

Ionentransport durch nanoporöse Materialien

Dem Fachbereich Physik der Universität Duisburg-Essen am Campus
Duisburg vorgelegte

Diplomarbeit

von

Sebastian Stypka

12. September 2008

Betreuer: Prof. Dr. A. Lorke

Zusammenfassung

Das Thema dieser Diplomarbeit ist der Ionentransport durch nanoporöse Materialien mit dem Ziel der Entwicklung einer Membran, deren Ionendurchlässigkeit elektrisch geschaltet werden kann. Dazu werden die elektrischen Eigenschaften eines Systems untersucht, welches aus Elektroden, einer Elektrolytlösung und einer Membran mit Poren im Nanometerbereich besteht. Die Untersuchung des Membranwiderstandes, der durch metallische Beschichtungen und Anlegen einer Spannung verändert werden kann, ist der zentrale Teil dieser Arbeit.

Einerseits wurde der Membrandurchmesser – somit die Anzahl der Nano-Poren innerhalb des Messaufbaus – durch ein Flächendichtmittel variiert, andererseits wurden Membranen mit den Porendurchmessern von 400 nm, 200 nm und 30 nm untersucht. Nur bei Verringerung der zum Durchfluss der Elektrolytlösung zur Verfügung stehenden Porenanzahl ist ein Einfluss der Nano-Membran auf den Gesamtwiderstand erkennbar, der sich um eine Größenordnung vergrößert. Der Membrandurchmesser wird um einen Faktor von ~ 200 (von 200 mm^2 zu $\sim 1 \text{ mm}^2$) verringert.

Nach Anlegen einer Spannung im Bereich von einigen Hundert Millivolt konnte der Membranwiderstand für eine verdünnte Elektrolytlösung von $10^{-4} - 10^{-5} \text{ Mol/L}$ um einen Faktor drei verändert werden; eine elektrisch schaltbare Nano-Membran wurde somit realisiert. Dieses Verhalten kann qualitativ mit der Debye-Länge eines Elektrolyten erklärt werden. Für die verwendeten Elektrolyt-Konzentrationen ist die Debye-Länge im Bereich des Porenradius und lässt sich nach der derzeitigen Interpretation mittels der an die Membran angelegten Spannung variieren, so dass die Nano-Poren geöffnet und verschlossen werden können.

Abstract

The topic of this diploma thesis is the ion transport through nanoporous materials. The goal is to develope a functional nano-membrane, whose ion permeability can be tuned electrically by an applied bias. The electric properties of a system containing electrodes, an electrolyte solution and a membrane – having pores in the range of tens to hundreds of nanometers – have been studied. In particular, the membrane resistance, which can be changed by metallic coating and applying a voltage, has been investigated.

On one hand, the membrane diameter – e.g. the pore number in the experimental setup – is varied using an area jointing compound. On the other hand, membranes with pore diameters between 400 nm, 200 nm and 30 nm were studied. It is found that the nano-membrane influences the overall resistance only if the number of nano-pores is dramatically reduced by reducing the effective diameter of the nano-membrane, leading to a significant increase of the overall resistance of membrane and electrolyte solution in the order of one magnitude. The membrane diameter was reduced by a factor of ~ 200 (from 200 mm^2 to $\sim 1 \text{ mm}^2$) during the development of an electrical switching nano-membrane.

The membrane resistance could be reduced by a factor of three for a diluted electrolyte solution of $10^{-4} - 10^{-5} \text{ Mol/L}$ by applying a voltage in the range of several hundreds millivolts. Hence, an electrical-switchable nano-membrane was developed. The measured characteristics can be described with the Debye-length of an electrolyte, which is in the range of the pore radius in this concentration scale. The current interpretation of the results is, that the Debye-length can be tuned by the applied bias, so that the nano-pores are electrically opened and closed, respectively.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	v
Abstract	vi
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Stromleitung in Elektrolytlösungen	6
2.2 Faradaysches Gesetz	8
2.3 PET-Membranen	11
2.4 Elektrische Doppelschicht	14
3 Proben und experimentelle Messmethoden	21
3.1 Membrancharakterisierung	22
3.2 Membranpräparation	24
3.3 Experimenteller Aufbau	29
3.4 Ansetzen der Elektrolytlösungen und Verdünnung	33
3.5 2- bzw. 4-Punktmessungen	35
3.6 3-Tor-Aufbau	37
3.7 5-Tor-Aufbau	39
4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	41
4.1 Methodik der Messdatenauswertung	42
4.2 Charakterisierung des Messaufbaus	43
4.3 Membranwiderstand	47
4.4 Vergleich zwischen verschiedenen Porenradien	56
4.5 Steuerung in 3-Tor-Anordnung	59
4.6 Steuerung in 5-Tor-Anordnung	61

Inhaltsverzeichnis

5 Zusammenfassung und Ausblick	77
Anhang	81
.1 Vergolden der Membran	82
.2 Spezifikation der Kalibrationslösung	83
.3 $U(I)$ -Kennlinien für Kalibration der Membran	84
Literaturverzeichnis	87
Erklärung	91

Abbildungsverzeichnis

1	Versorgung/Membran/Permeat	2
2	Schematische Darstellung einer Leitfähigkeitsmesszelle	7
3	Mögliche Abweichungen von der idealen Porenstruktur	13
4	Elektrolytische Doppelschicht	14
5	Doppelschichtdicke in Abhängigkeit von der Konzentration	17
6	Coionen- und Gegenionenverteilung	18
7	Radiale Ionenverteilung	19
8	REM-Aufnahmen	26
9	REM-Aufnahmen	27
10	Foto einer im aktiven Durchmesser verkleinerten Membran	28
11	Schematischer Messaufbau	29
12	Feldlinienverlauf zwischen planparallelen Elektroden	30
13	$U(I)$ -Kennlinien unterschiedlich polarisierbarer Elektroden	31
14	Vergleich zwischen 2-Punkt- und 4-Punktmessung	36
15	Vergleich zwischen 2-Punkt- und 4-Punktmessung	36
16	3-Tor-Aufbau	38
17	5-Tor-Aufbau	39
18	$I(U)$ -Kennlinien	42
19	Dichtigkeitsmessung	45
20	Vergleich der Gesamtwiderstände	48
21	Widerstandsverlauf einer eingebauten Membran (30nm) und ohne Membran	49
22	Ersatzschaltbilder für Abschätzung	49
23	Widerstandsverlauf einer eingebauten Membran (400nm) und ohne Membran	54
24	Konzentrationsabhängige Widerstände zweier Membranen	56
25	$U(I)$ -Kennlinien für Membran (30 nm)	57

Abbildungsverzeichnis

26	Konzentrationsabhängiger Widerstand einer Membranen	58
27	Konzentrationsabhängiger Widerstand dreier Membranen	59
28	3-Tor-Messung	60
29	Schaltkizze des 5-Tor-Aufbaus	61
30	Schematische Darstellung von U(I)-Kennlinien	62
31	Transmembranspannung gegen Membranspannung	63
32	Transmembranspannung gegen Membranspannung	64
33	Transmembranspannung gegen Membranspannung	64
34	Transmembranspannung gegen Membranspannung	65
35	Transmembranspannung gegen Membranspannung	66
36	Transmembranspannung gegen Membranspannung	66
37	Widerstand in Abhängigkeit von der Membranspannung	69
38	Widerstand in Abhängigkeit von der Membranspannung	69
39	Widerstand in Abhängigkeit von der Membranspannung	71
40	Widerstand in Abhängigkeit von der Membranspannung	71
41	Widerstand in Abhängigkeit von der Membranspannung	72
42	Widerstand in Abhängigkeit von der Membranspannung	72
43	Widerstand in Abhängigkeit von der Membranspannung	73
44	Ionenbarriere durch Verarmungsschicht	74
45	Vorschlag für weitere 4-Punkt-Messung	79
46	$U(I)$ -Kennlinien für Kalibrationslösung mit spez. Leitfähigkeit von $79 \mu\text{S}$	84
47	$U(I)$ -Kennlinien für Kalibrationslösung mit spez. Leitfähigkeit von $80 \mu\text{S}$	85
48	$U(I)$ -Kennlinien für Kalibrationslösung mit spez. Leitfähigkeit von $86 \mu\text{S}$	86

Tabellenverzeichnis

1	Debye-Länge für symmetrische und asymmetrische Elektrolytlösungen.	17
2	Zellkonstanten	44
3	Widerstände ohne Rührung	46
4	Widerstände mit Rührung	46
5	Spezifischer Widerstand ohne/mit Silikon	52
6	Spezifischer Widerstand ohne Silikon	52
7	Spezifischer Widerstand ohne/mit Silikon	53
8	Aufdampfparameter für PET-Membranen in der <i>BOC Edwards</i> Anlage .	82
9	Aufdampfparameter für PET-Membranen in der <i>WECO VES 770</i> Anlage	82
10	Kathodenzerstäubungsparameter für PET-Membranen in der <i>Balzer Union SCD 040</i> Anlage	82
11	Leitfähigkeitstabelle der Kalibrationslösung	83

1 Einleitung

1 Einleitung

Unter nanoporösen Materialien versteht man verschiedene schaumartige Materialien mit einer hohen Anzahl an Poren im Nanometer-Bereich. Es kann sich hierbei sowohl um Keramiken, als auch um Metalle oder Kunststoffe handeln. Die Poredurchmesser hängen von Materialart und Herstellungsverfahren ab. Nano-Poren beginnen in der Biotechnologie eine signifikante Rolle zu spielen [1]. Aufgrund der geringen Durchmesser der Poren werden diese Materialien häufig für Filtrationszwecke verwendet, da bestimmte Stoffe herausgefiltert werden können. Besitzt dieses poröse Material eine permselektive Trennwirkung (z. B. Größentrennung, Ladungstrennung) zwischen zwei Phasen (sowohl flüssig als auch gasförmig) so wird in diesem Zusammenhang auch von einer Membran gesprochen. Dabei werden die beiden Phasen häufig in Feed (ungefilterte Phase) und Permeat (gefilterte Phase) unterschieden (siehe Abb. 1).

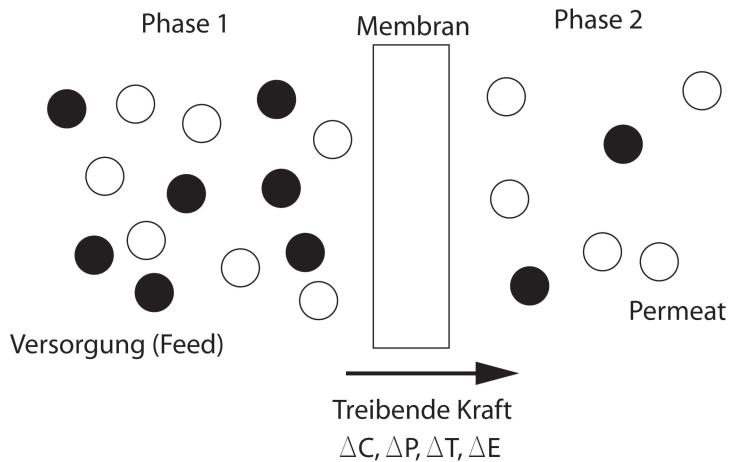


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Trennsystems, bestehend aus der Versorgung, der Membran und dem Permeat.

Als treibende Kraft für einen solchen Trennvorgang können verschiedene Gradienten wirken. In Abb. 1 sind beispielsweise Konzentrationsunterschiede (ΔC), Druckunterschiede (ΔP), Temperaturunterschiede (ΔT) und ein elektrisches Feld (ΔE) angegeben. In dieser Arbeit wird jedoch nur ein elektrischer Potentialunterschied zwischen den beiden Phasen als treibende Kraft berücksichtigt.

Für diese Art von Trennvorgängen werden häufig Membrane aus Polymerfolien hergestellt, in die im Nachhinein die Poren eingebracht werden. Die Eigenschaften dieser Membranen hängen von dem verwendeten Material, der Poredichte, -form und -durchmesser ab. Um die Trennwirkung solcher Membranen zu verbessern bzw. abhängig von verschiedenen Einflüssen zu machen, werden diese auch oftmals funktionali-

siert. Damit ist das Beschichten der Membran mit funktionellen Polymeren gemeint, die auf Temperatur- bzw. pH-Wert-Unterschiede reagieren [10].

Der Ionentransport durch nanoporöse Materialien wurde bereits in Abhängigkeit von der Porengometrie studiert, wobei ein gleichrichtender Effekt für konisch verlaufende Poren gefunden wurde [16]. Bei konischen Poren beträgt das Verhältnis der Poredurchmesser auf beiden Seiten 20-100 [34]. Der gleichrichtende Effekt basiert auf der asymmetrischen Oberflächenladungsverteilung in solch einer konischen Pore.

In dieser Diplomarbeit wird der Ionentransport in einer Elektrolytlösung durch derartige Membranen untersucht, insbesondere, wie sich ein zusätzliches elektrisches Potential an einer Porenöffnung auf den Ionenfluss in einer Elektrolytlösung auswirkt. Es handelt sich hierbei um annähernd zylindrische Poren. Erwünscht ist dabei eine Änderung des elektrischen Widerstandes der Membran in Abhängigkeit von einer angelegten Spannung.

Die Arbeit ist folgendermaßen unterteilt:

- Im **2. Kapitel** werden die Grundlagen für die Messung, der Zusammenhang zwischen Strom- und Ionentransport sowie der theoretische Einfluss der Elektrolytlösungskonzentration beschrieben.
- Das **3. Kapitel** stellt die Charakterisierung und Modifikation der Membrane vor. Des Weiteren wird der Messaufbau zu den Ionentransportmessungen/Aufnahme der Kennlinien beschrieben.
- Im **4. Kapitel** werden die Messergebnisse vorgestellt und diskutiert, während
- das **5. Kapitel** einen kurzen Ausblick gibt.

1 Einleitung

2 Grundlagen

2 Grundlagen

Um den Ionentransport in Elektrolytlösungen zu beschreiben, müssen die vier grundlegenden Transportvorgänge unterschieden werden [14]:

- Diffusion: Es handelt sich um einen Stofftransport, der durch verschiedene Werte des chemischen Potentials innerhalb bzw. zwischen des Systems und seiner Umgebung verursacht wird.
- Elektrische Stromleitung: Wird ein elektrisches Feld angelegt, so werden in der Lösung vorhandene elektrisch geladene Teilchen transportiert.
- Konvektion: Diese Art Stofftransport tritt durch äußere mechanische Kräfte auf.
- Wärmeleitung: Durch einen Temperaturgradienten wird ein Stofftransport getrieben.

In dieser Arbeit werden Diffusion, Konvektion und Wärmeleitung vernachlässigt und nur die elektrische Stromleitung untersucht.

2.1 Stromleitung in Elektrolytlösungen

Um auf den Ionentransport in einer Elektrolytlösung zu schließen, wird der die Elektrolytlösung durchfließende Strom untersucht. Da der Strom von Ionen getragen wird, sind somit Rückschlüsse auf den Ionentransport möglich.

2.1.1 Spezifische Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen ist in der Dissoziation von Ionenverbindungen begründet. Bei sogenannten starken Elektrolyten findet diese nach der Theorie von Debye und Hückel vollständig statt [20]. Das bedeutet, dass sich die Ionen nahezu frei in dem Lösungsmittel bewegen können. Als Lösungsmittel wird häufig reines Wasser verwendet; es handelt sich um eine wässrige Elektrolytlösung. Die spezifische Leitfähigkeit ist ein Maß für die Fähigkeit dieser Lösung den elektrischen Strom zu leiten, wobei ausgehend vom Ohm'schen Gesetz der Leitwert als der reziproke Wert des Widerstandes definiert ist:

$$I = \sigma \cdot U = \frac{1}{R} \cdot U. \quad (2.1)$$

Daraus folgt:

$$\Rightarrow \sigma = \frac{1}{R}, \quad (2.2)$$

und für die spezifische elektrische Leitfähigkeit κ :

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \sigma \cdot \frac{L}{A}. \quad (2.3)$$

Bei ρ handelt es sich um den spezifischen Widerstand. Der Faktor $\frac{L}{A}$ ist ein Geometriefaktor, wobei L für die Länge und A für die Querschnittsfläche einer Leitfähigkeitsmesszelle steht. Der Geometriefaktor wird auch als Zellkonstante K bezeichnet. Die Einheit der spezifischen Leitfähigkeit ist $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, während die Einheit des spezifischen Widerstandes in $\Omega \cdot \text{m}$ angegeben wird. Abbildung 2 zeigt eine schematische Darstellung einer Leitfähigkeitsmesszelle, welche aus zwei Elektroden besteht.

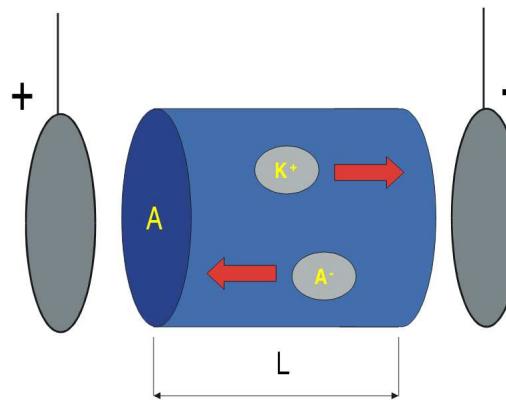


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Leitfähigkeitsmesszelle [33]. Mit A wird dabei die Querschnittsfläche und mit L die Länge der Messzelle bezeichnet. K^+ deutet die positiv geladenen Kationen und A^- die negativ geladenen Anionen in der Elektrolytlösung an. Die Kationen wandern zur negativ geladenen Kathode, während die Anionen von der positiv geladenen Anode angezogen werden.

Um die elektrische Leitfähigkeit einzelner Elektrolyte besser vergleichen zu können, wird oftmals die Grenzleitfähigkeit Λ_0 angegeben. Es handelt sich dabei um die Leitfähigkeit, die auf Konzentration und Wertigkeit des Elektrolyten genormt (Λ_{eq} : Äquivalentleitfähigkeit) und dann auf unendliche Verdünnung ($c = 0$) extrapoliert wird. Für

die Äquivalentleitfähigkeit gilt nach [6]:

$$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\kappa}{c \cdot n_e} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{Mol}^{-1}. \quad (2.4)$$

Zu beachten ist die Abhängigkeit der spezifischen elektrische Leitfähigkeit von der Konzentration. Nach Kohlrausch [6] gilt für starke Elektrolyte folgende Gesetzmäßigkeit:

$$\Lambda_{\text{eq}} = \Lambda_0 - k \cdot \sqrt{c}, \quad (2.5)$$

wobei k eine empirische Konstante ist. Nur bei unendlicher Verdünnung sind keine interionischen Wechselwirkungen enthalten. Da im weiteren Verlauf nur stark verdünnte Elektrolytlösungen ($\ll 10\%$) behandelt bzw. verwendet werden, können die interionischen Wechselwirkungen vernachlässigt werden. Für die elektrische Leitfähigkeit gilt dann:

$$\kappa \sim c. \quad (2.6)$$

Die Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung ist außerdem stark abhängig von der Beweglichkeit der Ionen. Diese nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei verdünnten Salzlösungen besteht hier ein linearer Zusammenhang nach folgender Formel

$$\kappa_T = \kappa_{25} \cdot [1 + \alpha_{25} \cdot (T - 25)]. \quad (2.7)$$

Der Index 25 steht für die Referenztemperatur von 298 K. Bei α_{25} handelt es sich um einen Temperaturkoeffizienten. Für Wasser beträgt dieser ca. $0,02 \text{ K}^{-1}$ [26].

2.2 Faradaysches Gesetz

Im Gegensatz zum Festkörper ist der Stromtransport in einer Elektrolytlösung wie bereits erwähnt mit einem Stofftransport verbunden. Der Zusammenhang zwischen der Strommenge und der transportierten Stoffmenge (Ionenmenge) wird durch das Faradaysche Gesetz beschrieben:

$$Q = \frac{m}{M} \cdot |z| \cdot F. \quad (2.8)$$

Die an einer Elektrode abgeschiedene Masse eines Stoffes ist m mit der Molmasse M . Q gibt die geflossene Gesamtladung an, z die Wertigkeit des Ions und F bezeichnet die Faradaykonstante ¹.

2.2.1 Elektrodenreaktion

An der Grenzfläche Elektrode/Elektrolytlösung kommt es beim Stromtransport zu einem Ladungsdurchtritt. Dabei wird an der Anode ein Anion oxidiert, d.h. dass es seine negative Überschussladung verliert. An der Kathode wird dabei ein Kation reduziert, d. h. dass ein oder mehrere Elektronen aufgenommen werden. Für die verwendeten Elektrolytlösungen ergeben sich folgende Reaktionen:

Kaliumchlorid (KCl)

Es handelt sich hierbei um einen 1:1-wertigen Elektrolyten. Das bedeutet, dass der Elektrolyt aus zwei einwertigen Ionen besteht. Durch die gleiche Ionenbeweglichkeit von Kalium- und Chloridionen ist diese Lösung potentialneutral. Die Grenzleitfähigkeit (siehe 2.1.1) des Elektrolyten setzt sich aus den Grenzleitfähigkeiten der darin enthaltenen Ionen zusammen. Die Grenzleitfähigkeit der positiven Kalium-Ionen (K^+) beträgt in Wasser bei einer Temperatur von $T = 298\text{ K}$ $\lambda_0 = 73,5\text{ Scm}^2\text{Mol}^{-1}$. Die Grenzleitfähigkeit der negativen Chlor-Ionen beträgt $\lambda_0 = 76,3\text{ Scm}^2\text{Mol}^{-1}$. Daraus ergibt sich eine Elektrolyt-Grenzleitfähigkeit von $\lambda_0 = 149,8\text{ Scm}^2\text{Mol}^{-1}$ [24].

Bei einem Stromtransport in der Messzelle findet an der Anode folgende Reaktion statt:



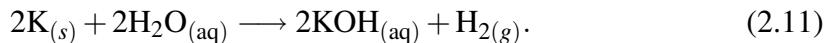
Die dazugehörige Kathodenreaktion lautet:



¹Für die Faradaykonstante gilt: $F = N_A \cdot e = 96485,3399\text{ C} \cdot \text{Mol}^{-1}$.

2 Grundlagen

Aus den Reaktionsgleichungen ist erkennbar, dass sich sich an der Anode Kalium und an der Kathode Chlor bilden. Da Kalium in Wasser sehr reaktiv ist, läuft sofort folgende Reaktion ab:



Das so entstehende Kaliumhydroxid (KOH) ist eine starke Base und erhöht den pH-Wert der Elektrolytlösung.

Kaliumfluorid (KF)

Auch bei Kaliumfluorid handelt es sich um einen 1:1-wertigen Elektrolyten. Die Grenzleitfähigkeit der Fluor-Ionen in Wasser beträgt $\lambda_0 = 55,4 \text{ Scm}^2\text{Mol}^{-1}$ bei einer Temperatur von $T = 298 \text{ K}$. Daraus ergibt sich eine Grenzleitfähigkeit des Elektrolyten von $\lambda_0 = 128,9 \text{ Scm}^2\text{Mol}^{-1}$ [24]. In wässriger Lösung verhält sich Kaliumfluorid infolge der Hydrolyse basisch. Die Fluor-Ionen können in wässriger Lösung nicht oxidiert werden. Es findet stattdessen eine Elektrolyse des Wassers statt. Der Vorteil des Kaliumfluorids gegenüber dem Kaliumchlorid liegt darin, dass die negativen Fluor-Ionen (F^-) im Gegensatz zu den Chlor-Ionen (Cl^-) nicht an Gold adsorbieren [7]. Somit ist die Goldschicht auf der Membran für den Fall, dass kein Potential anliegt, neutral statt negativ geladen.

Ammoniumsulfat $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$

Bei diesem Elektrolyten ist die Wertigkeit 2:1. Die Grenzleitfähigkeit der NH_4^+ -Ionen ist $\lambda_0 = 73,5 \text{ Scm}^2\text{Mol}^{-1}$ und der SO_4^{2-} -Ionen ist $\lambda_0 = 80 \text{ Scm}^2\text{Mol}^{-1}$. Diese Werte gelten für in Wasser gelöste Ionen bei einer Temperatur von $T = 298 \text{ K}$. Für den Elektrolyten ist die Grenzleitfähigkeit somit $\lambda_0 = 153,5 \text{ Scm}^2\text{Mol}^{-1}$ [24].

Das Ammonium-Ion ist die konjugierte Säure zur Base Ammoniak [21]. In Wasser ergibt sich somit folgendes Gleichgewicht.



Mit zunehmendem pH-Wert und steigender Temperatur nimmt die Anzahl der Ammonium-Ionen ab und es bildet sich Ammoniak (NH_3).

2.3 PET-Membranen

Als nanoporöses Material werden in dieser Diplomarbeit Kernspurmembranen² aus Polyethylenterephthalat (kurz: PET) mit vorgegebenen Porendurchmessern verwendet. Bei PET handelt es sich um einen thermoplastischen Kunststoff aus der Familie der Polyester, welcher durch Polykondensation hergestellt wird [3]. Die Poren in diesen Kernspurmembranen werden im sogenannten *track-etch*-Verfahren hergestellt [31]. Dafür wird der Kunststoff, der häufig eine Dicke im Mikrometerbereich aufweist, zuerst mit Schwer-Ionen beschossen. Dies geschieht an einem Teilchenbeschleuniger, wie dem *UNILAC* an der *GSI*³. Dabei hinterlassen die beschleunigten Ionen eine Spur auf ihrer Trajektorie durch das Material. Es handelt sich um Beschädigungen, die aufgrund der hohen Energie der Ionen ($10^6 - 10^9$ eV) entstehen. Es gibt verschiedene Mechanismen, die für den Energieverlust von geladenen Teilchen zuständig sind, die sich durch einen Festkörper bewegen, wie z. B.:

- Anregung und Ionisation der Zielmoleküle,
- Anregung und Ionisation der (Projektil-) Ionen,
- Elektroneneinfang,
- elastischer Stoß mit Zielatomen sowie
- elektromagnetische Strahlung (Bremsstrahlung, Cherenkov Effekt) [27].

Für das Entstehen dieser Ionenspuren ist wichtig, dass die Ionen ihre Energie relativ schnell abgeben. Dies ist vor allem für Ionen mit einer hohen effektiven Ladung der Fall. Idealerweise beträgt der Energieverlust für Kunststoffe wie das PET $2 - 5 \text{ keV} \cdot \text{nm}^{-1}$ [27]. Besonders gut eignen sich somit Ionen, wie z. B. ^{197}Au , ^{206}Pb oder ^{238}U . Durch die Ionisation und Anregung werden chemische Bindungen in dem Polymer aufgebrochen und neue ungesättigte Bindungen gebildet. In dem polykristallinen PET kommt es außerdem zu einem Übergang der kristallinen Phase in die amorphe. Dabei kommt es zum Ausgasen von Materialfragmenten, wodurch sich die Dichte in diesen Spuren ändert [27]. Durch diese Materialveränderungen werden diese Spuren im nächsten Schritt mit einer NaOH-Ätze aus dem umliegenden Material herausgelöst. Dabei verursacht das NaOH eine Hydrolyse⁴ von Ester-Verbindungen (auch Verseifung genannt), wo-

²Üblich ist auch die Bezeichnung Kapillarporenmembranen.

³Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt

⁴Spaltung einer chemischen Verbindung unter Anlagerung eines Wassermoleküls

2 Grundlagen

durch sich auf der Oberfläche und in den Poren Carboxylat-Gruppen (COO^-) ausbilden [28]. In einem neutralen oder basischen Elektrolyten ist die Polymer-Oberfläche somit negativ geladen. Dadurch ergibt sich die maximale Oberflächenladungsdichte der Membran von ca. $1,5 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-2}$ [1]. Die Oberflächenladungsdichte variiert jedoch sowohl mit dem Porendurchmesser [32] als auch mit dem pH-Wert der Flüssigkeit, in der sie sich befindet. Wird der pH-Wert gesenkt, so werden die Carboxylat-Gruppen protoniert, so dass diese bei einem pH-Wert nahe am pK_S -Wert⁵ des Carboxyls komplett verschwinden. Für PET befindet sich dieser sogenannte *point of zero charge*⁶ (pzc) bei einem pH-Wert von ca. 3. Des Weiteren sind die Ethylen-Gruppen an der Oberfläche sehr flexibel, so dass sich diese in einer Lösung bewegen können. Aus diesem Grund spricht man in diesem Zusammenhang von “dangling ends”. Diese Enden können auf ein externes Feld reagieren und den Porendurchmesser verändern. In den PET-Membranen kommt es deshalb zu zeitabhängigen Fluktuationen der Oberflächenladung [4] und bei einem Massentransport zu einem 1/f-Rauschen [29].

Die Form der Poren weicht von der eines idealen Zylinders ab. In der Literatur gibt es dazu unterschiedliche Angaben. Nach P. Apel, et. al. [23] ähnelt die Porenform in PET-Membranen einer gestreckten Sanduhr. Das bedeutet, dass die Poreneingänge einen größeren Durchmesser als die Porenmitte besitzen sollen. Der Grund dafür wird in der vergleichsweise geringen Ätzrate des Materials gesehen. Laut C. Martin und C. Schönenberger, et. al. [8; 5] haben die Poren jedoch eine Flaschenhals-Form. Damit ist gemeint, dass die Poreneingänge einen kleineren Durchmesser haben, als dies in der Mitte der Fall ist. Begründet wird dies mit dem Beschuss des Materials durch die Schwerionen. In der Mitte des Materials soll die Spur durch davor entstehende Sekundärelektronen größer sein. Bei beiden Betrachtungen ergeben sich außerdem Abweichungen durch die Oberflächenrauhigkeit [1] und zusätzliche Fehler, die in der folgenden Abbildung 3 dargestellt sind.

⁵Dieser Wert gibt den negativen dekadischen Logarithmus der Säurekonstante K_S an.

⁶Beim pzc ist die Oberfläche des jeweiligen Materials ungeladen gegenüber einer Flüssigkeit, die diese umgibt.

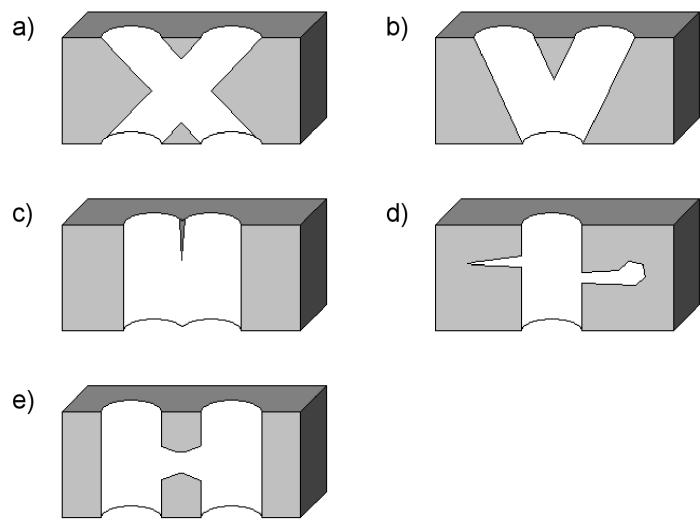


Abbildung 3: Schematische Darstellung möglicher Abweichungen von einer idealen zylindrischen Porenstruktur. Es werden folgende Abweichungen dargestellt: a) Intern kreuzende Poren, b) an der Oberfläche kreuzende Poren, c) Doppel-/Mehrfachporen, d) Poren mit Kavitäten, e) intern verbundene Poren. [10]

2.4 Elektrische Doppelschicht

Um den Fluß freier Ionen in einer Lösung zu untersuchen, wird die Wechselwirkung der freien Ionen mit sämtlichen Oberflächenladungen in einem System berücksichtigt. Die freien Ionen werden je nach Vorzeichen der Ladung von der geladenen Oberfläche angezogen bzw abgestoßen. Die Entstehung der Oberflächenladung wurde im Abschnitt zuvor diskutiert. Durch die Verteilung der Ionen kommt es zur Ausbreitung einer sogenannten elektrischen bzw. elektrochemischen oder elektrolytischen Doppelschicht (kurz: EDL). Die Ladungsverteilung und der daraus resultierende Potentialverlauf werden in Abb. 4 dargestellt.

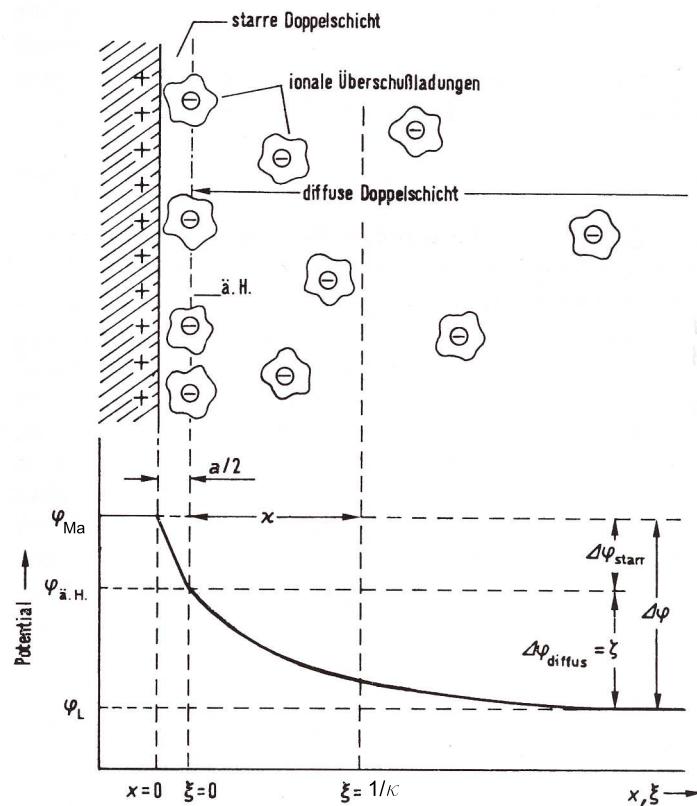


Abbildung 4: Schematischer Aufbau einer elektrolytischen Doppelschicht und Potentialverlauf durch diese. – Ma: Elektrodenmaterial, ä.H.: äußere Helmholtz-Fläche, L: Lösung, $a/2$: Radius der solvatisierten Überschussionen, $1/\kappa$: Debye-Länge bzw. Dicke der diffusen Doppelschicht, $\Delta\varphi$: Galvanispannung, ζ : Zeta-Potential. [6]

2.4.1 Die starre Schicht

Die Abbildung zeigt eine positiv geladene Oberfläche. Aufgrund der Ladung bildet sich an dieser Fläche eine starre monolagige Schicht von solvatisierten⁷ negativ geladenen Ionen. Diese wird als äußere Helmholtz-Fläche bzw. Stern-Schicht bezeichnet [6]. Sind die Ionen durch van-der-Waals-Kräfte spezifisch an der geladenen Oberfläche adsorbiert (partiell desolvatisiert)⁸, so bildet sich eine innere Helmholtz-Fläche, da sich keine Lösungsmittelmoleküle zwischen Oberfläche und Ion befinden. Die Adsorption ist dabei ladungsunabhängig.

Der Potentialverlauf zwischen der geladenen Oberfläche und der starren Schicht lässt sich mit der eines geladenen Plattenkondensators vergleichen. Aus der Poissonschen Gleichung geht hervor, dass bei Annahme homogener Flächenladung (Plattenkondensator) ein linearer Potentialübergang zwischen Oberflächenladung und der äußeren Helmholtz-Fläche besteht.

2.4.2 Die diffuse Schicht

Nach Gouy-Chapman wird ein Teil der elektrischen Doppelschicht unter Berücksichtigung thermischer Bewegung als diffus angenommen [14], d. h., dass die Anzahl der ionischen Überschussladungen mit zunehmendem Abstand von der betrachteten Oberfläche abnimmt. Um diesen Potentialverlauf bestimmen zu können wird mit Hilfe der Poisson-Boltzmann Gleichung die Verteilung der Raumladungen in dieser Schicht berechnet. Es gilt:

$$\epsilon \frac{d^2\varphi}{dx^2} = - \sum_{i=1}^N z_i e n_{i\infty} \exp\left(-\frac{z_i e \varphi}{k_B T}\right), \quad (2.13)$$

[13]

wobei ϵ die Dielektrizitätszahl des Elektrolyt-Lösungsmittels, φ das Potential, x der Abstand zur betrachteten Oberfläche, N die Anzahl der gelösten Ionen und z_i die Wertigkeit des i-ten Ions ist. e gibt die Elementarladung an, T die Temperatur, k_B ist die Boltzmann-Konstante und $n_{i\infty}$ steht für die Ionenanzahl im Lösungssinneren.

⁷Im Lösungsmittel gelöste Teilchen. Handelt es sich beim Lösungsmittel um Wasser wird auch von hydratisierten Teilchen gesprochen.

⁸Ein Beispiel sind Chlor-Ionen, die an Gold adsorbieren.

2 Grundlagen

Löst man diese Gleichung für eine Ionensorte, so erhält man mit den Randbedingungen $\varphi(0) = \varphi_{.H.}$ (äußere Helmholtz-Fläche) und $\varphi(\infty) = 0$ (Lösungsinneres):

$$\phi = 2 \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa x) \tanh(\varphi_{.H.}/4)}{1 - \exp(-\kappa x) \tanh(\varphi_{.H.}/4)} \right]. \quad (2.14)$$

Dabei ist ϕ ein dimensionsloses Potential, welches definiert ist durch

$$\phi = \frac{ze\varphi}{k_B T} \quad (2.15)$$

und der Index $.H.$ steht für die äußere Helmholtz-Fläche. κ^{-1} ist die Debye-Länge, für die nach [13] gilt:

$$\lambda_D = \kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon k_B T}{2e^2 z^2 n_\infty} \right)^{1/2}. \quad (2.16)$$

Bei n_∞ handelt es sich um die Gesamtionenanzahl. Diese berechnet sich folgendermaßen:

$$n_\infty = 1000 \cdot N_A \cdot c, \quad (2.17)$$

mit N_A der Avogadro-Konstante⁹ ist und mit c die Elektrolytkonzentration in Mol/L angegeben wird. Für einen symmetrischen Elektrolyten, bei dem die Wertigkeit der Ionen gleich eins ist (1:1), ergibt sich somit folgende Formel zur Berechnung der Debye-Länge:

$$\lambda_D = \kappa^{-1} = \frac{3,04}{\sqrt{c}} \cdot 10^{-10} \text{ m}. \quad (2.18)$$

Für einen asymmetrischen Elektrolyten (2:1, 1:2) lautet die Formel:

$$\lambda_D = \kappa^{-1} = \frac{1,76}{\sqrt{c}} \cdot 10^{-10} \text{ m}. \quad (2.19)$$

Die Debye-Länge ist eine Eigenschaft der Elektrolyt-Lösung und gibt den Abstand von einer geladenen Oberfläche an, an dem das Potential bis auf einen Wert von $1/e$ abfällt [13].

In Tabelle 1 sind die Debye-Längen für einige ausgewählte Konzentrationen angegeben.

⁹ $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$.

2.4 Elektrische Doppelschicht

	Symmetrische Elektrolytlösung		Asymmetrische Elektrolytlösung	
Molarität	$z_+ : z_-$	κ^{-1} (nm)	$z_+ : z_-$	κ^{-1} (nm)
10^{-6}	1 : 1	304	1 : 2,2 : 1	176
10^{-5}	1 : 1	96	1 : 2,2 : 1	56
10^{-4}	1 : 1	30	1 : 2,2 : 1	18
10^{-3}	1 : 1	9,6	1 : 2,2 : 1	5,6
10^{-2}	1 : 1	3	1 : 2,2 : 1	1,8

Tabelle 1: Debye-Länge für symmetrische und asymmetrische Elektrolytlösungen.

Abbildung 5 zeigt den linearen Verlauf der Doppelschichtdicke in Abhängigkeit von der Konzentration bei einer doppellogarithmischen Auftragung.

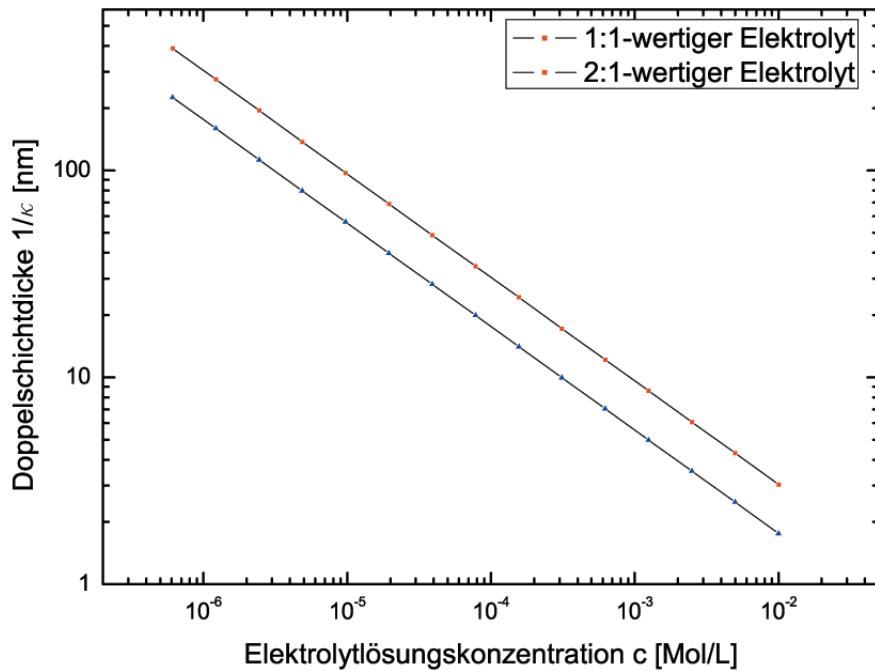


Abbildung 5: Doppellogarithmische Auftragung der Doppelschichtdicke in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration

2.4.3 Ionenverteilung in der EDL

Wie zuvor beschrieben ist die Ladungsneutralität in der Elektrolytlösung aufgrund der Oberflächenladungen nicht mehr gegeben und es kommt zu der oben beschriebenen Potentialverteilung. Die dazugehörige Verteilung von Coionen (Vorzeichen der Ionenladung gleich der Oberflächenladung) und Gegenionen (Vorzeichen entgegengesetzt der Oberflächenladung) für einen symmetrischen Elektrolyten sieht wie in Abb. 6 dargestellt aus. In diesem Beispiel wird von einer positiv geladenen Oberfläche ausgegangen. Die Anzahl der Ionen (y-Achse) ist normiert auf die Ionenanzahl im Lösungsinnenraum. Diese Überschussladung ist nun in Abhängigkeit von der Entfernung zur Oberfläche aufgetragen. Aus der Abbildung geht hervor, dass die Anzahl der Gegenionen direkt an der Oberfläche um einen Faktor fünf höher ist, als die Anzahl der Coionen. Je höher das Oberflächenpotential wird, desto höher wird die Anzahl der negativen Überschussladung [13].

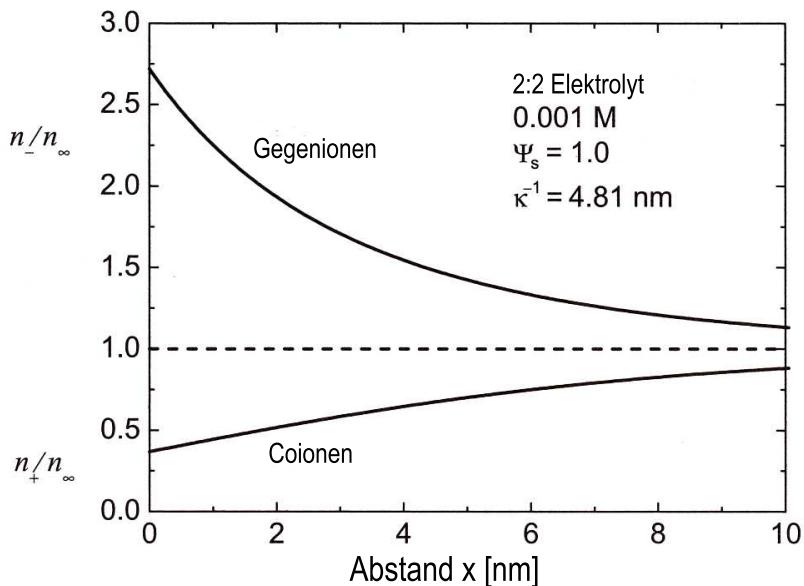


Abbildung 6: Coionen- und Gegenionenverteilung nahe einer geladenen planaren Oberfläche.[13]

Die Ionenverteilung in Kapillaren, wie sie in einer Membran näherungsweise angenommen werden kann, wird in Abb. 7 dargestellt. Für die Ionenverteilung gilt qualitativ dasselbe Verhalten wie an einer planaren Oberfläche. Hier wird aber unterschieden zwischen einer dünnen Doppelschicht ($\kappa a \gg 1$) und einer dicken Doppelschicht

$(\kappa a \ll 1)$. Für eine dünne Doppelschicht gilt nahezu für den ganzen Kapillardurchmesser Ladungsneutralität, da die Konzentration an Coionen und Gegenionen gleich ist (siehe Abb. 7(a)). Ist die Doppelschicht dick, so sind im Großteil des Kapillardurchmessers mehr Gegenionen als Coionen vorhanden (siehe Abb. 7(b)).

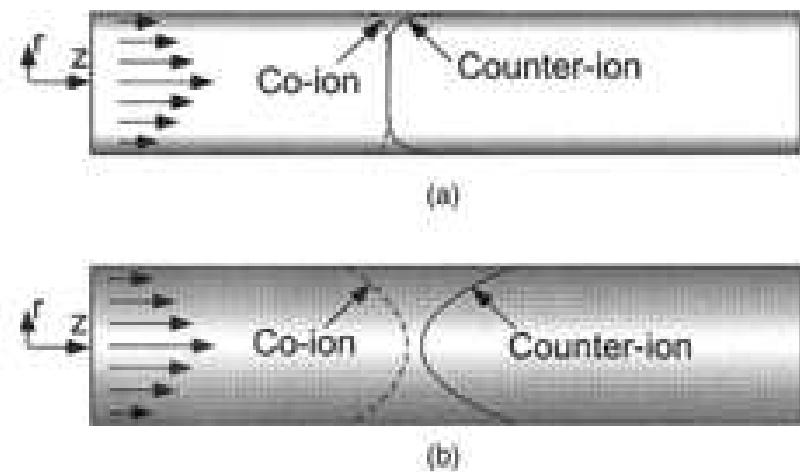


Abbildung 7: Schematische Darstellung der radialen Coionen- und Gegenionenverteilung in einer Kapillare für (a) große κa und (b) kleine κa .[13]

2 Grundlagen

3 Proben und experimentelle Messmethoden

In diesem Kapitel wird der Messaufbau erklärt. Dieser setzt sich grob zusammen aus einer Membran zwischen zwei identischen Glasbehältern, den Elektroden und der Messelektronik. Einleitend wird deshalb die Charakterisierung und die hier angewandte Präparation der Membranen erläutert. Nachfolgend werden die verwendeten Elektroden aufgeführt und der komplette Messaufbau samt Durchführung beschrieben.

3.1 Membrancharakterisierung

Bei der Charakterisierung poröser Membranen spielt die Porengröße bzw. die Porengrößenverteilung, sowie die Porendichte eine große Rolle. Zusätzlich ist auch die Porengeometrie bei der Membrancharakterisierung wichtig. Diese hat vor allem im Hinblick auf die mathematische Behandlung der zuvor beschriebenen Größen einen entscheidenden Einfluß. Vereinfacht wird hierbei angenommen, dass es sich um perfekte parallele Zylinder handelt. Ein weiterer Faktor bei der Charakterisierung ist die Oberflächenporosität. Hierbei wird der Fluß durch die Membran in Kombination mit der Porenänge bestimmt.

3.1.1 *Bubble-point*-Methode

Der Vorteil bei der Bubble-Point Methode liegt darin, dass nur aktive Poren bei der Charakterisierung berücksichtigt werden [22]. Das bedeutet, dass sogenannte “blinde” Poren, welche an einer Oberflächenseite beginnen, aber nicht bis zur anderen Seite reichen, unberücksichtigt bleiben. Diese Methode basiert darauf, dass die Poren mit einer Flüssigkeit mit bestimmter Oberflächenspannung “verstopft” werden. Dann wird der Gasfluß durch diese Poren in Abhängigkeit vom Transmembrandruck bestimmt. Dazu wird ein Gerät von *Porous Materials, Inc.* (PMI, Ithaca, NY) verwendet. Zuerst wird der Fluß durch eine trockene Membran und später durch eine in 1,1,2,3,3,3-Hexafluoropropen (“Galwick”, PMI, Oberflächenspannung $16 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$) getränkten Membran bestimmt [9]. Der Vorteil dieser Flüssigkeit ist die geringere Oberflächenspannung, wodurch mit geringeren Drücken im Vergleich zu Wasser ($\sim 73 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$) gearbeitet werden kann. Die Porengrößenverteilung wird durch die Software des PMI-Gerätes durch den Vergleich beider Messungen berechnet.

Für den Porenradius ergibt sich nach der Laplace-Gleichung [9]:

$$r_p = \frac{2\gamma}{\Delta P} \cos \theta, \quad (3.1)$$

wobei r_p der Radius der Kapillarpore und γ die Oberflächenspannung der verwendeten Flüssigkeit ist. Mit θ wird der Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Porenoberfläche angegeben. Es ist ersichtlich, dass zum Entnetzen von kleineren Poren ein höherer Druck nötig ist als bei größeren Poren. Somit erhält man mithilfe dieser Methode eine Porengrößenverteilung für die untersuchte Membran. Mit dieser Messmethode wird jedoch nur die effektive Barriere bei der Entnetzung ermittelt. Abweichungen von der idealen Form, wie sie in Abb. 1 dargestellt sind, können nicht quantitativ ermittelt werden.

3.1.2 Permeabilitätsmessungen

Bei dieser Methode wird der Fluß einer Flüssigkeit durch die Membran bei einem konstanten Druck beobachtet. Dabei werden die Kapillarporen als zylindrisch angenommen. Die Hagen-Poiseuille-Gleichung gibt die Abhängigkeit des Flusses folgendermaßen an [9]:

$$J = \frac{V}{\Delta t} = \frac{r^4}{8\eta} \frac{\Delta P}{\Delta x}. \quad (3.2)$$

J steht für den Fluss einer Flüssigkeit durch die Membran. $\frac{\Delta P}{\Delta x}$ ist die treibende Kraft, wobei ΔP eine Druckdifferenz und Δx die Membrandicke (bzw. die Porenlänge) ist. Im Proportionalitätsfaktor steht r für den Porenradius, η für die Viskosität der Flüssigkeit. In diesem Fall wird die Viskosität von Wasser mit $\eta = 80 \text{ Ns} \cdot \text{m}^{-2}$ gewählt.

3.1.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das REM bietet eine einfache Beobachtungsmöglichkeit der Membranoberfläche, womit man die Poreneingangs durchmesser bestimmen kann. Bei dem hier verwendeten REM handelt es sich um eine Anlage des Typs *LEO 1530* mit einem Auflösungslimit von 2 nm.

Da das Membranmaterial nicht leitend ist, muss diese zuvor mit einer leitenden Schicht (hier: Gold) bedeckt werden (siehe Kap. 3.2.1). Ansonsten ist es aufgrund von Aufl-

dungseffekten nicht möglich REM-Aufnahme durchzuführen oder es droht die Zerstörung der Membran.

3.2 Membranpräparation

Bevor die Membranen zur Präparation bzw. für die Messung verwendet werden können, werden diese gründlich in reinem Methanol gewaschen und danach mit Reinstwasser abgespült.

3.2.1 Beschichten der Membran

Um an die Membranoberfläche ein Potential anzulegen, muss diese mit einem Metall beschichtet werden. Anders als bei Lee, et. al. [16], wo die Membranen durch ein nasschemisches Verfahren vergoldet werden, wird hier eine Goldschicht auf eine Membranseite aufgetragen. In dem erstgenannten Verfahren ist die Oberflächenladung regelbar, diese ist aber über die gesamte Membran konstant, wodurch nur jeweils bestimmte Atome bzw. Moleküle anhand ihrer Ladung an ihrem Fluß durch die Membran gehindert werden. Durch das einseitige Auftragen einer Goldschicht bietet den Vorteil, dass einerseits die negative Oberflächenladung der Membran vorhanden ist und andererseits an einer Membranseite die Oberflächenladung elektrisch regelbar ist. Somit ist ein asymmetrisches Potential über die gesamte Membrandicke einstellbar. Damit kann ein gleichrichtender Effekt eingestellt werden [25], [30].

Bei der Schichtdicke ist darauf zu achten, dass die Metallschicht einerseits homogen verteilt ist und andererseits die Poren aber nicht verschlossen werden. Als geeignetes Metall wird dazu Gold verwendet. Es handelt sich um ein Edelmetall, so dass es sich in vielen Elektrolytlösung inert verhält (Ausnahme: Chloradsorption). Außerdem lässt es sich einfach auf die PET-Membranen anbringen. Bei der Beschichtung mit Gold erhält man ab ca. 50 nm eine homogen durchgängige Oberfläche. Dabei gibt es verschiedene Möglichkeiten diese Goldschicht aufzutragen. Zwei davon werden hier näher beschrieben.

Aufdampfen: Zum Aufdampfen der Goldschicht stehen Anlagen von zwei verschiedenen Herstellern (*BOC Edwards* bzw. *WECO VES 770*) zur Verfügung, wobei die Funktionsweise dieser Anlagen identisch ist. Die Goldschicht wird durch thermisches Verdampfen im Ultrahochvakuum auf die Membranoberfläche abgeschieden. Dabei wird ein mit dem entsprechenden Material gefüllten Schiffchen durch Anlegen eines starken Stromes über den Siedepunkt des aufzudampfenden Materials erhitzt. Damit die aufgetragene Schicht möglichst rein und homogen ist, muss sichergestellt werden, dass in der Anlage ein ausreichendes Vakuum (Druck $p < 10^{-6}$ mbar bzw. mittlere freie Weglänge $\lambda > 100$ m) herrscht. Während des Aufdampfvorgangs muss die Aufdampfrate kontrolliert werden. Bei einer zu hohen Aufdampfrate kann die Homogenität der Schicht nicht gewährleistet werden. Die Aufdampfparameter sind in Anhang .1 zusammengefasst. In Abb. 8 sind zwei REM-Aufnahmen einer mit Gold bedampften Membran dargestellt. Diese Aufnahmen zeigen, dass die Membran bei den verwendeten Aufdampfparametern vollständig und homogen bedeckt ist. Des Weiteren sind die Poreneingänge der Membran nicht verschlossen.

