

Lehrveranstaltung

Grenzflächenphänomene

Folien zur Vorlesung

NUR ZUM PERSÖNLICHEN GEBRAUCH!

PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick, 1. April 2025

8. Elektrokinetische Messmethoden

Lernziele zu Kapitel 8

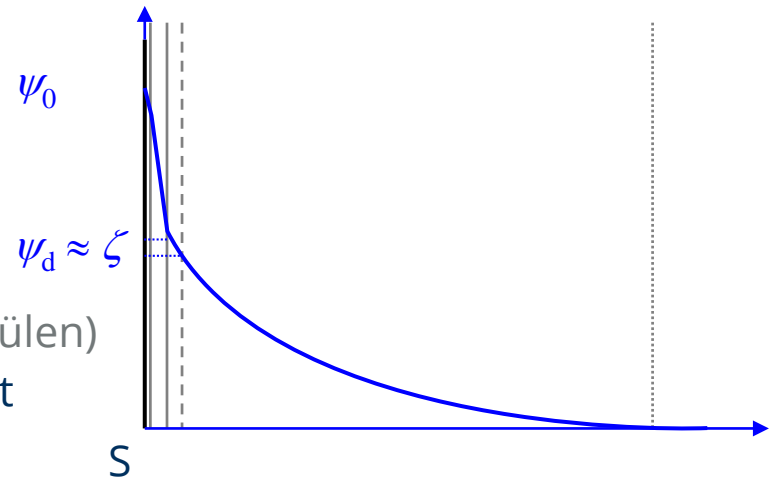
- Wissen:
 - elektrokinetische Phänomene
 - Prinzipien der elektrokinetische Messmethoden (inkl. Elektroakustik)
- Verständnis:
 - Warum Messung an stationärer Ebene
 - Wieso ist das Alter der polarisierten Doppelschicht relevant
 - Einfluss der Doppelschichtdicke auf das Ergebnis elektrokinetischer Messungen

8.1 Elektrokinetische Messmethoden

- Zetapotenzial -

Zetapotenzial

- Zetapotenzial = elektrokinetisches Potenzial
- basierend auf Grundvorstellung für die EDS
 - Sternschicht mit fest adsorbierten Ionen
 - diffuse Schicht mit mobilen Ionen
 - diffuse Schicht beginnt an der OHP (Brownsche Bewegung von Ionen & Molekülen)
 - konvektive Flüssigkeitsbewegung kann erst ab der Scherebene (SP) ansetzen
- messbare Eigenschaften
 - OF-Ladung(sdichte) via Titration
 - Potenzial an der Scherebene (ζ) durch Relativbewegung zw. OF und Flüssigkeit
- Approximation
 - für ausreichend dicke DS gilt Zetapotenzial (ζ) \approx Potenzial an OHP (ψ_d)
 - **aber:** nicht anwendbar auf poröse / „weiche“ Grenzflächen (z.B. Polymerbürsten), deren Inneres zugänglich für mobile Ionen, aber vom konvektiven Fluss ausgeschlossen



8.2 Elektrokinetische Messmethoden

– *Elektrokinetische Phänomene* –

Elektroosmotischer Fluss und Elektrophorese

- Elektroosmotischer Fluss

- angelegtes elektrisches Feld \mathbf{E} \rightarrow Ionenfluss \rightarrow konvektiver Fluss der diffusen Schicht
- Navier-Stokes (stationär, Parallelströmung):

$$0 = \rho_e \cdot \mathbf{E} - \nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v}_F$$

$$0 = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \nabla^2 \psi \cdot \mathbf{E} - \nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v}_F$$

- für vernachlässigbaren Druckgradient

$$\eta \cdot \mathbf{v}_F(x) = \varepsilon_r \varepsilon_0 (\psi(x) - \zeta) \cdot \mathbf{E}$$

- elektroosmotischer Fluss

$$\mathbf{v}_F^\infty = -\frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \cdot \mathbf{E}$$

- Elektrophorese

- angelegtes elektrisches Feld \mathbf{E} \rightarrow Partikelbewegung v_P

- elektrokinetische Mobilität

$$\mu = \frac{\vec{v}}{\vec{E}}$$

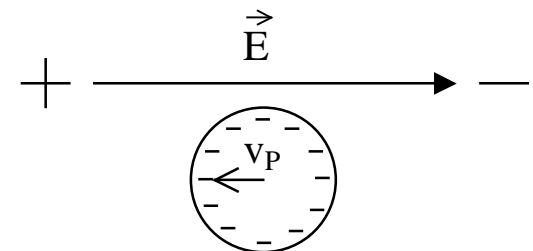
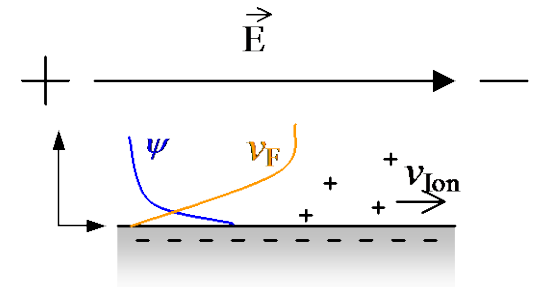
- Ansatz:

Partikelbewegung kompensiert elektroosmotischer Fluss

- Ergebnis für dünne DS

$$\mu = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta}$$

Smoluchowski-Gleichung

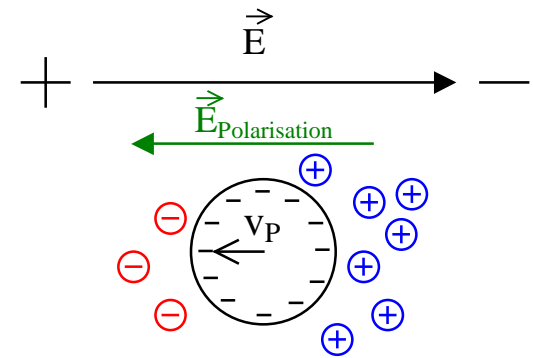
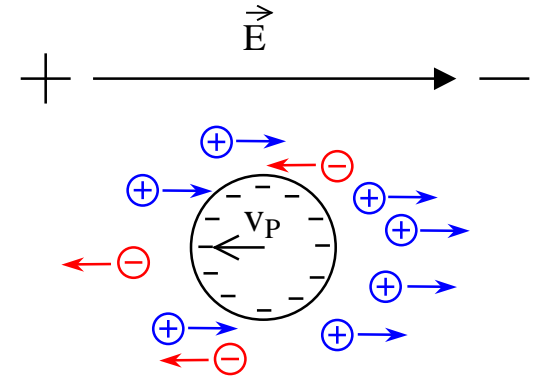
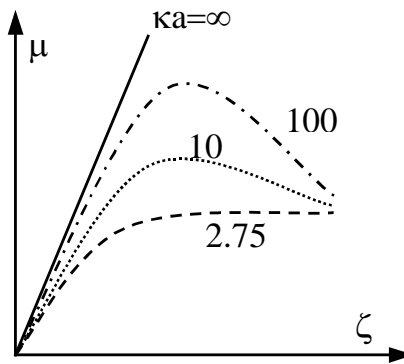
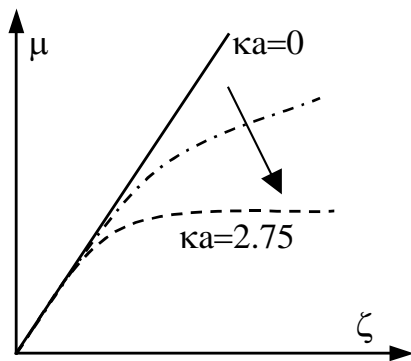


