

**Simulationsbasiertes Design und experimentelle
Charakterisierung von Kohlenstoffmaterialien für
die potentialkontrollierte Separation von
Nukleinsäuren**

Zur Erlangung des akademischen Grades einer
DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von
M. Sc. Magdalena Lenz

Tag der mündlichen Prüfung: 29.07.2021

Erster Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Matthias Franzreb

Zweiter Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Wilhelm Schabel

Danksagung

Einen besonderen Dank möchte ich Herrn Prof. Dr. Matthias Franzreb aussprechen für die Möglichkeit der Durchführung dieses Projektes und die uneingeschränkte Unterstützung in allen Bereichen, die für das Gelingen dieser Arbeit wichtig waren.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Wilhelm Schabel für die Übernahme des Korreferats dieser Arbeit.

Dem Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS) danke ich für die finanzielle Unterstützung meines Auslandsaufenthalts am Massachusetts Institute of Technology (MIT), Cambridge, USA sowie Prof. T. Alan Hatton für die großzügige Gastfreundschaft vor Ort. Bei der Karlsruhe Nano Micro Facility (KNMF) und Vanessa Trouillet vom Institut für Angewandte Materialien - Energiespeichersysteme (IAM-ESS) möchte ich mich für die Durchführung der Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Messungen bedanken.

Bei Dr. Peter Weidler möchte ich mich für die Durchführung der Gasadsorptionsmessungen bedanken. Ebenfalls danke ich Dr. Johannes Alexander für die Unterstützung bei den Versuchen der Polymerase-Kettenreaktion.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinen studentischen Mitarbeitern Maximilian Bilger, Inga Reichert, Merlin Reimers, Nicolas Sanchez-Salach und Jana Zabel bedanken, die im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten mit großem Engagement zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Zudem möchte ich mich bei der gesamten Abteilung Bioprozesstechnik und Biosysteme für die angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre bedanken. Besonderer Dank gilt dabei meinen Kollegen Carsten-René Arlt, Juliane Diem, Andreas Ehrismann, Sefkan Kendir, Dominik Moosmann, Benedikt Sapotta, Ruijie Tan, Huyen-Tram Tran, André Tschöpe und Robin Wagner. Vielen Dank für das freundschaftliche Miteinander, den fachlichen Austausch und eure Unterstützung.

Weiterhin möchte ich mich bei Joel Fels, Tabea Lenz und Dominik Mayer für das Korrekturlesen meiner Arbeit und die wertvollen Anregungen bedanken.

Am Ende danke ich meiner Familie, meinen Freunden und insbesondere meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht und mich in allen Phasen der Promotion stets motiviert und unterstützt haben.

Magdalena Lenz

Karlsruhe, Februar 2021

Kurzfassung

In der aktuellen Forschung der Biotechnologie und Molekularbiologie nimmt die Aufreinigung und Separation von großen Biomolekülen einen hohen Stellenwert ein. Insbesondere ist die Aufreinigung von Nukleinsäuren aus Zellysaten eine wichtige Anwendung, da diese eine essentielle Rolle in der medizinischen Diagnostik spielt, um Erbkrankheiten, Onkogene oder Pathogene nachzuweisen. Derzeitige Methoden basieren auf der Verwendung von Magnetpartikeln, Ionenaustauschmembranen oder einer Silica-Matrix. Diese sind oftmals kostspielig, benötigen den Einsatz toxischer Substanzen oder eine Vielzahl an Pufferlösungen. Eine Möglichkeit diese Nachteile zu minimieren ist die Nutzung eines potentialkontrollierten Verfahrens analog zu dem bereits großtechnisch etablierten Verfahren der kapazitiven Deionisation (CDI). Das Prinzip der CDI wird derzeit vorwiegend für die Brackwasserentsalzung sowie für die Abwasseraufreinigung verwendet und beruht auf der spannungskontrollierten Adsorption von Ionen aus wässrigen Lösungen. Vorteil dieses Prozesses ist eine effiziente und kostengünstige Betriebsweise, da nur geringe Spannungen für die Ionenadsorption benötigt werden. Zudem können die Mengen der eingesetzten Pufferlösungen reduziert werden. In Anbetracht dieser Vorteile stellt sich die Frage, ob sich das Prinzip der potentialkontrollierten Sorption und Desorption auch für Anwendungen in der Biotechnologie, insbesondere der Bioanalytik nutzen lässt. Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, den Prozess der Elektrosorption für eine potentialgesteuerte Separation von DNA zu verwenden. Insbesondere sollten in diesem Kontext verschiedene poröse Elektrodenmaterialien untersucht und charakterisiert werden, da angenommen werden kann, dass deren Eigenschaften einen enormen Einfluss auf die Effizienz des Prozesses haben.

Um den Einfluss der Materialeigenschaften auf den Separationsprozess zu bewerten, wurde eine ausführliche Charakterisierung verschiedener Elektrodenmaterialien durchgeführt. Als Elektroden wurden ausgewählte Kohlenstoffmaterialien verwendet. Zunächst wurden die strukturellen Eigenschaften der Materialien mittels Gasadsorption untersucht. Dies umfasste die Analyse der spezifischen Oberfläche sowie das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung. Dabei ergaben sich spezifische Oberflächen in einem Bereich von 100-3000 m²/g und Porenvolumina zwischen 0.1-1.4 cm³/g. Eine hohe spezifische Oberfläche sowie ein ausreichendes

Porenvolumen sind essentiell für eine effiziente Separation. Zudem spielt die Porengrößenverteilung eine wichtige Rolle, da die Ionen sich hauptsächlich in den Mikroporen anlagern, während der Ionentransport im Wesentlichen in den Meso- und Makroporen des Materials stattfindet.

Im Weiteren wurden die Oberflächen der Materialien mittels X-ray-Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysiert, um vorhandene funktionelle Oberflächengruppen zu detektieren. Die Ergebnisse dieser Analyse zeigten eine geringe Anzahl an Oberflächengruppen, sodass eine Beeinflussung des CDI-Prozesses dadurch nahezu ausgeschlossen werden konnte. Die Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften erfolgte mittels Cyclovoltammetrie und elektrochemischer Impedanzspektroskopie. Die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie ergaben einen Zusammenhang zwischen hohen spezifischen Oberflächen und hohen spezifischen Kapazitäten. Insgesamt konnten spezifische Kapazitäten in einem Bereich von 5-80 F/g gemessen werden. Mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) wurde eine Korrelation zwischen der makroskopischen Struktur der Elektrodenmaterialien und des kinetischen Verhaltens dieser im CDI-Prozess gefunden. Insbesondere dafür wurde mit dem Nyquist Incline Frequency Plot eine neue Analyseverfahren für EIS-Ergebnisse erarbeitet. Für Materialien mit einer losen und weniger dicht gepackten Struktur ergaben sich nur geringe Diffusionslimitierungen, während Materialien mit einer dichten, geordneten Struktur deutliche Limitierungen des Stofftransports zeigten.

