; Smirnov, S., Control of nanopore wetting by a photochromic spiropyran: a light-controlled valve and electrical switch. *Nano letters* **2006**, *6* (5), 1013-1017.

159. Dattilo, D.; Armelao, L.; Fois, G.; Mistura, G.; Maggini, M., Wetting properties of flat and porous silicon surfaces coated with a spiropyran. *Langmuir* **2007**, *23* (26), 12945-12950.

160. Samanta, S.; Locklin, J., Formation of photochromic spiropyran polymer brushes via surface-initiated, ring-opening metathesis polymerization: reversible photocontrol of wetting behavior and solvent dependent morphology changes. *Langmuir* **2008**, *24* (17), 9558-9565.

161. Rosario, R.; Gust, D.; Garcia, A. A.; Hayes, M.; Taraci, J.; Clement, T.; Dailey, J.; Picraux, S., Lotus effect amplifies light-induced contact angle switching. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (34), 12640-12642.

162. Herminghaus, S., Universal phase diagram for wetting on mesoscale roughness. *Physical review letters* **2012**, *109* (23), 236102.

163. Karpitschka, S.; Riegler, H., Sharp transition between coalescence and non-coalescence of sessile drops. *Journal of Fluid Mechanics* **2014**, *743*.

164. Roisman, I. V.; Planchette, C.; Lorenceau, E.; Brenn, G., Binary collisions of drops of immiscible liquids. *Journal of Fluid Mechanics* **2012**, *690*, 512-535.

165. Rostami, P.; Straub, B. B.; Auernhammer, G. n. K., Gas-phase induced Marangoni flow causes unstable drop merging. *Langmuir* **2019**, *36* (1), 28-36.

166. Zhao, G.; Zou, G.; Wang, W.; Geng, R.; Yan, X.; He, Z.; Liu, L.; Zhou, X.; Lv, J.; Wang, J., Competing Effects between Condensation and Self-Removal of Water Droplets Determine Antifrosting Performance of Superhydrophobic Surfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12* (6), 7805-7814.

167. Cheng, Y.; Liu, Y.; Ye, X.; Liu, M.; Du, B.; Jin, Y.; Wen, R.; Lan, Z.; Wang, Z.; Ma, X., Macrotextures-enabled self-propelling of large condensate droplets. *Chemical Engineering Journal* **2020**, 126901.

168. Zhao, G.; Zou, G.; Wang, W.; Geng, R.; Yan, X.; He, Z.; Liu, L.; Zhou, X.; Lv, J.; Wang, J., Rationally designed surface microstructural features for enhanced droplet jumping and anti-frosting performance. *Soft Matter* **2020**, *16* (18), 4462-4476.

169. Hou, L.; Wang, N.; Wu, J.; Cui, Z.; Jiang, L.; Zhao, Y., Bioinspired superwettability electrospun micro/nanofibers and their applications. *Advanced Functional Materials* **2018**, *28* (49), 1801114.

170. Yan, X.; Chen, F.; Zhang, X.; Qin, Y.; Zhao, C.; Sett, S.; Cha, H.; Hoque, M. J.; Zhao, F.; Huang, Z., Atmosphere-Mediated Scalable and Durable Biphilicity on Rationally Designed Structured Surfaces. *Advanced Materials Interfaces* **2020**, 2000475.

Yan, X.; Zhang, L.; Sett, S.; Feng, L.; Zhao, C.; Huang, Z.; Vahabi, H.; Kota, A. K.; Chen,
F.; Miljkovic, N., Droplet jumping: effects of droplet size, surface structure, pinning, and liquid properties. *ACS nano* 2019, *13* (2), 1309-1323.

172. Ichimura, K.; Oh, S.-K.; Nakagawa, M., Light-driven motion of liquids on a photoresponsive surface. *Science* **2000**, *288* (5471), 1624-1626.

173. Liu, Y.; Mu, L.; Liu, B.; Kong, J., Controlled switchable surface. *Chemistry–A European Journal* **2005**, *11* (9), 2622-2631.

174. Rossegger, E.; Hennen, D.; Griesser, T.; Roppolo, I.; Schlögl, S., Directed motion of water droplets on multi-gradient photopolymer surfaces. *Polymer Chemistry* **2019**, *10* (15), 1882-1893.

