



Doctoral Thesis

Extreme Resistance to Icing and Controlled Valving of Single Nanoscopic Objects with Rationally Designed Nanostructures

Author(s):

Eberle, Patric Ernst

Publication Date:

2016

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010643812> →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 23253

**EXTREME RESISTANCE TO ICING AND CONTROLLED
VALVING OF SINGLE NANOSCOPIC OBJECTS WITH
RATIONALLY DESIGNED NANOSTRUCTURES**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

PATRIC ERNST EBERLE

MSc ETH in Micro- and Nanosystems

ETH Zürich

born on 29.05.1969

citizen of Häggenschwil SG, Switzerland

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Dimos Poulikakos, examiner
Prof. Dr. Christofer Hierold, co-examiner
Prof. Dr. Chiara Daraio, co-examiner
Dr. Hadi Eghlidi, co-examiner

2016

Abstract

The continuous drive to explore and exploit potential benefits of nanoscale effects for a broad range of applications has fostered a multitude of research activities in the ever-growing general field of nanotechnology. The present thesis proposes and investigates novel concepts combining materials science and thermofluidic principles coupled with the manifestation of nanoscale effects to design systems with exceptional performance. This rational approach to knowledge advancement and technology development is demonstrated here for two important thermofluidic applications: First, the suppression of the formation of ice from liquid water on surfaces at significantly supercooled conditions, and, second, the precise control (imposing at will) of the motion of nanoscopic synthetic and biological objects suspended in liquids.

In the first part of the thesis, a rational methodology for micro- and nanostructuring surfaces with extraordinary resistance to ice formation is presented. Icing of surfaces is commonplace in nature, technology and everyday life, bringing with it sometimes catastrophic consequences. It is shown and explained that the ice nucleation process of a droplet on a surfaces (heterogeneous nucleation) is influenced by the presence of an interfacial quasiliquid layer between the formed ice embryo and the surface. The ice nucleation-promoting effect of concave surface structures (nanopits) is effectively counteracted by the increased quasiliquid layer thickness in such structures. This interface confinement effect suppresses the stable formation of ice nuclei. From this, it is shown that the ice nucleation temperature on surfaces occupied by nanopits with variable radius of curvature is insensitive to surface roughness variations. For over three orders of magnitude in root-mean-squared (RMS) nanoroughness variation (~ 0.1 to ~ 100 nm), an extremely low and robust nucleation temperature of ~ -24 °C was obtained. Micropillar textures structured with such nanoroughnesses harvest the additional benefits of liquid repellency and low ice adhesion. Such surfaces delayed the freezing of a sessile supercooled water droplet at -21 °C by a remarkable 25 hours.

The second part of the thesis demonstrates a novel concept of nanovalves for counteracting the random walk and guiding the motion of nanoscopic biological and synthetic objects suspended in liquids. Controlling the motion of nanoscopic entities is important in areas such as molecular biology, bio-chemistry, in-vitro medical studies and other fields in physics and chemistry. Progress made to date on trapping and manipulating nanoscopic objects include methods, such as optical traps and anti-Brownian electrokinetic traps, that use permanently imposed force fields of various kinds to counteract the inherent Brownian motion of such objects. However, optical traps require intense optical fields likely harmful for biological species and the anti-Brownian electrokinetic trap is based on a complex feedback system. Further barriers of existing methods that need to be overcome are the lack of versatility in handling different operating conditions and the limited functionality in solutions of high ionic strength necessary for biological applications. Here, a novel concept of switchable electrokinetic nanovalve, without moving parts, is presented to guide, trap and release nano-objects in a liquid in a lab-on-chip environment. Unlike in pneumatic-based microfluidic valves, the proposed nanovalve is based on spatiotemporal tailoring of the free energy landscape for a nano-object in a nanochannel. The free energy landscape is induced by an electric field modulated collaboratively by wall topography and addressable nanoelectrodes. On demand handling of single adenoviruses, lipid vesicles, dielectric and metallic particles with various sizes and inherent charges, suspended in electrolytes with ionic strengths up to biological buffer solution level are demonstrated. Combinations of such valves integrated on a chip can realize various on demand functionalities such as trapping, sorting, mixing and combining of nano-objects and combinations of these. Two of such functionalities, namely trapping and sorting of individual nano-entities, are demonstrated. The on-chip design of the proposed concept allows parallelization of nanofluidic processes and large scale, seamless integration of nanofluidic-based devices into existing microfluidic devices.

Zusammenfassung

Der stetige Antrieb, die potentiellen Vorteile von nanoskaligen Effekten für einen breiten Bereich von Anwendungen zu nutzen, hat verschiedenste Forschungsaktivitäten im immer grösser werdenden allgemeinen Feld der Nanotechnologie gefördert. In der vorliegenden These werden materialwissenschaftliche Methoden und thermofluidische Prinzipien mit der Manifestation von nanoskaligen Effekten kombiniert, um Systeme mit ausserordentlicher Leistungsfähigkeit zu entwickeln. Dieser rationale Ansatz zum Wissensfortschritt und zur Technologieentwicklung wird hier für zwei wichtige thermofluidische Anwendungen aufgezeigt: Erstens, die Verhinderung des Gefrierens von flüssigem Wasser auf Oberflächen bei signifikant unterkühlten Bedingungen, und zweitens, die beliebige und präzise Steuerung der Bewegung von synthetischen und biologischen nanoskopischen Objekten suspendiert in Flüssigkeiten.