Neben der physiochemischen Charakterisierung wurden die Materialien in einem CDI-Versuchsaufbau hinsichtlich ihrer Eignung für die potentialgesteuerte Separation getestet. Um einen generellen Vergleich der Materialien untereinander, sowie mit Literaturdaten zu erhalten, wurden Vorversuche mit NaCl durchgeführt. Nach erfolgreichen Separationsversuchen mit zwei verschiedenen Nukleotiden wurde mit ausgewählten Materialien eine potentialgesteuerte DNA-Separation durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass Materialien mit einer hohen spezifischen Kapazität (> 60 F/g) und Oberfläche (> 1000 m²/g) zu hohen Separationseffizienzen führten. Insgesamt konnte das Konzept der potentialkontrollierten DNA-Separation basierend auf dem CDI-Verfahren mittels Photometrie sowie einer Polymerase-Kettenreaktion bestätigt werden.

Eine simulative Darstellung des untersuchten Konzepts konnte mit Hilfe der Softwarepakete OpenModelica sowie COMSOL Multiphysics entwickelt werden. Beide Modelle wurden mit eigenen experimentellen Daten sowie mit Daten aus der Literatur

parametrisiert und validiert. In beiden Fällen konnte eine sehr gute Übereinstimmung gefunden werden. Mit der objekt-orientierten Modellierungssprache Modelica konnte ein Modell entwickelt werden, das den Prozess ganzheitlich beschreibt. Das Modell ermöglicht eine Bewertung und Vorhersage des Einflusses verschiedener Prozessparameter wie der aufgetragenen Spannung, der Flussrate und des pH-Wertes. Das zweite Modell ermöglicht zudem die Bewertung von geometrischen Einflüssen sowie die orts aufgelöste Darstellung der Ionenkonzentration in den Elektroden. Weiterhin ist damit die Bewertung des Einflusses verschiedener Materialeigenschaften auf den CDI-Prozess möglich.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zeigen, dass eine potentialgesteuerte DNA-Separation basierend auf dem Verfahren der Elektrosorption möglich ist. Das Verfahren bietet insbesondere im Vergleich zu herkömmlichen Methoden die Möglichkeit einer effizienten und kostengünstigen Aufreinigung und Separation von Biomolekülen ohne den Einsatz einer hohen Anzahl an Pufferlösungen. Aufgrund der physikalischen Prozesskontrolle ist zudem eine Parallelisierung der Bearbeitung einer Vielzahl an Proben möglich, was den Einsatz des Verfahrens für Hochdurchsatzanalytik in der Biotechnologie und Diagnostik ermöglicht.

.

Abstract

In current research of biotechnology and molecular biology, the purification and separation of large biomolecules is of great importance. In particular, the purification of nucleic acids from cell lysates is an important application, as this plays an essential role in medical diagnostics to detect hereditary diseases, oncogenes or pathogens. Current methods are based on the use of magnetic particles, ion exchange membranes or a silica matrix. These are often expensive, require the use of toxic substances or a large number of buffer solutions. One way to minimize these disadvantages is to use a potential-controlled process on the lines of the already large-scale established process of capacitive deionization (CDI). The CDI process is currently used mainly for brack water desalination and wastewater treatment and is based on the potential-controlled adsorption of ions from aqueous solutions. The advantage of this process is an efficient and cost-effective mode of operation, since only low voltages are required for ion adsorption. In addition, the amount of buffer solutions needed can be reduced. Regarding these advantages, the question arises whether the principle of potential-controlled sorption and desorption can also be used for applications in biotechnology, in particular bioanalytics. The aim of the present work was therefore to use the process of electrosorption for a potential-controlled separation of DNA. In particular, different porous electrode materials should be investigated and characterized in this context, since it can be assumed that their properties have an enormous influence on the efficiency of the process.

In order to evaluate the influence of the material properties on the separation process, a detailed characterization of different electrode materials was carried out. Selected carbon materials were used as electrodes. Firstly, the structural properties of the materials were investigated by gas adsorption. This included the analysis of the specific surface area, as well as the pore volume and pore size distribution. Specific surface areas in the range of 100-3000 m²/g and pore volumes between 0.1-1.4 cm³/g were detected. A high specific surface area as well as a sufficient pore volume are essential for an efficient separation. In addition, the pore size distribution plays an important role, since the ions mainly accumulate in the micropores, while ion transport mainly takes place in the meso- and macropores of the material.

Furthermore, the surfaces of the materials were analyzed by X-ray-Photoelectron Spectroscopy (XPS) to detect existing functional surface groups. The results of this analysis showed a low number of surface groups, so that any influence on the CDI process could be almost excluded. The characterization of the electrochemical properties was performed by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The results of cyclic voltammetry showed a correlation between high specific surface areas and high specific capacities. Overall, specific capacities in the range of 5-80 F/g could be measured. By means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), a correlation was found between the macroscopic structure and the kinetic behavior in the CDI process. Especially for this purpose, the Nyquist Incline Frequency Plot was developed as a new analysis method for EIS results was developed. For materials with a loose and less densely packed structure, only minor diffusion limitations were found, whereas materials with an ordered structure showed significant limitations of mass transport into the pores.

In addition to the physiochemical characterization, the materials were tested in an experimental CDI setup for their suitability with respect to the potential-controlled separation. In order to obtain a general comparison of the materials with each other and with literature data, preliminary tests were carried out with NaCl. After successful separation experiments of two different nucleotides, a potential-controlled DNA separation was carried out with selected materials. It was found that materials with a high specific capacity (> 60 F/g) and surface area (> 1000 m²/g) resulted in high separation efficiencies. Overall, the concept of potential-controlled DNA separation based on the CDI method could be confirmed by using photometry, as well as a polymerase chain reaction.

A simulative representation of the investigated concept could be developed with the help of the software packages OpenModelica, as well as COMSOL Multiphysics. Both models were parameterized and validated with own experimental data, as well as with literature data. In both cases, a very good agreement was found. Using the object-oriented modeling language Modelica, it was possible to develop a model that describes the process holistically. The model allows the evaluation and prediction of the influence of various process parameters such as the applied voltage or the flow rate, as well as the pH value. The second model also allows the evaluation of geometric parameters, as well as the locally resolved representation of the ion concentration in the electrodes.

Furthermore, this enables the evaluation of the influence of different material properties on the CDI process.