Polarisierung der Doppelschicht

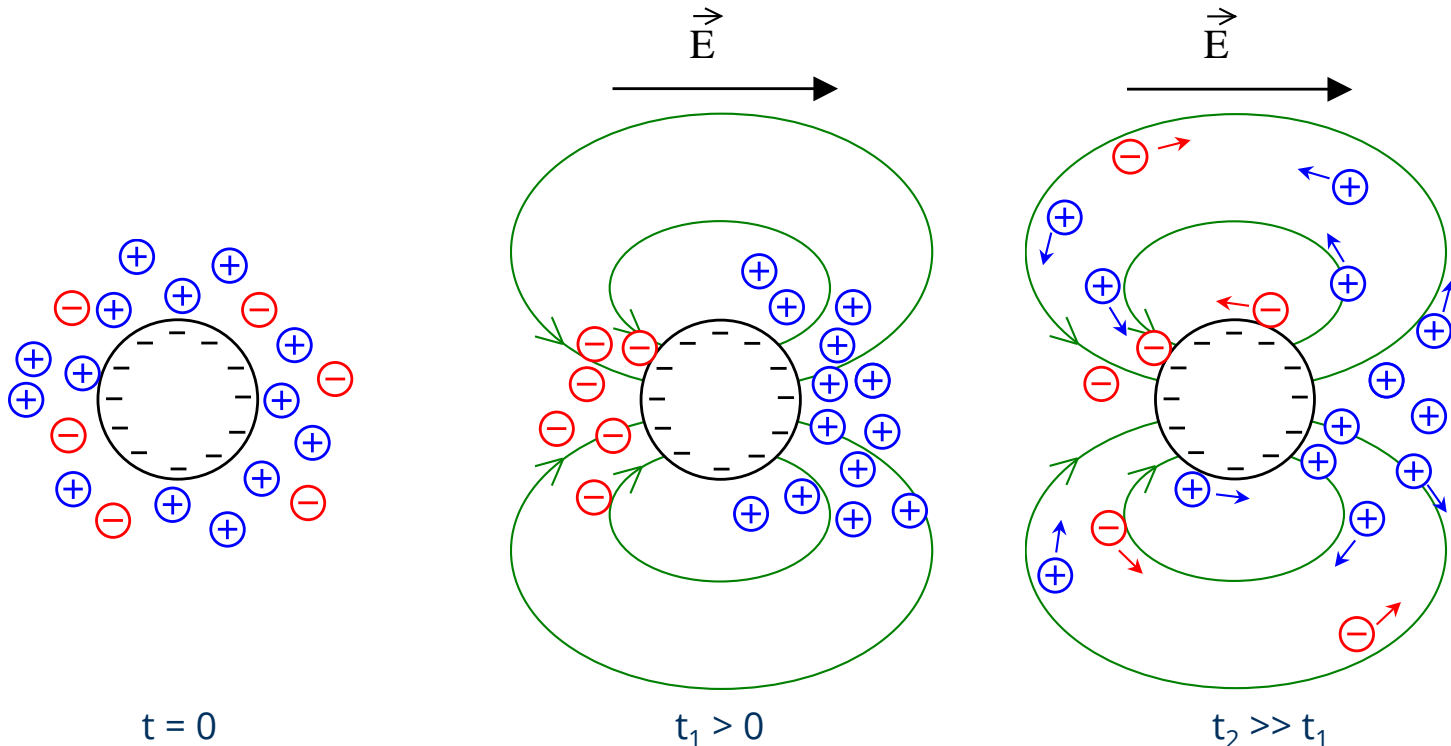
- elektrophoretische Bewegung von Partikeln geht einher mit elektroosmotischen Fluss an seiner Oberfläche
 → Gegenionen bevorzugt im „Windschatten“
 → DS wird polarisiert
- Polarisierung → elektrisches Feld entgegen der Anregung
 → Reduktion der elektrophoretischen Mobilität

$$\mu = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \cdot f(\kappa a)$$

wobei: $f(\kappa a) = 1$ für $\kappa a = 0$, $f(\kappa a) = 3/2$ für $\kappa a \rightarrow \infty$



Dynamisches Doppelschichtverhalten (1)



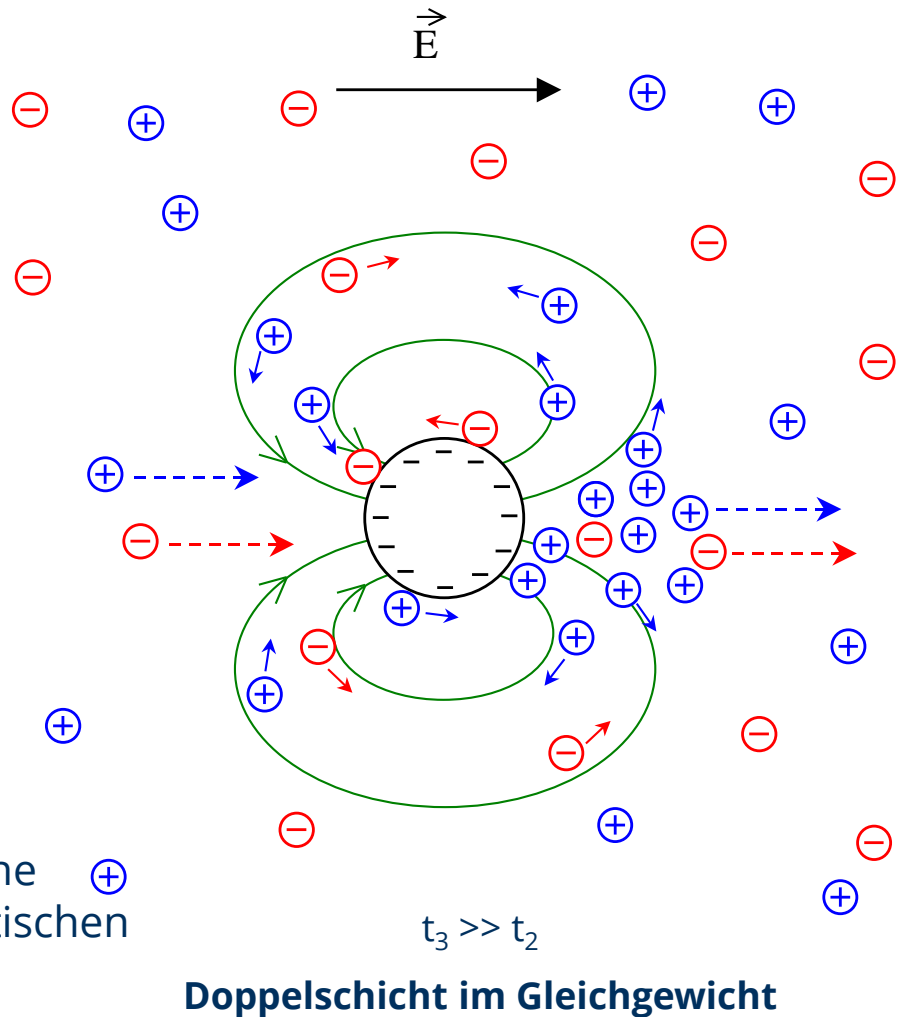
relaxierte Doppelschicht
*in Abwesenheit eines Feldes
oder einer Partikelbewegung*