Kathodenzerstäubung (*Sputtern*): Bei der sogenannten Kathodenzerstäubung wird das aufzutragende Gold durch hochenergetische Ionen in die Gasphase gebracht. Aufgrund des geringen Druckes in der Anlage setzt sich das Material dann auf der Oberfläche ab. Bei der verwendeten Anlage handelt es sich um das Modell *SCD 040* von *Balzer Union*. Im Vergleich zur Aufdampfanlage beträgt der Druck bei diesem Verfahren aber ca. $5 \cdot 10^{-2}$ mbar. Deswegen adsorbieren bei diesem Prozess auch viele Fremdatome aus der Luft an der Membranoberfläche. Abb. 9 zeigt zwei REM-Aufnahmen einer durch das Kathodenzerstäubungsverfahren mit Gold beschichteten Membran. Auch bei dieser Beschichtungsmethode wird die Membran vollständig und homogen bedeckt. Die dafür eingestellten Parameter der Anlage finden sich in .1.

3 Proben und experimentelle Messmethoden

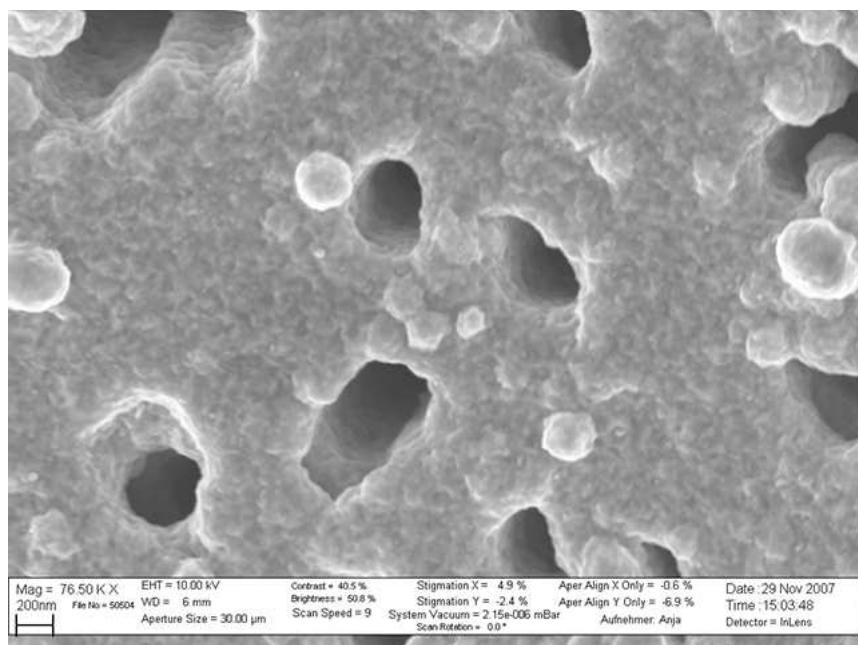
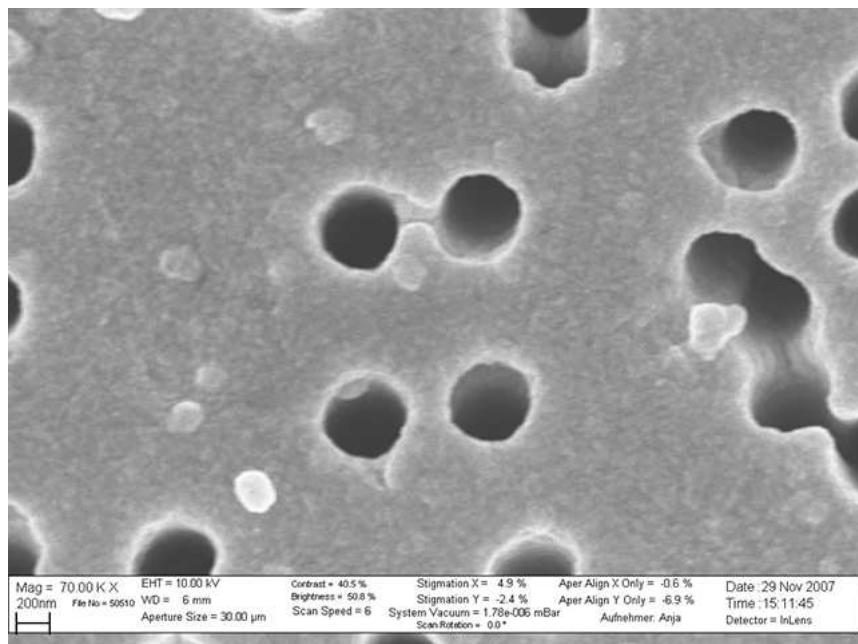


Abbildung 8: REM-Aufnahmen einer Membran mit einem nominellen Porendurchmesser von 400 nm und einer durch Aufdampfen aufgetragenen Goldschicht von ca. 50 nm.

3.2 Membranpräparation

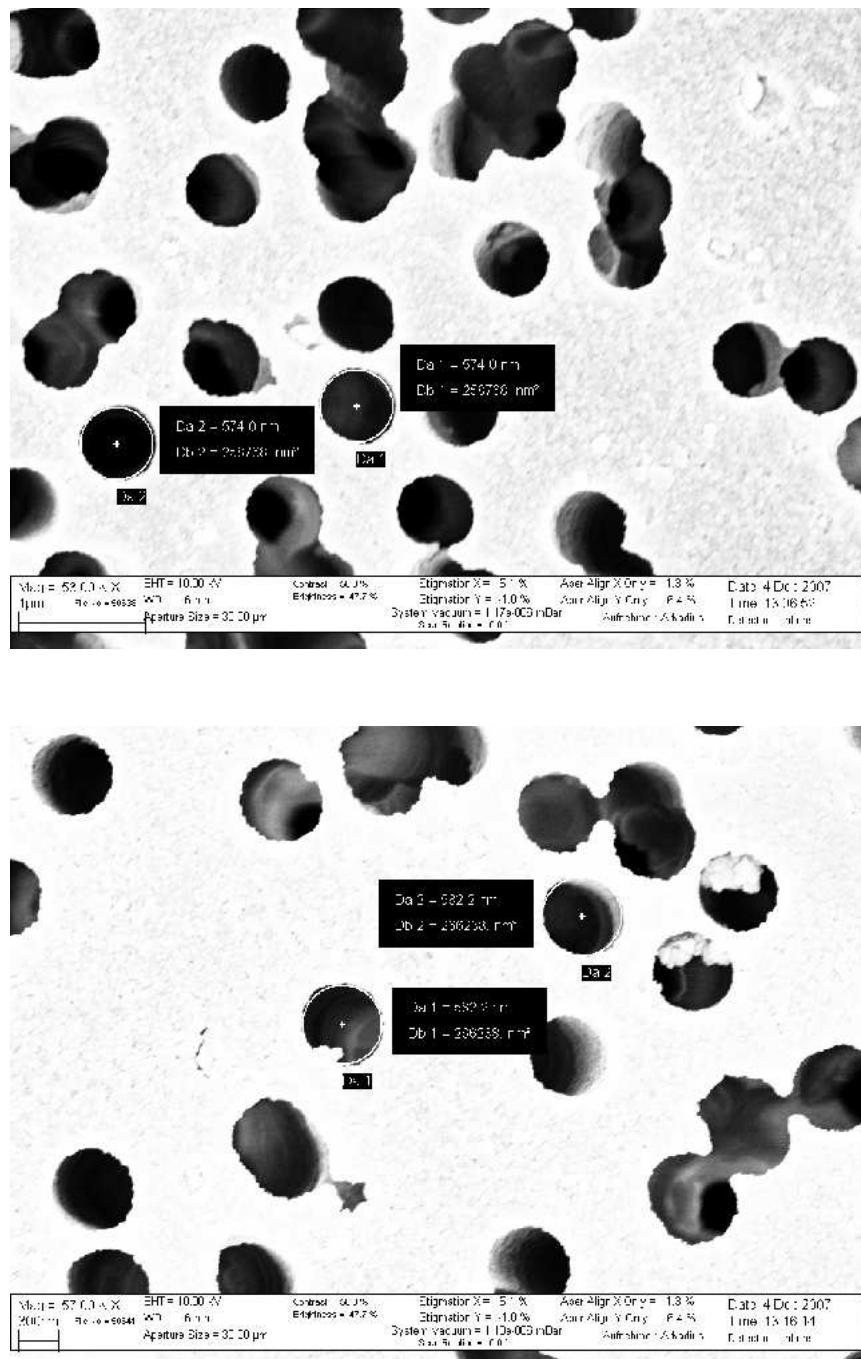


Abbildung 9: REM-Aufnahmen einer Membran mit einem nominellen Porendurchmesser von 400 nm und einer durch Kathodenersteräubung aufgetragenen Goldschicht von ca. 50 nm.

3.2.2 Abdichten der Membran

Wie sich im Folgenden zeigen wird (siehe Abschnitt 4.3) ist der Einfluss der Membran auf den Gesamtwiderstand verschwindend gering. Dies hängt mit der hohen Porenichte bzw. hohen Porösität der Membranen zusammen. Da die Membranherstellung nicht beeinflusst werden kann, wird die Anzahl der Poren verringert, indem der Großteil der Membran mit einem Flächendichtmittel (*Loctite 5926 RVT Silicone blue*) verschlossen wird. Dazu wird das Dichtmittel mit einem Skalpell dünn auf eine Seite der Membran aufgetragen. Für einen möglichst kleinen unbedeckten Bereich mittig auf der Membran wird das Auftragen unter einem Mikroskop durchgeführt. In Abb. 10 ist ein Foto einer so präparierten Membran dargestellt.



Abbildung 10: Foto einer im aktiven Durchmesser verkleinerten Membran

3.3 Experimenteller Aufbau

Der Messaufbau besteht aus zwei identischen Glasbehältern, die durch eine Klemmvorrichtung aus Teflon für die Membran miteinander verbunden sind (siehe Abb. 11). Die Glasbehälter werden ihrerseits auch mit Hilfe einer Klemmvorrichtung zusammengehalten. In jedem dieser Glasbehälter befinden sich je nach Messmethode eine bzw. zwei Elektroden. Die Anordnung der Elektroden ist hierbei so gewählt, dass der Messaufbau symmetrisch ist. Bei den quadratischen großflächigen Elektroden handelt es sich um die stromführenden Elektroden. Es werden dafür zwei unterschiedliche Elektrodenmaterialien verwendet. Die dünn eingezeichneten Elektroden sind Platindrähte und werden ausschließlich zur Spannungsmessung benutzt. SMU steht in der Abbildung 11 für eine *Source-Measurement-Unit*. Diese wird im Unterabschnitt 3.3.3 näher erklärt. Die Elektrolytlösung wird teilweise in den Glasbehältern mit einem Magnetrührer gerührt, wobei sich die Rührstäbchen je nach verwendeten Elektrodenhaltern direkt unterhalb bzw. vor der Elektrode befinden. Die Glasbehälter stehen auf den beiden Magnetrührern. Um einen Druckgradienten als treibende Kraft auszuschließen wird darauf geachtet, dass die Füllstandshöhe der Elektrolytlösung in beiden Glasbehältern immer gleich ist.

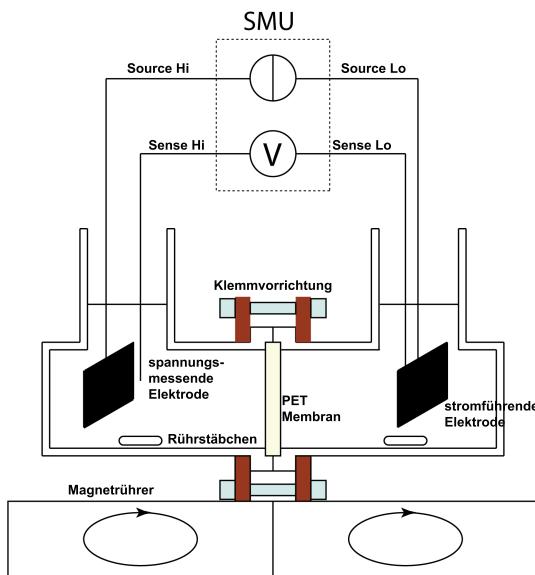


Abbildung 11: Schematischer Messaufbau mit zwei stromführenden und zwei spannungsmessenden Elektroden sowie Rührstäbchen und Magnetrührern. Beide Glasbehälter werden mit einer Klemmvorrichtung zusammengehalten. Zwischen beiden Behältern befindet sich die Membran (gelb).

3.3.1 Zellkonstante

Um Aussagen über die spezifische Leitfähigkeit machen zu können, muss die Zellkonstante der Messzelle bestimmt werden. Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, ist die Zellkonstante K der Quotient aus der Länge L und der Querschnittsfläche A einer Messzelle. Jedoch kann sie nicht alleine durch das Abmessen von Elektrodenabstand und Querschnittsfläche bestimmt werden, denn es bilden sich an den Rändern der Elektroden Streufelder, die die effektive Elektrodenoberfläche im Vergleich zu der tatsächlichen geometrischen Oberfläche vergrößern. Das wird anhand von Abb.12 verdeutlicht.

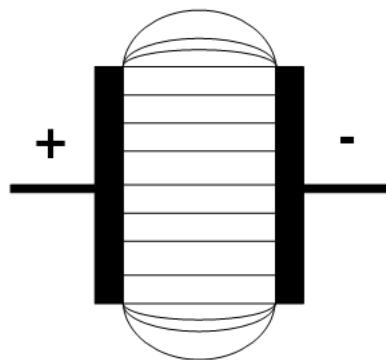


Abbildung 12: Feldlinienverlauf zwischen planparallelen Elektroden [33].

Um diesen Effekt einzubeziehen, muss der komplette Versuchsaufbau mit einer geeigneten Kalibrationslösung mit bekannter Leitfähigkeit kalibriert werden. Dazu werden u. a. Kaliumchlorid-Lösungen verwendet. Für die Kalibrierung wird der spezifische Widerstand der Kalibrationslösung gemessen. Der gemessene Wert wird mit der Herstellerangabe verglichen. Dazu wird der Quotient aus beiden Werten gebildet:

$$K = \frac{\kappa_{\text{tatsächlich}}}{\kappa_{\text{gemessen}}} \quad (3.3)$$

Da Änderungen durch mikroskopische Ablagerungen und Beschädigungen an der Elektrodenoberfläche bzw. der Messzelle kaum auftreten, ist die Zellkonstante langzeitstabil.

3.3.2 Elektrodenmaterial

Eine wesentliche Eigenschaft von Elektroden bei der Aufnahme von $U(I)$ -Kennlinien ist die Polarisierbarkeit. Bei einer ideal polarisierbaren Elektrode werden durch kleinste Stromänderungen sehr große Potentialänderungen ausgelöst. Dies wird in Abb.13(a) verdeutlicht. Die gestrichelte Kurve stellt die Kennlinie einer real polarisierbaren Elektrode dar. Ist die Elektrode ideal nichtpolarisierbar, so bleibt das Potential über den gesamten Strombereich konstant (Abb.13(b)). Die gestrichelte Kurve zeigt wieder die Kennlinie einer real nichtpolarisierbaren Elektrode. Das Potential ist bei dieser nur für einen begrenzten Strombereich konstant und ändert sich darüber hinaus.

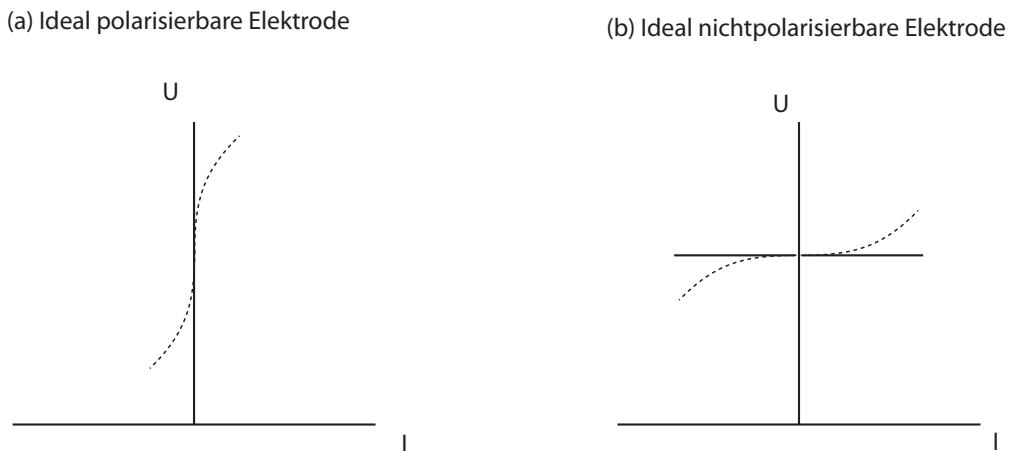


Abbildung 13: $U(I)$ -Kennlinien für ideal (a) polarisierbare und (b) nichtpolarisierbare Elektroden. Die gestrichelten Kurven zeigen das Verhalten realer Elektroden, die in einem begrenzten Bereich ideales Verhalten aufweisen [2].

Für Leitfähigkeitsmessungen sollten nach Möglichkeit Elektroden vom Typ (b) verwendet werden. Denn dann wird durch das Anlegen eines Stromes nur der ohmsche Spannungsabfall in der Lösung gemessen. Andernfalls würde zuerst eine Polarisation der Elektrode stattfinden [2].

Platin-Netz-Elektroden

Bei diesen Elektroden handelt es sich um ein mit Platinschwarz überzogenes Platin-Netz aus feinen Drähten. Das Platinschwarz ist tiefschwarzes feinstverteiltes Platin in Pulverform. Dadurch weist die Elektrode eine sehr poröse und raue Oberflächenstruktur auf. Aufgrund des Platinschwarzen wird die Polarisation im Vergleich zu normalen

3 Proben und experimentelle Messmethoden

Platinelektroden verringert bzw. komplett ausgeschlossen. Des Weiteren wird die Absorptionsfähigkeit von Wasserstoff heraufgesetzt. Die Elektroden sind in eine Halterung aus Teflon eingeklemmt. Die Zuleitung besteht aus einem reinen Platindraht.

Glaskohlenstoff (Glassy Carbon)-Elektroden

Da es sich bei den Platin-Netz-Elektroden um ein nicht näher spezifiziertes Material handelt, werden zusätzlich Messungen mit Glaskohlenstoff-Elektroden *Sigradur* der Firma *HTW* durchgeführt.

Es handelt sich bei diesem Material um einen glasartigen Kohlenstoff. Was die elektronischen Eigenschaften angeht, besitzt dieses Material metallischen Charakter. Der Vorteil dieser Art von Elektroden ist das relativ inerte Verhalten in elektrochemischen Prozessen. Somit kann in den Messungen ein großer Potentialbereich verwendet werden. Des Weiteren ist Glaskohlenstoff ein beliebtes Elektrodenmaterial aufgrund seiner polierbaren Oberfläche, seiner mechanische Stabilität und seiner Nichtporösität gegenüber Flüssigkeiten/Lösungsmitteln. Es besitzt außerdem eine hohe Oberflächengüte¹.

Als Zuleitung wird ein Draht verwendet, der aus einer Metalllegierung (Sn, Pb, Cu) besteht. Um einen Einfluss des Drahtes auf die Messung durch Reaktionen mit der Elektrolytlösung auszuschließen, verläuft dieser aus dem abgedichteten Elektrodengehäuse durch einen Schrumpfschlauch zu dem Zuleitungskabel.

3.3.3 Messtechnik

Bei der hier angewendeten Messmethode handelt es sich um eine galvanostatische Technik, da ein geringer Strom vorgegeben und dabei das Potential bestimmt wird. Anders als in der Chemie üblich wird hier jedoch kein speziell dafür vorgesehener Galvanostat verwendet, sondern es werden *U(I)*-Kennlinien mit einer sogenannten programmierbaren *Source Measure Unit* (SMU) vom Typ *Keithley 236* aufgenommen. Bei den wesentlichen Komponenten einer SMU handelt es sich einerseits um ein elektronisch gesteuertes präzieses Labornetzteil mit geregelten Versorgungsgeneratoren für Strom und Spannung sowie einem elektronischem Multimeter, mit dem sowohl 2-Punkt- als auch 4-Punkt-Messungen durchgeführt werden können. Der Einsatz einer SMU hat den

¹An der Oberfläche von Glaskohlenstoff wird Sauerstoff chemisorbiert. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff an der Oberfläche liegt zwischen 8 und 15% [19].

Vorteil, dass mit 4-Punkt-Messungen der Einfluss der “Kontaktwiderstände” an den stromtreibenden Elektroden minimiert wird (vergl. Kap. 3.5). Der komplette Messaufbau wird erdfrei gehalten. Dabei wird jeweils ein konstanter Strom zwischen zwei Elektroden angelegt und dabei die Spannung gemessen. Da zur Aufnahme einer kompletten Kennlinie mit steigenden bzw. fallenden Stromrampen gearbeitet wird, kann bei dieser Messmethode auch von programmierter Strom-Chronopotentiometrie gesprochen werden.

Um die Messgeräte zu steuern und Messdaten auszuwerten, sind alle Messgeräte per *GBIP*-Schnittstelle (IEC-625-Bus) mit einem PC verbunden. Die Steuerung erfolgt mit einem *NILabVIEW 8.2* Programm. Der Vorteil solcher stromgeprägten Messungen liegt in der einfacheren mathematischen Behandlung und in dem einfacheren experimentellen Aufbau. Als Nachteile erweisen sich hierbei Ladeeffekte der Doppelschicht, welche bei dieser Messart sowohl größer als auch schwieriger zu korrigieren sind als bei einem vorgegebenen Potential [2].

3.4 Ansetzen der Elektrolytlösungen und Verdünnung

Zur Herstellung der entsprechenden Elektrolytlösungen wird wie folgt vorgegangen: Im Fall von Kaliumfluorid (KF) und Ammoniumsulfat ($(NH_4)_2SO_4$) wird eine entsprechende Menge des Salzes mit einer Waage des Typs *Kern ALS 120-4* abgewogen. Diese Menge wird dann den Konzentrationsvorgaben in einer bestimmten Menge Reinstwasser² aufgelöst. Die Lösung wird mehrmals geschüttelt. Zur Herstellung einer Kaliumchlorid-Lösung wird als Stammlösung eine fertige 3 Molare KCl-Lösung verwendet und diese entsprechend mit Reinstwasser verdünnt. Die gewählte Konzentration der Stammlösung beträgt im Allgemeinen 10^{-2} Mol/L. Im Verlauf einer Messreihe werden die Lösungen weiter verdünnt.

Da in diesen Versuchen - vor allem bei fortschreitender Verdünnung der Elektrolytlösung - mit geringen Konzentrationen gearbeitet wird, ist darauf zu achten, dass die Lösung nicht verunreinigt wird. Deswegen werden alle benötigten Gefäße/Bauteile vor

²Das Reinstwasser stammt aus dem *Zentrum für Halbleitertechnik und Optoelektronik* (ZHO) und weist bei der Entnahme einen Widerstand von $18,2\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ und einen TOC-Wert von ca. $2 - 10\text{ ppb}$ (parts per billion) auf.

3 Proben und experimentelle Messmethoden

der ersten Verwendung erstmal mit Isopropanol gereinigt. Nach dem Zusammenfügen der Teile wird der Aufbau mit Reinstwasser gefüllt und dann für ca. 10 min in ein Ultraschallbad getautcht. Im Anschluß wird nocheinmal mit Reinstwasser durchgespült. Zuletzt wird der Aufbau zum Trocknen abgestellt.

Nachdem die Glasbehälter trocken sind, kann die Membran zwischen den beiden Teflon-Ringen eingeklemmt werden. Dabei ist zu beachten, dass diese gleichmäßig von allen Seiten eingeklemmt wird. Jetzt werden beide Glasbehälter mit der vorher hergestellten Elektrolytlösung bis zur Markierung (125 ml) befüllt. Nun können die Elektroden in die Lösung eingetaucht und ausgerichtet werden. Danach wird das Programm gestartet und die $U(I)$ -Kennlinien werden aufgezeichnet. Die erste Messung findet hierbei bei einer bestimmten Startkonzentration statt, die hier in den meisten Messreihen $10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ beträgt.

Nachdem das Programm beendet ist, werden zuerst die Elektroden aus den Behältern entfernt. Danach wird die Elektrolytlösung verdünnt. Dazu wird eine Handdispenser/Milliliterpipette des Typs *BRAND HandyStep* mit 12,5 ml *PD-Tips* benutzt. Es werden abwechselnd von jeder Seite in insgesamt zehn Schritten 62,5 ml Lösung entfernt. Das bedeutet, dass die Konzentration an Elektrolyt in der Lösung halbiert wird. Danach werden die Behälter wieder bis zur Markierung mit Reinstwasser gefüllt. Um einem Konzentrationsgleichgewicht nahe zu kommen, muss ein paar Minuten (ca. 5 min) abgewartet werden. Dann können die Elektroden wieder in die Lösung getautcht werden und eine neue Messung gestartet werden. Dabei muss teilweise der Strombereich, in welchem gemessen wird, für die einzelnen Elektrolytkonzentration angepasst werden. Dies ist notwendig, da bei jedem Verdünnungsschritt der Widerstand der Elektrolytlösung größer wird, wodurch sich auch die auftretenden Spannungen vergrößern. Damit die auftretenden Spannungen nicht zu hoch ($\sim 30 \text{ V}$) werden, wird der vorgegebene Strombereich verringert.

3.5 2- bzw. 4-Punktmessungen

Der Unterschied zwischen einer 2- und einer 4-Punkt-Messung wird anhand von Abb. 11 veranschaulicht. Bei einer 2-Punkt-Messung werden die beiden stromführenden Elektroden gleichzeitig zur Potentialbestimmung verwendet. Dabei wird die gemessene Spannung durch den Kontaktwiderstand (Polarisationswiderstand) Elektrode-Elektrolytlösung verfälscht. Bei der 4-Punkt-Messung werden zur Spannungsmessung zwei zusätzliche Elektroden verwendet, welche sich jeweils in geringem Abstand vor den beiden stromführenden Elektroden befinden. Bei diesen Elektroden handelt es sich um einen dünnen (Durchmesser: 0,25 mm) Platindraht. Da die Spannungsmessung in jedem Fall stromlos stattfindet, spielt der Kontaktwiderstand keine Rolle. Dies wird in den folgenden zwei Abbildungen deutlich. Bei der Aufnahme dieser $U(I)$ -Kennlinien werden Glaskohlenstoff-Elektroden verwendet. Sowohl in Abb. 14 (10^{-2} Mol/L) als auch in Abb. 15 ($1,3 \cdot 10^{-3}$ Mol/L) ist der Unterschied zwischen 2-Punkt-Messung (rote Kurve) und 4-Punkt-Messung (blaue Kurve) erkennbar. Die blauen Kennlinie sind linear, was auf einen ohmschen Verlauf hinweist. Die roten Kurven hingegen sind stark durch den nichtlinearen Kontaktwiderstand verfälscht. In Abb. 14 erkennt man, dass die rote Kennlinie in einem Stromintervall von ca. $-5 \cdot 10^4$ A bis $5 \cdot 10^4$ A eine hohe Potentialänderung aufweist. Dieses Verhalten wurde im Unterabschnitt 3.3.2 schon beschrieben. Außerhalb eines Intervalls von $-1 \cdot 10^3$ A bis $1 \cdot 10^3$ A deutet die Kennlinien einen ähnlichen Verlauf zur blauen Kennlinie an (Widerstand vergleichbar). Des Weiteren ist in der Abbildung erkennbar, dass die rote Kennlinie eine offene Hysterese bildet. Die Ursache für diesen Effekt ist aber unklar. In Abb. 15 erkennt man qualitativ dieselben Kennlinienverläufe wie zuvor. Aufgrund der geringeren Elektrolytkonzentration sind die Steigungen beider Kennlinien größer als zuvor (höherer Widerstand). Auch hier ist der Grund für das Ausbilden einer Hysterese bei der roten Kennlinie nicht bekannt.