The results obtained in this work show that potential-controlled DNA separation based on the capacitive deionization method is possible. The method offers the possibility of efficient and cost-effective purification and separation of biomolecules. In comparison with conventional methods the use of a large number of buffer solutions can be reduced. Due to the physical process control, parallel processing of a large number of samples is also possible, which enables the use of the method for high-throughput analysis in biotechnology and diagnostics.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	i
Kurzfassung	iii
Abstract	VII
Inhaltsverzeichnis	xi
Symbolverzeichnis.....	xv
Abkürzungsverzeichnis	xvii
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung.....	5
2.1 Prinzip der potentialgesteuerten Separation mittels kapazitiver Deionisation ...	5
2.1.1 Elektrochemische Grundlagen des CDI-Prozesses	7
2.1.2 Aufbau der Elektrochemischen Doppelschicht.....	8
2.1.3 Aufbau und Betriebsweise eines CDI Prozesses	11
2.1.4 Kennwerte des CDI-Prozesses.....	12
2.2 Elektrodenmaterialien im CDI-Prozess	14
2.2.1 Materialanforderungen	14
2.2.2 Kohlenstoffmaterialien und Morphologien.....	15
2.2.3 Alternative Materialien	22
2.3 Elektroanalytische Methoden.....	22
2.3.1 Elektrochemische Messzelle	22
2.3.2 Cyclovoltammetrie	23
2.3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	25
2.4 Nucleinsäuren.....	28
2.4.1 Aufbau und Eigenschaften von Nucleinsäuren	28
2.4.2 Klassische Separationsverfahren	31
3 Material und Methoden.....	35
3.1 Verwendete Elektrodenmaterialien	35
3.2 Verwendete Elektrolytlösungen	37
3.3 Charakterisierung der Kohlenstoffmaterialien	38
3.3.1 Strukturcharakterisierung	38

3.3.2	Oberflächencharakterisierung mittels XPS	39
3.3.3	Elektrochemische Verfahren.....	39
3.4	Nyquist Incline Frequency Plot.....	42
3.5	Elektrodenherstellung im Rakelverfahren	44
3.6	Sorptionsexperimente.....	45
3.6.1	Spannungslose Adsorption.....	45
3.6.2	Spannungskontrollierte Adsorption	46
3.6.3	DNA-Analyse mittels Polymerase-Kettenreaktion	50
4	Modellierung und Simulation.....	53
4.1	Entwicklung und aktueller Stand der CDI-Modellierung und Simulation	53
4.2	Objekt-orientierte Prozesssimulation mit Modelica.....	55
4.2.1	Grundlagen und Aufbau des Modells.....	55
4.2.2	Einführung eines vereinfachten CDI-Modells	57
4.2.3	Erweiterung des Modells inklusive Wasser-Dissoziation.....	63
4.3	Multiphysiksimulation mittels Comsol Multiphysics.....	63
4.3.1	Aufbau des Modells	64
4.3.2	Strömungssimulation	65
4.3.3	Elektrochemische Simulation.....	67
4.3.4	Simulation des elektrischen Schaltkreises	72
4.3.5	Verwendetes Netz und Lösung des Modells	72
5	Ergebnisse und Diskussion	75
5.1	Charakterisierung der Elektrodenmaterialien	75
5.1.1	Oberflächencharakterisierung mittels ESEM.....	76
5.1.2	Charakterisierung der spezifischen Oberfläche mittels Gasadsorption ...	78
5.1.3	Charakterisierung der Oberfläche mittels XPS.....	82
5.1.4	Elektrochemische Charakterisierung	85
5.2	Sorptionsexperimente.....	95
5.2.1	Spannungslose Adsorption.....	95
5.2.2	Potentialkontrollierte Adsorption	98
5.3	Modellierung und Simulation.....	111
5.3.1	Prozesssimulation mittels Modelica	111
5.3.2	COMSOL Multiphysics	118
6	Fazit und Ausblick.....	129

Literaturverzeichnis	131
Anhang.....	139
A.1 Verwendete Geräte und Materialien	139
A.2 Verwendete Software	140
A.3 Galvanisieren der Arbeitselektroden	140
A.4 MATLAB-Skript zur Auswertung der Cyclovoltammetrie	141
A.5 MATLAB-Skript zur Berechnung der Konzentration	142
A.6 Vergleich der Trägermaterialien.....	145
A.7 Kalibriergeraden	145
A.8 Parameter zur Definition der Bulk-, Zu- und Ablauflösung in Modelica.....	146
A.9 Abschätzung des kinetischen Koeffizienten im Modelica-Modell.....	147
A.10 Modellparameter Modelica.....	148
A.11 Tabellarische Darstellung der BET-Ergebnisse.....	149
A.12 Adsorptionsisothermen	149
A.13 Reproduzierbarkeit des NIF-Plots	150
A.14 Modellparameter COMSOL	151
A.15 Vergleich des COMSOL-Modells mit Literaturdaten.....	152
Publikationen.....	153

Symbolverzeichnis

Lateinische Formelzeichen

a	Aktivität in mol/m ³	$L_{\text{Elektrode}}$	Länge Elektrode in m
$B_{\text{Elektrode}}$	Breite der Elektrode in m	M_w	Molekulargewicht in g/mol
C	Kapazität in F	m_e	Elektrodengewicht in kg
C_{DL}	Doppelschichtkapazität in F	N	molare Fluss in mol/m ³ s
C_{st}	Sternkapazität in F	N_A	Avogadro Konstante
c	Ionenkonzentration in mol/m ³	n	Anzahl beteiligter Elektronen
c_{salt}	Elektrolytkonzentration mol/m ³	n_i	Stoffmenge in mol
D	Diffusionskoeffizienten in m ² /s	p	Druck in N/m ²
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient in m ² /s	Q	Ladung in C
e	Elementarladung in C	R	elektrischer Widerstand in ohm
F	Faraday-Konstante in C/mol	R_i	Beladungsrate in mol/m ³ s
f	Frequenz in Hz	T	Temperatur in K
f_d	Korrekturfaktor der Tortuosität	t	Zeit in s
G	Gibbs-Energie in J/mol	U	Spannung in V
G_r	freie Reaktionsenthalpie J/mol	u	Geschwindigkeitsvektor in m/s ²
$h_{\text{Elektrode}}$	Höhe Elektrode in m	u_m	Elektrische Mobilität in m ² /Vs
h_{Kanal}	Höhe Kanal in m	V_t	thermische Spannung in V
I	Stromstärke in A	v	Geschwindigkeit in m/s ²
I_c	Ionenstärke in mol/m ³	V_{pore}	Porenvolumen in cm ³ /g
I_{unit}	Einheitsmatrix	V_{ges}	Gesamtvolumen in cm ³
i	Stromdichte in A/m ²	x_{stern}	Dicke der Sternschicht in nm
i_v	volumetrische Stromdichte in A/m ³	X_i	Substanz
J	diffusiver Fluss in mol/m ³ s	Z	Impedanz in ohm
K	Gleichgewichtskonstante	Z_{imag}	Imaginärteil der Impedanz in ohm
k	Boltzman-Konstante in J/K	Z_{real}	Realteil der Impedanz in ohm
k_c	kinetischer Koeffizient in mol ² /Js	z_i	Ladungszahl