DS-Polarisation

stationärer Zustand
Ladungstransport an Oberfläche
gleich Ladungstransport durch
Lösung

Dynamisches Doppelschichtverhalten (2)

- stationärer Zustand für $t_2 \gg t_1$ (WH),
(stationär bzgl. Ladungstransport durch Ko-Ionen und Gegenionen)
→ Konzentrationsgradient
- Konsequenz:
Diffusion der Ionen aus / in Bulkphase
- nach $t_3 \gg t_2$
Doppelschichtgleichgewicht
d.h. stationär bzgl. Ladungstransport
stationär bzgl. Stofftransport
- DS-Polarisation mit zwei charakteristische Zeitskalen ($t_1 < t_2$) bzw. zwei charakteristischen Frequenzen ($\omega_1 > \omega_2$)



Dynamisches Doppelschichtverhalten (3)

Zeitskale für stationären
Ladungstransport:

$$\tau_{\text{DL}} = \frac{1}{\kappa^2 D_{\text{ion}}} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{K^\infty}$$

Zeitskale zum Erreichen
des DS-Gleichgewichtes:

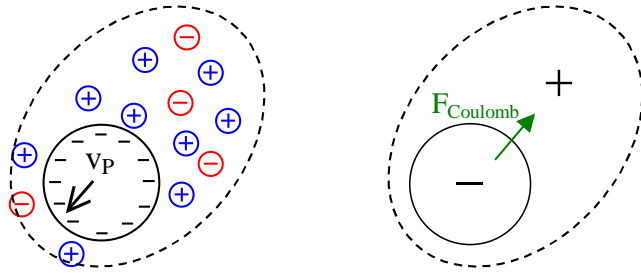
$$\tau_{\text{diff}} = \frac{a^2}{D_{\text{ion}}}$$

κ Debye-Hückel-Parameter, $\varepsilon_r \varepsilon_0$ Permittivität, K^∞ Leitfähigkeit in Bulkphase
 a Partikelradius, D_{ion} Ionendiffusionskoeffizient

Dynamische elektrokinetische Techniken ($\kappa a \gg 1$)

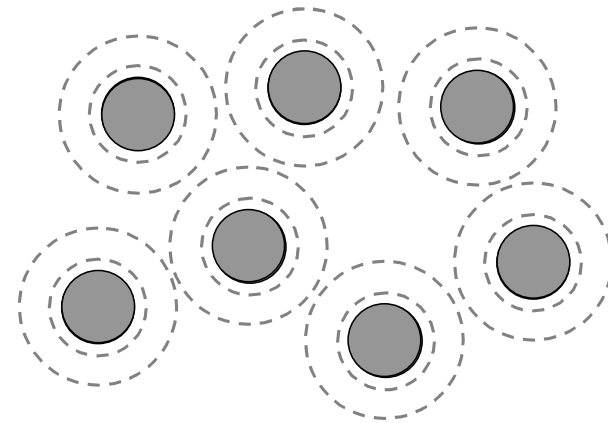


Elektroviskose Effekte



primärer elektroviskoser Effekt

- = Verzögerung von Migration und konvektivem Fluss infolge von DS-Polarisierung
- Wirkung wie Viskositätserhöhung
 - der p.e.E. bezieht sich auf dünne DS (ohne DS-Überlappung)
 - Beispiele:
 - reduzierte Sinkgeschwindigkeit
 - verringerte Membranpermeabilität
 - erhöhte Suspensionsviskosität



sekundärer elektroviskoser Effekt

- = Verzögerung von Migration und konvektivem Fluss infolge von DS-Überlappung
- tritt auf bei dicken DS oder hohen Partikelkonzentrationen
 - Partikelsysteme: DS-Überlappung beeinflusst Suspensionsstruktur
 - Beispiele:
 - reduzierter Diffusionskoeffizient
 - erhöhte Suspensionsviskosität

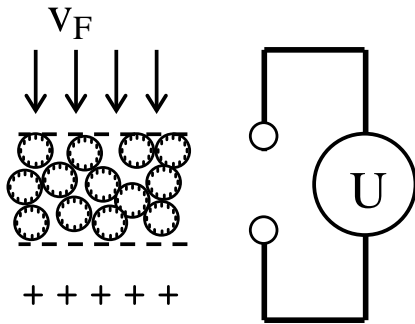
8.2 Elektrokinetische Messmethoden – *Elektrokinetische Messtechniken* –

Übersicht zu den elektrokinetischen Messmethoden

Strömungspotenzial

$$dU_{str}/dp$$

Potenzialänderung in
Abhängigkeit vom
Druckabfall in einem
Kapillarsystem



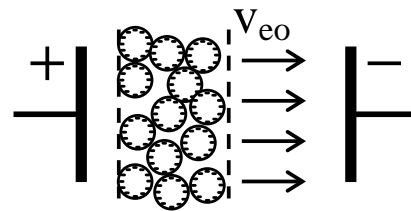
$$\mathbf{E}_{str} = -\frac{\mu_{ep}}{K^\infty} \nabla p$$

$$\zeta = \frac{\eta K^\infty \cdot U_{sed} / L}{\varepsilon_f \varepsilon_0 \phi_V \Delta \rho g}$$

Elektroosmose

$$dV/dt$$

potenzialabhängiger
Volumenstrom einer
Flüssigkeit in einem
Kapillarsystem



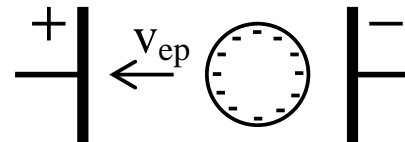
$$\mathbf{v}_{eo} = -\mu_{ep} \mathbf{E}$$

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon_f \varepsilon_0} \cdot \frac{v_{ep}}{E}$$