175. Pearson, J., On convection cells induced by surface tension. *Journal of fluid mechanics*1958, 4 (5), 489-500.

176. Sakhy, R. E.; El Omari, K.; Le Guer, Y.; Blancher, S., Rayleigh–Bénard–Marangoni convection in an open cylindrical container heated by a non-uniform flux. *International journal of thermal sciences* **2014**, *86*, 198-209.

177. Zeng, H.; Wu, K.; Cui, X.; Chen, Z., Wettability effect on nanoconfined water flow: Insights and perspectives. *Nano Today* **2017**, *16*, 7-8.

178. Zhang, X.; Liu, H.; Jiang, L., Wettability and applications of nanochannels. *Advanced Materials* **2019**, *31* (5), 1804508.

179. Corti, H. R.; Appignanesi, G. A.; Barbosa, M. C.; Bordin, J. R.; Calero, C.; Camisasca, G.; Elola, M. D.; Franzese, G.; Gallo, P.; Hassanali, A., Structure and dynamics of nanoconfined water and aqueous solutions. *The European Physical Journal E* **2021**, *44* (11), 1-50.

180. Chattopadhyay, S.; Uysal, A.; Stripe, B.; Ha, Y.-g.; Marks, T. J.; Karapetrova, E. A.; Dutta, P., How water meets a very hydrophobic surface. *Physical review letters* 2010, *105* (3), 037803.
181. Shaat, M., Viscosity of water interfaces with hydrophobic nanopores: application to water flow in carbon nanotubes. *Langmuir* 2017, *33* (44), 12814-12819.

182. Wu, K.; Chen, Z.; Li, J.; Li, X.; Xu, J.; Dong, X., Wettability effect on nanoconfined water flow. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2017**, *114* (13), 3358-3363.

183. Thompson, P. A.; Robbins, M. O., Origin of stick-slip motion in boundary lubrication. *Science* **1990**, *250* (4982), 792-794.

184. Tomo, Y.; Askounis, A.; Ikuta, T.; Takata, Y.; Sefiane, K.; Takahashi, K., Superstable ultrathin water film confined in a hydrophilized carbon nanotube. *Nano letters* **2018**, *18* (3), 1869-1874.

185. Feibelman, P. J., Viscosity of ultrathin water films confined between aluminol surfaces of kaolinite: Ab initio simulations. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (12), 6088-6095.

186. Vinogradova, O. I., Drainage of a thin liquid film confined between hydrophobic surfaces. *Langmuir* **1995**, *11* (6), 2213-2220.

187. Beckstein, O.; Biggin, P. C.; Sansom, M. S., A hydrophobic gating mechanism for nanopores. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105* (51), 12902-12905.

188. Israelachvili, J., Intermolecular and surface forces. Academic Press, London. *Intermolecular and surface forces. 2nd ed. Academic Press, London.* **1992**, -.

189. Pevarnik, M.; Healy, K.; Davenport, M.; Yen, J.; Siwy, Z. S., A hydrophobic entrance enhances ion current rectification and induces dewetting in asymmetric nanopores. *Analyst* **2012**, *137* (13), 2944-2950.

190. Powell, M. R.; Cleary, L.; Davenport, M.; Shea, K. J.; Siwy, Z. S., Electric-field-induced wetting and dewetting in single hydrophobic nanopores. *Nature nanotechnology* **2011**, *6* (12), 798-802.

191. Hummer, G.; Rasaiah, J. C.; Noworyta, J. P., Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. *Nature* **2001**, *414* (6860), 188-190.

192. Lynch, C. I.; Rao, S.; Sansom, M. S., Water in Nanopores and Biological Channels: A Molecular Simulation Perspective. *Chemical Reviews* **2020**, *120* (18), 10298-10335.

193. Trick, J. L.; Aryal, P.; Tucker, S. J.; Sansom, M. S., Molecular simulation studies of hydrophobic gating in nanopores and ion channels. Portland Press Ltd.: 2015.

194. Shannon, M. A.; Bohn, P. W.; Elimelech, M.; Georgiadis, J. G.; Marinas, B. J.; Mayes, A. M., Science and technology for water purification in the coming decades. In *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature Journals*, World Scientific: 2010; pp 337-346.

195. Bontha, J.; Pintauro, P. N., Water orientation and ion solvation effects during multicomponent salt partitioning in a Nafion cation exchange membrane. *Chemical engineering science* **1994**, *49* (23), 3835-3851.

196. Li, J.; Stein, D.; McMullan, C.; Branton, D.; Aziz, M. J.; Golovchenko, J. A., Ion-beam sculpting at nanometre length scales. *Nature* **2001**, *412* (6843), 166-169.