3 Proben und experimentelle Messmethoden

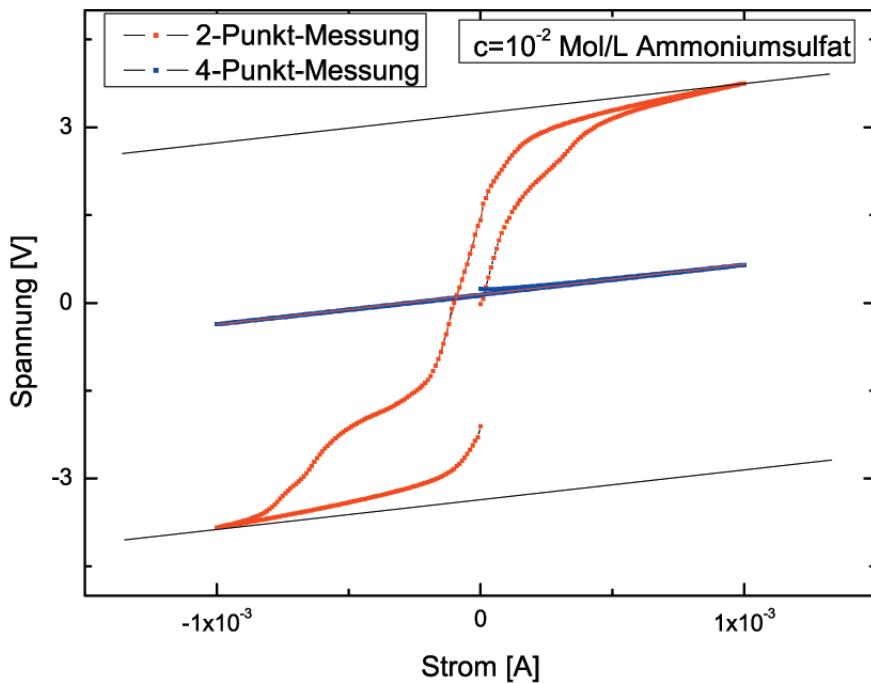


Abbildung 14: Vergleich zweier $U(I)$ -Kennlinien, die je einmal in 2-Punkt- und 4-Punktmessung bestimmt wurden, bei einer Ammoniumsulfatkonzentration von 10^{-2} Mol/L.

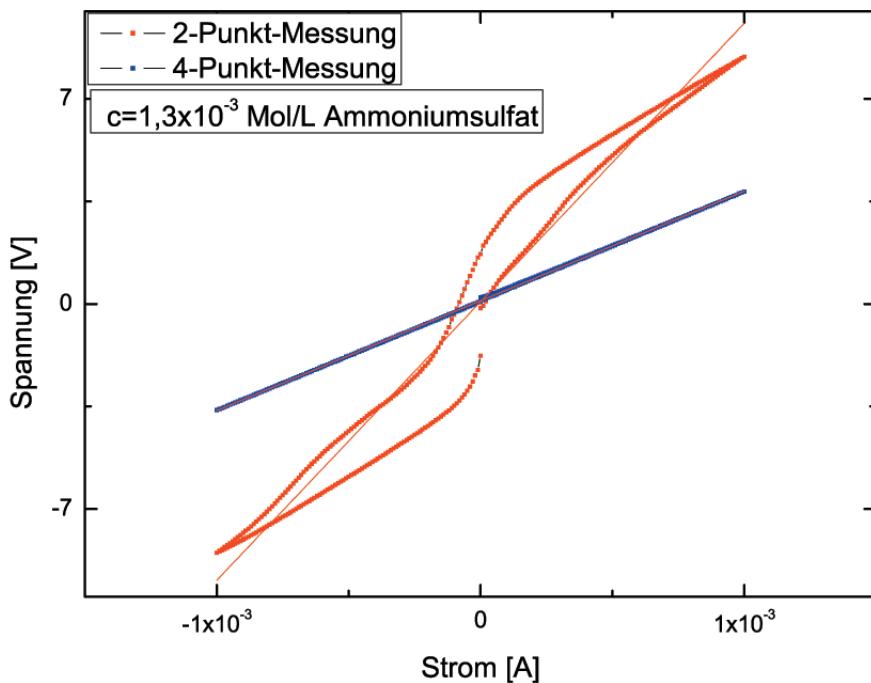


Abbildung 15: Vergleich zweier $U(I)$ -Kennlinien, die je einmal in 2-Punkt- und 4-Punktmessung bestimmt wurden, bei einer Ammoniumsulfat-Konzentration von $1,3 \cdot 10^{-3}$ Mol/L.

In den 2-Punkt-Messungen werden demnach deutlich Polarisationseffekte an den Elektroden erkennbar. Aus diesem Grund werden nahezu alle $U(I)$ -Kennlinien in 4-Punkt-Geometrie aufgenommen. Wie schon zuvor beschrieben, werden die Kennlinien mit einem PC aufgenommen. Das verwendete *LabVIEW*-Programm wird dabei kontinuierlich weiterentwickelt und den Messungen angepasst.

Anfangs werden die Kennlinien aufgenommen, indem ein Stromintervall vorgegeben wird. Dieses wird dann einmal vom negativen Minimalwert zum positiven Maximalwert und bei einer weiteren Messung in umgekehrter Richtung durchgefahren. Auf diese Weise wird gewährleistet, dass richtungsabhängige Effekte berücksichtigt werden. Des Weiteren wird durch das Umkehren der Polarität verhindert, dass sich möglicherweise Konzentrationsunterschiede durch Elektrolyse in beiden Halbzellen herausbilden [18]. Diese beiden Kennlinien werden jeweils für einzelne Elektrolytkonzentrationen aufgezeichnet.

In späteren Messungen ist das *LabVIEW*-Programm dahingehend verändert worden, dass nur noch eine einzige Kennlinie aufgezeichnet werden muss. Dazu wird wieder ein Stromintervall angegeben, jedoch wird nun die Stromstärke vom Wert Null bis zum Maximalwert gesteigert, danach bis zum Minimalwert gesenkt und schließlich wieder zurück auf den Wert Null gefahren.

Mit beiden Messmethoden wird eine gute Reproduzierbarkeit erzielt. Bei der Wahl von sehr kleinen Stromintervallen im Bereich von 10^{-6} A bei hohen Elektrolytkonzentrationen (10^{-2} Mol/L) ist eine gute Aufnahme der Kennlinien jedoch nicht möglich, da die Spannung von einem Langzeitdrift überlagert ist, der wahrscheinlich durch einen Einschalteffekt der Messtechnik verursacht wird. Dieser Effekt wird zum Teil auch bei höheren Stromintervallen beobachtet. Die Kennliniensteigung wird dort nur in einem kleinen Anfangsbereich gestört, so dass der Effekt hierbei vernachlässigt werden kann.

3.6 3-Tor-Aufbau

Bei dieser Messkonfiguration wird im Gegensatz zum normalen Aufbau statt der Platin-Netz- bzw. Glaskohlenstoffelektrode die Goldschicht auf der Membran als Elektrode verwendet. Diese Goldschichtelektrode wird dabei sowohl als stromführende (Source) als auch als spannungsmessende (Sense) Elektrode an die SMU angeschlossen. Dazu

3 Proben und experimentelle Messmethoden

wird in der Teflonhalterung ein dünner Platindraht verlegt, welcher den Kontakt durch eine kleine Öffnung in der Halterung nach außen führt. Die Membran wird in der Halterung dann mit der beschichteten Seite gegen den Platindraht gedrückt. Die Kennlinien werden jedoch wie gewohnt mit dem selben Programm aufgenommen. Schema besser erkläre

Beachtet werden muss hierbei, wie die Membran in die Halterung eingeklemmt wird. Denn es ist wichtig auf welcher Seite der Membran sich die Goldschicht befindet. Im ersten Fall sollen beide Elektroden durch die Membran getrennt sein. Das bedeutet, dass sich die Goldschicht und die zweite Elektrode nicht in einem Glasbehälter befinden. Im zweiten Fall hingegen hat die Membran keinen Einfluss, da sich die Goldschicht und die zweite Elektrode im selben Glasbehälter befinden. Dieses wird in Abb. 16 verdeutlicht.

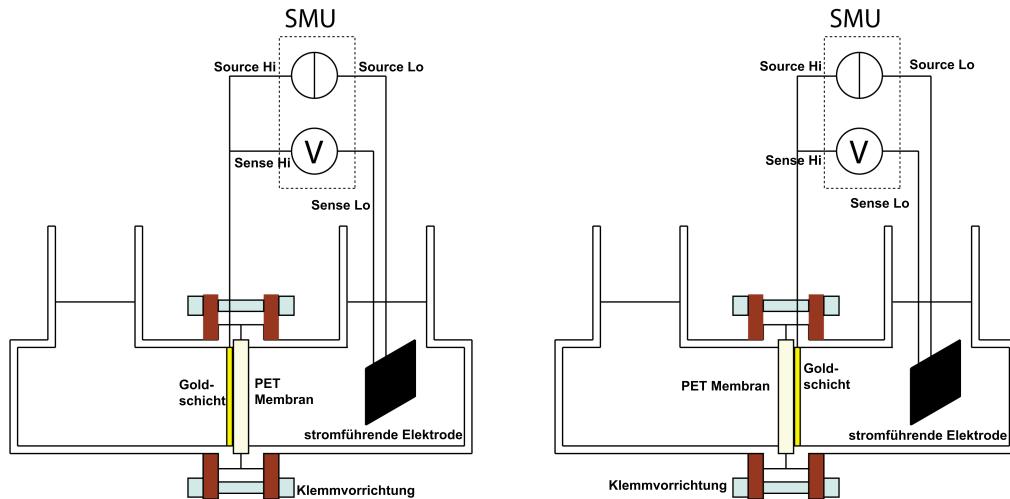


Abbildung 16: Schematische Darstellungen des 3-Tor-Aufbaus. Die linke Abbildung zeigt den Messaufbau, bei dem sich die Membran zwischen Goldschicht und zweiter Elektrode befindet. In der rechten Abbildung wird die Variante dargestellt, in der die Membran keine Rolle in der Messung spielt.

3.7 5-Tor-Aufbau

Bei diesem Aufbau handelt es sich um eine Erweiterung der 4-Punkt-Messung um die kontaktierte Membran aus dem 3-Tor-Aufbau. Der elektrische Kontakt der Goldschicht der Membran wird genauso wie zuvor hergestellt. Wie in Abb. 17 zu sehen ist, wird hier zusätzlich ein Potential zwischen der Goldschichtelektrode und der zweiten stromführenden Elektrode (Source-Low) angelegt. Diese Spannung wird im weiteren Verlauf als Membranspannung bezeichnet. Dazu wird eine programmierbare Spannungsquelle des Typs *Keithley 230* verwendet. Dazwischen wird ein Digitalmultimeter des Typs *Keithley 193* als Amperemeter benutzt. Somit können Kennlinien sowohl für verschiedene Elektrolytkonzentrationen als auch für unterschiedliche Membranspannungen aufgenommen werden. Dafür muss das *LabVIEW*-Programm verändert werden.

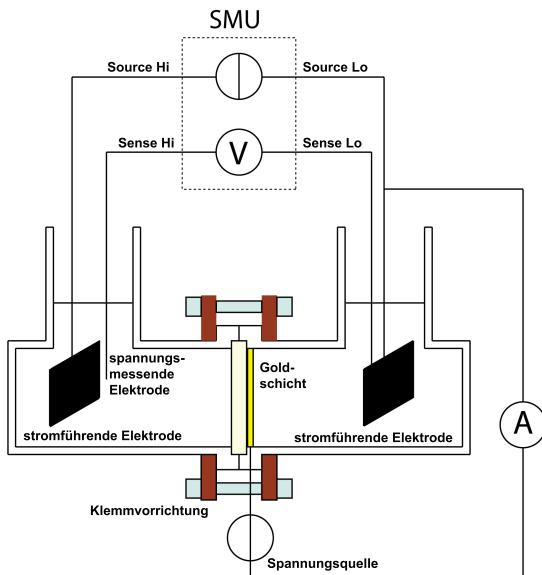


Abbildung 17: Schematische Darstellung des 5-Tor-Aufbaus. Die $U(I)$ -Kennlinien werden in 4-Punkt-Geometrie aufgenommen. Zusätzlich dient die Goldschicht auf der Membran als fünfte Elektrode. Diese wird an eine Konstantspannungsquelle mit Digitalmultimeter angeschlossen.

3 Proben und experimentelle Messmethoden

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel wird der zuvor beschriebene Messaufbau charakterisiert und die aufgenommenen $U(I)$ -Kennlinien präsentiert und diskutiert. Ein zentraler Teil dieser Arbeit ist die Untersuchung des Widerstandes, den die Membranen für den Stromtransport verursachen und wie sich dieser in Abhängigkeit von einer an die Membran angelegten Spannung ändert.

4.1 Methodik der Messdatenauswertung

In diesem Abschnitt wird die Auswertung der aufgenommenen Messdaten näher erläutert. Bei den Rohdaten handelt es sich vor allem um $U(I)$ -Kennlinien, die bei Raumtemperatur aufgenommen werden. Es werden zuerst die Messdaten für eine nichtkontakteierte und später für eine kontaktierte Membran analysiert. Abb. 18 zeigt eine exemplarische Kennlinie für eine Membran mit einem nominellen Porendurchmesser von 30 nm bei einer Kaliumfluorid-Konzentration von $1,6 \cdot 10^{-4}$ mol/l, aufgenommen in 4-Punkt-Geometrie.

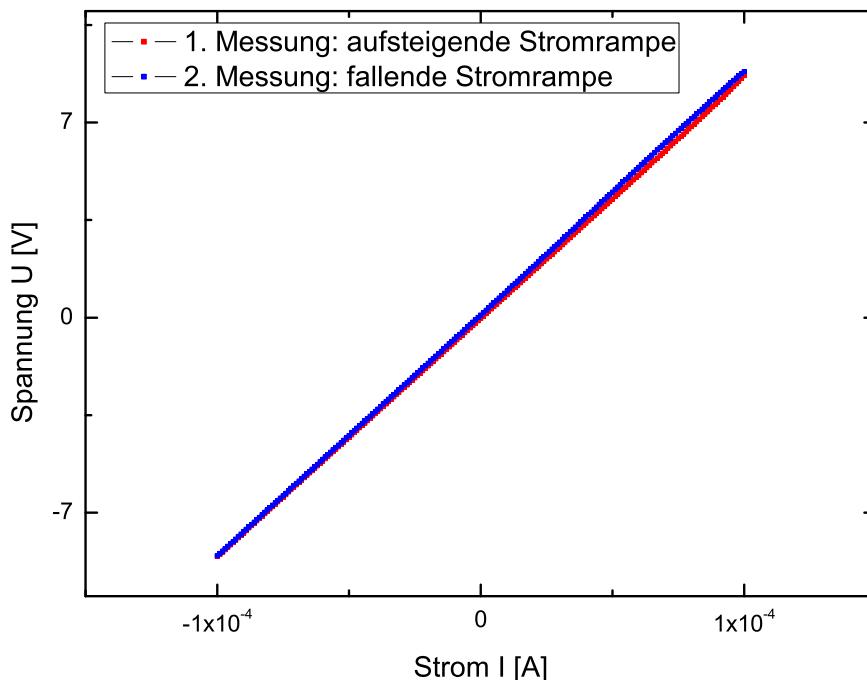


Abbildung 18: $I(U)$ -Kennlinien für eine nichtkontakteierte Membran mit 30 nm Poren bei einer Kaliumfluorid-Konzentration von $1,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/L und Platin-Netz-Elektroden. Es handelt sich um eine 4-Punkt-Messung.

Anhand dieser Kurven wird der Gesamtwiderstand des Systems Elektrolytlösung-Membran-Elektrolytlösung graphisch durch die Graphensteigungen ermittelt. Bei asymmetrischen Kennlinien wird die Steigung für jede Polarisation (Stromrichtung) separat durchgeführt. Dieses Vorgehen wird in einer Verdünnungsreihe jeweils für eine Elektrolytlösungskonzentration realisiert. Somit werden für jede Konzentration ein bzw. zwei zugehörige Widerstände errechnet. Diese werden dann in Abhängigkeit von der Konzentration doppeltlogarithmisch aufgetragen. Für den Fall, dass die Membran mit Gold beschichtet und kontaktiert ist, wird der Widerstand zusätzlich in Abhängigkeit von der Membranspannung bestimmt. Dazu wird bei der Messung für jede Membranspannung eine $U(I)$ -Kennlinie aufgenommen. In der Auswertung wird jedoch nur die Transmembranspannung, die mit den spannungsmessenden Elektroden abgegriffen wird (siehe Abb. 11), in Abhängigkeit von der Membranspannung betrachtet. Da die Transmembranspannungen jeweils für konstante Ströme verglichen werden, ist diese Betrachtung äquivalent zum Vergleich der Widerstände.

4.2 Charakterisierung des Messaufbaus

4.2.1 Parendurchmesser

Aus den Messungen mit dem PMI (*Bubble-point*-Methode, siehe 3.1.1) ergibt sich für Membranen mit einem nominellen Parendurchmesser von 400 nm ein tatsächlicher Parendurchmesser von 691,2 nm. Die Abweichung zur Herstellerangabe beträgt ca. 73%. Dieser Wert deckt sich mit dem in Referenz [10] festgestellte Parendurchmesser. REM-Aufnahmen einer solchen Membran, die mit einer ca. 50 nm dicken Goldschicht bedeckt ist, zeigen Poreneingangsduchmesser von ungefähr 578 nm. Dies kann ein Indiz für eine Verkleinerung des Poreneingangsduchmesser infolge der aufgetragenen Goldschicht sein. Zur Bestätigung fehlt es an zusätzlichen Messergebnissen.

4.2.2 Zellkonstante

Wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, muss der Messaufbau kalibriert werden. Die Kalibrierungsmessungen werden sowohl für die Platin-Netz- als auch für die Glaskohlenstoff-Elektroden durchgeführt. Es handelt sich bei der Kalibrationslösung um ein kommer-

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

ziell erhältliches Produkt (siehe Anhang .2) mit einer Leitfähigkeit von $84 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei einer Temperatur von 25°C . Bei den ersten mit dem Platin-Netz-Elektrodenpaar durchgeführten Messungen, werden die Stromrampen einmal vom negativen Minimalstrom zum positiven Maximalstrom gefahren und dann einmal umgekehrt. Nach jeder Messung wird die Temperatur kontrolliert, um die genaue Leitfähigkeit der Kalibrationslösung angeben zu können. Bei der Kalibrierung der Glaskohlenstoff-Elektrode (welche zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführt wird) wird der komplett automatisierte Aufbau verwendet, was bedeutet, dass der Strom automatisch bis zum Maximalwert, danach zum Minimalwert und wieder zurück auf null gefahren wird. Aus den so gewonnenen $U(I)$ -Kennlinien (Anhang .3) können nun die Zellkonstanten nach Gleichung 3.3.1 bestimmt werden.

	Elektrodenabstand [cm]	Elektrodenfläche [cm ²]	Zellkonstante [ohne Einheit]
Platin-Netz-Elektroden	11,5	1,8	0,44
Glaskohlenstoff- Elektroden	9	1,5	0,28

Tabelle 2: Zellkonstanten für das Platin-Netz- und das Glaskohlenstoff-Elektrodenpaar.

4.2.3 Dichtigkeit der Membranhalterung

Um den Ionenstrom durch die Membran untersuchen zu können, muss gesichert sein, dass dieser nicht um die Membran herum von einer Elektrode zur zweiten fließen kann. Dazu wird die elektrische Dichtigkeit der Membranhalterung untersucht. Es wird eine beidseitig mit einem Flächendichtmittel beschichtete Membran in die Membranhalterung eingesetzt. Daraufhin wird der elektrische Widerstand durch diese Membran bestimmt, indem eine $U(I)$ -Kennlinie aufgenommen wird. Die folgende Abb. 19 zeigt die zwei zeitlich nacheinander aufgenommenen Kennlinien.

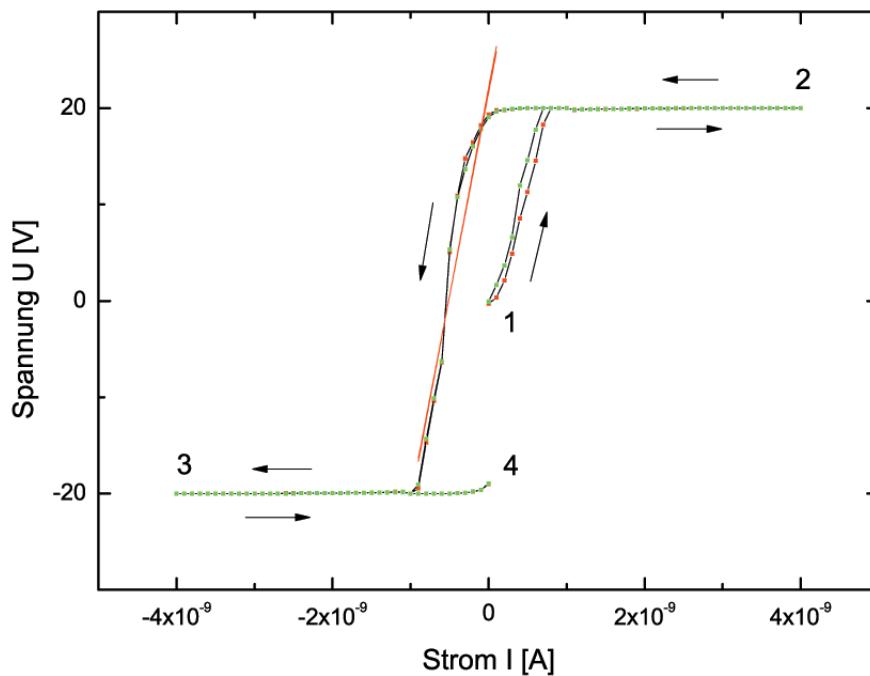


Abbildung 19: Dichtigkeitsmessung: Zwei nacheinander aufgenommene $I(U)$ -Kennlinien für eine beidseitig mit einem Flächendichtmittel beschichtete Membran (siehe Abschnitt 4.3). Die Ammoniumsulfat-Konzentration beträgt 10^{-2} Mol/L und die Elektroden sind aus Glaskohlenstoff. Die Kennlinien-Aufnahme startet im Punkt 1 und endet im Punkt 4. Punkt 2 und 3 markieren jeweils die Wendepunkte der Kennlinien.

Die Kennlinien starten im Punkt 1 bei einem Strom von 0 A und geraten ab einem Strom von 10^{-9} A in die Spannungsbegrenzung. Punkt 2 bildet einen Wendepunkt, ab dem der Strom in negative Richtung durchfahren wird. Nach dem Verlassen der Spannungsbegrenzung verläuft die Kennlinie nahezu linear. Der elektrische Widerstand beträgt hierbei ungefähr $42 \text{ G}\Omega$, so dass von einem vernachlässigbaren Ionenfluss ausgegangen

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

werden kann. Der lineare Verlauf wird bis zu einem Strom von -10^{-9} A fortgesetzt, ab dem wieder die Spannungsbegrenzung greift. Punkt 3 markiert den zweiten Wendepunkt und bei einem Strom von 0 A wird die Kennlinienaufnahme gestoppt. Auffällig ist der geöffnete harte Hystereseverlauf der beiden Kennlinien, deren Ursache bis jetzt unbekannt ist.

4.2.4 Einfluss der Rührung (4-Punkt-Messung)

Nachfolgend wird überprüft, ob eine zusätzliche Rührung der Elektrolytlösung, wie häufig in der Literatur verwendet, einen messbaren Einfluss auf den gemessenen Widerstand (der in 4-Punkt-Geometrie aufgenommen wird) des gesamten Systems besitzt. Dazu wird die Membran aus dem Aufbau herausgenommen und es werden mehrere Kennlinien bei eingeschalteten Magnetrührern aufgenommen. Die ermittelten Widerstände werden dann mit Werten verglichen, welche ohne Rührung in den Glasbehältern bestimmt wurden.

Messung mit ausgeschalteten Magnetrührern	
Messung	Widerstand R [kΩ]
1.	15,6
2.	15,7

Tabelle 3: Widerstände ohne Rührung. Die Messung wird durchgeführt mit der Kalibrationslösung (siehe Anhang .2) mit Glaskohlenstoff-Elektroden.

Messung mit eingeschalteten Magnetrührern	
Messung	Widerstand R [kΩ]
1.	15,3
2.	15,5
3.	15,4
4.	15,1

Tabelle 4: Widerstände mit Rührung. Die Messung wird durchgeführt mit der Kalibrationslösung mit Glaskohlenstoff-Elektroden.

Bei Betrachtung der Mittelwerte ergibt sich eine relative Abweichung von

$$\Delta F = \frac{R_{\text{ohne}} - R_{\text{mit}}}{R_{\text{ohne}}} = \frac{15,65\text{k}\Omega - 15,33\text{k}\Omega}{15,65\text{k}\Omega} \cdot 100\% \approx 2\%.$$

Somit stellt man fest, dass die Rührung vernachlässigbar ist, vor allem da die größte relative Abweichung zwischen den einzelnen Messungen mit eingeschalteter Rührung ca. 3% beträgt. Aus diesem Grund wird bei den weiteren Messungen auf die Magnetrührer verzichtet. Durch den Wegfall der Magnetrührung entfällt außerdem eine Störquelle, welche bei der Spannungsmessung bei kleinen Strömen ein sichtbares Rauschen verursacht.

4.3 Membranwiderstand

Um den Einfluss einer Membran auf den Gesamtwiderstand des Systems zu bestimmen, wird eine Vergleichsmessung durchgeführt. Für verschiedene Konzentrationen wird der Widerstand einmal ohne Membran und einmal mit Membran gemessen. Zusätzlich wird eine mit einer Goldschicht bedeckten Membran zum Vergleich hinzugezogen. Die Membranen haben einen nominellen Porendurchmesser von 400 nm. Die Goldschicht wurde aufgedampft und die Schichtdicke beträgt 50 nm und wurde aufgedampft. Der Widerstand wird in 2-Punkt-Messung bestimmt und es werden einfache Platindrähte mit einem Durchmesser von 0,25 mm als Elektroden verwendet. Zur Widerstandsbestimmung werden $I(U)$ -Kennlinien aufgenommen. In Abb. 20 ist erkennbar, dass alle drei Kurven einen linearen Verlauf auf einer doppellogarithmischen Auftragung mit einer Steigung von ca. -1 aufweisen. Für die ohne Membran aufgenommene Messkurve wird Verlauf erwartet, da der Widerstand sich in Abhängigkeit von der Konzentration ändert (siehe Abschnitt 2.1.1). Des Weiteren fällt auf, dass sich der Widerstand durch den Einbau einer Membran nicht signifikant ändert.