Griechische Formelzeichen

α	nicht linearer Anteil der Sternkapazität in F/V^2	ν_i	stöchiometrischer Koeffizient
γ	Winkel in $^\circ$	ρ	Dichte in g/cm^3
ε	Porosität	ρ_e	Elektrodendichte in g/cm^3
ε_0	elektrische Feldkonstante in F/m	σ	Leitfähigkeit in S/m
ε_r	relative Permittivität	τ	charakteristische Zeitkonstante in s
κ	Permeabilität in m^2	Φ	Flussrate in ml/min
Λ	Ladungseffizienz	ϕ	elektrischen Potential in V
λ_D	Debye-Länge in m	ϕ_l, ϕ_s	Elektrolyt-, Elektrodenpotential in V
μ_i	chemisches Potential in J/mol	ϕ_d	Donnan-Potential in V
$\bar{\mu}_i$	elektrochemisches Potential in J/mol	ϕ_{St}	Sternpotential in V
μ_{att}	nicht elektrostatische Affinität in kT	φ	Phasenverschiebung
μ	dynamische Viskosität	ω	Kreisfrequenz
ν	Spannungsvorschubgeschwindigkeit in V/s		

Abkürzungsverzeichnis

β_2 M	β_2 -Mikroglobulin	KNMF	Karlsruhe Nano Micro Facility
Ag/AgCl	Silber-/Silberchlorid	MCDI	Membrane capacitive deionization
CC	Constant current	mD	Modified Donnan
CDC	Carbide derived carbons	MOF	Metal-organic framework
CDI	Capacitive deionization	MWCNT	Multi-walled carbon nanotubes
CMC	Carboxymethylcellulose	NaCl	Natriumchlorid
CNT	Carbon nanotubes	NaOH	Natriumhydroxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	NIF	Nyquist Incline Frequency
CTBA	Cetyltrimethylammoniumbromid	NMO	Natriummanganoxid
CsCl	Cäsiumchlorid	NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
CV	Constant voltage	OMC	Ordered mesoporous carbon
CVD	Chemical vapor deposition	PAN	Polyacrylnitril
dCMP	Desoxycytidinmonophosphat	PCR	Polymerase-Kettenreaktion
DEAE	Diethylaminoethylzellulose	PDC	Polymer-derived ceramic
DFT	Density Functional Theory	PVDF	Polyvinylidenfluorid
DNA	Deoxyribonucleic acid	QSDF	Quenched Solid Density Functional Theory
DNase	Desoxyribonuclease	RNA	Ribonucleic acid
dTMP	Desoxythymidinmonophosphat	RNase	Ribonuclease
EDL	Elektrochemische Doppelschicht	RFU	Relative fluorescence units
ESEM	Environmental Scanning Microscope	SAC	Salt adsorption capacity
FEM	Finite-Elemente-Methode	SWCNT	Single-walled carbon nanotubes
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	TiC	Titancarbid
IAM-ESS	Institut für Angewandte Materialien - Energiespeichersysteme	UV/Vis	Ultraviolettes/ sichtbares Licht
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

1 Einleitung

Das Verfahren der kapazitiven Deionisation (CDI, engl. capacitive deionization) gilt als energieeffizientes und kostengünstiges Verfahren zur potentialkontrollierten Abtrennung von Ionen aus wässrigen Lösungen und wird derzeit überwiegend zur Aufreinigung und Entsalzung von Abwasser genutzt [1]. Dabei wird die zu entsalzende Lösung zwischen zwei parallel angeordneten Elektroden geleitet, die über eine äußere Spannungsquelle geladen werden. Ähnlich wie in einem Plattenkondensator wandern die Ionen in der Lösung entsprechend ihrer Ladung an die Elektroden und können so aus der Lösung abgetrennt werden. Im Gegensatz zu anderen Verfahren, wie beispielsweise der Elektrodialyse, sind für die Ionenanlagerung nur geringe Spannungen notwendig, da kein Ladungstransfer zwischen den Ionen oder mit den Elektroden stattfindet. [1,2]

Als Elektroden werden meist Kohlenstoffmaterialien verwendet, da sich diese aufgrund der vielseitigen Morphologien und hohen Verfügbarkeit als vorteilhaft erwiesen haben. Die in dieser Arbeit eingesetzten Materialien variieren zwischen kostengünstigen Aktivkohlematerialien, die aus natürlichen Rohstoffen, wie z.B. Kokosnussschalen, gewonnen werden können, bis hin zu aufwendig hergestellten Kohlenstoffnanoröhrchen oder Graphen-Werkstoffen. [3–5]

Im Gegensatz zum Einsatz als Entsalzungsverfahren ist die Anwendbarkeit des CDI-Verfahrens für die potentialkontrollierte Separation verschiedener, großer Biomoleküle jedoch erst wenig untersucht. Die Aufreinigung von Biomolekülen, wie beispielsweise Nukleinsäuren, ist ein wichtiger Bestandteil aktueller Forschung in der Biotechnologie und Molekularbiologie [6,7]. Anwendungsfelder sind in der medizinischen Diagnostik zum Nachweis von Erbkrankheiten, Onkogenen oder Pathogenen zu finden. Ein effizientes Verfahren zur Aufreinigung von Nukleinsäuren ist zudem für Folgeanwendungen, wie der Genamplifikation oder der DNA-Sequenzierung, notwendig. Aktuell verwendete Methoden, wie die Verwendung von Magnetpartikeln, Ionenaustauschmembranen oder einer Silica Matrix sind aufwendig, kostspielig und beinhalten den Einsatz einer Vielzahl an verschiedenen Pufferlösungen, die zur Verunreinigung des Produktes führen können [6–10]. Bisherige Verfahren basieren zudem auf der Änderung chemischer Einflüsse wie beispielsweise des pH-Werts oder der Salzkonzentration. Der CDI-Prozess erweist sich daher als vielversprechend, da

dieser im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren auf einer physikalischen Prozesskontrolle basiert. Eine Parallelisierung des Prozesses zur Handhabung einer hohen Probenanzahl ist somit leicht möglich und die Menge eingesetzter Pufferlösungen kann deutlich reduziert werden. Einen weiteren Vorteil bietet der CDI-Prozess hinsichtlich der Effizienz, insbesondere bei der Verwendung niedrigkonzentrierter Lösungen, wie diese im Bereich der DNA-Separation in der Regel vorliegen.

Ziel dieser Arbeit war es, das Verfahren der kapazitiven Deionisation hinsichtlich einer potentialkontrollierten DNA-Separation zu untersuchen und zu bewerten. Dabei stand die experimentelle Untersuchung und simulative Betrachtung verschiedener Elektrodenmaterialien im Vordergrund, da diese die Effizienz und Funktionsweise des Prozesses entscheidend beeinflussen. Im Wesentlichen gliedert sich die Arbeit daher in die Schritte der Charakterisierung von verschiedenen Elektrodenmaterialien, der Anwendung dieser für die potentialkontrollierte Separation sowie einer Simulation des Prozesses. Die Charakterisierung der Materialien umfasste die Analyse struktureller Eigenschaften mittels Gasadsorption, Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie sowie die Analyse elektrischer bzw. elektrochemischer Eigenschaften mittels Cyclovoltammetrie und elektrochemischer Impedanzspektroskopie. Auf Grundlage der ermittelten Eigenschaften wurden ausgewählte Materialien im CDI-Prozess auf deren Funktionsweise und Effizienz untersucht. Abschließend wurden diese für die Anwendung der potentialgesteuerten DNA-Separation getestet. Die Kontrolle und Quantifizierung der Separation erfolgten photometrisch sowie mittels einer Polymerase-Kettenreaktion.