197. Geng, J.; Kim, K.; Zhang, J.; Escalada, A.; Tunuguntla, R.; Comolli, L. R.; Allen, F. I.; Shnyrova, A. V.; Cho, K. R.; Munoz, D., Stochastic transport through carbon nanotubes in lipid bilayers and live cell membranes. *Nature* **2014**, *514* (7524), 612-615.

198. Siria, A.; Poncharal, P.; Biance, A.-L.; Fulcrand, R.; Blase, X.; Purcell, S. T.; Bocquet, L., Giant osmotic energy conversion measured in a single transmembrane boron nitride nanotube. *Nature* **2013**, *494* (7438), 455-458.

199. Lucas, R., Ueber das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten. *Colloid & Polymer Science* **1918**, *23* (1), 15-22.

200. Rios, F.; Smirnov, S. N., pH valve based on hydrophobicity switching. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (16), 3601-3605.

201. Xue, Y.; Markmann, J.; Duan, H.; Weissmüller, J.; Huber, P., Switchable imbibition in nanoporous gold. *Nature communications* **2014**, *5*.

202. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87* (9-10), 1051-1069.

203. Valiullin, R.; Naumov, S.; Galvosas, P.; Kärger, J.; Woo, H.-J.; Porcheron, F.; Monson, P. A., Exploration of molecular dynamics during transient sorption of fluids in mesoporous materials. *Nature* **2006**, *443* (7114), 965-968.

204. Kityk, A. V.; Knorr, K.; Huber, P., Liquid n-hexane condensed in silica nanochannels: A combined optical birefringence and vapor sorption isotherm study. *Physical Review B* **2009**, *80* (3), 035421.

205. Boudot, M.; Ceratti, D. R.; Faustini, M.; Boissiere, C. d.; Grosso, D., Alcohol-assisted water condensation and stabilization into hydrophobic mesoporosity. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (41), 23907-23917.

206. Lu, K. J.; Chen, Y.; Chung, T.-S., Design of omniphobic interfaces for membrane distillation–A review. *Water research* **2019**, *162*, 64-77.

207. Gao, C.; Sun, Z.; Li, K.; Chen, Y.; Cao, Y.; Zhang, S.; Feng, L., Integrated oil separation and water purification by a double-layer TiO 2-based mesh. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6* (4), 1147-1151.

208. Kim, S.; Cho, H.; Hwang, W., Robust superhydrophilic depth filter and oil/water separation device with pressure control system for continuous oily water treatment on a large scale. *Separation and Purification Technology* **2021**, *256*, 117779.

209. Shi, Z.; Zhang, W.; Zhang, F.; Liu, X.; Wang, D.; Jin, J.; Jiang, L., Ultrafast separation of emulsified oil/water mixtures by ultrathin free-standing single-walled carbon nanotube network films. *Advanced materials* **2013**, *25* (17), 2422-2427.

210. Vincent, O.; Marguet, B.; Stroock, A. D., Imbibition triggered by capillary condensation in nanopores. *Langmuir* **2017**, *33* (7), 1655-1661.

211. Liu, M.; Wu, J.; Gan, Y.; Hanaor, D. A.; Chen, C., Evaporation limited radial capillary penetration in porous media. *Langmuir* **2016**, *32* (38), 9899-9904.

212. Zhu, Z.; Wang, D.; Tian, Y.; Jiang, L., Ion/molecule transportation in nanopores and nanochannels: From critical principles to diverse functions. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (22), 8658-8669.

213. Hille, B., Ion channels of excitable membranes (Sinauer, Sunderland, MA). 2001.

214. Sui, H.; Han, B.-G.; Lee, J. K.; Walian, P.; Jap, B. K., Structural basis of water-specific transport through the AQP1 water channel. *Nature* **2001**, *414* (6866), 872-878.

215. Tagliazucchi, M.; Peleg, O.; Kröger, M.; Rabin, Y.; Szleifer, I., Effect of charge, hydrophobicity, and sequence of nucleoporins on the translocation of model particles through the nuclear pore complex. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2013**, *110* (9), 3363-3368.

216. Vlassiouk, I.; Smirnov, S.; Siwy, Z., Nanofluidic ionic diodes. Comparison of analytical and numerical solutions. *Acs Nano* **2008**, *2* (8), 1589-1602.