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

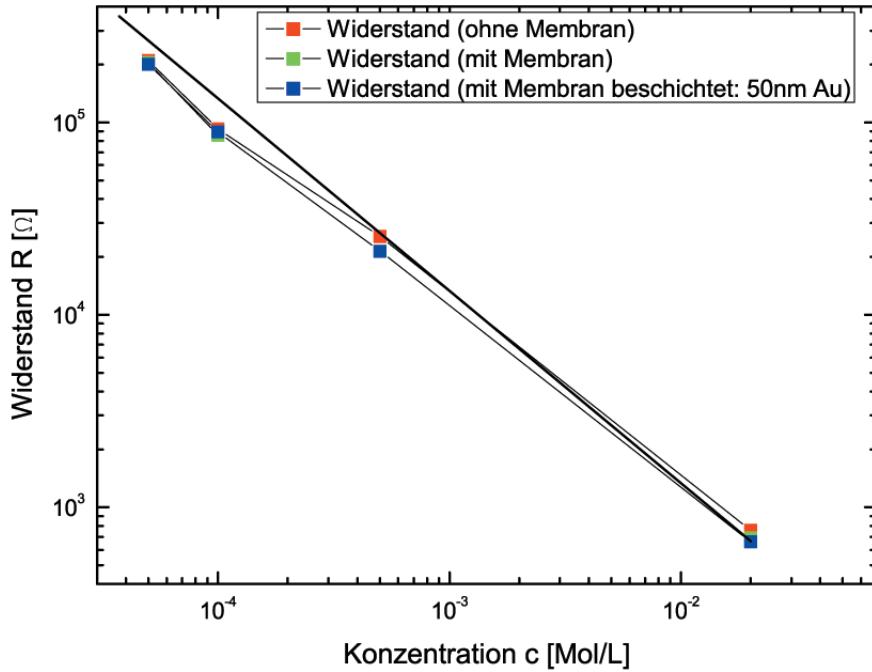


Abbildung 20: Vergleich der Gesamtwiderstände für verschiedene Konfigurationen (ohne Membran, mit Membran mit einem nominellen Porendurchmesser von 400 nm und einer einseitig mit ~ 50 nm Gold bedampften Membran) bei unterschiedlichen Kaliumfluorid-Konzentration. Bei dieser Messung wurden $I(U)$ -Kennlinien in 2-Punkt-Geometrie aufgenommen.

Das bedeutet, dass der Widerstand der Membran, gemessen am Gesamtsystem, verschwindend gering ist. Dies lässt sich mit der großen Fläche und der geringen Dicke (Fläche: $A = \pi \cdot 0,8 \text{ cm}^2$; Dicke: $d = 23 \mu\text{m}$) der Membran erklären. Die Poredichte beträgt für Membranen mit einem Porendurchmesser von nominell 400 nm ungefähr 10^8 cm^{-2} [10].

Wie aus der nächsten Abbildung 21 hervorgeht, ist selbst bei Verwendung einer Membran mit einem nominell 30 nm großen Porendurchmesser kein Unterschied im Gesamtwiderstand feststellbar, wenn diese unbehandelt ist.

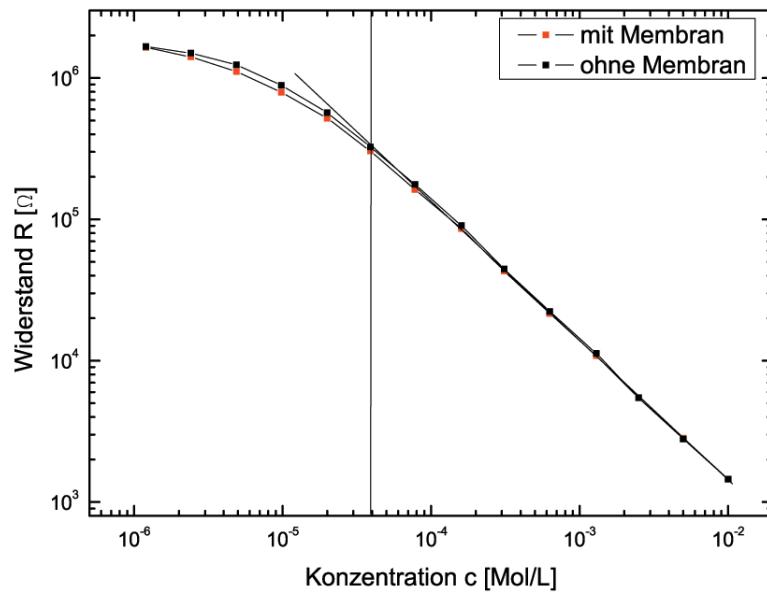
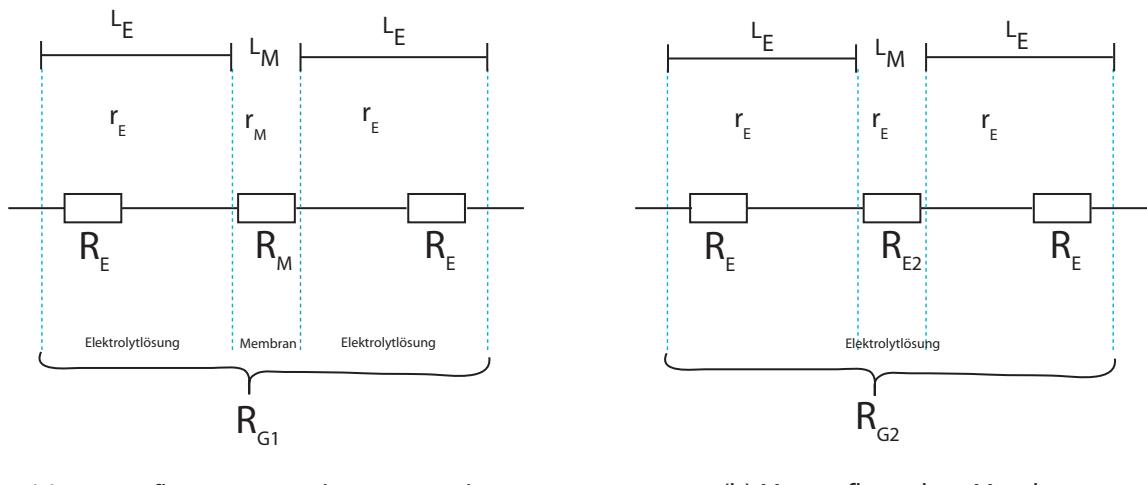


Abbildung 21: Widerstandsverlauf einer eingebauten Membran (30 nm nomineller Poredurchmesser) und ohne Membran in Abhängigkeit der Konzentration der Kaliumfluorid-Lösung und Platin-Netz-Elektroden. Die Messung wurde in 4-Punkt-Geometrie durchgeführt.

Es wird nun eine Abschätzung durchgeführt, um den Membraneinfluß auf den Gesamtwiderstand festzustellen. Dazu werden die Widerstände des Systems miteinander verglichen.



(a) Messaufbau mit eingebauter Membran

(b) Messaufbau ohne Membran

Abbildung 22: (a) Ersatzschaltbild für den Messaufbau mit eingebauter Membran. (b) Ersatzschaltbild für den Messaufbau ohne Membran. Eventuell auftretende Kapazitäten werden in beiden Fällen vernachlässigt.

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 22 sind die für den Gesamtwiderstand wichtigen Teilwiderstände schematisch dargestellt. Dabei wird nur der Widerstand R_E der Elektrolytlösung und der Widerstand R_M der Membran berücksichtigt. Der Gesamtwiderstand setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$R_G = 2R_E + R_M. \quad (4.1)$$

Da für den spezifischen Widerstand ρ gilt:

$$\rho = R \cdot \frac{A}{L}, \quad (4.2)$$

wobei A die Querschnittsfläche (die im gesamten System gleich ist) und L die Länge ist. Für den Widerstand der Membran gilt somit:

$$R_M = \frac{\rho_M \cdot L_M}{A}. \quad (4.3)$$

Für den Gesamtwiderstand ergibt sich:

$$R_G = \frac{2L_E}{A} \cdot \rho_E + \frac{L_M}{A} \cdot \rho_M = \frac{L_M}{A} \left(\frac{2L_E}{L_M} \cdot \rho_E + \rho_M \right). \quad (4.4)$$

Wird angenommen, dass sich die spezifischen Leitfähigkeiten innerhalb und außerhalb einer Membranpore nicht wesentlich unterscheiden, ergibt sich für den Gesamtwiderstand:

$$R_{G2} = \frac{2L_E}{A} \cdot \rho_E + \frac{L_M}{A} \cdot \rho_E = \frac{L_M}{A} \left(\frac{2L_E}{L_M} \cdot \rho_E + \rho_E \right). \quad (4.5)$$

Daraus folgt:

$$\Delta R = R_{G2} - R_G = \frac{L_M}{A} (\rho_E - \rho_M). \quad (4.6)$$

Wird für den Abstand zwischen den beiden Elektroden $L_E \approx 4\text{ cm}$ und die Membrandicke $L_M \approx 2 \cdot 10^{-3}\text{ cm}$ angenommen, so gilt für die Widerstandsänderung beim Einbau der Membran:

$$\frac{\Delta R}{R_G} = \frac{\frac{L_M}{A} (\rho_E - \rho_M)}{\frac{L_M}{A} \left(\frac{2L_E}{L_M} \cdot \rho_E + \rho_M \right)} = \frac{\rho_E - \rho_M}{\frac{2L_E}{L_M} \cdot \rho_E + \rho_M} = \frac{\frac{\rho_E}{\rho_M} - 1}{\frac{2L_E}{L_M} \cdot \frac{\rho_E}{\rho_M} + 1}. \quad (4.7)$$

Bei einer groben Annahme einer nur halb so großen Leitfähigkeit in einer Membranpore, im Vergleich zur Elektrolytlösung außerhalb einer Pore, ist der Faktor $\frac{\rho_E}{\rho_M}$ gleich 2 und die erwartete Widerstandsänderung ist:

$$\frac{\Delta R}{R_G} \approx \frac{1}{8000}, \quad (4.8)$$

die mit dem beschriebenen Messaufbau nicht auflösbar ist.

Aus diesem Grund wird bei späteren Messungen ein Flächendichtmittel (siehe Abschnitt 3.2.2) auf die Membran aufgetragen. Dabei wird jedoch in der Mitte ein kleiner Teil der Membran nicht bearbeitet. Somit wird die “aktive” Fläche verändert, da der abgedichtete Teil der Membran für die Elektrolytlösung unpassierbar ist. Da die Fläche einer unbeschichteten Membran ca. 2 cm^2 ist und für die beschichtete $0,01 \text{ cm}^2$ angenommen werden kann, ergibt sich daraus bei homogener Porenverteilung eine Senkung der Anzahl der Poren um einen Faktor von 200. Dies ergibt eine Porenanzahl von ca. 10^6 . Im Vergleich zur unbehandelten Membran wurde die Anzahl der zur Verfügung stehenden Membranporen massiv verringert.

Bei dem verwendeten Flächendichtmittel handelt es sich um ein Acetoxylsilikon. In Kontakt mit Flüssigkeiten polymerisiert¹ das Silikon und setzt langsam Essigsäure frei, wobei die Expositionsmenge nicht angegeben wird. Aus diesem Grund wird untersucht, inwiefern diese potentielle Freisetzung von Essigsäure einen Einfluss auf die Elektrolytleitfähigkeit besitzt. Dazu wird zuerst der Widerstand des Systems ohne eingebaute Membran über einen längeren Zeitraum gemessen. Die einzelnen Messwerte werden in einem Abstand von ca. 30 min aufgenommen. Dann wird in jede Halbzelle jeweils eine mit dem Flächendichtmittel beschichtete Membran hinzugefügt und wie zuvor verfahren. Diese Werte werden in Tab. 5 miteinander verglichen.

¹Bei der Polymerisation werden Doppelbindungen in Monomeren geöffnet und neue Bindungen zwischen den Molekülen geknüpft [21].

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Expositionsdauer t [min]	Spezifischer Widerstand R [Ωcm]	
	ohne Silikon	mit Silikon
0	$3,81 \cdot 10^5$	$3,83 \cdot 10^5$
30	$3,64 \cdot 10^5$	$3,52 \cdot 10^5$
60	$3,58 \cdot 10^5$	$3,48 \cdot 10^5$
90	$3,52 \cdot 10^5$	$3,35 \cdot 10^5$
120	$3,46 \cdot 10^5$	$3,30 \cdot 10^5$
150	-	$3,26 \cdot 10^5$
180	-	$3,26 \cdot 10^5$

Tabelle 5: Spezifischer Widerstand von Reinstwasser ohne und mit Silikonexposition in Abhängigkeit von der Zeit.

Die maximale relative Abweichung zwischen den beiden Messreihen beträgt:

$$\Delta F = \frac{\rho_{\text{ohne}} - \rho_{\text{mit}}}{\rho_{\text{ohne}}} = \frac{3,52 \cdot 10^5 \Omega\text{cm} - 3,35 \cdot 10^5 \Omega\text{cm}}{3,52 \cdot 10^5 \Omega\text{cm}} \cdot 100\% \approx 5\%. \quad (4.9)$$

Bei kürzerer Einwirkzeit liegt die relative Abweichung sogar darunter. Daher ist davon auszugehen, dass das Silikon keine wesentliche Verfälschung der Messwerte zur Folge hat. Auffällig ist allerdings die Abnahme des spezifischen Widerstandes von Reinstwasser binnen von 120 min um ca. 9%.

Expositionsdauer t [min]	Spezifischer Widerstand R [Ωcm] (ohne Silikon)
0	$3,81 \cdot 10^5$
30	$3,64 \cdot 10^5$
60	$3,58 \cdot 10^5$
90	$3,52 \cdot 10^5$
120	$3,46 \cdot 10^5$
3870	$2,1 \cdot 10^5$
4150	$2,03 \cdot 10^5$
4260	$1,98 \cdot 10^5$

Tabelle 6: Spezifischer Widerstand von Reinstwasser ohne Silikonexposition in Abhängigkeit von der Zeit.

Dies wird bei der Betrachtung des spezifischen Widerstandes nach ca. 3 Tagen deutlicher, welcher in Tabelle 6 dargestellt ist. Die Abnahme beträgt:

$$\Delta X = \frac{\rho_0 - \rho_{4260}}{\rho_0} = \frac{3,81 \cdot 10^5 \Omega\text{cm} - 1,98 \cdot 10^5 \Omega\text{cm}}{3,81 \cdot 10^5 \Omega\text{cm}} \cdot 100\% \approx 48\%. \quad (4.10)$$

Diese Abnahme der Leitfähigkeit hängt in erster Linie mit der Diffusion von CO₂ aus der Atmosphäre in das Wasser zusammen. Dabei wird der pH-Wert des Wassers gesenkt und somit die elektrische Leitfähigkeit heraufgesetzt [17].

Als nächstes werden die Messungen mit einer 10⁻² Mol/L KF-Lösung wiederholt.

Expositionsdauer t [min]	Spezifischer Widerstand R [Ωcm]	
	ohne Silikon	mit Silikon
0	1,87 · 10 ²	1,86 · 10 ²
20	1,85 · 10 ²	1,89 · 10 ²
40	1,85 · 10 ²	1,86 · 10 ²
60	1,84 · 10 ²	1,86 · 10 ²
80	-	1,86 · 10 ²
82	-	1,83 · 10 ²
84	-	1,84 · 10 ²

Tabelle 7: Spezifischer Widerstand einer 10⁻² Mol/L KF-Lösung ohne und mit Silikonexposition in Abhängigkeit von der Zeit.

Wie aus Tabelle 7 hervorgeht, ändert sie die elektrische Leitfähigkeit einer Kaliumfluorid-Lösung mit $c = 10^{-2}$ Mol/L unerheblich mit der Zeit (ca. 1,6%). Das bedeutet, dass die Leitfähigkeit im Konzentrationsbereich der Stammlösung als langzeitstabil anzusehen ist.

Der Erfolg der Maskierung mit Silikon zur Verringerung der “aktiven” Membranfläche ist in Abbildung 23 zu sehen. Nun gibt es einen Unterschied von ca. einer Größenordnung zwischen einer Messung mit behandelter eingebauter Membran (nomineller Porendurchmesser von 400 nm) und ohne eingebauter Membran erkennbar.

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

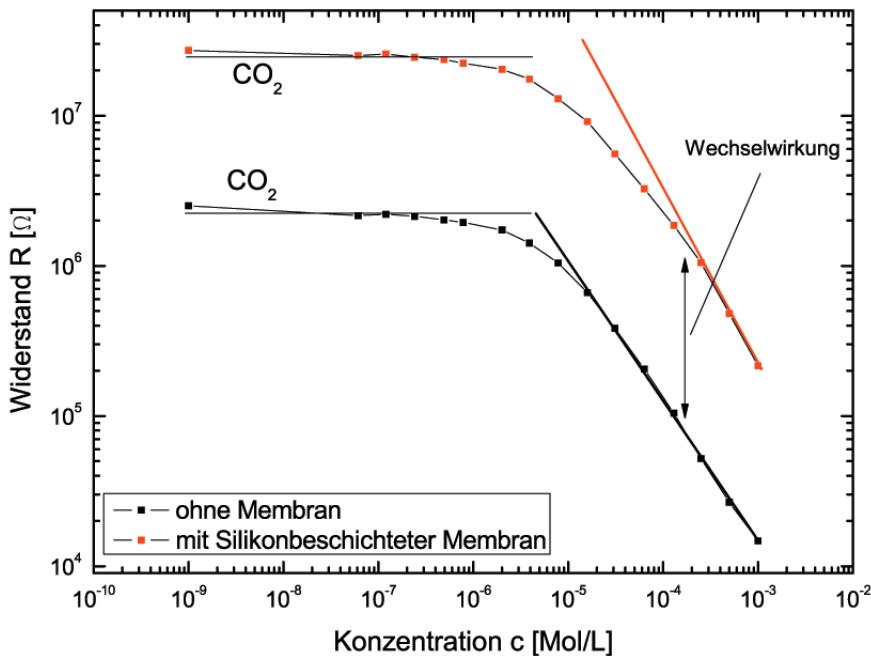


Abbildung 23: Widerstand einer eingebauten Membran mit verringriger Fläche (nomineller Poren-durchmesser von 400 nm) und ohne Membran in Abhängigkeit der Konzentration der verwendeten Kaliumfluorid-Lösung.

Des Weiteren ist ersichtlich, dass die Kurve für den Widerstand mit Membran bereits bei höheren Konzentrationen von der idealen Steigung -1 abweicht, als die Kurve für den Widerstand ohne Membran. Dieses Verhalten wird im nächsten Abschnitt (4.4) diskutiert. Die ideale Steigung ergibt sich aus dem Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Ionenkonzentration (siehe Gl. 2.1.1). Dies deutet auf einen Einfluss der negativen Ladung innerhalb der Poren auf den Gesamtwiderstand hin. Unterhalb einer angegebenen Elektrolytkonzentration von ca. $2 \cdot 10^{-6}$ Mol/L (hier: KF) gelangt man in einen Sättigungsbereich, ab dem sich der Gesamtwiderstand des Messsystems nicht mehr ändert. Wie die Diskussion (Tab. 5 & 6) zeigt, sind die Konzentrationen unterhalb dieser Grenze nur noch nominell (bzw. für den verwendeten Elektrolyten gültig), da sonst das aufgenommene CO_2 die Leitfähigkeit dominiert.

Für die Ausbildung dieses Bereiches sind mehrere Ursachen ausschlaggebend. Zum Einen besitzt das hier zur Verdünnung verwendete Reinstwasser einen bestimmten spezifischen Widerstand, zum Anderen kommt es bei der Entnahme der Elektrolytlösung zu einem Fehler. Der Handdispenser weist mit den hier benutzten Spitzen bei einem Nennvolumen von 10% eine Genauigkeit (systematische Messwertabweichung) von

0,3% und einen Variationskoeffizienten (Standardabweichung bezogen auf den Mittelwert) von 0,2% auf. Da das Nennvolumen immer 100% beträgt (die Pipettenspitze wird immer komplett mit 12,5 ml befüllt) liegt die Genauigkeit auf jeden Fall unterhalb von 0,3%. Das bedeutet, dass durch die Fehlerfortpflanzung ein größtmöglicher Fehler bei n Verdünnungsschritten von

$$\Delta G \leq n \cdot 0,3\% \quad (4.11)$$

möglich ist. Des Weiteren kommt es durch das Auffüllen der Glaszellen mit Reinstwasser zum einem Fehler. Daher werden nachfolgend nur noch Konzentrationen oberhalb von 10^{-6} Mol/L betrachtet.

4.4 Vergleich zwischen verschiedenen Porenradien

In diesem Abschnitt werden die konzentrationsabhängigen Widerstandsverläufe für die drei unterschiedlichen nominellen Porendurchmesser der Membranen von 400 nm, 200 nm und 30 nm miteinander verglichen. Dazu werden in Abb. 24 zuerst die Membranen mit 400 nm und 200 nm Porendurchmessern verglichen. Für die Membran mit Porendurchmessern von 200 nm sind in dem Graphen zwei Kurven dargestellt. Dies ist mit den bei dieser Messreihe entstehenden asymmetrischen $U(I)$ -Kennlinien begründet. Das bedeutet, dass der Widerstand in dem Versuchsaufbau abhängig von der Stromrichtung ist. Solche Kennlinien in ausgeprägterer Form werden für Membranen mit Porendurchmessern von 30 nm in Abb. 4.4 dargestellt.

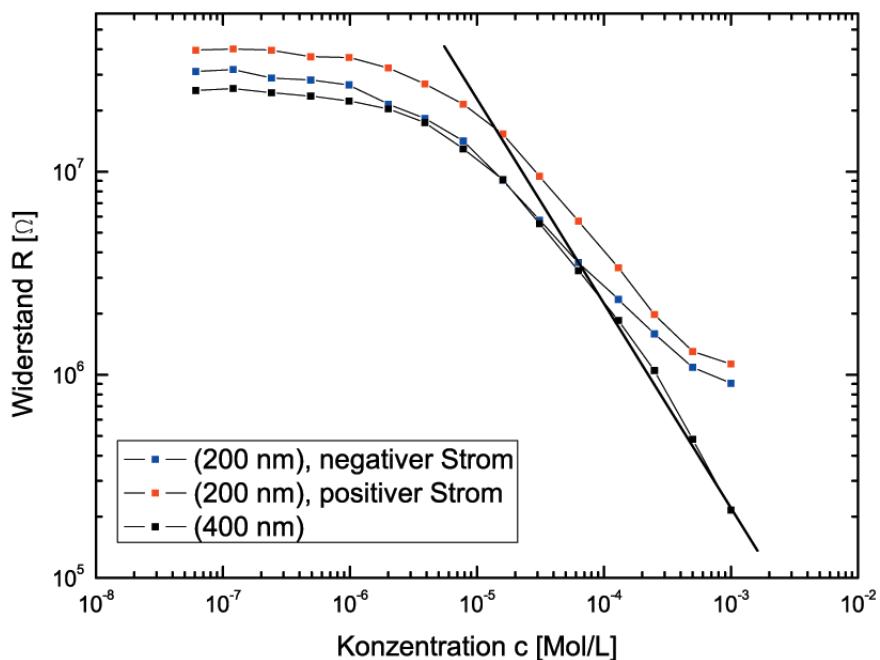


Abbildung 24: Vergleich der konzentrationsabhängigen Widerstände zweier Membranen mit nominellen Porendurchmessern von jeweils 200 nm und 400 nm. Verwendet wird eine Kaliumfluorid-Lösung. Es handelt sich um 4-Punkt-Messungen mit Platin-Netz-Elektroden. Die eingezeichnete Gerade hat die Steigung -1 und gibt die ideale Abhängigkeit einer Elektrolyt-Lösung an.

Wie gut zu erkennen ist, besitzt die schwarze Kurve bis zu einer Kaliumfluorid-Konzentration von ca. $6 \cdot 10^{-5}$ Mol/L die ideale Geradensteigung von -1. Darunter flacht die Kurve ab.

4.4 Vergleich zwischen verschiedenen Porenradien

Der Bereich unterhalb von $2 \cdot 10^{-6}$ Mol/L wurde im vorherigen Abschnitt schon erläutert. Die rote und die blaue Kurve verlaufen dagegen viel flacher und nehmen erst ab einer Konzentration von ca. $6 \cdot 10^{-5}$ Mol/L den Verlauf der schwarzen Kurve an. Dies bedeutet, dass der Widerstand einer Membran mit 200 nm Porendurchmesser bei einer hohen Konzentration ($\sim 10^{-3}$ Mol/L) nahezu um eine Größenordnung höher ist, im Verlauf der Verdünnung der Lösung sich aber immer weiter an den Widerstand einer Membran mit 400 nm Porendurchmesser angleicht. Dies lässt auf eine Wechselwirkung der Ionen mit der Oberflächenladung innerhalb der Membranporen schließen. Bei Vernachlässigung des ersten Wertepaares bei der Konzentration von 10^{-3} Mol/L ist eine Vergrößerung des Widerstandsunterschiedes zwischen roter und blauer Kurve erkennbar, das heißt, dass die Asymmetrie der $U(I)$ -Kennlinien für abnehmende Konzentrationen zunimmt und ab ca. $6 \cdot 10^{-4}$ Mol/L konstant bleibt.

In der nächsten Abb. 4.4 sind $U(I)$ -Kennlinien für alle Konzentrationsschritte aufgetragen.

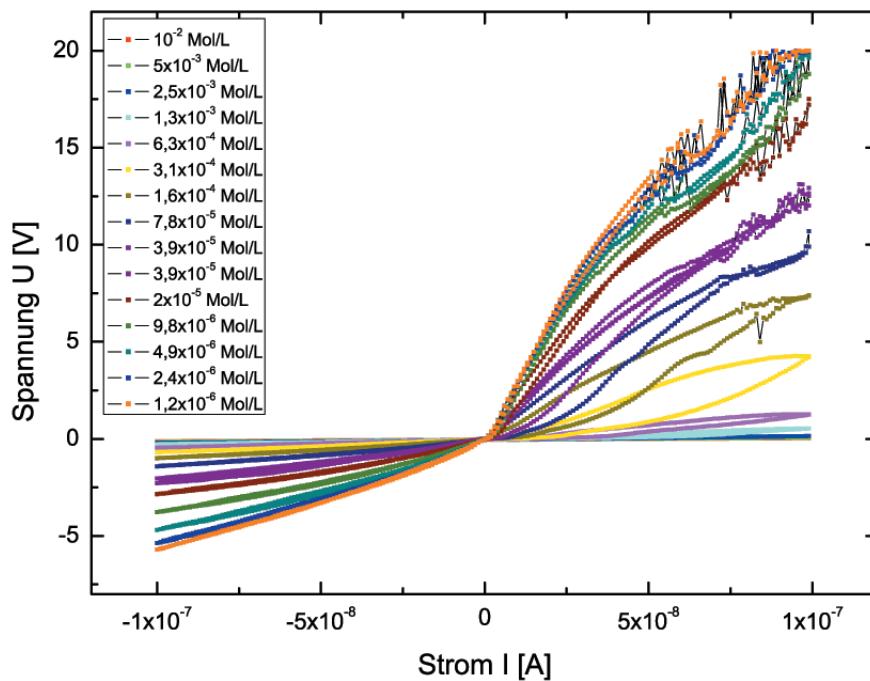


Abbildung 25: $U(I)$ -Kennlinien für eine einseitig beschichtete Membran (nomineller Porendurchmesser von 30 nm) und verschiedene Kaliumchlorid-Konzentrationen sowie Platin-Netz-Elektroden und 4-Punkt-Geometrie.

In dieser Abbildung (4.4) ist eine stark ausgeprägte Asymmetrie der Kennlinien sicht-

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

bar. Diese Asymmetrie wird auch bei konisch verlaufenden Poren festgestellt [31], [12]. Auffällig ist des Weiteren, dass die Kennlinien für den positiven Strombereich bei Konzentrationen zwischen $6,3 \cdot 10^{-4}$ Mol/L und $3 \cdot 10^{-5}$ Mol/L einen Hystereseverlauf aufweisen, der zurzeit nicht erklärt werden kann. Für Konzentrationen, die darüber liegen, sind die Kennlinien linear, wie das für alle Kennlinien im negativen Strombereich der Fall ist. Werden die aus den Kennlinien bestimmten Widerstände, wie zuvor für die anderen Membranen, in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen, so ergibt sich ein ähnlicher Verlauf, wie für die Membran mit 200 nm Porendurchmesser. In Abb. 26 sind die Charakteristika deutlicher ausgeprägt.