Für ein genaueres Verständnis grundlegender Zusammenhänge wurden zwei Simulationsmodelle entwickelt. Mit Hilfe der objekt-orientierten Software OpenModelica wurde ein Modell entwickelt, das eine gesamtheitliche Darstellung des CDI-Prozesses ermöglicht. Das Modell beinhaltet neben der Implementierung aktueller Theorien zur Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht auch die Darstellung von Effekten wie des pH-Wertes und der Wasserdissoziation. Des Weiteren wurde die Simulationssoftware COMSOL Multiphysics verwendet um ein Modell zu erstellen, das neben der Abbildung verschiedener Prozessparameter zusätzlich geometrische Einflüsse betrachtet. Dadurch ist eine Vorhersage von orts aufgelösten Eigenschaften und Zuständen, wie beispielsweise der Konzentrationsprofile in den Elektroden, möglich. Weiterhin dient das Modell als Grundlage für eine gezielte Bewertung des Einflusses

verschiedener Materialparameter auf die Effizienz des CDI-Prozesses. Beide Modelle wurden mit Hilfe von Simulationsdaten aus der Literatur und eigenen experimentellen Ergebnissen parametrisiert und validiert.

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung

2.1 Prinzip der potentialgesteuerten Separation mittels kapazitiver Deionisation

Als Basis für die potentialgesteuerte Separation wird in dieser Arbeit das Prinzip der kapazitiven Deionisation (CDI, engl. capacitive deionisation) verwendet. Das Verfahren der kapazitiven Deionisation kommt aus der Ab- und Salzwasser Aufreinigung und findet aufgrund des weltweit hohen Bedarfs an reinem und verfügbarem Trinkwasser eine hohe Nachfrage [11]. Hinsichtlich gängiger Entsalzungsmethoden wie der Umkehrosmose, Destillation oder Elektrodialyse hat sich der CDI-Prozess als kostengünstige und energieeffiziente Alternative erwiesen [1,12]. Neben der Entsalzung wird das Verfahren der CDI beispielsweise auch in der Metallurgie zur Extraktion von Schwermetallen oder in der Abwasseraufbereitung zur Entfernung von Phosphaten, angewendet [13].

Das Prinzip der CDI beruht dabei auf der Anlagerung von Ionen an hochporöse Elektrodenmaterialien aufgrund einer von außen angelegten Spannung. Erste Versuche wurden bereits 1960 durchgeführt [14], jedoch nahm das Interesse an weiteren Forschungen erst ab etwa 1995 mit der Verwendung von Carbon Aerogel Elektroden (vgl. Kapitel 2.2) weiter zu [1,15].

Eine schematische Skizze des Prozesses ist in Abbildung 2-1 zu sehen. Im Prozess werden die porösen Elektroden von der zu entsalzenden Lösung überströmt. Die enthaltenen Ionen adsorbieren beim Anlegen einer äußeren Spannung entsprechend ihres Vorzeichens an die Elektroden bis eine maximale Sättigung der Elektroden erreicht ist. Eine Regeneration der Elektroden kann durch eine Spannungsumkehr oder einen Kurzschluss in der Zelle erreicht werden. Dieser Schritt wird als Desorption bezeichnet. In Abbildung 2-2a ist ein typischer Konzentrations- und ein typischer Strom- bzw. Spannungsverlauf (Abbildung 2-2b) dargestellt. Zu sehen ist, dass die Adsorption zu einer abnehmenden Konzentration in der Lösung führt, während diese in der Desorptions- bzw. Regenerationsphase erneut ansteigt. Der Strom zeigt eine exponentielle Abnahme über die Zeit und ist gekennzeichnet durch eine Umkehr der

Stromrichtung beim Umschalten der Spannung bzw. beim Wechsel in die Desorptionsphase.

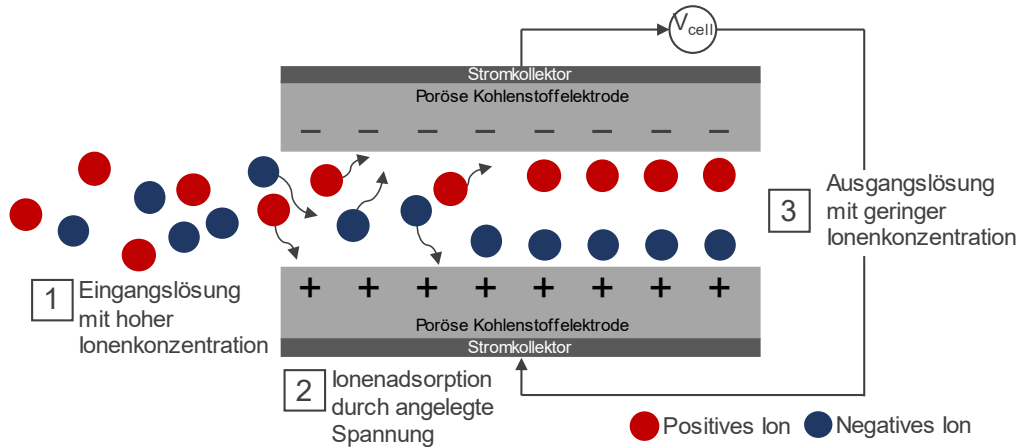


Abbildung 2-1: Prinzipskizze eines CDI-Prozesses in Anlehnung an [1]

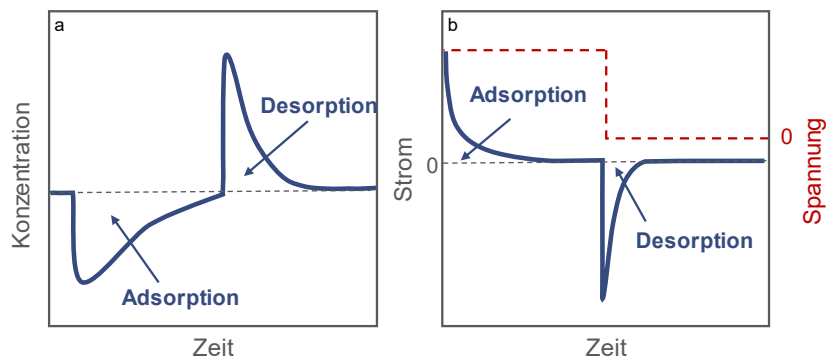


Abbildung 2-2: (a) Typischer Konzentrations- und (b) Stromverlauf im zeitlichen Verlauf eines CDI-Prozesses in Anlehnung an [1]