Elektrophorese

$$v_{ep}$$

Wanderungs-
geschwindigkeit der
Partikel bei angelegten
Potenzial



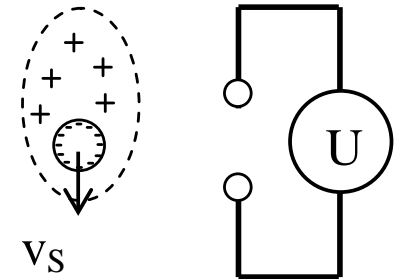
$$\mathbf{v}_{ep} = \mu_{ep} \mathbf{E}$$

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \frac{L}{Q} \frac{dV/dt}{U}$$

Sedimentationspot.

$$U_{sed}$$

Potenzialänderung
durch Partikel-
sedimentation im
Gravitationsfeld



$$\mathbf{E}_{sed} = \frac{\mu_{ep}}{K^\infty} \phi_V \Delta \rho g$$

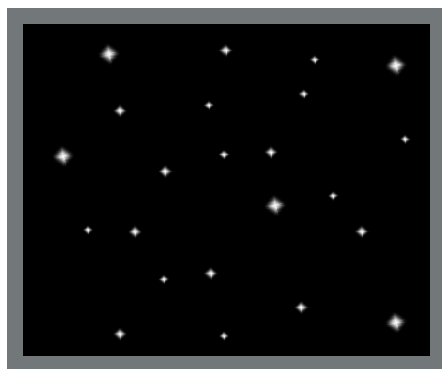
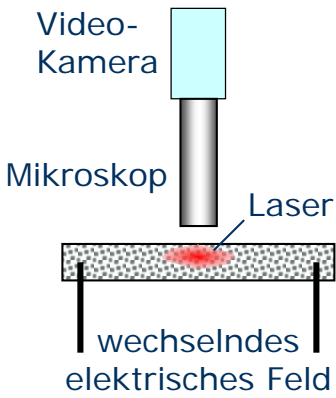
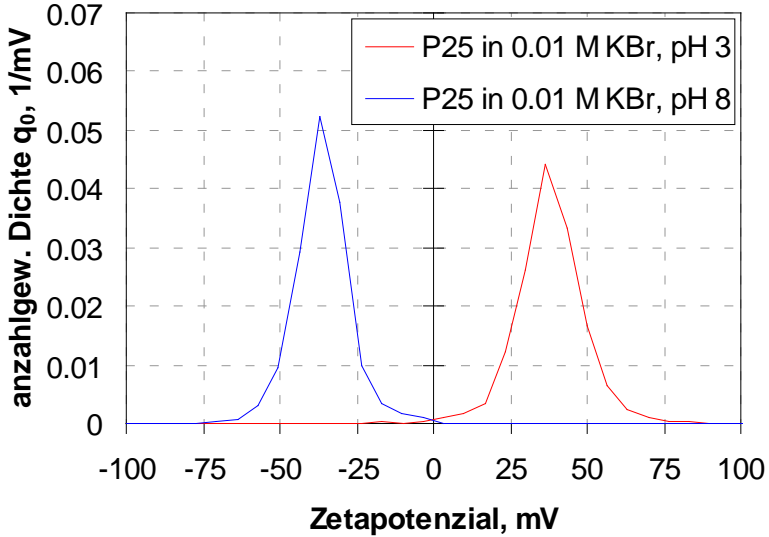
$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \frac{L}{QR} \frac{dU_{str}}{dp}$$

Elektrophorese

- Elektrophorese
 - Messgröße: elektrophoretische Mobilität von suspendierten Partikeln
 - Prinzip: Anlegen eines (quasi-)statischen Feldes
- Technische Umsetzung
 - mikroskopische Beobachtung der Teilchenbewegung
 - Geschwindigkeit aus moduliertem Streulicht (Laser-Doppler-Anemometrie)
 - gepulster Richtungswechsel des elektrischen Feldes (≈ 1 Hz)
 - Vermeidung von Elektrolyse
 - geschlossene Küvette → konvektive Verdrängungsströmung infolge Elektroosmose → Messung von v_p in stationärer Schicht
- Anwendungen
 - verdünnte Dispersionen ($\ll 1$ Vol.-%)
 - begrenzte Ionenstärke (≤ 10 mM)

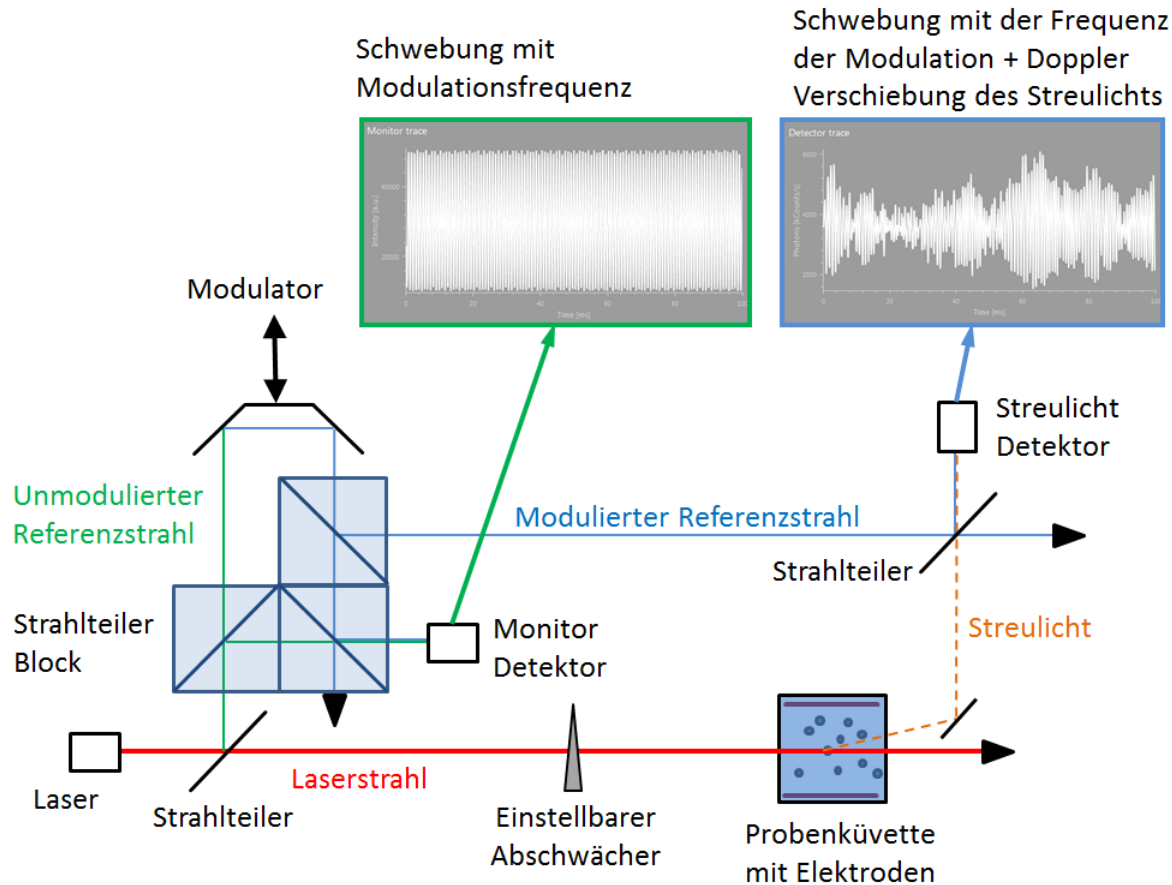
Mikroelektrophorese

Zetapotenzial von TiO_2 bei pH 3 & 8



Ultramikroskopaufnahme (keine Abbildung, sondern Streuflecken)