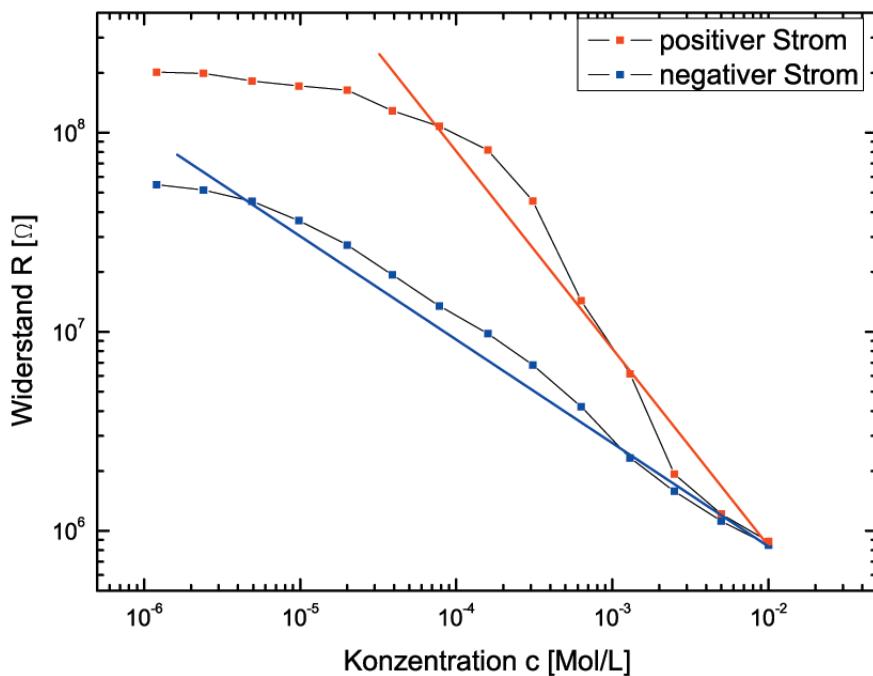


Abbildung 26: Vergleich der konzentrationsabhängigen Widerstände einer Membran mit nominalen Porendurchmessern von 30 nm für verschiedene Stromrichtungen. Verwendet wird eine Kaliumchlorid-Lösung. Es handelt sich um 4-Punkt-Messungen mit Platin-Netz-Elektroden. Die rote Gerade zeigt eine Steigung von -1, während die blaue Gerade eine Steigung von -0,5 aufweist.

Bis zu einer Konzentration von ca. $2,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/L ist nochmal die Symmetrie der Kennlinien deutlich erkennbar. Die Debye-Länge der Ionen in der Lösung beträgt hierbei ca. 3,5 nm. Bei geringeren Konzentrationen unterscheiden sich die Kurven in der Steigung. Die größte Differenz beider Kurven liegt bei einer Konzentration von etwa $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/L und einer daraus resultierenden Debye-Länge von 12,4 nm. Die rot eingezeichnete Gerade deutet in der Abbildung eine Steigung von -1 an, während die blaue

Gerade eine Steigung von -0,5 repräsentiert. Daraus schließt man, dass die Membran in diesem Messaufbau bei negativen Strömen einen höheren Einfluss auf den Widerstand aufweist, als bei positiven Strömen. Der Widerstand besitzt bei positiven Strömen eine ähnliche Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration wie ein System ohne eingebaute Membran.

In Abb. 27 sind alle oben beschriebenen Kurven gemeinsam in einem Graphen dargestellt.

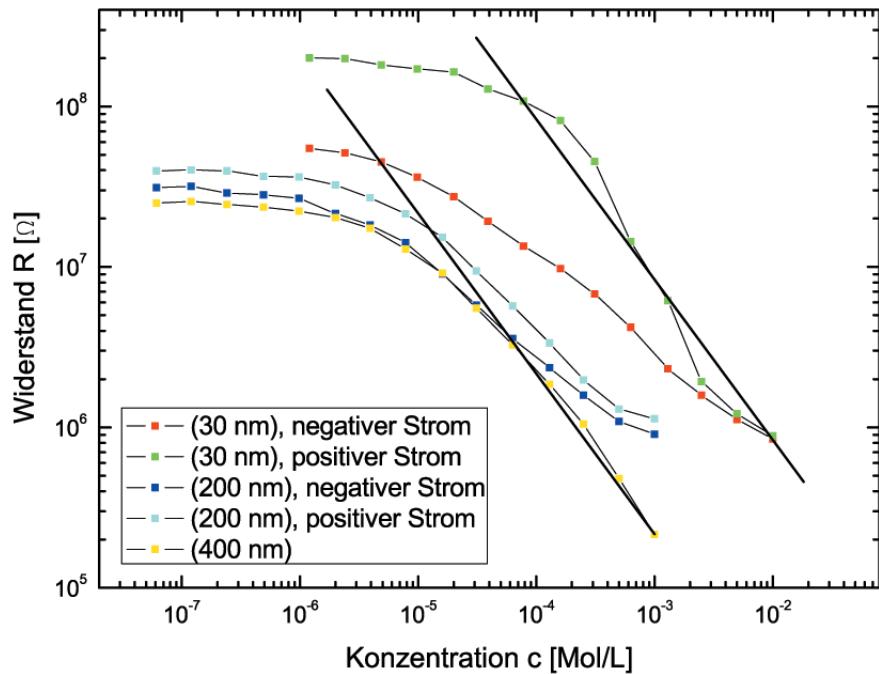


Abbildung 27: Vergleich der konzentrationsabhängigen Widerstände der beschriebenen Membranen mit nominellen Porendurchmessern von 30 nm, 200 nm und 400 nm. Verwendet wird eine Kaliumfluorid-Lösung. Es handelt sich um 4-Punkt-Messungen mit Platin-Netz-Elektroden. Die schwarzen Geraden besitzen die Steigung -1.

4.5 Steuerung in 3-Tor-Anordnung

Der Messaufbau erfolgt wie in Abschnitt 3.6 Abb. 16 beschrieben. In dieser Messanordnung wird eine Membran mit einem nominellen Porendurchmesser von 30 nm verwendet. Diese Membran wird durch das Kathodenerstäubungsverfahren einseitig mit einer ca. 50 nm dicken Goldschicht bedeckt. Auf der anderen Seite wird eine Silikonschicht aufgetragen. Es wird eine kleine Öffnung in dieser Schicht von ca. 1 – 2 mm²

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

hinterlassen.

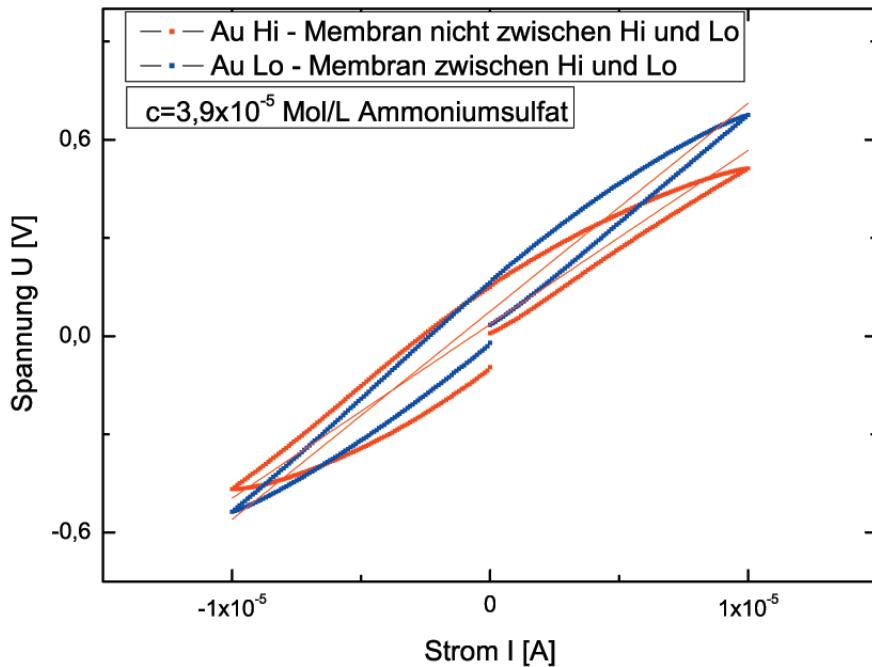


Abbildung 28: 3-Tor-Messungen mit einer goldbeschichteten Membran (nomineller Porendurchmesser 30 nm) und einer Konzentration von $3,9 \cdot 10^{-5}$ Mol/L.

Aus den Kennlinien ist bei der ersten Messung ein um ca. 17% geringerer Widerstand (53,1 kΩ) erkennbar, wenn die Messanordnung so ist, dass sich die Membran nicht zwischen der Gold-Elektrode (als Goldschicht auf Membran) und der Glaskohlenstoff-Elektrode befindet. Die absolute Widerstandsänderung beträgt dabei ca. 10,5 kΩ. Dieses Ergebnis stimmt nicht mit den vorherigen überein, denn dort beträgt der Widerstandsunterschied einen Faktor von ca. 10 zwischen einer mit Silikon im Durchmesser verringerten und einer unbeschichteten Membran. Daraus lässt sich schließen, dass der Übergangswiderstand zwischen der Goldschicht auf der Membran und der Elektrolytlösung die Messung derart verfälscht, dass mit dieser Methode keine vernünftige Widerstandsmessung möglich ist.

4.6 Steuerung in 5-Tor-Anordnung

Der Aufbau der 5-Tor-Anordnung wird in Abschnitt 3.7 beschrieben. In Abb. 29 wird eine vereinfachte Schaltskizze dieses Versuchsaufbaus dargestellt. Sämtliche Kapazitäten werden dabei vernachlässigt und der Elektrolytwiderstand und der Widerstand der Membran werden der Übersicht halber zusammengefasst. Die Vernachlässigung der Kapazitäten ist möglich, da die Messwerte nicht sofort nach Änderung des Stromes und der Membranspannung, sondern nach einer Verzögerungszeit aufgenommen werden (quasistationäre Messung). Dazu wird die *Delay time* für die Kennlinienbestimmung auf 2 s gesetzt. Das bedeutet, dass die Transmembranspannung erst 2 s nach Einstellen des Stromes gemessen wird. Die *Delay time* nach Einstellen der Membranspannung beträgt 5 s.

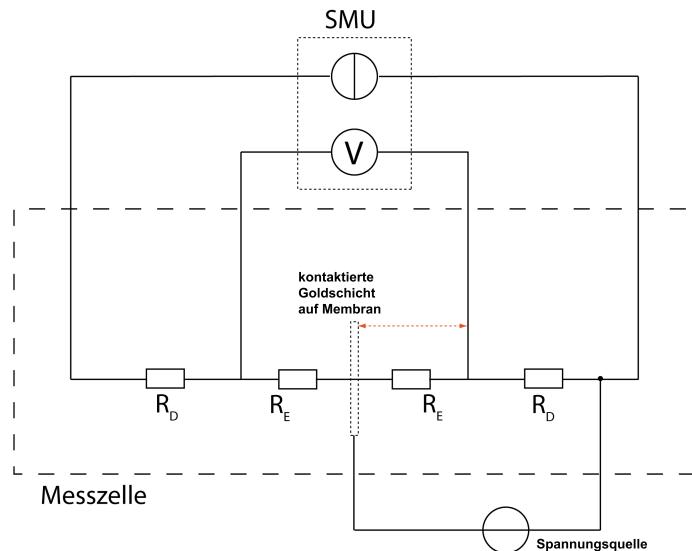


Abbildung 29: Vereinfachte Schaltskizze des 5-Tor-Aufbaus. Sämtliche Kapazitäten werden vernachlässigt. Der Widerstand der Membran wird mit dem Widerstand der Elektrolytlösung zusammengeschaltet.

Da der Widerstand der Elektrolytlösung hoch ist, fließt bei dieser Schaltung der komplette Strom über die Spannungsquelle ab. Durch das Anlegen einer Membranspannung müssten sich die Kennlinien für den Fall, dass sich der Widerstand der Membran nicht ändert, wie in Abb. 30 dargestellt, nur in y-Richtung verschieben. Die Membran würde in diesem Fall als einfacher Spannungsteiler funktionieren.

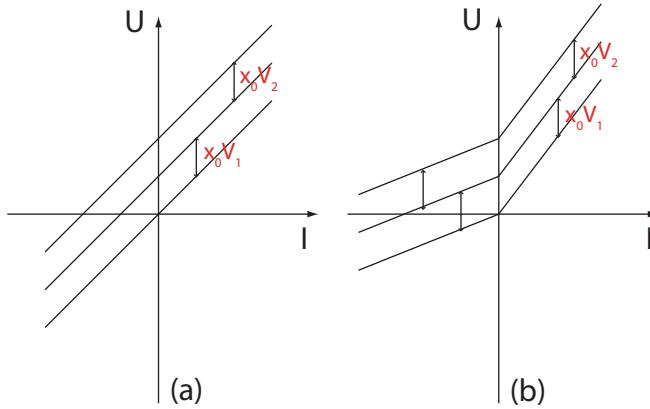


Abbildung 30: Schematische Darstellung der erwarteten $U(I)$ -Kennlinienänderung für unterschiedliche Membranspannungen. (a) zeigt das Beispiel für einen linearen Kennlinienverlauf, während in (b) den Fall asymmetrischer Kennlinienverläufe darstellt.

Für beide im weiteren Verlauf vorgestellten Messungen wird eine Membran mit 30 nm nominellem Porendurchmesser verwendet. Diese ist auf einer Seite mit Silikon bearbeitet worden. Auf der anderen Membranseite befindet sich eine ca. 50 nm Goldschicht, die im Kathodenzerstäubungsverfahren aufgetragen wurde. Beide Messreihen werden mit derselben Ammoniumsulfat-Lösung begonnen. Bei den verwendeten Elektroden handelt es sich um die Platin-Netz-Elektroden. Die Messanordnung ist in 4-Punkt-Geometrie aufgebaut. Der Unterschied beider Messungen liegt in dem Parameterbereich der Membranspannung. In der ersten Messung wurde diese von null ausgehend bis +0,8 V, danach auf -0,8 V und wieder zurück auf null gefahren. In der zweiten Messung geht der Membranspannungsbereich von +1 V bis -1 V.

4.6.1 1. Messung:

Abbildung 31 zeigt die Transmembranspannung in Abhängigkeit von der Membranspannung für drei verschiedene Ströme. Fließt kein Strom durch die Membran, so ist auch die Transmembranspannung nahezu gleich null. Es ist ein vernachlässigbares Übersprechen der Membranspannung auf die Transmembranspannung zu beobachten. Es wird deutlich, dass bei dieser Konzentration kein Steuerungseffekt sichtbar ist.

Die Kennlinien in Abb. 32 wurden für eine Elektrolytkonzentration von $1,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/L aufgenommen. Es ist erkennbar, dass ab einer angelegten Spannung von ca. -0,5 V eine Änderung der Transmembranspannung eintritt. Diese geht für alle drei Stromstärken

in negative Richtung. Dabei ändert sich das Potential für einen positiven Strom um fast 0,4 V, während die Änderung bei 0 A und -10^{-7} A ca. 0,1 V beträgt.

Die Kennlinien aus Abb. 33 wurden nach weiteren Verdünnungsschritten bei einer Konzentration von $3,9 \cdot 10^{-5}$ Mol/L aufgenommen. Aufgrund des höheren Elektrolyt-Widerstandes sind die rote und die blaue Kurve in y-Richtung verschoben. Jedoch ändert sich der Kurvenverlauf der blauen Kurve deutlich. Für eine Membranspannung von $-0,4$ V steigt die Transmembranspannung um ca. 0,3 V auf $-0,4$ V. Auch ist die Kurve danach nicht mehr annähernd konstant, wie die beiden anderen, sondern steigt in Richtung positiver Membranspannung auf eine Transmembranspannung von ungefähr $-0,3$ V.

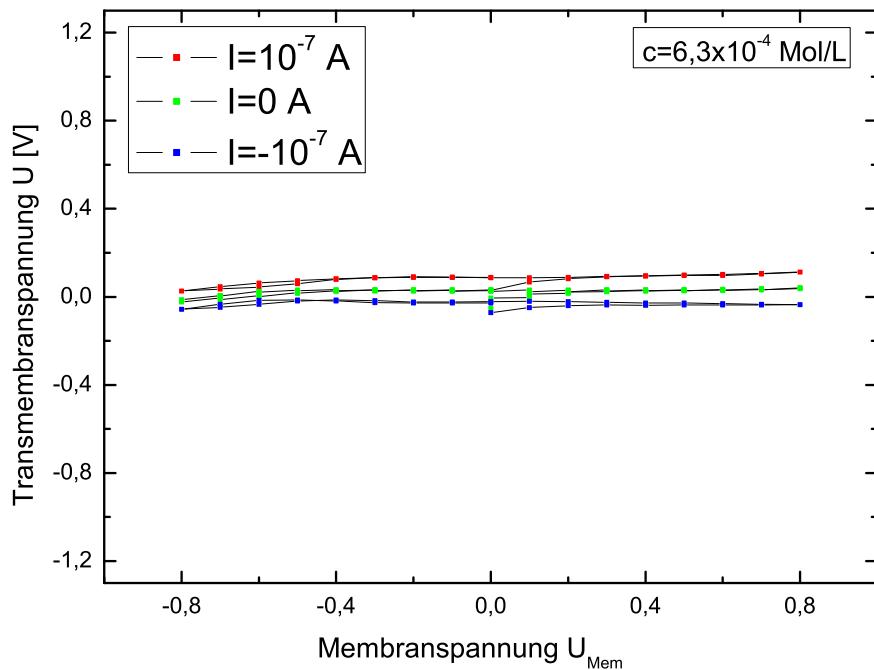


Abbildung 31: Transmembranspannung ($U(I)$ -Kennlinien) in Abhängigkeit von der angelegten Membranspannung für drei ausgewählte Ströme. Die Konzentration beträgt $6,3 \cdot 10^{-4}$ Mol/L.

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

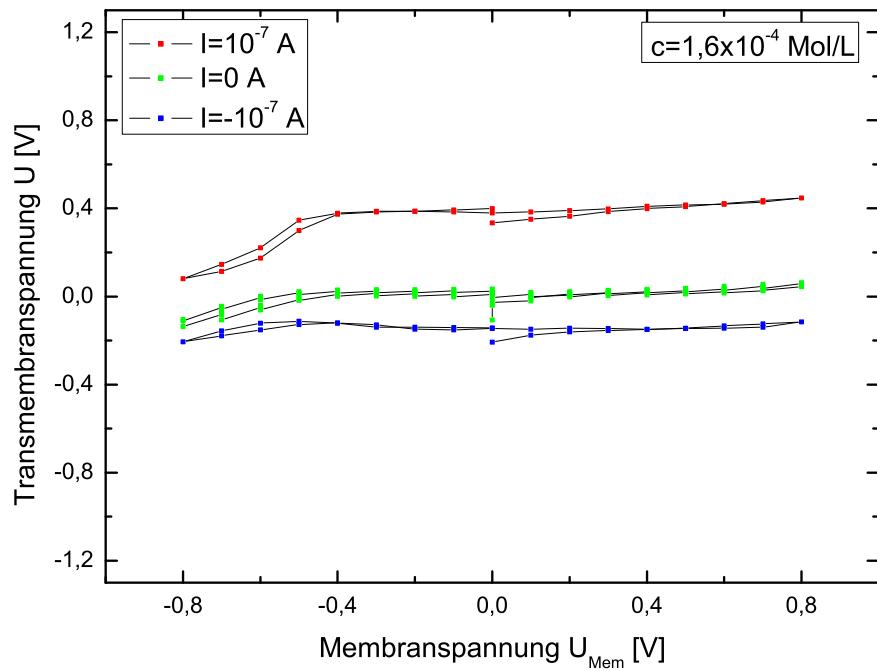


Abbildung 32: Transmembranspannung ($U(I)$ -Kennlinien) in Abhängigkeit von der angelegten Membranspannung für drei ausgewählte Ströme. Die Konzentration beträgt $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/L}$.

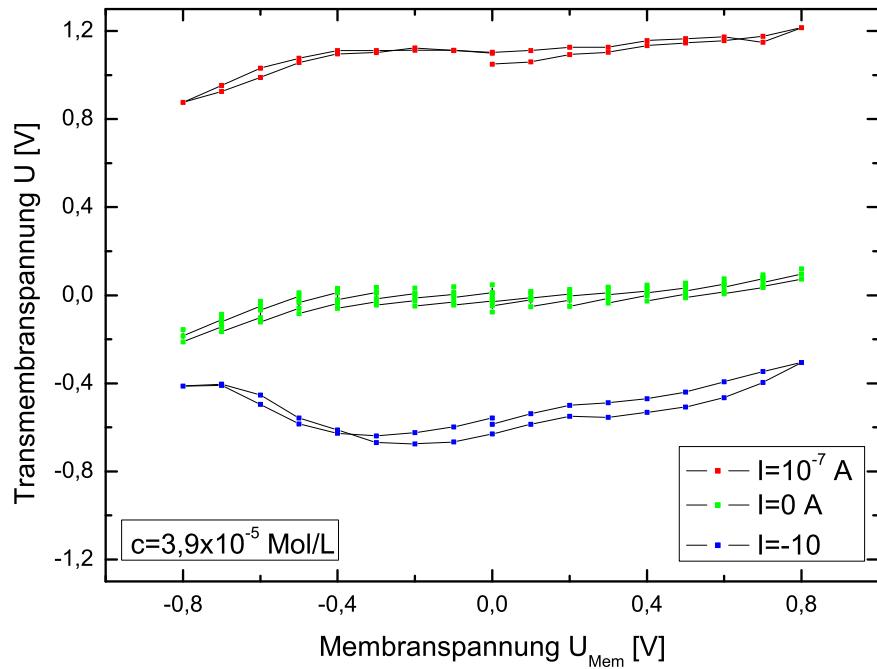


Abbildung 33: Transmembranspannung ($U(I)$ -Kennlinien) in Abhängigkeit von der angelegten Membranspannung für drei ausgewählte Ströme. Die Konzentration beträgt $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$.

4.6.2 2. Messung:

In Abb. 34 besitzen die Kennlinien denselben Verlauf wie in Abb. 31. Die Transmembranspannungen der einzelnen Kennlinien sind nahezu über den gesamten Membranspannungsbereich konstant und weisen nur bei Membranspannungen unterhalb von $-0,6\text{ V}$ eine Änderung von ca. $-0,1\text{ V}$ auf.

Abbildung 35 zeigt für einen positiven Strom von ca. 10^{-7} A (rote Kennlinie) einen Rückgang der Transmembranspannung von $0,4\text{ V}$ auf 0 V unterhalb einer Membranspannung von $-0,4\text{ V}$. Für einen negativen Strom von -10^{-7} A (negative Kennlinie) ist hier kein Effekt erkennbar. Bei einem Strom von $-2 \cdot 10^{-7}\text{ A}$ ist hingegen sowohl für Membranspannungen unterhalb von $-0,4\text{ V}$ als auch für Spannungen oberhalb von $0,6\text{ V}$ eine Abnahme der Transmembranspannung zu sehen.

Die bei einer Konzentration von $1,6 \cdot 10^{-4}\text{ Mol/L}$ aufgenommenen Kennlinien in Abb. 36 zeigen dasselbe Verhalten wie in der 1. Messung. Das bedeutet, dass die rote Kennlinie ($\sim 10^{-7}\text{ A}$) einen Effekt der Membranspannung zeigt. Dieser Effekt ist auch bei der hier zusätzlich aufgenommenen Kennlinie ($-2 \cdot 10^{-7}\text{ A}$) zu sehen und tritt unterhalb von ca. $-0,5\text{ V}$ auf.

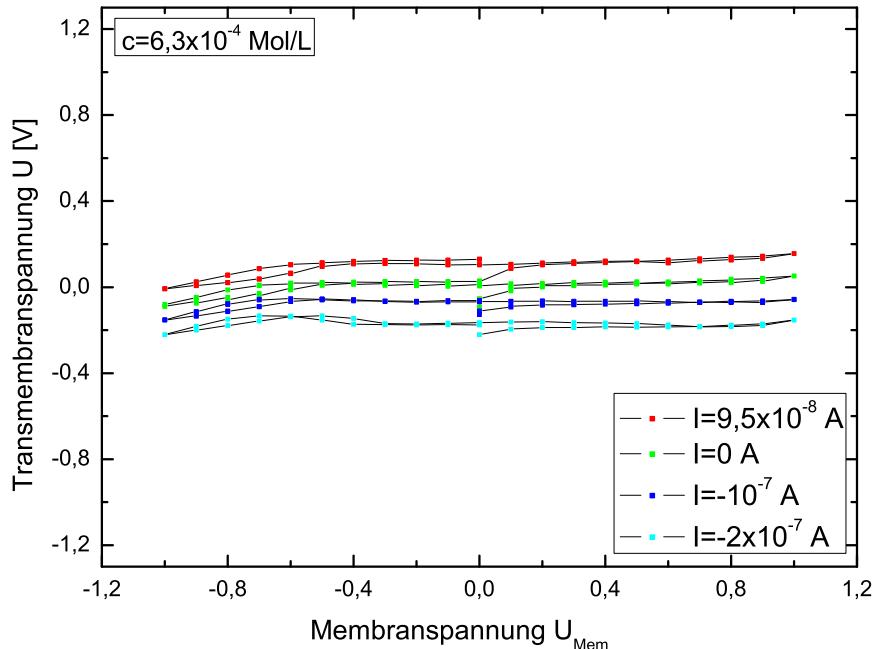


Abbildung 34: Transmembranspannung ($U(I)$ -Kennlinien) in Abhängigkeit von der angelegten Membranspannung für vier ausgewählte Ströme. Die Konzentration beträgt $6,3 \cdot 10^{-4}\text{ Mol/L}$.

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

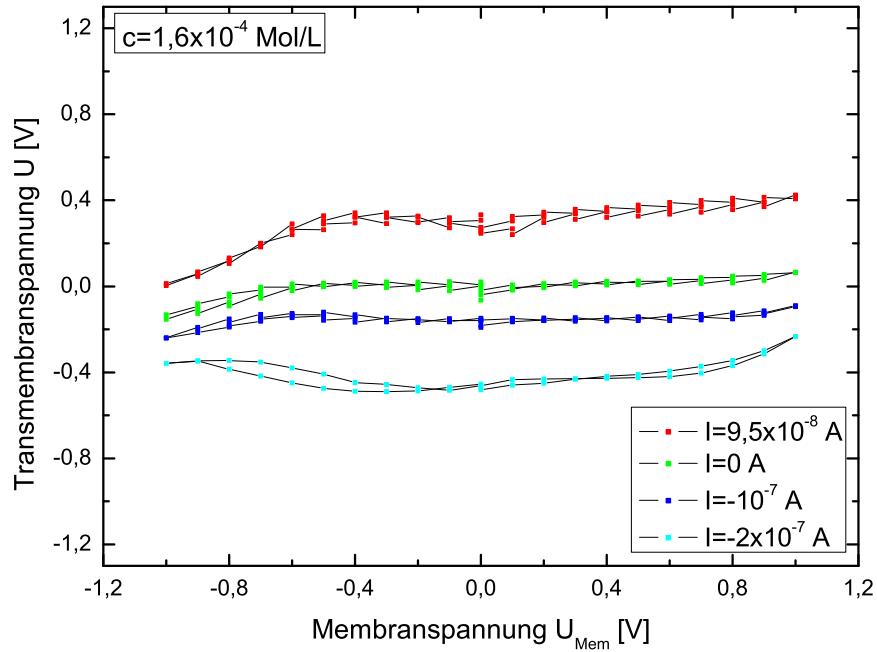


Abbildung 35: Transmembranspannung ($U(I)$ -Kennlinien) in Abhängigkeit von der angelegten Membranspannung für vier ausgewählte Ströme. Die Konzentration beträgt $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/L}$.