Die Anlagerung der Ionen in die Poren der Elektroden beruht bzw. wird dabei durch verschiedene Effekte beeinflusst. Diese können in „Faradaysche“ und „Nicht-Faradaysche“ Prozesse eingeteilt werden [1]. Zu den Nicht-Faradayschen Prozessen zählt einerseits die kapazitive Ionenspeicherung, die die elektrostatische Anlagerung und Speicherung der Ionen in den Poren der Elektroden unter Bildung einer sogenannten elektrochemischen Doppelschicht beschreibt (vgl. 2.1.2). Andererseits zählen zu den Nicht-Faradayschen Einflüssen die Mobilität der vorhandenen Ionen, sowie die Präsenz von chemischen Oberflächenladungen, die sich aufgrund geladener

Gruppen an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt ausbilden. Diese können den CDI-Prozess durch Interaktion mit den Ionen im Elektrolyten beeinflussen. Zu den Faradayschen Prozessen zählen Reaktionen, bei denen es zu einem Ladungstransfer zwischen Elektrolyten und Elektrodenoberfläche kommt. Diese können reversibel und mit einer schnellen Kinetik ablaufen, was zu einem pseudokapazitiven Verhalten führt, wodurch diese Reaktionen zur verfügbaren Kapazität beitragen können [16]. Für den CDI-Prozess relevante Reaktionen sind aber auch Redoxreaktionen des Kohlenstoffs der Elektrode oder die Wasserelektrolyse. Dabei sind letztere unerwünscht, da sie zur Elektrodendegradation führen können sowie zu einem erhöhten Stromverbrauch [17].

2.1.1 Elektrochemische Grundlagen des CDI-Prozesses

Das chemische Gleichgewicht einer Reaktion kann über die chemischen Potentiale μ_i der teilnehmenden Komponenten (A,B,C,D) und deren stöchiometrischen Reaktionskoeffizienten ν_i beschrieben werden (vgl. Gleichung 2-1 und Gleichung 2-2).



$$\sum_{i, \text{Produkte}} \nu_i \mu_i - \sum_{j, \text{Edukte}} \nu_j \mu_j = 0 \quad \text{Gleichung 2-2}$$

Das chemische Potential μ_i jeder Komponente ist dabei in Abhängigkeit des chemischen Potentials unter Standardbedingungen μ_i° und der Aktivität a_i wie folgt definiert:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i) \quad \text{Gleichung 2-3}$$

Weiterhin gilt im chemischen Gleichgewicht bei konstantem Druck p und Temperatur T ein Zusammenhang des chemischen Potentials und der Gibbs-Energie G in Abhängigkeit der Stoffmenge n_i (vgl. Gleichung 2-4).

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \mu_i \quad \text{Gleichung 2-4}$$

Mit Hilfe der dargestellten Zusammenhänge kann so die freie Reaktionsenthalpie der Gleichgewichtsreaktion ΔG_r° definiert werden (vgl. Gleichung 2-5). Der Term ΔG_r°

beinhaltet dabei die chemischen Standardpotentiale aller teilnehmenden Komponenten. Der Quotient im Logarithmuserm wird als Gleichgewichtskonstante K bezeichnet.

$$-\Delta G_r^\circ = RT \ln \left(\frac{(a_C)^{\nu_C} \cdot (a_D)^{\nu_D}}{(a_A)^{\nu_A} \cdot (a_B)^{\nu_B}} \right) = RT \ln(K) \quad \text{Gleichung 2-5}$$

Die Triebkraft eines elektrochemischen Prozesses setzt sich aus der Differenz des chemischen Potentials μ_i und der Potentialdifferenz des elektrischen Feldes zusammen. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 2-6 dargestellt und wird als elektrochemisches Potential $\bar{\mu}_i$ bezeichnet. Das elektrostatische Potential setzt sich dabei aus der Ladungszahl z_i , der Faraday-Konstante F und dem elektrischen Potential ϕ zusammen.

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i) + z_i F \phi \quad \text{Gleichung 2-6}$$

Für den CDI-Prozess ist weiterhin die Beschreibung des Transports der ionischen Spezies j_i wichtig. Die Bewegung der Ionen wird sowohl vom Konzentrationsgradienten d.h. der Diffusion bzw. des Diffusionskoeffizienten D_i bestimmt sowie durch die Migration im elektrischen Feld und der Konvektion in Abhängigkeit der Geschwindigkeit v im Flusskanal. Eine Beschreibung des Transports der Ionen kann mit Hilfe der Nernst-Planck Gleichung (vgl. Gleichung 2-7) vorgenommen werden. Die Mobilität der Ionen $u_{m,i}$ kann dabei über die Nernst-Einstein Gleichung (vgl. Gleichung 2-8) beschrieben werden.

$$j_i = -D_i \nabla c_i - u_{m,i} c_i \nabla \phi - c_i \cdot v \quad \text{Gleichung 2-7}$$

$$u_{m,i} = \frac{z_i F}{RT} \cdot D_i \quad \text{Gleichung 2-8}$$

2.1.2 Aufbau der Elektrochemischen Doppelschicht

Die reversible elektrostatische Anlagerung von Ionen an die Oberfläche geladener, poröser Elektroden in sogenannte elektrochemische Doppelschichten (EDL) beschreibt das Grundprinzip der kapazitiven Deionisation. Erste Modelle zur Beschreibung dieses Phänomens gehen dabei auf Helmholtz 1853 zurück, der eine Ladungstrennung an der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche durch die Ausbildung einer starren Doppelschicht

beschrieb [18]. Dabei wird die an der Elektrode vorliegende Ladung durch Ionen im Elektrolyten mit entgegengesetzter Ladung (Gegen-Ionen) ausgeglichen. Diese diffundieren an die Grenzfläche und bilden eine starre Schicht parallel zur Elektrode (ähnlich eines Plattenkondensators). Die Dicke der Schicht liegt dabei bei einigen Nanometern. Innerhalb der Schicht fällt das Potential der Elektrode linear auf das Elektrolytpotential ab [16]. Hinsichtlich der Betrachtung von Diffusionseffekten und der thermischen Bewegung der Ionen im Elektrolyten ist die Helmholtz-Theorie unzureichend und wurde deshalb von Gouy und Chapman mit der Einführung einer diffusiven Schicht weiterentwickelt. Die Ausbildung dieser diffusiven Schicht hat einen exponentiellen Potentialverlauf bzw. Potentialabfall im Elektrolyten zur Folge [19]. Die Ionenkonzentration c_i in der EDL kann mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung (s. Gleichung 2-9) in Abhängigkeit des Potentials ϕ und der Elektrolytkonzentration c_{salt} berechnet werden. Die Konzentration der Ionen mit einer der Oberflächenladung entgegengesetzten Ladung nimmt dabei mit zunehmendem Abstand x von der Oberfläche ab. Die Debye-Länge λ_D kann als charakteristische Länge angenommen werden, die den Abstand definiert bei dem das Potential auf einen Faktor von e (~ 2.7) abgefallen ist. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 2-10 gezeigt und beschreibt die Debye-Länge in Abhängigkeit der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 , der relativen Permittivität ϵ_r , der Boltzmann-Konstante k , der Avogadro Konstante N_A , der Elementarladung e und der Ionenstärke des Elektrolyten I_c . [1]

$$c_i(x) = c_{\text{salt}} \cdot \exp\left(-z_i \cdot \frac{\Delta\phi(x) \cdot F}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 2-9}$$