Elektrophoretische Lichtstreuung

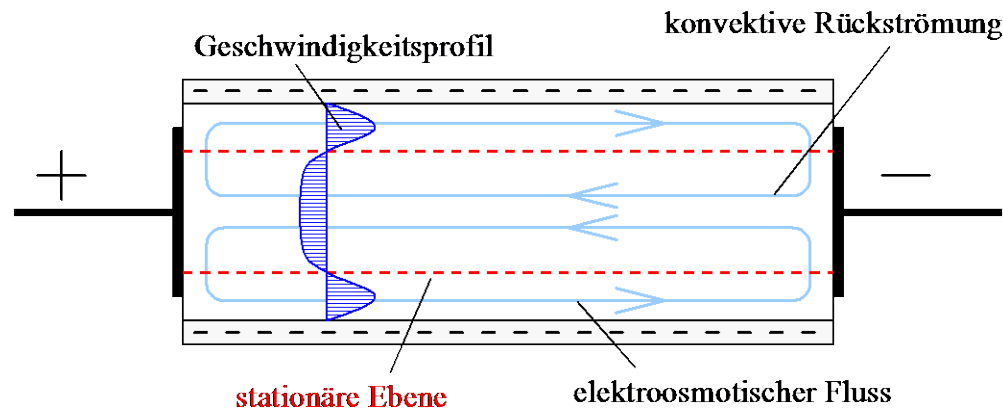


- z.B. Messung via cmPALS = *continuously monitored Phase Analysis Light Scattering*
 - Messung von Probensignal und moduliertes Referenzsignal

Elektrophorese

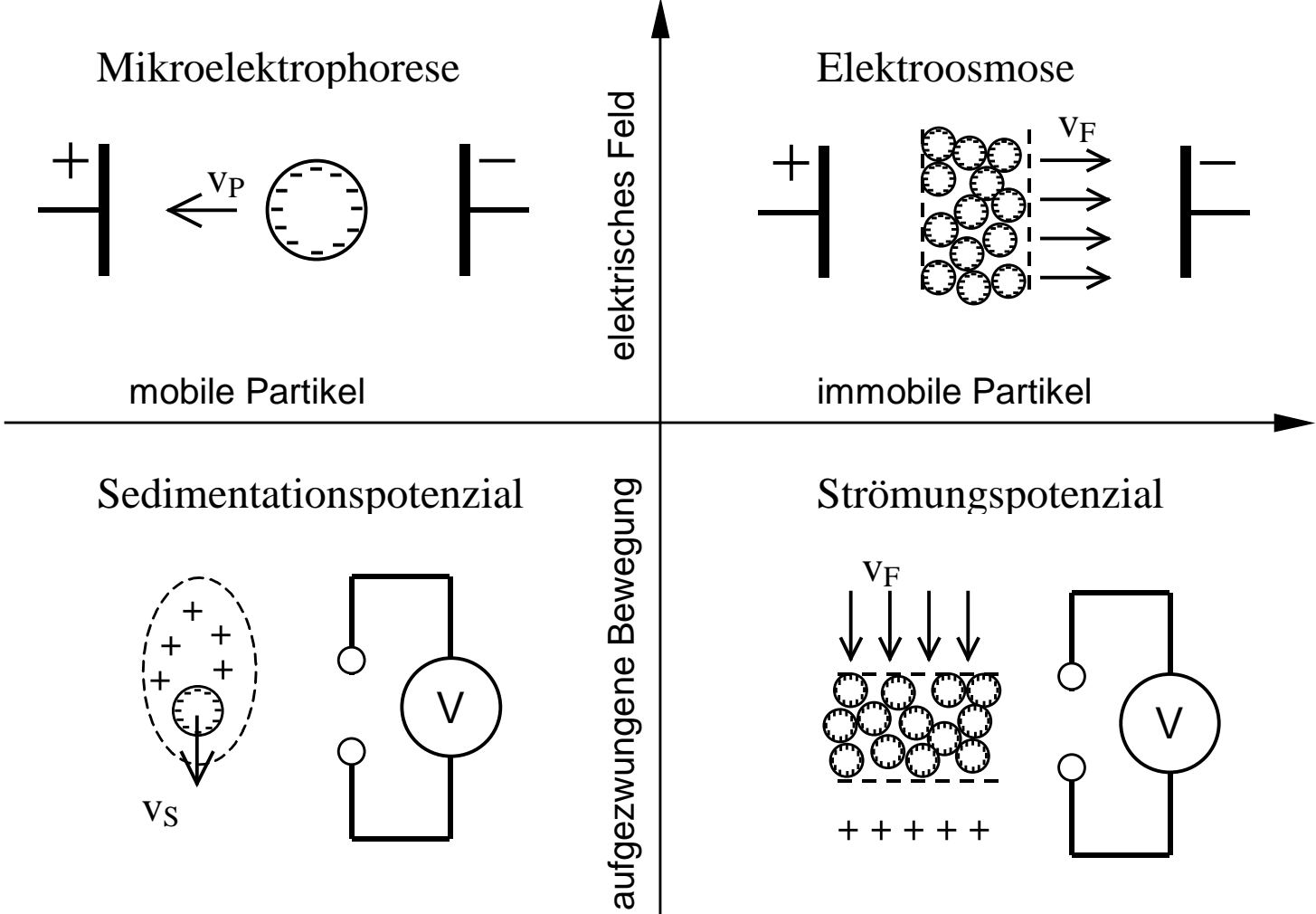
stationäre Ebene

- Messungen mit *Mikroelektrophorese* oder *Elektrophoretischer Lichtstreuung* erfolgen an geschlossenen Messzellen
- neben elektrophoretischer Partikelbewegung auch elektroosmotischer Fluss an Zellwänden
- elektroosmotischer Fluss erzwingt konvektive Rückströmung
- Partikelbewegung wird von konvektiven Strömungen überlagert – außer in sogenannter *stationären Schicht* (auch: *stationäre Ebene*)
- Messung der elektrophoretischen Mobilität in stationärer Ebene