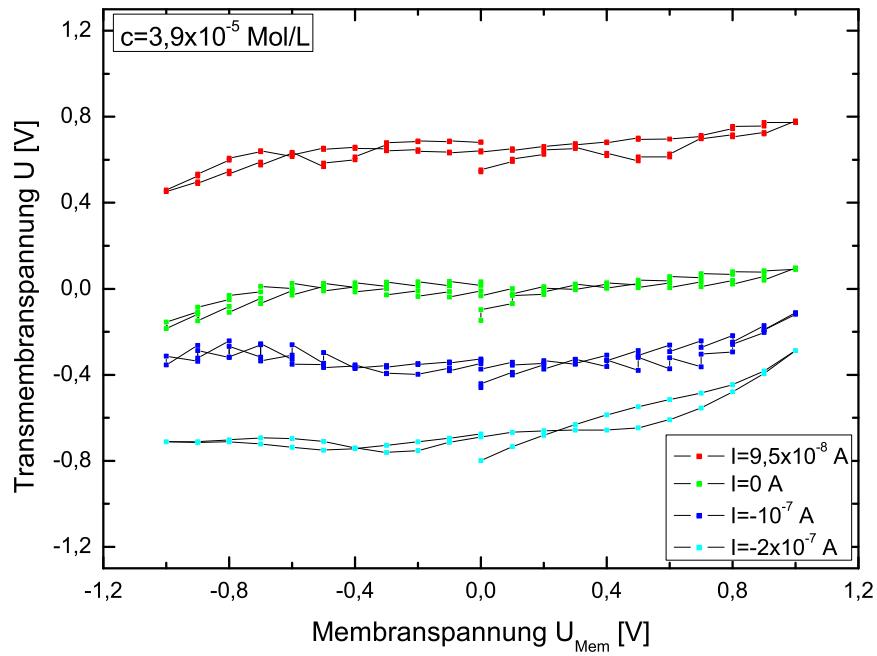


Abbildung 36: Transmembranspannung ($U(I)$ -Kennlinien) in Abhängigkeit von der angelegten Membranspannung für vier ausgewählte Ströme. Die Konzentration beträgt $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$.

4.6.3 Diskussion

Da es sich bei diesen Messungen um Langzeitmessungen handelt, müssen Temperaturschwankungen und durch Elektrodenreaktionen verursachte Konzentrationsabnahmen als mögliche Fehlerquellen diskutiert werden.

Die Konzentrationsabnahme des Elektrolyten wird anhand des Faradayschen Gesetzes (Gl. 2.2) abgeschätzt. Da die Kennlinien im Intervall von 10^{-7} A bis $-2 \cdot 10^{-7}$ A durchgefahren werden, fließt im Mittel ein Strom von $3 \cdot 10^{-7}$ A. Ein Umstellen des Faraday-Gesetzes führt zu:

$$\frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{|z| \cdot F}. \quad (4.12)$$

Wird als Messdauer $t = 100$ h angenommen und zusammen mit dem Strom in die Formel eingesetzt, so ergibt sich für ein einwertiges Ion wie NH_4^+ der folgende Stoffum- satz:

$$\frac{m}{M} = \frac{3 \cdot 10^{-7} \text{ A} \cdot 360000 \text{ s}}{1 \cdot 96485,3399 \text{ C} \cdot \text{Mol}^{-1}} \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ Mol}. \quad (4.13)$$

Da sich die Konzentration während einer gesamten Messdauer von 100 Stunden durch den Strom nur um ca. 10^{-6} Mol ändert, kann dieser Effekt vernachlässigt werden.

Die Leitfähigkeitsänderung und eine damit einher gehende Widerstandsänderung kann mit Gleichung 2.1.1 abgeschätzt werden. Für eine realistische Temperaturschwankung von $\pm 2^\circ \text{C}$ ergibt sich durch die lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur eine Abweichung von $\pm 4\%$. Damit ist auch dieser Effekt vernachlässigbar.

Wie aus den vorherigen Abbildungen 31 bis 36 zu entnehmen ist, wird die Transmembranspannung bei konstantem Strom durch die Membranspannung beeinflusst. Die Kennlinien bei $I = 0$ A zeigen ein Übersprechen der Membranspannung auf die Transmembranspannung. Für Ströme von $I \neq 0$ A ist der Einfluss der Membranspannung größer (bis zu ca. $\approx 0,4$ V). Dies ist ein erster Hinweis auf eine "Steuerung" des Ionenstromes durch die Membran. Teilweise ist in den Abbildungen (siehe Abb. 35) zu erkennen, dass für $I > 0$ A die Transmembranspannung mit sinkender Membranspannung abnimmt, während für $I < 0$ A die Transmembranspannung mit sinkender Membranspannung ansteigt. Aus solch einem Verhalten ergibt sich, dass der Widerstand über die Membran unabhängig von der Polarität des Stroms mit sinkender Membranspannung sinkt. Es handelt sich hier um einen starken Hinweis darauf, dass sich der La-

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

dungstransport zwischen den beiden Halbzellen durch eine Spannung an der Membran steuern lässt. Um dieses Verhalten besser Beschreiben zu können, wird der Widerstand des Systems für beide Stromrichtungen und unterschiedliche Konzentrationen in Abhängigkeit von der Membranspannung aufgetragen. Beide Messreihen werden separat betrachtet. Um den Widerstand aus der Transmembranspannung berechnen zu können, werden die Kennlinienanteile für positive und negative Ströme jeweils als linear angenommen.

In Abb. 37 sind zwei ausgewählte Kennlinien für jeweils eine Stromrichtung zu sehen. Die Kennlinien unterscheiden sich außerdem in der Konzentration des verwendeten Elektrolyten. Es ist zu sehen, dass für eine Konzentration von $1,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/L und für eine positive Stromrichtung zwischen $-0,4$ V und $-0,6$ V ein Schalteffekt vorherrscht. Dabei wird der Widerstand auf nahezu die Hälfte ($2\text{ M}\Omega$) gesenkt. Bei der Konzentration von $3,9 \cdot 10^{-5}$ Mol/L ist für einen negativen Strom die Widerstandsänderung im Bereich zwischen $-0,3$ V und $-0,8$ V fast $5\text{ M}\Omega$. Das bedeutet, dass sich der Widerstand um über 60% verringert. Für diese Kennlinie ist außerdem auch eine Widerstandssenkung für positive Membranspannungen gegeben.

Die beiden Kennlinien in Abb. 38 unterscheiden sich sowohl in der Konzentration als auch in der angelegten Stromrichtung. Sie weisen dabei ein ähnliches Verhalten auf wie die Kennlinien aus der ersten Messreihe. Trotz unterschiedlicher Konzentrationen unterscheiden sich die beiden Kennlinien für eine Membranspannung unterhalb von $-0,4$ V kaum voneinander. Eine Erklärung dafür ist der Asymmetrische Verlauf der U(-I)-Kennlinien für die hier verwendeten Membranen. Die Widerstandsänderung für beide Kennlinien beträgt ungefähr $2\text{ M}\Omega$ oder auch 50%.

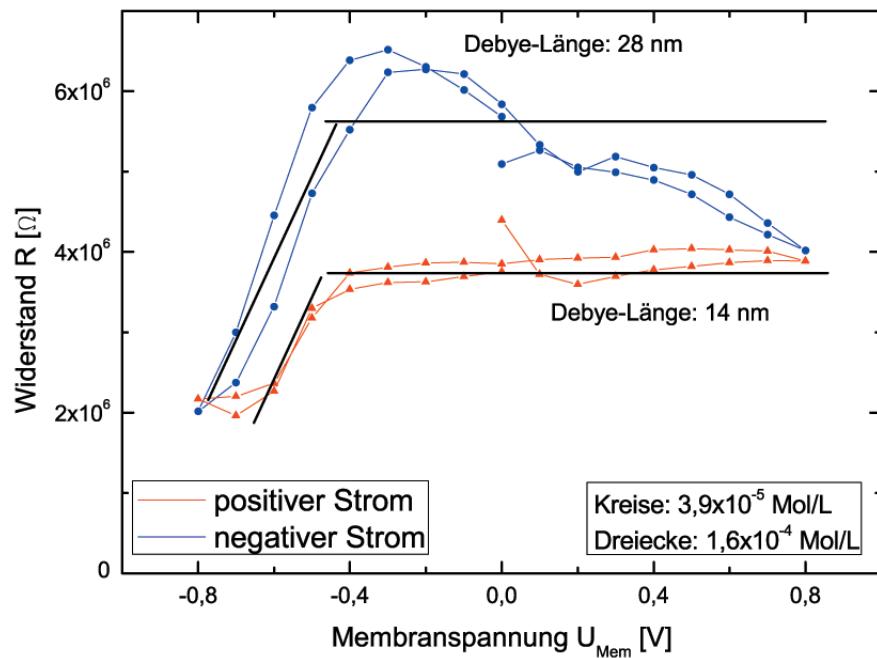


Abbildung 37: Widerstand in Abhängigkeit von der Membranspannung für zwei verschiedene Konzentrationen (Dreiecke: $1,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/L, Kreise: $3,9 \cdot 10^{-5}$ Mol/L) und beide Polaritäten (1. Messreihe).

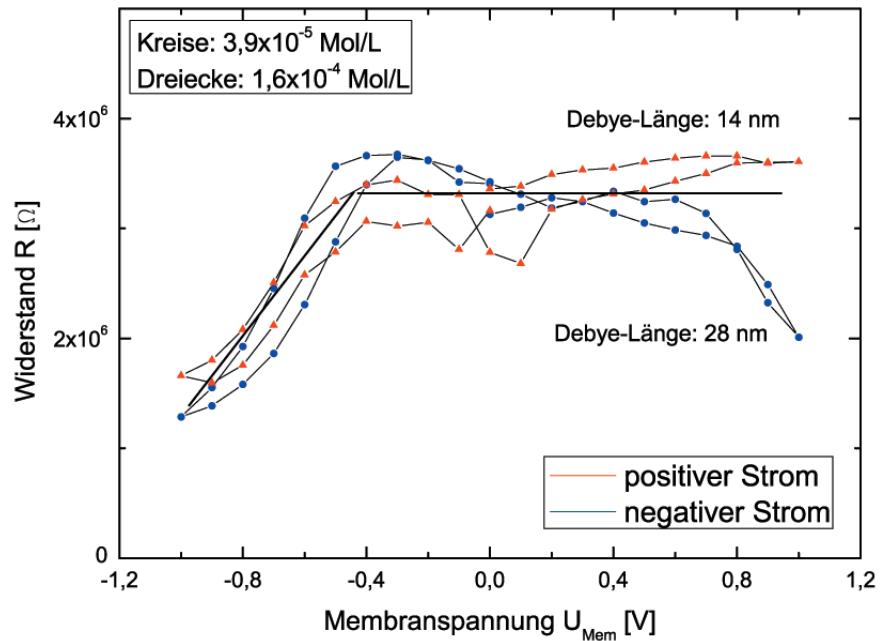


Abbildung 38: Widerstand in Abhängigkeit von der Membranspannung für zwei verschiedene Konzentrationen (Dreiecke: $1,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/L, Kreise: $3,9 \cdot 10^{-5}$ Mol/L) und beide Polaritäten (2. Messreihe).

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Aus allen gezeigten Kennlinien geht hervor, dass in einem “mittleren” Konzentrationsbereich von $1,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/L bis $3,9 \cdot 10^{-5}$ Mol/L ein Einfluss der Membranspannung auf den Gesamtwiderstand stattfindet. Die dazugehörigen Debye-Längen liegen im Bereich von ca. 14 nm bis 28 nm. Bei der hier verwendeten Membran mit einem nominellen Porendurchmesser von 30 nm liegt der tatsächliche Porendurchmesser im Bereich von 30 nm bis 50 nm. Da die Debye-Länge der Ionen in der Lösung ungefähr gleich den Porenradien ist, deuten die Messergebnisse auf eine Wechselwirkung mit der Oberflächenladung der Goldschicht.

In den Abbildungen 39 und 40 ist der Widerstand in Abhängigkeit von der Membranspannung für einen negativen Strom durch die Membran und für zwei verschiedene Konzentrationen von $3,9 \cdot 10^{-5}$ Mol/L und $1,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/L angegeben. Es ist deutlich erkennbar, dass die Widerstandsänderung für eine Membranspannung unterhalb von $-0,4$ V bei einer Konzentration von $3,9 \cdot 10^{-5}$ Mol/L und einer Debeye-Länge von 28 nm größer ausfällt als bei einer Konzentration von $1,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/L und einer zugehörigen Debye-Länge von 14 nm. Für die geringere Konzentration bleibt der Widerstand oberhalb von $-0,4$ V jedoch nicht konstant, sondern sinkt zu höheren Spannungen, während der Widerstand bei einer Debeye-Länge dort konstant bleibt.

In den Abbildungen 41 und 42 wird der Widerstand in Abhängigkeit von der Membranspannung für eine Konzentration von $1,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/L für einen positiven Strom und jeweils eine Messreihe dargestellt. Beide Kennlinien sind für Membranspannungen oberhalb von $-0,4$ V annähernd konstant. Unterhalb einer Membranspannung von $-0,4$ V sinkt der Widerstand um ca. $2\text{ M}\Omega$ und damit um etwa 50% des ursprünglichen Wertes.

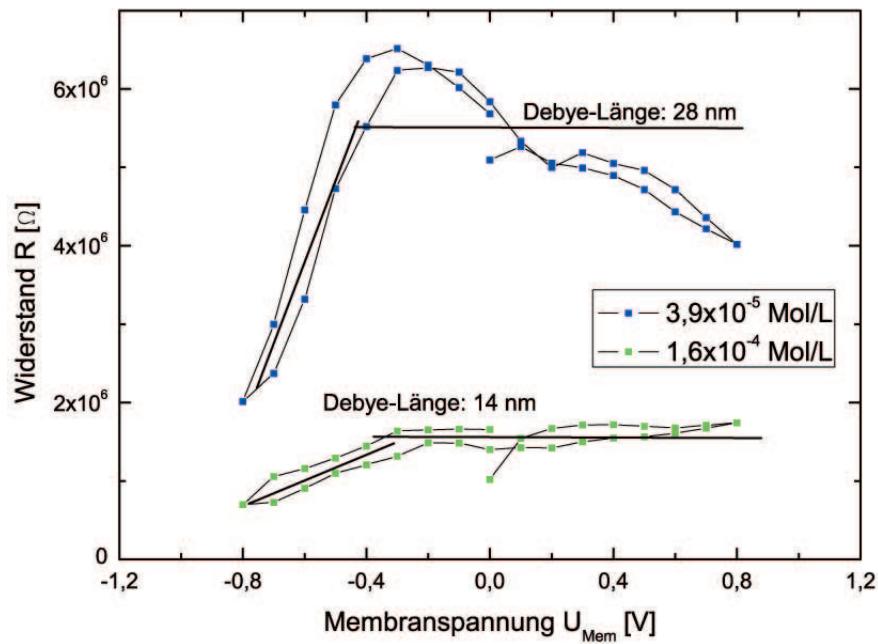


Abbildung 39: Widerstand in Abhängigkeit von der Membranspannung für zwei verschiedene Konzentrationen und einen negativen Strom durch die Membran (1. Messreihe).

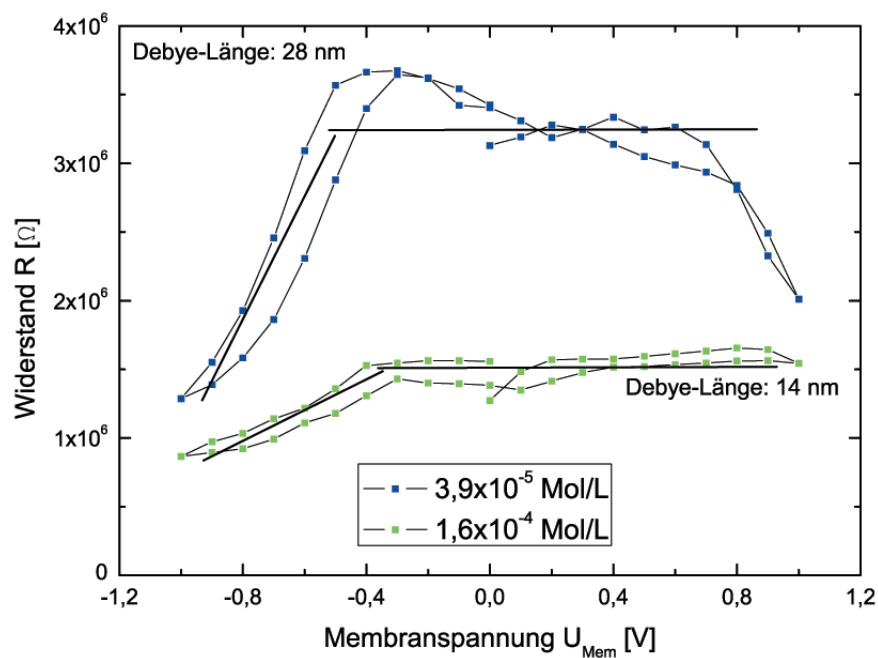


Abbildung 40: Widerstand in Abhängigkeit von der Membranspannung für zwei verschiedene Konzentrationen und einen negativen Strom durch die Membran (2. Messreihe).

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

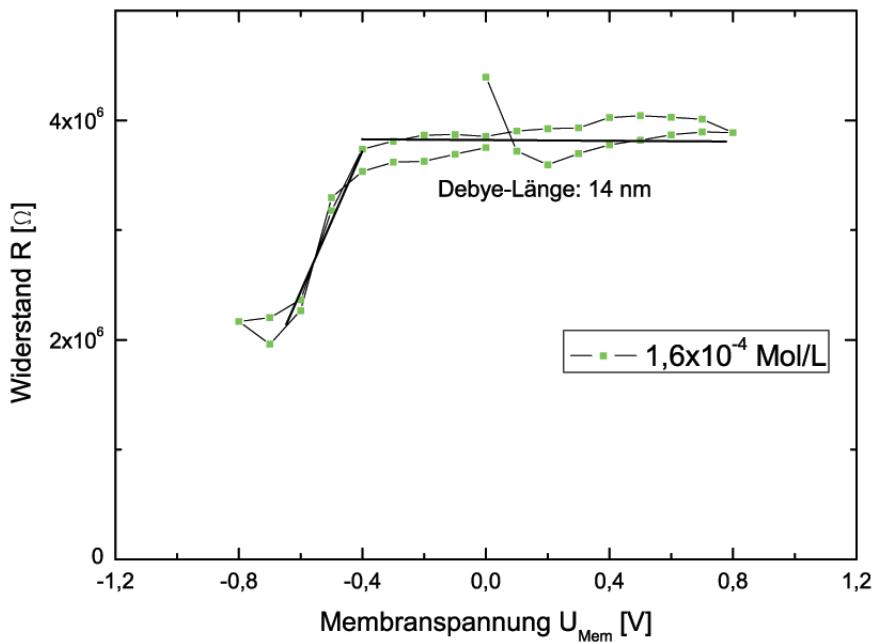


Abbildung 41: Widerstand in Abhängigkeit von der Membranspannung für eine Konzentrationen von $1,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/L und einen positiven Strom durch die Membran (1. Messreihe).

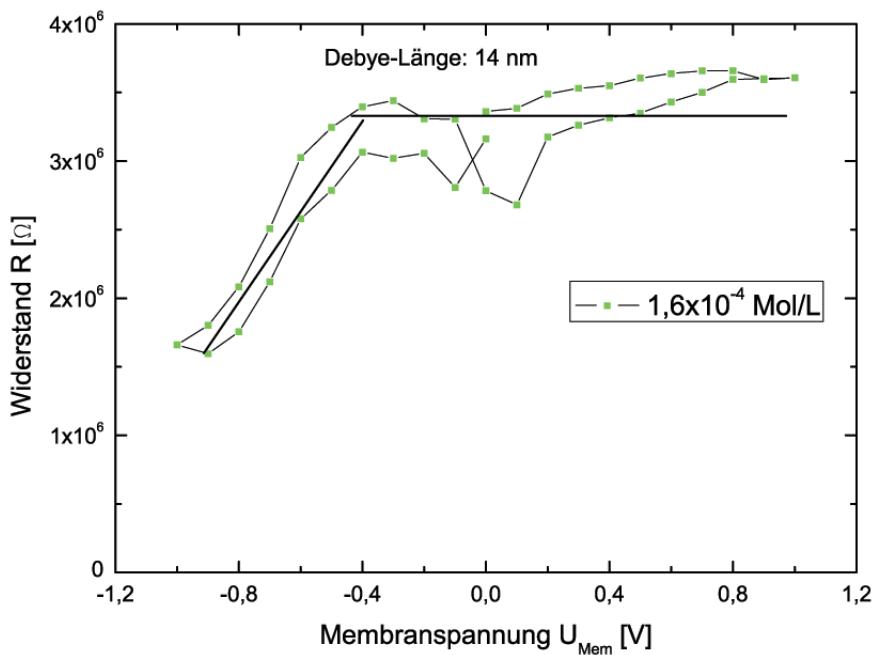


Abbildung 42: Widerstand in Abhängigkeit von der Membranspannung für eine Konzentrationen von $1,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/L und einen positiven Strom durch die Membran (2. Messreihe).

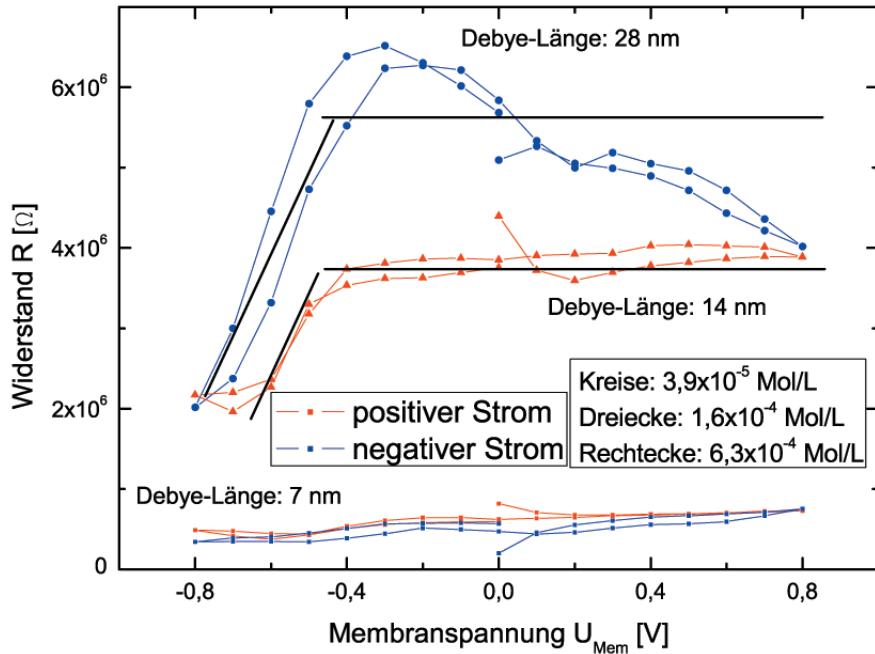


Abbildung 43: Widerstand in Abhängigkeit von der Membranspannung für drei verschiedene Konzentrationen (Dreiecke: $1,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/L, Kreise: $3,9 \cdot 10^{-5}$ Mol/L, Rechtecke: $6,3 \cdot 10^{-4}$ Mol/L) und beide Polaritäten (1. Messreihe).

Wie aus den Abbildungen 39 bis 42 entnommen werden kann, findet die Widerstandsänderung bei Membranspannungen unterhalb von $-0,4$ V statt. Als Orientierung kann das Ergebnis von Kang, et. al. [15] gewählt werden. Demnach ist die Selektivität für die Zwei-Ionen-Permeation bei einer angelegten Spannung an die Goldoberfläche von $-0,4$ V am höchsten. Dabei werden die Kationen gut transportiert, während die Anionen zurückgehalten werden. Zu beachten ist jedoch, dass es einen wesentlichen Unterschied im Versuchsaufbau gibt. Bei Kang, et. al. wurde die Spannung in einem potentiostatischen Regelkreis gegen eine Ag/AgCl-Referenz-Elektrode angelegt. Somit sind die beiden Spannungen nicht zwangsläufig vergleichbar.

Abbildung 43 ist nahezu identisch mit Abb. 37, wurde jedoch um zwei Kennlinien erweitert. Die zusätzlichen Kennlinien wurden bei einer Konzentration von $6,3 \cdot 10^{-4}$ Mol/L für jeweils eine Stromrichtung aufgenommen. Die mit dieser Konzentration korrespondierende Debye-Länge ist 7 nm. Es ist sehr deutlich, dass sich bei diesen Messungen der Widerstand kaum ändert und der Einfluss der Membranspannung somit gering ist. Das Verhalten der Membran kann durch folgende Abb. 44 näherungsweise erklärt werden. Die durch die Oberflächenladung der Goldschicht erzeugte Ionenverteilung bildet

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

eine “Verarmungsschicht” bzw. Ionenbarriere an Gegenionen aus (siehe Abb. 7). Dabei ist die Reichweite dieser Schicht von der Debye-Länge der Elektrolyt-Lösung abhängig.

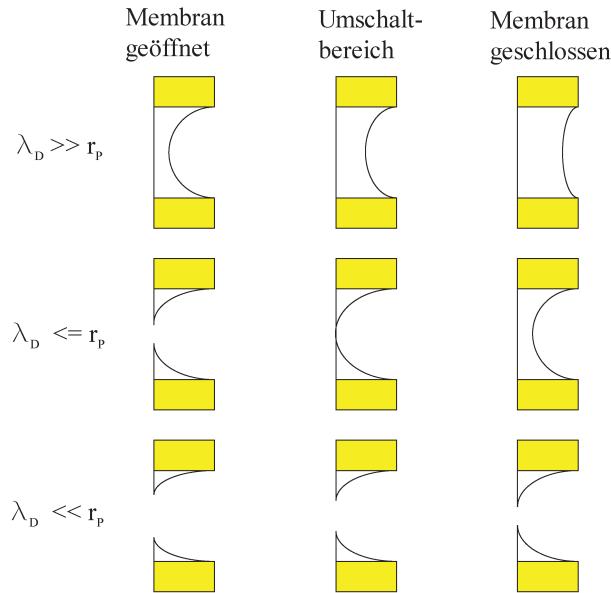


Abbildung 44: Schema einer Ionenbarriere durch eine Verarmungsschicht in Abhängigkeit von der Debye-Länge λ_D der Elektrolyt-Lösung und der Oberflächenladung der Membran (drei verschiedene Schaltungszustände).

Für Debye-Längen, die viel größer sind als der Porenradius, sieht diese Schicht wie in der ersten Bildzeile in Abb. 44 aus. Deswegen wechselwirken die Ionen in der Lösung in jeder Position innerhalb der Pore mit der Oberflächenladung. Dadurch bleibt der Widerstand durch die Pore unabhängig von der Membranspannung.