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r kT}{2N_A e^2 I_c}} \quad \text{Gleichung 2-10}$$

1924 wurde die Theorie von Gouy und Chapman durch Stern um eine zusätzliche innere, kompakte Schicht erweitert [20]. Diese Schicht wird als Stern- oder Helmholtzschicht bezeichnet und beruht auf der Annahme, dass aufgrund der endlichen Größe der Ionen eine Annäherung an die Elektrode maximal im Bereich des Ionenradius stattfinden kann. Da in der Stern-Schicht keine Ionen vorhanden sind, ist diese ungeladen. Insgesamt kommt es zu einem linearen Potentialabfall über die Sternschicht und einem exponentiellen über die diffuse. Eine Darstellung des Gouy-Chapman-Stern Modells ist in Abbildung 2-3a zu sehen.

Die klassische Gouy-Chapman-Stern Theorie wurde für einzelne, planare Elektroden entwickelt. Für niedrige Elektrolytkonzentrationen, wie sie in CDI-Systemen üblicherweise verwendet werden, ergeben sich deshalb Limitierungen hinsichtlich der Übertragung auf (nano-)poröse Strukturen. Beispielsweise kommt es durch niedrige Salzkonzentrationen (große Debye-Längen) und Porengrößen kleiner der Debye-Länge zu einer Überlappung der diffusen Schichten [1]. Die Überlappung der Doppelschichten führt zu konstanten Potentialen in den Mikroporen ($< 2 \text{ nm}$) und kann mit Hilfe des modifizierten Donnan-Modells (mD, engl. modified Donnan) beschrieben werden [21–25]. Dieses ist in Abbildung 2-3b schematisch dargestellt.

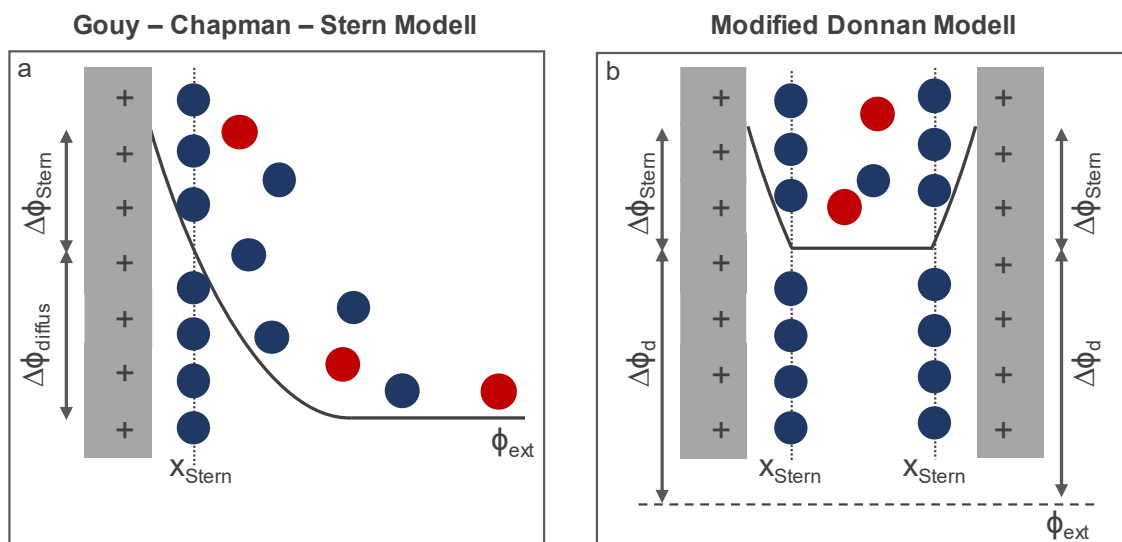


Abbildung 2-3: Theorien zur Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht an (a) planaren Oberflächen nach dem Modell von Gouy-Chapman und Stern und (b) an porösen Elektroden nach dem modified Donnan Modell in Anlehnung an [25]

Das “modified”-Donnan Modell betrachtet zum einen die elektrostatisch bedingte An- oder Abreicherung der Ionen in den Mikroporen aufgrund der Potentialdifferenz zwischen dem Inneren der Mikropore und der Makropore, dem sogenannten Donnan-Potential ϕ_d [1]. Zum anderen berücksichtigt das Modell zusätzlich eine nicht elektrostatische Affinität μ_{att} der Ionen sich in den Mikroporen aufzuhalten. Diese nicht elektrostatische Wechselwirkung resultiert in einer mehr oder minder ausgeprägten Adsorption der Ionen an die Elektrode, auch wenn keine äußere elektrische Spannung

angelegt wird [24,26]. Insgesamt kann die Konzentration der Ionen in den Mikroporen $c_{i,mi}$ über folgenden Zusammenhang beschrieben werden:

$$c_{i,mi} = c_{i,ma} \cdot \exp\left(-z_i \cdot \frac{\Delta\phi_d \cdot F}{RT} + \frac{\mu_{att}}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 2-11}$$

Im Gleichgewichtszustand kann dabei die Konzentration der Ionen in den Makroporen ($> 50 \text{ nm}$) $c_{i,ma}$ der Konzentration der Bulklösung gleichgesetzt werden, da diese als reiner Transportweg der Ionen in die Mikroporen angesehen werden können und die eigentliche Ladungsspeicherung ausschließlich in den Mikroporen stattfindet [2].

2.1.3 Aufbau und Betriebsweise eines CDI Prozesses

Eine wichtige Rolle für den Betrieb eines CDI-Prozesses spielen unter anderem die Wahl der Zellgeometrie und der Prozessparameter. Die häufigste Zellarchitektur wird als sogenannte „flow-by“ Geometrie (vgl. Abbildung 2-1) bezeichnet. Dabei sind zwei poröse Elektroden parallel zueinander angeordnet und durch einen Spacer räumlich voneinander getrennt, sodass ein Kurzschluss vermieden werden kann. Durch den Spacerkanal fließt der Elektrolyt an den Elektroden vorbei während im „flow-through“ Betrieb die Elektroden vom Elektrolyten direkt durchströmt werden. Neuere Entwicklungen beschäftigen sich mit sogenannten „flow-Elektroden“ bei denen partikelförmige Elektroden, mit Membranen abgegrenzt, kontinuierlich durch die CDI-Zelle gepumpt werden [27,28].