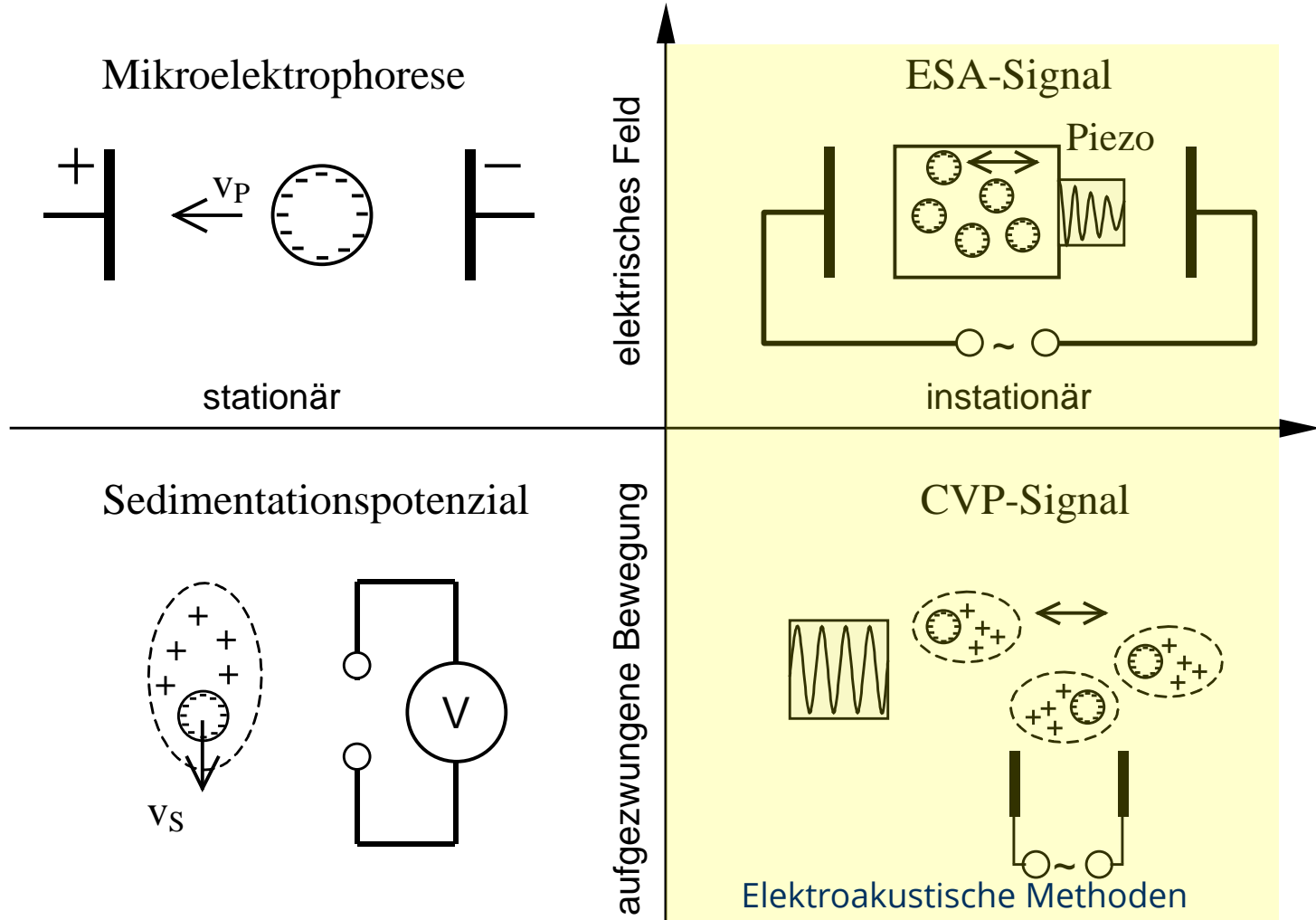
Elektrokinetische Messmethoden

alternative Gruppierung



Elektrokinetische Messmethoden

Gruppierung nach Dynamik der Bewegung



Elektroakustische Effekte

Prinzipien

- elektrokinetische Schallamplitude (ESA):
 - Wechselspannung (MHz) → elektrophoretische Bewegung der Partikel sowie Verdrängungsströmung (und elektroosm. Fluss) in entgegengesetzte Richtung
 - gleiche Volumenströme: für unterschiedliche Dichten → ungleiche Impulsströme
 - periodische Kraftwirkung auf Zellwand → Schallsignal
- Kolloidvibrationspotenzial (CVP):
 - Schallfeld (MHz) → akustophoretische Bewegung der Partikel
 - Akustophorese → Ladungstrennung von Partikel und Gegenionen → einzelnes Partikel = elektrischer Dipol
 - Dipolwirkung der Partikel → makroskopische Potenzialdifferenz (CVP)
 - gemessen wird i.d.R. ein Strom – CVI (*colloid vibration current*)
- zusammengefasst
 - ESA: Wechselspannung → Schallwelle
 - CVP: Schallwelle → Wechselspannung