217. Aramesh, M.; Shimoni, O.; Fox, K.; Karle, T.; Lohrmann, A.; Ostrikov, K.; Prawer, S.; Cervenka, J., Ultra-high-density 3D DNA arrays within nanoporous biocompatible membranes for single-molecule-level detection and purification of circulating nucleic acids. *Nanoscale* **2015**, *7* (14), 5998-6006.

218. Smirnov, S.; Vlassiouk, I.; Takmakov, P.; Rios, F., Water confinement in hydrophobic nanopores. Pressure-induced wetting and drying. *Acs Nano* **2010**, *4* (9), 5069-5075.

219. Innes, L.; Gutierrez, D.; Mann, W.; Buchsbaum, S. F.; Siwy, Z. S., Presence of electrolyte promotes wetting and hydrophobic gating in nanopores with residual surface charges. *Analyst* **2015**, *140* (14), 4804-4812.

220. Polster, J. W.; Acar, E. T.; Aydin, F.; Zhan, C.; Pham, T. A.; Siwy, Z. S., Gating of hydrophobic nanopores with large anions. *ACS nano* **2020**, *14* (4), 4306-4315.

221. Bratko, D.; Daub, C. D.; Luzar, A., Field-exposed water in a nanopore: liquid or vapour? *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10* (45), 6807-6813.

222. Vanzo, D.; Bratko, D.; Luzar, A., Nanoconfined water under electric field at constant chemical potential undergoes electrostriction. *The Journal of chemical physics* **2014**, *140* (7), 02B616_1.

223. Smirnov, S. N.; Vlassiouk, I. V.; Lavrik, N. V., Voltage-gated hydrophobic nanopores. *Acs Nano* **2011**, *5* (9), 7453-7461.

224. Calvo, A.; Yameen, B.; Williams, F. J.; Soler-Illia, G. J.; Azzaroni, O., Mesoporous films and polymer brushes helping each other to modulate ionic transport in nanoconfined environments. An interesting example of synergism in functional hybrid assemblies. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (31), 10866-10868.

225. Elbert, J.; Krohm, F.; Rüttiger, C.; Kienle, S.; Didzoleit, H.; Balzer, B. N.; Hugel, T.; Stühn, B.; Gallei, M.; Brunsen, A., Polymer-modified mesoporous silica thin films for redoxmediated selective membrane gating. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24* (11), 1591-1601. 226. Kumar, B. P.; Rao, K. V.; Sampath, S.; George, S. J.; Eswaramoorthy, M., Supramolecular gating of ion transport in nanochannels. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (48), 13073-13077.

227. Brilmayer, R.; Hess, C.; Andrieu-Brunsen, A., Influence of Chain Architecture on Nanopore Accessibility in Polyelectrolyte Block-Co-Oligomer Functionalized Mesopores. *Small* **2019**, *15* (41), 1902710.

228. Brunsen, A.; Cui, J.; Ceolín, M.; del Campo, A.; Soler-Illia, G. J.; Azzaroni, O., Lightactivated gating and permselectivity in interfacial architectures combining "caged" polymer brushes and mesoporous thin films. *Chemical Communications* **2012**, *48* (10), 1422-1424.

229. Wang, G.; Bohaty, A. K.; Zharov, I.; White, H. S., Photon gated transport at the glass nanopore electrode. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (41), 13553-13558.

230. Newton, M. R.; Bohaty, A. K.; Zhang, Y.; White, H. S.; Zharov, I., pH-and ionic strength-controlled cation permselectivity in amine-modified nanoporous opal films. *Langmuir* 2006, *22* (9), 4429-4432.

231. Wang, G.; Zhang, B.; Wayment, J. R.; Harris, J. M.; White, H. S., Electrostatic-gated transport in chemically modified glass nanopore electrodes. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (23), 7679-7686.

232. Azzaroni, O.; Brown, A. A.; Huck, W. T., Tunable wettability by clicking counterions into polyelectrolyte brushes. *Advanced materials* **2007**, *19* (1), 151-154.

233. Lin, X.; Yang, Q.; Yan, F.; Zhang, B.; Su, B., Gated Molecular Transport in Highly Ordered Heterogeneous Nanochannel Array Electrode. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8* (48), 33343-33349. 234. Nicholson, D., Using computer simulation to study the properties of molecules in micropores. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, *92* (1), 1-9.