In der zweiten Bildzeile wird die Verarmungsschicht für den Fall gezeigt, dass die Debye-Länge vergleichbar mit dem Porenradius ist. Nach Vlassiouk, et. al. [11] wird auch für kleinere Debye-Längen als der Porenradius eine messbare Selektivität durch Oberflächenladungen in Poren festgestellt. Bei entsprechender Membranspannung (hier $U_{Mem} < -0,8 \text{ V}$) besitzt die Verarmungsschicht noch eine leichte Öffnung, so dass die Ionen noch ohne nennenswerte Widerstandsänderungen durch diese Schicht wandern können. Wird aufgrund der Membranspannung (Änderung der Membranspannung zu positiven Werten) die Zahl der Gegenionen erhöht, so schließt sich die Verarmungsschicht und der Widerstand steigt an. Ist diese Schicht über den gesamten Poredurchmesser ausgebildet, so bleibt der Widerstand nahezu konstant (siehe Abb. 41 und 42).

4.6 Steuerung in 5-Tor-Anordnung

Ist die Debye-Länge dagegen, wie in der letzten Bildzeile dargestellt, viel kleiner als der Porenradius, kann sich keine ausreichend große Verarmungsschicht bilden. In diesem Fall bleibt der Widerstand über den gesamten Membranspannungsbereich konstant. Dieses Verhalten wird in Abb. 43 sichtbar.

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

5 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Gleichstrom-Leitfähigkeitsmesszelle aufgebaut, um den Ionentransport mittels Aufnahme von $U(I)$ -Kennlinien zu untersuchen. Als Elektroden zur Spannungsmessung wurden reine Platindrähte verwendet, während es sich bei den stromführenden Elektroden meistens um Platin-Netz-Elektroden handelte. Durch die 4-Punkt-Messgeometrie können Polarisationseffekte der Elektroden sowie Übergangswiderstände zwischen den stromführenden Elektroden und der Elektrolytlösung vernachlässigt werden. Es wurde festgestellt, dass das Röhren der Lösung bei den 4-Punkt-Messungen keinen Einfluß auf den gemessenen Widerstand hat. Daraufhin wurde untersucht, welchen elektrischen Widerstand nanoporöse PET-Membranen aufweisen. Dabei wurde festgestellt, dass die Membranen in diesem Aufbau eine zu hohe Anzahl an Poren enthalten, so dass Widerstandsänderungen durch die Membranen, nicht messbar waren. Erst durch das Reduzieren der Porenanzahl mit einem Flächendichtmittel um einen Faktor von ca. 200 wurde eine Widerstandserhöhung um eine Größenordnung sichtbar. Ein Einfluss des Flächendichtmittels auf die Elektrolytlösung konnte ausgeschlossen werden. Nebenbei wurde die Auswirkung der CO_2 -Diffusion aus der Atmosphäre auf die Leitfähigkeit des Reinstwassers festgestellt.

Mit Hilfe der Porenreduktion ist es möglich einen Einfluß der Membranporen auf den Ionentransport zu sehen. Bei einer Auftragung des Gesamtwiderstandes in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration ergibt sich ohne Membran der Zusammenhang $R \sim c^{-1}$. Für Membranen mit einem nominellen Porendurchmesser von 30 nm variiert diese Abhängigkeit je nach Stromrichtung durch die Membran zwischen $R \sim c^{-1}$ (für positive Ströme) und $R \sim c^{-1/2}$ (für negative Ströme). Diese Abhängigkeit geht einher mit einer starken Asymmetrie der $U(I)$ -Kennlinien, wie sie normalerweise für konisch verlaufende Membranporen üblich ist.

Des Weiteren wurde untersucht, ob sich dieser Widerstand durch das Beschichten der Membran mit einer metallischen Schicht und das Anlegen einer Spannung an diese Schicht ändern lässt. Dazu wurde zwischen einer Goldschicht auf einer Membran und einer der stromführenden Elektroden eine Potentialdifferenz von mehreren Hundert Millivolt angelegt. Dabei wurden für Konzentrationen von $1,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/L und $3,9 \cdot 10^{-5}$ Mol/L membranspannungsabhängige Widerstandsänderungen festgestellt. Die Debye-Länge für diesen Konzentrationsbereich liegt zwischen 14 nm und 28 nm und somit im Bereich der Porenradien. Die Widerstandsänderungen betragen dabei bis

zu 60%. Für Konzentrationsbereiche, deren Debye-Längen viel größer bzw. viel kleiner als der Porenradius sind, ergibt sich keine Abhängigkeit von der Membranspannung. Somit wurde das angestrebte Ziel einer Membran, deren Ionendurchlässigkeit elektrisch geschaltet werden kann, erfüllt.

Ausblick

Um noch genauere Aussagen treffen zu können, wären zusätzliche Modifikationen am Messaufbau bzw. an der Durchführung nötig.

Im ersten Schritt könnte der 3-Tor-Messaufbau nach folgender Abb. 45 zu einer 4-Punkt-Messung umgebaut werden.

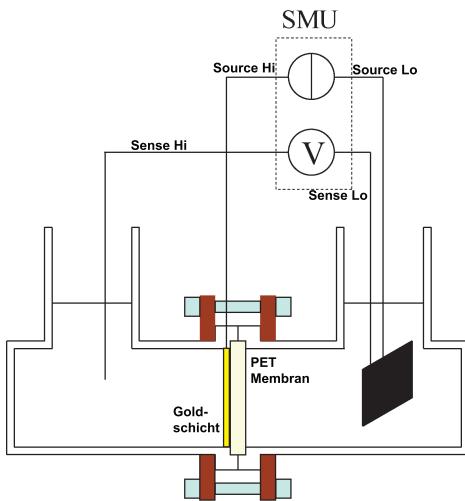


Abbildung 45: Vorschlag für weitere 4-Punkt-Messung zur Bestimmung des Membranwiderstandes.

Dadurch könnte der Widerstand einer Membran im System unter Umständen besser bestimmt werden.

Auf die schlecht reproduzierbare Verringerung der Membranfläche durch das Bestreichen mit Silikon könnte verzichtet werden, wenn Membranen mit einer sehr geringen Porosität eingesetzt würden. Als Alternative könnte die Membranhalterung dahingehend verändert werden, dass die Membranfläche durch austauschbare Glas bzw. Teflonscheiben verändert werden könnte.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Mit Hilfe von pH-Wert abhängigen Messungen bestünde die Möglichkeit, die Oberflächenladungskonzentration in den Poren zu variieren.

In dieser Arbeit wurden jeweils nur relative Potentiale aufgenommen, wodurch eine Vergleichbarkeit mit anderen ähnlichen Experimenten nicht gegeben ist. Dies könnte behoben werden, indem die Potentiale jeweils gegen Standardelektroden gemessen würden.

Zusätzlich könnten Membranen mit noch kleineren Porendurchmessern bzw. einer spezifizierten konischen Porengometrie [34] eingesetzt werden, um den beobachteten gleichrichtenden Effekt zu verstärken. Außerdem wären 5-Tor-Messungen mit unterschiedlich dicken Goldschichten auf den Membranen vorteilhaft. Dabei müsste aber darauf geachtet werden, dass sich der Durchmesser der Goldporen nicht signifikant von den Membranporen unterscheidet. Somit ließe sich eine Abhängigkeit der Widerstandsänderung von der Länge der durch die Vergoldung entstehenden Poren bestimmen.

Die Idee hinter dieser Arbeit ist das Konstruieren einer potentialgesteuerten ionenpendenden Membran. Die Funktionsweise einer solchen Ionenpumpe würde dabei auf dem peristaltischen Pumpeffekt basieren, d. h. dass die Porenein- und ausgänge im Wechsel geöffnet und geschlossen würden. Um dieses Ziel zu erreichen, müsste die Membran-Klemmkonstruktion dahingehend verändert werden, dass eine Kontaktierung der Membran von beiden Seiten möglich wäre. Es gäbe dann die Möglichkeit beide Seiten der Membran zu beschichten und unterschiedliche – eventuell alternierende – Potentiale anzulegen.

Anhang

.1 Vergolden der Membran

Nachfolgend werden die wichtigsten Parameter für die beiden Beschichtungsmethoden der Membran tabellarisch aufgeführt.

Aufdampfparameter:

Aufdampfparameter	
Strom	1,8 A
Aufdampfrate	2 As ⁻¹
Anfangsdruck	6 · 10 ⁻⁷ mbar
Schwingquarz	SQ1
Tooling	1,25
Schichtdicke	50 nm

Tabelle 8: Aufdampfparameter für PET-Membranen in der *BOC Edwards* Anlage

Aufdampfparameter	
Strom	~ 25% ≈ ~ 100 – 120 A
Aufdampfrate	1 – 2,2 As ⁻¹
Dichte	19,3 g · cm ⁻³
Z-Ratio	0,381
Tooling	100%
Schichtdicke	30 – 50 nm

Tabelle 9: Aufdampfparameter für PET-Membranen in der *WECO VES 770* Anlage

Kathodenerstäubung:

Kathodenerstäubungsparameter	
Strom	~ 30 mA
Argon-Atmosphäre	10 ⁻² – 10 ⁻¹ mbar
Beschichtungsdauer	~ 150s
Schichtdicke	~ 50 nm

Tabelle 10: Kathodenerstäubungsparameter für PET-Membranen in der *Balzer Union SCD 040* Anlage

.2 Spezifikation der Kalibrierungslösung

Hier wird die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Kalibrierungslösung von der Temperatur aufgeführt. Es handelt sich um eine Herstellerangabe.

Temperatur [°C]	Leitfähigkeit [$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$]
0	64
5	65
10	67
15	68
16	70
17	71
18	73
19	74
20	76
21	78
22	79
23	81
24	82
25	84
26	86
27	87
28	89
29	90
30	92
31	94

Tabelle 11: Leitfähigkeitstabelle der Kalibrierungslösung *HI 7033 Conductivity Calibration Solution* von *HANNA instruments*

.3 $U(I)$ -Kennlinien für Kalibration der Membran

Platin-Netz-Elektrode

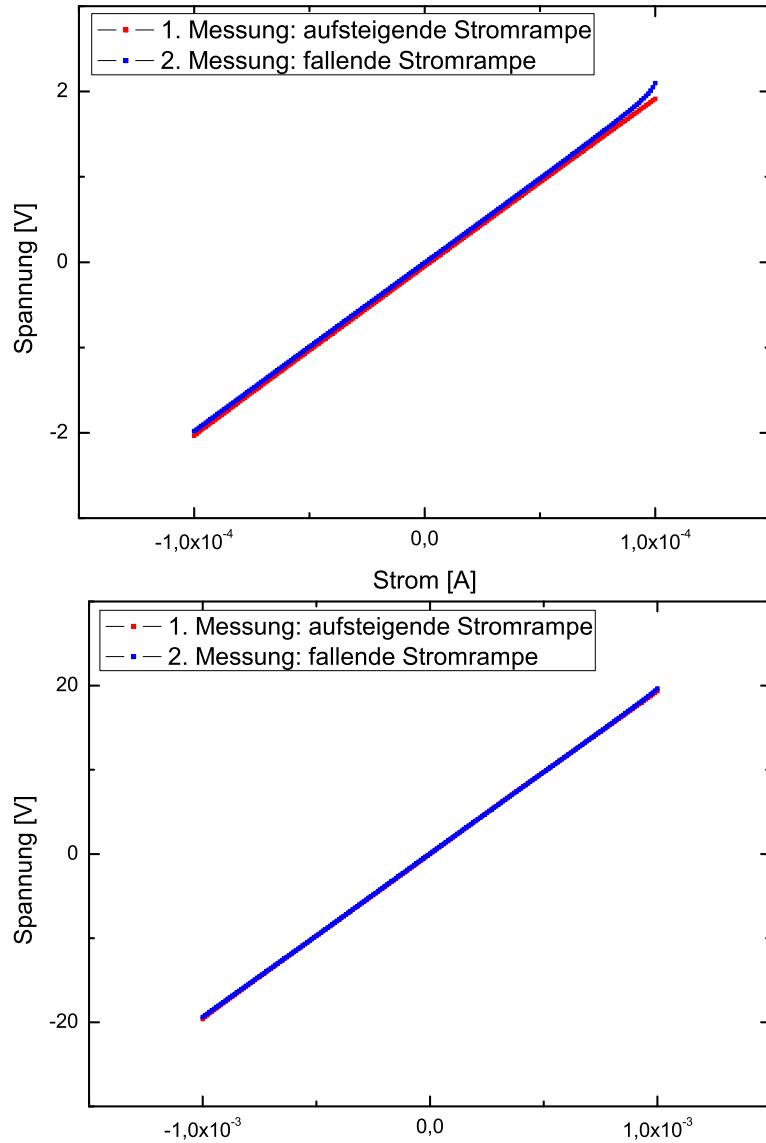


Abbildung 46: $U(I)$ -Kennlinien für eine Kalibrationslösung mit der spezifischen Leitfähigkeit von $79 \mu\text{S}$. Es wurden Platin-Netz-Elektroden verwendet.

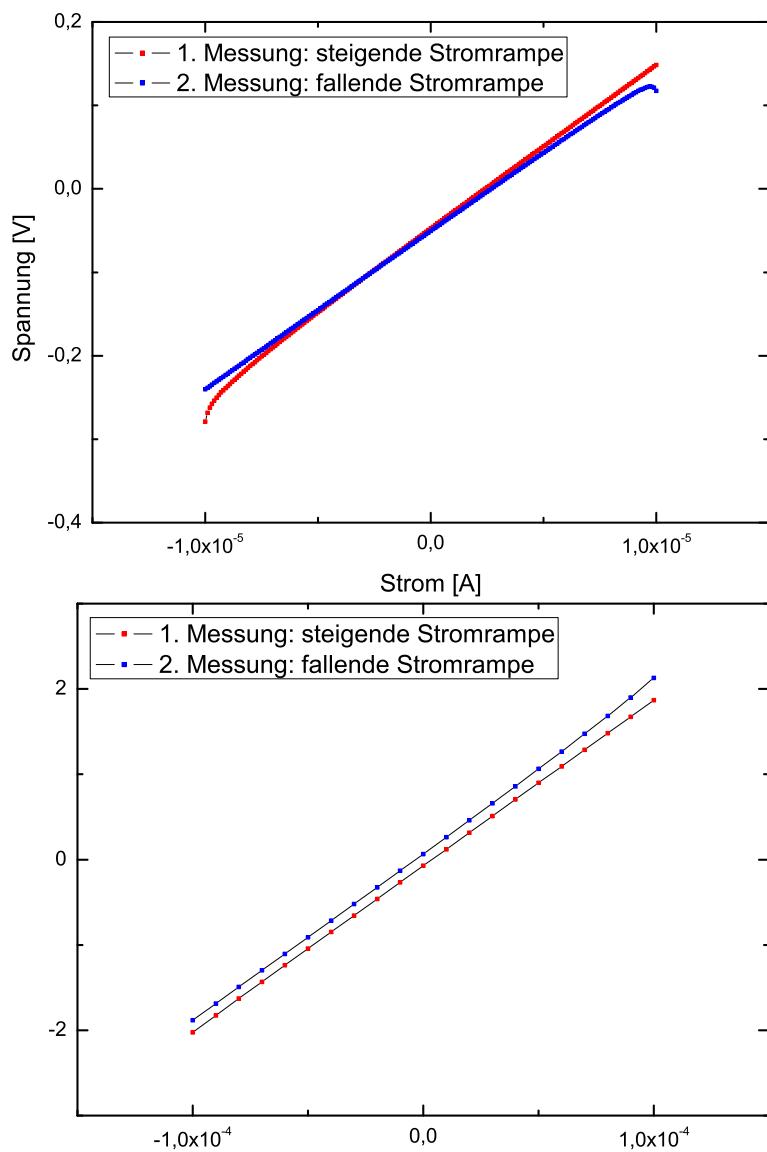


Abbildung 47: $U(I)$ -Kennlinien für eine Kalibrationslösung mit der spezifischem Leitfähigkeit von $80 \mu\text{S}$. Es wurden Platin-Netz-Elektroden verwendet.

Glaskohlenstoff-Elektrode

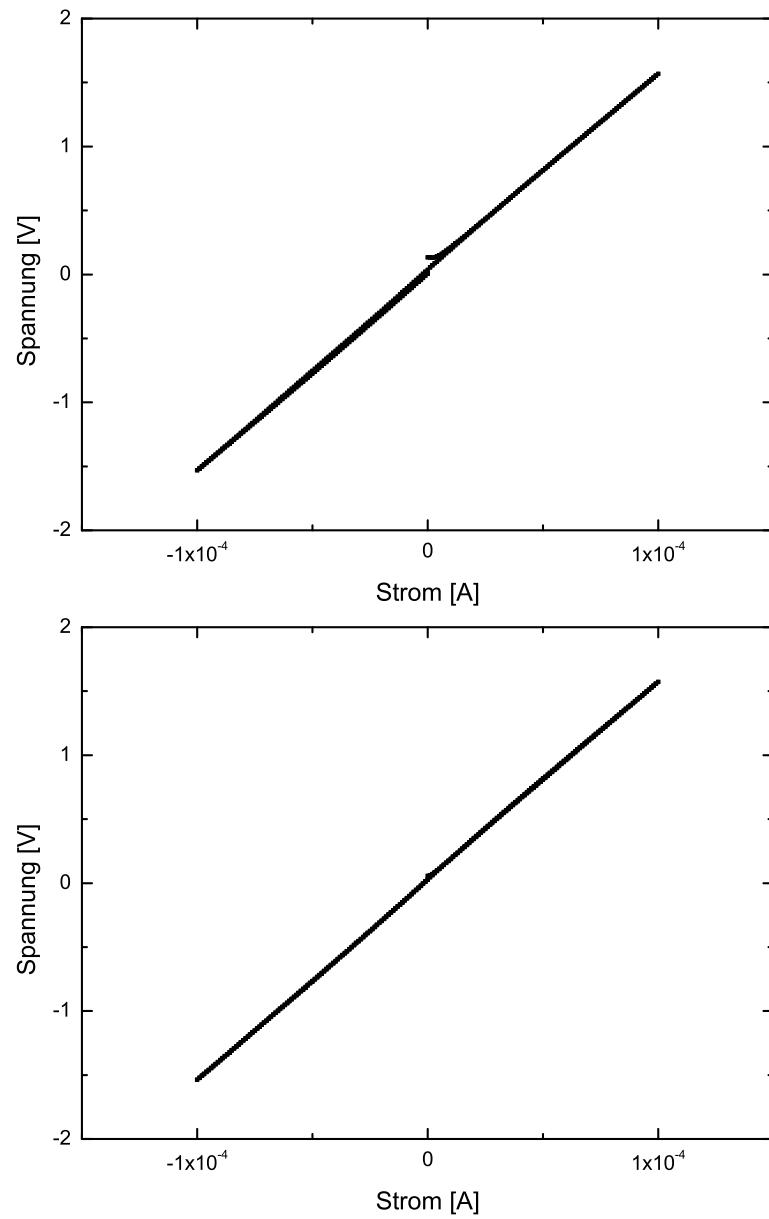


Abbildung 48: $U(I)$ -Kennlinien für eine Kalibrationslösung mit der spezifischen Leitfähigkeit von $86 \mu\text{S}$. Es wurden Glaskohlenstoff-Elektroden verwendet.

Literaturverzeichnis

- [1] I.D. Kosinska A. Fulinski and Z. Siwy. On the validity of continuous modelling of ion transport through nanochannels. *Europhys. Lett.*, 67(4):683–689, 2004. → S. 2, 12
- [2] Larry R. Faulkner Allen J. Bard. *Electrochemical Methods*. John Wiley & Sons, 1985. → S. 31, 33
- [3] Peter Fründt Bernhard Gnauck. *Einstieg in die Kunststoffchemie*. Hanser Fachbuch, 2001. → S. 11
- [4] Glenn M. Alder C. Lindsay Bashford and Charles A. Pasernak. Fluctuation of surface charge in membrane pores. *Biophysical Journal*, 82:2032–2040, 2002. → S. 12
- [5] et. al. C. Schönenberger. Template synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes: Electrochemistry and morphology. *Journal of Physical Chemistry B*, 101:5497–5505, 1997. → S. 12
- [6] Wolf Vielstich Carl H. Hamann. *Elektrochemie*. Wiley-VCH, 2005. → S. 8, 14, 15
- [7] Kshama Jirage Charles R. Martin, Matsuhiko Nishizawa and Munsik Kang. Investigations of the transport properties of gold nanotubule membranes. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(10), 2001. → S. 10
- [8] Kshama Jirage Munsik Kang Charles R. Martin, Matsuhiko Nishizawa and Sang Bok Lee. Controlling ion-transport selectivity in gold nanotubule membranes. *Adv. Mater.*, 13:1351–1361, 2001. → S. 12
- [9] Andriy Yaroshchuk Christian Geismann and Mathias Ulbricht. Permeability and electrokinetic characterization of poly(ethylene terephthalate) capillary pore membranes with grafted temperature-responsive polymers. *Langmuir*, 23(1):76–83, 2007. → S. 22, 23

Literaturverzeichnis

- [10] Christian Geismann. *Schaltbare Kapillarporenmembranen durch Oberflächenfunktionalisierung mit stimuli-responsiven Polymersystemen*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2007. → S. 3, 13, 43, 48
- [11] Sergei Smirnov Ivan Vlassiouk and Zuzanna Siwy. Ionic selectivity of single nanochannels. *Nano Letters*, xx(x), 2008. → S. 74
- [12] R. de L Ara J. Benavente. Modification of the pet-membrane/solution interface: Effect on electrical parameters. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25:79–88, 2007. → S. 58
- [13] Subir Bhattacharjee Jacob H. Maslyah. *Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena*. Wiley-Interscience, 2006. → S. 15, 16, 18, 19
- [14] Vlasta Bohackova Jiri Korytka, Jiry Dvorak. *Lehrbuch der Elektrochemie*. Springer-Verlag, 1975. → S. 6, 15
- [15] Mun-Sik Kang and Charles R. Martin. Investigation of potential-dependent fluxes of ionic permeates in gold nanotubule membranes prepared via the template method. *Langmuir*, 17:2753–2759, 2001. → S. 73
- [16] Sang Bok Lee and Charles R. Martin. Electromodulated molecular transport in gold-nanotube membranes. *J. AM. CEM. SOC.*, 124(18):11850–11851, 2002. → S. 3, 24
- [17] Truman S. Light. Temperature dependence and measurement of resistivity of pure water. *American Chemical Society*, 56:1138–1142, 1984. → S. 53
- [18] D. Mackay and P. Meares. The electrical conductivity and electro-osmotic permeability of a cation-exchange resin. *Chemistry Dept., Old Aberdeen*, 1959. → S. 37
- [19] RL McCreery. Electrochemical properties of carbon surfaces. *Interfacial electrochemistry / theory, experiment, and applications*, pages 631–647, 1999. → S. 32
- [20] Walter J. Moore. *Physikalische Chemie*. Walter de Gruyter, 1986. → S. 6
- [21] Charles E. Mortimer. *Chemie Das Basiswissen der Chemie*. Georg Thieme Verlag, 1987. → S. 10, 51
- [22] Marcel Mulder. *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers Group. → S. 22
- [23] O. L. Orelovich S. N. Akimenko B. Sartowka P. Yu. Apel', I. V. Blonskaya and

- S. N. Dmitriev. Factors determining pore shape in polycarbonate track membranes. *Colloid Journal*, 66:649–656, 2004. → S. 12
- [24] R. A. Robinson and R. H. Stokes. *Electrolyte Solutions*. Butterworths, 1970. → S. 9, 10
- [25] Kenneth Castelino Hirofumi Daiguji Rohit Karnik, Chuanha Duan and Arun Majumdar. Rectification of ionic current in a nanofluidic diode. *Nano Letters*, 7:547–551, 2007. → S. 24
- [26] Sartorius. *Handbuch der Elektroanalytik Teil 3 Die elektrische Leitfähigkeit*. → S. 8
- [27] Brigitta Schiedt. *Characterization And Application of Ion Track-Etched Nanopores*. PhD thesis, Universität Heidelberg, 2007. → S. 11
- [28] Z. Siwy and A. Fulinski. Fabrication of a synthetic nanopore ion pump. *Physical Review Letters*, 89(19), 2002. → S. 12
- [29] Z. Siwy and A. Fulinski. Origin of 1/falpha noise in membrane channel currents. *Physical Review Letters*, 89(15):1–4, 2002. → S. 12
- [30] Z.S. Siwy and C.R. Martin. Tuning ion current rectification in synthetic nantubes. *Lect. Notes Phys.*, 711:349–365, 2007. → S. 24
- [31] Zuzanna S. Siwy. Ion-current rectification in nanopores and nanotubes with broken symmetry. *Advanced Functional Materials*, 16:735–746, 2006. → S. 11, 58
- [32] O. A. Kiseleva N. V. Mitrofanova V. V. Berezkin, V. I. Volkov and V. D. Sobolev. The charge of the pores of poly(ethylene terephthalate) nucleopore membranes. *Colloid Journal*, 65:129–131, 2003. → S. 12
- [33] WTW. Leitfähigkeits-fibel. Technical report, WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH. → S. 7, 30
- [34] Punit Kohli Lane A. Baker Christina Trautmann Zuzanna Siwy, Lacramioara Trofin and Charles R. Martin. Protein biosensors based on biofunctionalized conical gold nanotubes. *Journal of American Society*, 127:5000–5001, 2005. → S. 3, 80

Literaturverzeichnis

Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und Zitate kenntlich gemacht habe.

Duisburg, den 12.09.2008

Danksagung

Ein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Axel Lorde und Herrn Prof. Dr. Mathias Ulbricht, dafür dass sie es mir ermöglicht haben an diesem spannenden und interdisziplinären Thema arbeiten zu können. Sie standen mir außerdem immer mit Rat und Tat zur Seite.

Meinen Eltern möchte ich von ganzem Herzen für ihre einzigartige Unterstützung während meines gesamten Studiums danken. Dieser Dank gilt natürlich auch meinen drei Geschwistern.

Weiterer Dank gilt Arkadius Ganczarczyk und Paul Geller, die mich während meiner Arbeit unterstützt haben, bei Problemen mit *LabVIEW* behilflich waren und einen Großteil dieser Arbeit Korrektur gelesen haben. Christian Notthoff möchte ich für die Zurverfügungstellung seines *U(I)-Kennlinien*-Programms danken sowie für seine hilfreichen Tipps zum Versuchsaufbau. Matthias Burgsmüller danke ich für seine Hilfestellung bei Formatierungsproblemen mit *Lyx*.

Danken möchte ich auch Marcel Ruth für die sehr gute und angenehme Zusammenarbeit während unserer Praktika.

Simone Voßen, Jens Theis und Nils Petermann möchte ich für die angenehme Arbeitssphäre in unserem Diplomandenzimmer danken. Bei Daniel Tadych möchte ich mich für das stete Verbreiten von guter Stimmung und Optimismus bedanken. Karoline Piegdon danke ich für die Einladungen nach Sibirien zum Ananasessen.

Alexander Friebe und Falk Tomicki möchte ich dafür danken, dass sie mich so freundlich in ihr doch etwas beengtes Labor aufgenommen haben sowie dafür, dass sie mir

den Umgang mit den Membranen näher gebracht haben.

Nathalie Reckers und Anja Banholzer danke ich für die Einführung in die Benutzung des REM.

Bedanken möchte ich mich des Weiteren bei Herrn Dipl.-Ing. W. Molls und Herrn Ing. (grad.) R. Tilders vom ZHO, die mich zu jeder Zeit mit Reinstwasser versorgt haben.

Mein Dank gilt auch Frau und Herrn Dr. Jikeli für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Danken möchte ich auch Miriam Schneider, für die netten ICQ-Chats während so mancher Auswertungsphase sowie Alexander Jikeli und Lukas Syrylo für die besten spontanen Kurzausflüge, die ich bisher unternommen habe.

Last but not least möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe Lorke und der gesamten Arbeitsgruppe Ulbricht für den netten Umgang und die tolle Zusammenarbeit bedanken.