Elektroakustische Effekte

Mathematik

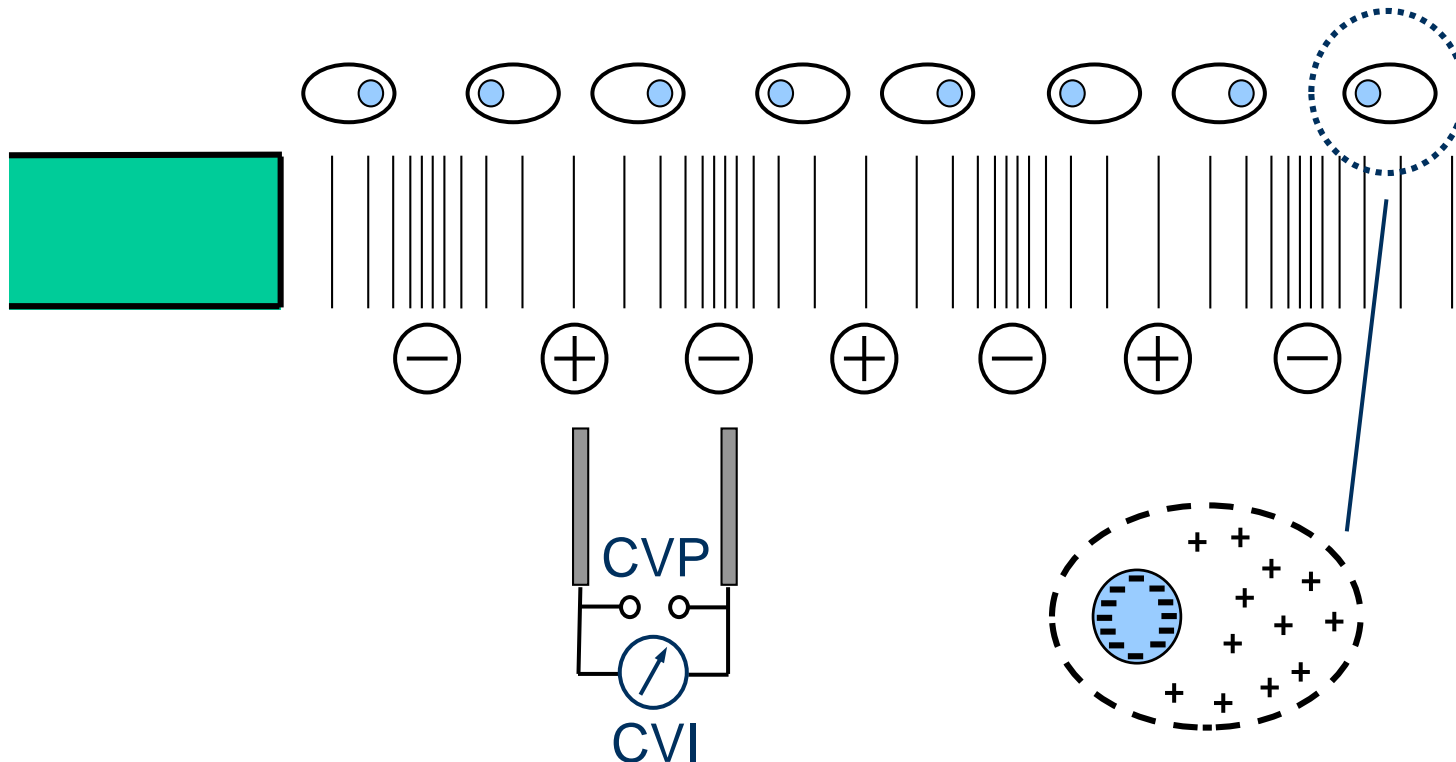
- ESA-signal
$$ESA = \frac{p}{E} = C_{\text{Gerät}} \cdot \phi \cdot c \cdot \Delta\rho \cdot \mu^*$$
- CVI-Signal
$$CVI = K^* \cdot \frac{\mathbf{E}}{\nabla p} = C_{\text{Sonde}} \cdot \phi \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho} \cdot \mu^*$$

p Druckamplitude, E elektrische Feldstärke, $C_{\text{Gerät/Sonde}}$ Gerätekonstanten,
 ϕ Partikelvolumenanteil, ρ Fluiddichte, μ^* dynamische elektrophoretische Mobilität

- Zusammenhang
$$ESA \sim c \cdot \rho \cdot CVI$$
- Dynamische Mobilität
$$\mu^* = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta} \cdot G \left(\frac{a}{\delta_{vis}} \right) \cdot (1 + f(\kappa a))$$

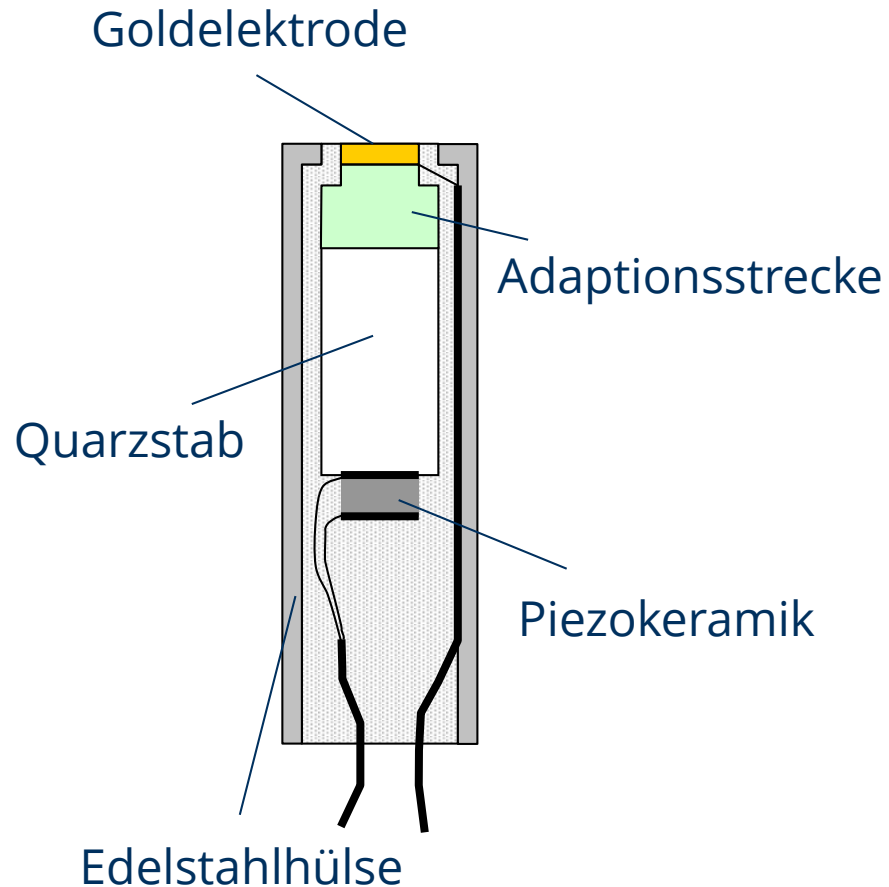
G hydrodynamischer Faktor (Amplitude und Phasenversatz der Partikelbewegung)
 $f(\kappa a)$ Polarisationsterm

Kolloidvibrationspotenzial



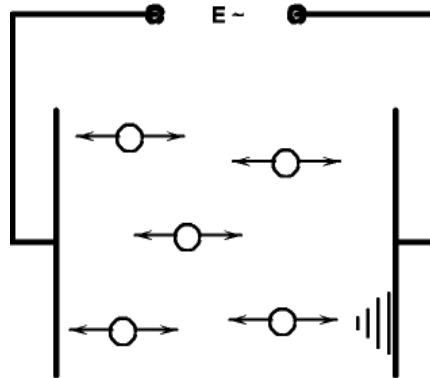
- **Kolloidvibrationspotenzial:**
- elektrisches Antwortsignal auf akustische Anregung
- Messung in konzentrierten Partikelsystemen (> 1 Vol.%) möglich