235. Lin, H., Linking principles of soil formation and flow regimes. *Journal of Hydrology* **2010**, *393* (1-2), 3-19.

236. Zachara, J.; Brantley, S.; Chorover, J.; Ewing, R.; Kerisit, S.; Liu, C.; Perfect, E.; Rother, G.; Stack, A. G., Internal domains of natural porous media revealed: critical locations for transport, storage, and chemical reaction. *Environmental science & technology* **2016**, *50* (6), 2811-2829.

237. Navarre-Sitchler, A.; Brantley, S. L.; Rother, G., How porosity increases during incipient weathering of crystalline silicate rocks. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **2015**, *80* (1), 331-354.

238. Kravchenko, A.; Chun, H.-C.; Mazer, M.; Wang, W.; Rose, J.; Smucker, A.; Rivers, M., Relationships between intra-aggregate pore structures and distributions of Escherichia coli within soil macro-aggregates. *Applied Soil Ecology* **2013**, *63*, 134-142.

239. Landrot, G.; Ajo-Franklin, J. B.; Yang, L.; Cabrini, S.; Steefel, C. I., Measurement of accessible reactive surface area in a sandstone, with application to CO2 mineralization. *Chemical Geology* **2012**, *318*, 113-125.

240. Gaillard, J. F.; Chen, C.; Stonedahl, S. H.; Lau, B. L.; Keane, D. T.; Packman, A. I., Imaging of colloidal deposits in granular porous media by X-ray difference micro-tomography. *Geophysical Research Letters* **2007**, *34* (18).

241. Puppe, L., Zeolithe–Eigenschaften und technische Anwendungen. *Chemie in unserer Zeit***1986**, *20* (4), 117-127.

242. Davis, M. E., Zeolites and molecular sieves: not just ordinary catalysts. *Industrial & engineering chemistry research* **1991**, *30* (8), 1675-1683.

243. Hedström, A., Ion exchange of ammonium in zeolites: a literature review. *Journal of environmental engineering* **2001**, *127* (8), 673-681.

244. Kresge, C.; Leonowicz, M.; Roth, W. J.; Vartuli, J.; Beck, J., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *nature* **1992**, *359* (6397), 710.

245. Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C., The preparation of alkyltriinethylaininonium–kaneinite complexes and their conversion to microporous materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1990**, *63* (4), 988-992.

246. Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *science* **1998**, *279* (5350), 548-552.

247. Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J., Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. *Science* **1995**, *269* (5228), 1242-1244.

248. Grosso, A.; Balkenende, P.; Albouy, A. A., H. Amenitsch, and F. Babonneau, "Two-Dimensional Hexagonal Mesoporous Silica Thin Films Prepared From Block Copolymers: Detailed Characterization and Formation Mechanism,". *Chem. Mater* **2001**, *13* (5), 1848-56.

249. Zhao, D.; Yang, P.; Melosh, N.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Continuous mesoporous silica films with highly ordered large pore structures. *Advanced Materials* **1998**, *10* (16), 1380-1385.

250. Klotz, M.; Albouy, P.; Ayral, A.; Menager, C.; Grosso, D.; Van, d. L., A.; Cabuil, V.; Babonneau, F.; Guizard, C. *Chem. Mater* **2000**, *12* (6), 1721-1728.

251. Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120* (24), 6024-6036.

252. Yang, H.; Coombs, N.; Sokolov, I.; Ozin, G. A., Free-standing and oriented mesoporous silica films grown at the air–water interface. *Nature* **1996**, *381* (6583), 589-592.

253. Attard, G. S.; Glyde, J. C.; Göltner, C. G., Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. *Nature* **1995**, *378* (6555), 366-368.

254. Schüth, F., Endo-and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42* (31), 3604-3622.

255. Patarin, J.; Lebeau, B.; Zana, R., Recent advances in the formation mechanisms of organized mesoporous materials. *Current opinion in colloid & interface science* **2002**, *7* (1-2), 107-115.

256. Morell, J.; Teixeira, C. V.; Cornelius, M.; Rebbin, V.; Tiemann, M.; Amenitsch, H.; Fröba,
M.; Lindén, M., In situ synchrotron SAXS/XRD study on the formation of ordered mesoscopic
hybrid materials with crystal-like walls. *Chemistry of materials* 2004, *16* (26), 5564-5566.

257. Firouzi, A.; Kumar, D.; Bull, L.; Besier, T.; Sieger, P.; Huo, Q.; Walker, S.; Zasadzinski, J.; Glinka, C.; Nicol, J., Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies. *Science* **1995**, *267* (5201), 1138-1143.

258. Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R.; Stucky, G.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A., Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. *Science* **1993**, *261* (5126), 1299-1303.

259. Boissière, C.; Larbot, A.; Prouzet, E., Synthesis of mesoporous MSU-X materials using inexpensive silica sources. *Chemistry of materials* **2000**, *12* (7), 1937-1940.

260. Tiemann, M., Repeated templating. Chemistry of Materials 2008, 20 (3), 961-971.

261. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C.; Schmitt, K.; Chu, C.; Olson, D. H.; Sheppard, E.; McCullen, S., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (27), 10834-10843.

262. Grosso, D.; Cagnol, F.; Soler-Illia, G. d. A.; Crepaldi, E. L.; Amenitsch, H.; Brunet-Bruneau, A.; Bourgeois, A.; Sanchez, C., Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly. *Advanced Functional Materials* **2004**, *14* (4), 309-322.

263. Grosso, D.; Babonneau, F.; Albouy, P.-A.; Amenitsch, H.; Balkenende, A.; Brunet-Bruneau, A.; Rivory, J., An in situ study of mesostructured CTAB– silica film formation during dip coating using time-resolved SAXS and interferometry measurements. *Chemistry of Materials* **2002**, *14* (2), 931-939.

264. Grosso, D.; Babonneau, F.; Sanchez, C.; de AA Soler-Illia, G.; Crepaldi, E.; Albouy, P.; Amenitsch, H.; Balkenende, A.; Brunet-Bruneau, A., A first insight in the mechanisms involved in the self-assembly of 2D-hexagonal templated SiO 2 and TiO 2 mesostructured films during dip-coating. *Journal of sol-gel science and technology* **2003**, *26* (1-3), 561-565.

265. Innocenzi, P.; Falcaro, P.; Grosso, D.; Babonneau, F., Order– disorder transitions and evolution of silica structure in self-assembled mesostructured silica films studied through FTIR spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (20), 4711-4717.

266. Cagnol, F.; Grosso, D.; de AA Soler-Illia, G. J.; Crepaldi, E. L.; Babonneau, F.; Amenitsch,
H.; Sanchez, C., Humidity-controlled mesostructuration in CTAB-templated silica thin film processing. The existence of a modulable steady state. *Journal of Materials Chemistry* 2003, *13* (1), 61-66.

267. Besson, S.; Gacoin, T.; Ricolleau, C.; Jacquiod, C.; Boilot, J.-P., Phase diagram for mesoporous CTAB–silica films prepared under dynamic conditions. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13* (2), 404-409.

268. Choi, S. Y.; Mamak, M.; Von Freymann, G.; Chopra, N.; Ozin, G. A., Mesoporous Bragg stack color tunable sensors. *Nano letters* **2006**, *6* (11), 2456-2461.

269. Dunphy, D. R.; Sheth, P. H.; Garcia, F. L.; Brinker, C. J., Enlarged pore size in mesoporous silica films templated by pluronic F127: Use of poloxamer mixtures and increased template/SiO2 ratios in materials synthesized by evaporation-induced self-assembly. *Chemistry of Materials* **2015**, *27* (1), 75-84.

270. Gao, F.; Botella, P.; Corma, A.; Blesa, J.; Dong, L., Monodispersed mesoporous silica nanoparticles with very large pores for enhanced adsorption and release of DNA. *The journal of physical chemistry B* **2009**, *113* (6), 1796-1804.

271. Nisticò, R.; Scalarone, D.; Magnacca, G., Preparation and physico-chemical characterization of large-mesopore silica thin films templated by block copolymers for membrane technology. *Microporous and mesoporous materials* **2014**, *190*, 208-214.

272. Torad, N. L.; Lian, H.-Y.; Wu, K. C.-W.; Zakaria, M. B.; Suzuki, N.; Ishihara, S.; Ji, Q.; Matsuura, M.; Maekawa, K.; Ariga, K., Novel block copolymer templates for tuning mesopore connectivity in cage-type mesoporous silica films. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (37), 20008-20016.

273. Gazoni, R. M.; Bellino, M. G.; Fuertes, M. C.; Giménez, G.; Soler-Illia, G. J.; Ricci, M. L. M., Designed nanoparticle–mesoporous multilayer nanocomposites as tunable plasmonic–photonic architectures for electromagnetic field enhancement. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5* (14), 3445-3455.

274. Zhang, S.; Yin, C.; Yang, L.; Zhang, Z.; Han, Z., Investigation of the H2 sensing properties of multilayer mesoporous pure and Pd-doped SnO2 thin film. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *283*, 399-406.