Im ersten Teil der These wird eine rationale Methodik für die Mikro- und Nanostrukturierung von Oberflächen präsentiert, welche Eisbildung durch Oberflächentexturierung verhindert. Die Vereisung von Strukturen ist ein allgegenwärtiges Problem in der Natur, Technologie und im Alltagsleben und bringt manchmal katastrophale Konsequenzen mit sich. Es wird gezeigt und erklärt, dass der Eiskeimungsprozess eines Tröpfchens auf einer Oberfläche (heterogene Nukleation) durch das Vorhandensein einer quasiflüssigen Schicht zwischen dem sich bildenden Eisembryo und der Oberfläche beeinflusst wird. Dem eiskeimungsfördernden Effekt von konkaven Oberflächenstrukturen, das heisst von Nanovertiefungen, wird durch eine erhöhte Dicke der quasiflüssigen Schicht in solchen Strukturen effizient entgegengewirkt. Dieser „Interface-Confinement“ Effekt unterdrückt die stabile Bildung von Eiskeimen. Daraus wird gezeigt, dass die Eisnukleationstemperatur auf Oberflächen, die mit Nanovertiefungen besetzt sind, welche unterschiedliche Krümmungsradien aufweisen, unempfindlich auf Variationen der Oberflächenrauheit sind. Für über drei Zehnerpotenzen Variation in der quadratisch gemittelten (RMS) Nanorauheit (~ 0.1 to ~ 100 nm) wurde eine extrem tiefe und robuste Nukleationstemperatur von ~ -24 °C erreicht. Durch Verwendung

von Mikrosäulentexturen, welche mit solchen Nanorauheiten strukturiert sind, gewinnt man die zusätzlichen Vorteile von Flüssigkeitsabstossung und tiefer Eisadhäsion. Diese Oberflächen haben das Gefrieren von sessilen unterkühlten Wassertröpfchen bei -21 °C um bemerkenswerte 25 Stunden verzögert.

Der zweite Teil der These zeigt ein neuartiges Konzept von Nanoventilen zum Eindämmen des Random Walk und geführten Bewegungen von biologischen und synthetischen nanoskopischen Objekten suspendiert in Flüssigkeiten. Die Bewegungssteuerung von Nano-Objekten ist von hoher Relevanz zum Beispiel in der molekularen Biologie, der Biochemie, bei in-vitro medizinischen Studien und anderen Bereichen in der Physik und der Chemie. Der Fortschritt bis heute bezüglich Fangen und Manipulieren von nanoskopischen Objekten beinhaltet Methoden, wie zum Beispiel optische und anti-Brownian elektrokinetische Fallen, welche ein permanent auferlegtes Kraftfeld verschiedenster Art nutzen, um die inhärente Brownsche Bewegung von Nano-Objekten einzudämmen. Optische Fallen benötigen jedoch ein starkes optisches Feld, welches für biologische Spezies schädlich sein kann, und die anti-brownian elektrokinetische Falle basiert auf einem komplexen Feedbacksystem. Weitere Barrieren der existierenden Methoden sind die mangelnde Flexibilität im Umgang mit unterschiedlichen Betriebsbedingungen und die limitierte Funktionalität in Lösungen mit hoher Ionenstärke, welche für biologische Anwendungen notwendig sind. Hier wird ein neuartiges Konzept von schaltbaren Nanoventilen (ohne bewegende Teile) vorgestellt, welche Nano-Objekte in Flüssigkeiten in einer lab-on-chip Umgebung führen, fangen und freigeben können. Im Gegensatz zu pneumatisch basierenden mikrofluidischen Ventilen moduliert das vorgeschlagene Nanoventil räumlich und zeitlich die freie Energielandschaft für ein Nano-Objekt in einem Nanokanal. Die freie Energielandschaft wird durch ein elektrisches Feld induziert, welches im Zusammenspiel von Wandtopographie und adressierbaren Nanoelektroden moduliert wird. On-Demand-Steuerung von einzelnen Adenoviren, Liposomen, dielektrischen und metallischen Partikeln mit unterschiedlichen Grössen und inhärenten Ladungen suspendiert in Elektrolyten mit Ionenstärken bis zu biologischer Pufferlösung wurde demonstriert. Kombinationen von mehreren Ventilen integriert auf einem Chip können verschiedene On-Demand-Funktionalitäten realisieren, wie zum Beispiel das

Fangen, Sortieren, Mischen und Kombinieren von Nano-Objekten und Kombinationen von diesen Funktionen. Zwei solche Funktionen nämlich das Fangen und Sortieren von individuellen Nano-Objekten wir gezeigt. Das On-Chip-Design des vorgeschlagenen Konzepts erlaubt die Parallelisierung von nanofluidischen Prozessen und eine nahtlose Integration von nanofluidisch basierten Funktionalitäten in existierende mikrofluidische Systeme.