Zetapotenzialsonde DT 300



Elektrische Mobilitätspektroskopie

Messprinzip



hochfrequentes elektrisches Feld → oszillierende Kraftstoß auf Zellenwand

verantwortlicher Mechanismus: Elektrophorese

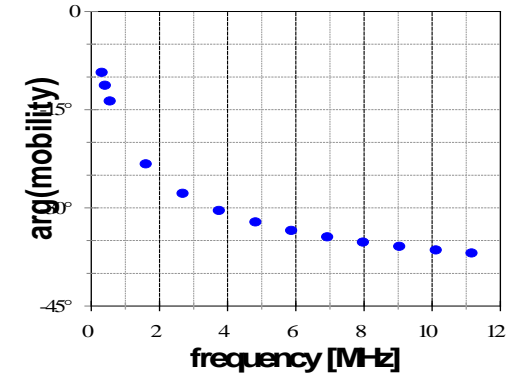
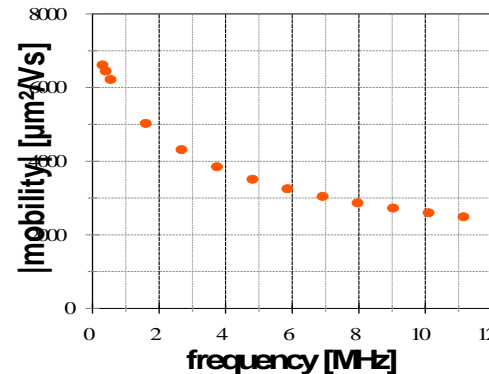
Elektroakustische Mobilitätsspektroskopie

- Messergebnis: ζ -potential and PSD
- Größenbereich: 50 nm .. 10 μ m
- Konzentrationsbereich: 1 .. 60 Vol.-%
- Voraussetzung: Oberflächenladung, Dichtedifferenz zur flüssigen Phase

Elektrische Mobilitätspektroskopie

Ergebnis

- Partikelmerkmal
 - elektroakustische Mobilität = eine komplexe Größe:
 - Magnitude \leftarrow ζ -Potenzial
 - Phase \leftarrow Partikelgröße
- Mengenart
 - nicht unmittelbar aus dem Messprinzip ablesbar (spektrales Messsignal)
 - näherungsweise volumengewichtete Verteilung Q_3
- Auflösung
 - schwach (vergleichbar zur Ultraschallspektroskopie)
 - relative Auflösung unabh. von $x \rightarrow$ logarithmisch geteilte Größenklassen



8.3 Elektrokinetische Messmethoden

– *Literaturhinweise* –

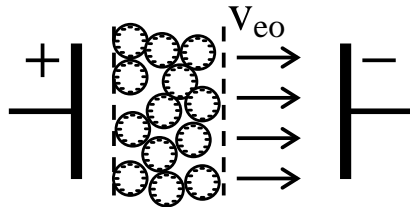
Methodenüberblick

Prinzip	Anregung	Messsignal	Stoffsysteme
Elektroosmose	elektrisches Feld	Druckgradient	poröse Medien
Elektrophorese	elektrisches Feld	Partikelgeschwindigkeit	Suspensionen
Strömungspotenzial	Druckgradient	Spannung	poröse Medien / Suspensionen
Sedimentationspotenzial	Schwerefeld	Spannung	Suspensionen
Kolloidvibrationspotenzial	Schallwellen (hochfrequent)	Wechselspannung / -strom	Suspensionen
Elektrokinetische Schallamplitude	elektrische Feld (hochfrequent)	Schallwelle	Suspensionen

Elektrokinetische und -akustische Messprinzipien

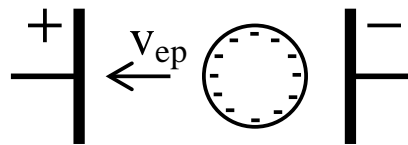
elektrische Anregung → mechanische Reaktion

Elektroosmose



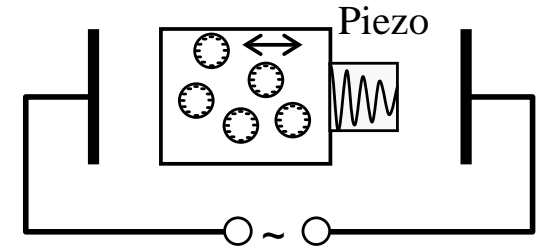
$$\mathbf{v}_{eo} = -\mu_{ep} \mathbf{E}$$

Elektrophorese



$$\mathbf{v}_{ep} = \mu_{ep} \mathbf{E}$$

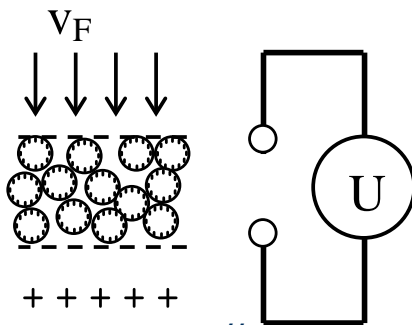
Elektrokinetische Schallamplitude (ESA)



$$p = \varphi_V c \Delta \rho \cdot \mu^* E$$

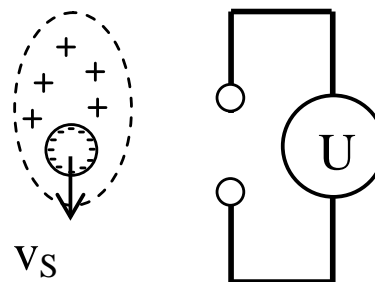
mechanische Anregung → elektrisches Signal

Strömungspotenzial



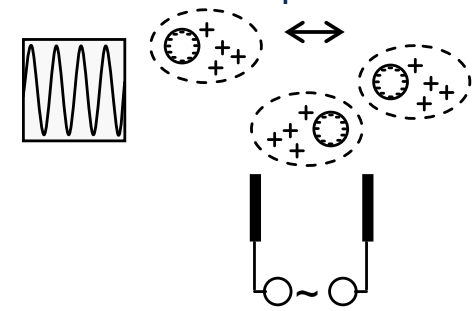
$$\mathbf{E}_{str} = -\frac{\mu_{ep}}{K_{\infty}} \nabla p$$

Sedimentationspotenzial



$$\mathbf{E}_{sed} = \frac{\mu_{ep}}{K_{\infty}} \varphi_V \Delta \rho \mathbf{g}$$

Kolloidvibrationspotenzial (CVP)



$$\mathbf{E} = \frac{\mu^*}{K^*} \varphi_V \frac{\Delta \rho}{\rho} \cdot \nabla p$$

Literatur zur Weiterbildung

Lehrbücher & Monographien:

- R. J. Hunter, *Zetapotential in colloid science, Principles and Application*; chpt. 4 & 5. Academic Press, London & San Diego, **1988**.
- H.-D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*; Kap. 10.5; VCH-Verlag, Weinheim, **1994**.
- J. Lyklema, *Fundamentals of interface and colloid science, Volume III Solid-liquid interfaces*; chpt. 3. Academic Press, London & San Diego, **1995**.
- Lauth & Kowalczyk, *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*, Kap. 8.3.2; Springer, **2016**; [doi:10.1007/978-3-662-47018-3](https://doi.org/10.1007/978-3-662-47018-3)
- C. Bellmann et al.: *Dynamische und elektrophoretische Lichtstreuung*; Anton Paar, **2018**;
(Lehrbuchexemplare an AG MVT)

Übersichtsartikel

- A. V. Delgado et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 309:194-224, **2007**;
[doi:10.1016/j.jcis.2006.12.075](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.075)