275. Palanikumar, L.; Kim, H. Y.; Oh, J. Y.; Thomas, A. P.; Choi, E. S.; Jeena, M.; Joo, S. H.; Ryu, J.-H., Noncovalent surface locking of mesoporous silica nanoparticles for exceptionally high hydrophobic drug loading and enhanced colloidal stability. *Biomacromolecules* **2015**, *16* (9), 2701-2714.

276. Palanikumar, L.; Choi, E. S.; Cheon, J. Y.; Joo, S. H.; Ryu, J. H., Noncovalent polymergatekeeper in mesoporous silica nanoparticles as a targeted drug delivery platform. *Advanced Functional Materials* **2015**, *25* (6), 957-965.

277. Sardan, M.; Yildirim, A.; Mumcuoglu, D.; Tekinay, A. B.; Guler, M. O., Noncovalent functionalization of mesoporous silica nanoparticles with amphiphilic peptides. *Journal of Materials Chemistry B* **2014**, *2* (15), 2168-2174.

278. Feng, D.; Feng, Y.; Li, P.; Zang, Y.; Wang, C.; Zhang, X., Modified mesoporous silica filled with PEG as a shape-stabilized phase change materials for improved thermal energy storage performance. *Microporous and Mesoporous Materials* **2020**, *292*, 109756.

279. Hwang, J.; Kataoka, S.; Endo, A.; Daiguji, H., Enhanced energy harvesting by concentration gradient-driven ion transport in SBA-15 mesoporous silica thin films. *Lab on a Chip* **2016**, *16* (19), 3824-3832.

280. Slowing, I. I.; Trewyn, B. G.; Giri, S.; Lin, V. Y., Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery and biosensing applications. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17* (8), 1225-1236.

281. Chew, T.-L.; Ahmad, A. L.; Bhatia, S., Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO2). *Advances in colloid and interface science* **2010**, *153* (1-2), 43-57.

282. Sakamoto, Y.; Nagata, K.; Yogo, K.; Yamada, K., Preparation and CO2 separation properties of amine-modified mesoporous silica membranes. *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *101* (1-2), 303-311.

283. Krohm, F.; Didzoleit, H.; Schulze, M.; Dietz, C.; Stark, R. W.; Hess, C.; Stuhn, B.; Brunsen, A., Controlling polymerization initiator concentration in mesoporous silica thin films. *Langmuir* **2013**, *30* (1), 369-379.

284. Calvo, A.; Joselevich, M.; Soler-Illia, G. J.; Williams, F. J., Chemical reactivity of aminofunctionalized mesoporous silica thin films obtained by co-condensation and post-grafting routes. *Microporous and mesoporous materials* **2009**, *121* (1-3), 67-72.

285. Innocenzi, P.; Malfatti, L.; Kidchob, T.; Falcaro, P., Order– Disorder in self-assembled mesostructured silica films: a concepts review. *Chemistry of Materials* **2009**, *21* (13), 2555-2564.

286. Stein, A., Advances in microporous and mesoporous solids—highlights of recent progress. *Advanced Materials* **2003**, *15* (10), 763-775.

287. Lim, M. H.; Stein, A., Comparative studies of grafting and direct syntheses of inorganic– organic hybrid mesoporous materials. *Chemistry of materials* **1999**, *11* (11), 3285-3295.

288. Der Voort, P. V.; Vansant, E., Silylation of the silica surface a review. *Journal of liquid chromatography & related technologies* **1996**, *19* (17-18), 2723-2752.

289. Impens, N.; Van Der Voort, P.; Vansant, E., Silylation of micro-, meso-and non-porous oxides: a review. *Microporous and mesoporous materials* **1999**, *28* (2), 217-232.

290. Klug, J.; Pérez, L. A.; Coronado, E. A.; Lacconi, G. I., Chemical and electrochemical oxidation of silicon surfaces functionalized with APTES: the role of surface roughness in the AuNPs anchoring kinetics. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (21), 11317-11327.

291. Kyaw, H. H.; Al-Harthi, S. H.; Sellai, A.; Dutta, J., Self-organization of gold nanoparticles on silanated surfaces. *Beilstein journal of nanotechnology* **2015**, *6* (1), 2345-2353.

292. Asenath Smith, E.; Chen, W., How to prevent the loss of surface functionality derived from aminosilanes. *Langmuir* **2008**, *24* (21), 12405-12409.

293. Lee, W.-H.; Loo, C.-Y.; Rohanizadeh, R., A review of chemical surface modification of bioceramics: effects on protein adsorption and cellular response. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2014**, *122*, 823-834.

294. Etienne, M.; Quach, A.; Grosso, D.; Nicole, L.; Sanchez, C.; Walcarius, A., Molecular Transport into Mesostructured Silica Thin Films: Electrochemical Monitoring and Comparison between p 6 m, P63/mmc, and Pm 3 n Structures. *Chemistry of materials* **2007**, *19* (4), 844-856.

295. Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L., A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education* **2018**, *95* (2), 197-206.

296. Walcarius, A., Mesoporous materials and electrochemistry. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (9), 4098-4140.

297. Yadav, P.; Pandey, K.; Bhatt, V.; Kumar, M.; Kim, J., Critical aspects of impedance spectroscopy in silicon solar cell characterization: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *76*, 1562-1578.

298. Behzadnasab, M.; Mirabedini, S.; Esfandeh, M.; Farnood, R., Evaluation of corrosion performance of a self-healing epoxy-based coating containing linseed oil-filled microcapsules via electrochemical impedance spectroscopy. *Progress in Organic Coatings* **2017**, *105*, 212-224. 299. Permeh, S.; Lau, K.; Duncan, M., Characterization of biofilm formation and coating degradation by electrochemical impedance spectroscopy. *Coatings* **2019**, *9* (8), 518.

300. Xu, Y.; Xie, X.; Duan, Y.; Wang, L.; Cheng, Z.; Cheng, J., A review of impedance measurements of whole cells. *Biosensors and Bioelectronics* **2016**, *77*, 824-836.

301. Wei, T.-C.; Hillhouse, H. W., Mass transport and electrode accessibility through periodic self-assembled nanoporous silica thin films. *Langmuir* **2007**, *23* (10), 5689-5699.

302. Stroock, A. D.; Pagay, V. V.; Zwieniecki, M. A.; Michele Holbrook, N., The physicochemical hydrodynamics of vascular plants. *Annual Review of Fluid Mechanics* **2014**, *46*, 615-642.

303. Marcolli, C., Deposition nucleation viewed as homogeneous or immersion freezing in pores and cavities. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2014**, *14* (4), 2071-2104.

304. Huang, K.; Szleifer, I., Design of multifunctional nanogate in response to multiple external stimuli using amphiphilic diblock copolymer. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (18), 6422-6430.

305. Narayan, R.; Nayak, U. Y.; Raichur, A. M.; Garg, S., Mesoporous silica nanoparticles: A comprehensive review on synthesis and recent advances. *Pharmaceutics* **2018**, *10* (3), 118.

306. Bandara, H. D.; Burdette, S. C., Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (5), 1809-1825.

307. Karan, S.; Samitsu, S.; Peng, X.; Kurashima, K.; Ichinose, I., Ultrafast viscous permeation of organic solvents through diamond-like carbon nanosheets. *Science* **2012**, *335* (6067), 444-447.

308. Liu, J.; Wang, N.; Yu, L.-J.; Karton, A.; Li, W.; Zhang, W.; Guo, F.; Hou, L.; Cheng, Q.; Jiang, L., Bioinspired graphene membrane with temperature tunable channels for water gating and molecular separation. *Nature communications* **2017**, *8* (1), 1-9.

309. Castillejos, E.; Debouttière, P. J.; Roiban, L.; Solhy, A.; Martinez, V.; Kihn, Y.; Ersen, O.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Serp, P., An efficient strategy to drive nanoparticles into carbon nanotubes and the remarkable effect of confinement on their catalytic performance. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (14), 2529-2533.

310. Zhang, S.; Zhang, B.; Liang, H.; Liu, Y.; Qiao, Y.; Qin, Y., Encapsulation of Homogeneous Catalysts in Mesoporous Materials Using Diffusion-Limited Atomic Layer Deposition. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (4), 1091-1095.

311. Lin, D.; Liu, Y.; Cui, Y., Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nature nanotechnology* **2017**, *12* (3), 194.

312. Lin, D.; Liu, Y.; Liang, Z.; Lee, H.-W.; Sun, J.; Wang, H.; Yan, K.; Xie, J.; Cui, Y., Layered reduced graphene oxide with nanoscale interlayer gaps as a stable host for lithium metal anodes. *Nature nanotechnology* **2016**, *11* (7), 626-632.