Neben der generellen Zellarchitektur kann zudem zwischen einer symmetrischen und einer asymmetrischen Anordnung der Elektrodenmaterialien unterschieden werden. CDI-Prozesse werden überwiegend in einer symmetrischen Anordnung d.h. mit zwei elektrochemisch gleichen Elektroden betrieben. Neuere Studien haben jedoch gezeigt, dass asymmetrische Zellen Vorteile hinsichtlich der Salzadsorption haben können [29]. Bei einer asymmetrischen Elektrodenanordnung können entweder zwei chemisch verschiedene Materialien verwendet werden oder chemisch gleiche Materialien deren Oberflächen verschieden funktionalisiert sind [30]. Gao et al. verwendeten beispielsweise Carbon Xerogel Elektroden, wobei die Kathode mit SiO_2 beschichtet und oxidiert wurde und die Anode unbehandelt genutzt wurde [31]. Weitere Forschungen behandeln unter anderem die Nutzung von Goldnanopartikeln oder die Behandlung der Elektroden mit Salpetersäure [30]. Insgesamt ist das Ziel eines asymmetrischen

Elektrodenaufbaus, das effektive Elektrodenpotential zu maximieren und zusätzliche attraktive Kräfte zu schaffen, um Ionen aus der Lösung zu entfernen [29]. Eine weitere CDI-Variante ist die sogenannte MCDI (von engl. membrane capacitive deionization), die auf dem Einsatz von Ionenaustauschmembranen zur Reduzierung der Co-Ionen-Adsorption an den Elektroden und damit zur Steigerung der Effizienz des Prozesses beruht [21,32,33].

Um einen CDI-Prozess zu betreiben, gibt es im Wesentlichen die Varianten der Adsorption bei konstantem Strom (CC, engl. constant current) oder konstanter Spannung (CV, engl. constant voltage). Bei einer Betriebsweise im CV-Modus können dabei höhere Adsorptionsraten erzielt werden [34]. Jedoch kommt es aufgrund der variierenden Stromdichte im CV-Prozess zu einer Variation der Ablaufkonzentration. Die erreichbare Endkonzentration ist von der Höhe der aufgebrauchten Spannung abhängig und nimmt mit einer zunehmenden Spannung ab. Üblicherweise werden jedoch maximale Spannungen von 1.2 oder 1.4 V gewählt, um eine Wasserelektrolyse zu verhindern, da diese sich nachteilig auf den Prozess auswirken kann (vgl. Kapitel 2.1) [1]. Bei einer CC-Betriebsweise werden konstante Stromdichten vorgegeben, sodass konstante Ablaufkonzentrationen erreicht werden [35]. Aufgrund der Co-Ionen-Adsorptions- und Desorptionsvorgänge, die in einer normalen CDI auftreten, führt in der Realität aber eine CC-Betriebsweise nur bei MCDI-Zellen zu konstanten Salzgehalten während des Prozesses [1]. Hinsichtlich des Energieverbrauchs besitzt eine Betriebsweise im CC-Modus Vorteile, da die maximale Spannung erst am Ende der Adsorptionsphase erreicht wird. Somit wird beim Vergleich einer identischen elektrischen Ladung oder einer identischen adsorbierten Salzmenge ein geringerer Energieverbrauch für konstante Ströme berechnet [34]. In beiden Betriebsweisen kann eine Verbesserung der Ladungseffizienz, auch durch höhere Entladespannungen erreichen werden [36].

2.1.4 Kennwerte des CDI-Prozesses

Um einen CDI-Prozess hinsichtlich der Effizienz zu bewerten und zu optimieren, gibt es verschiedene Kennwerte. Eine wichtige Eigenschaft jedes Elektrodenmaterials ist dabei die spezifische Kapazität. Diese beschreibt die Menge an Ladung, die in einer Elektrode gespeichert werden kann, bezogen auf die Elektrodenmasse. Die spezifische Kapazität ist dabei direkt abhängig vom gewählten Material und der vorhandenen Morphologie.

Weiterhin wird die Salzadsorptionskapazität (SAC, engl. salt adsorption capacity) verwendet, die die aufgenommene Ladungsmenge pro Elektrodenmasse pro CDI Zyklus beschreibt. Der SAC-Wert wird dabei aus der Konzentrationsdifferenz mal der Flussrate Φ und dividiert durch das Elektrodengewicht m_e berechnet (vgl. Gleichung 2-12). Dabei bezeichnet M_w das Molekulargewicht und c_i, c_o die Konzentration adsorbierter bzw. desorbierter Ionen [34]. Eine wichtige Eigenschaft zur Beschreibung der Effizienz eines CDI-Prozesses ist die Definition der Ladungseffizienz Λ [37]. Diese beschreibt das Verhältnis der aufgenommenen Stoffmenge multipliziert mit der Faraday-Konstante und der Ladungszahl durch die dafür benötigte Ladungsmenge. Eine ideale Ladungseffizienz von $\Lambda = 1$ bedeutet, dass für jedes Elektron, das von einer zur anderen Elektrode transportiert wird, ein komplettes Salz-molekül aus der Lösung entfernt wird. Diese Annahme entspricht der Theorie zur Doppelschicht nach Helmholtz (vgl. 2.1.2) jedoch oft nicht den realen Bedingungen [1].

$$\text{SAC} = \frac{M_w \int (c_i - c_o) \Phi dt}{m_e} \quad \text{Gleichung 2-12}$$

$$\Lambda = \frac{F \int (c_i - c_o) \Phi dt}{\int I dt} \quad \text{Gleichung 2-13}$$

Ein Grund für eine reduzierte Ladungseffizienz ist die Desorption von Co-Ionen. Diese wirkt sich negativ auf den CDI-Prozess aus, da hierbei zusätzlich Strom aufgebracht werden muss, um Co-Ionen von der Elektrode zu entfernen. Dieser kann nicht zur Adsorption von Gegen-Ionen verwendet werden. Eine Ladungseffizienz von $\Lambda=0$ ist erreicht, wenn die aufgebrachte Spannung unter das sogenannte Debye-Hückel-Limit fällt und die EDL-Spannung geringer als die thermische Spannung ist. 50 % des aufgebrachten Stroms wird dann zur Desorption von Co-Ionen und 50 % zur Adsorption von Gegen-Ionen aufgewendet. Bei Raumtemperatur liegt die thermische Spannung V_t bei etwa 25.7 mV ($V_t = \frac{k_B T}{e} \approx 25.7 \text{ mV}$), sodass ein CDI-Betrieb bei etwa 1 V (d.h. 0.5 V pro Elektrode) weit entfernt vom Debye-Hückel-Limit liegt [1].

2.2 Elektrodenmaterialien im CDI-Prozess

2.2.1 Materialanforderungen

Für eine hohe Effizienz des Verfahrens ist eine geeignete Auswahl der Elektrodeneigenschaften von besonderer Wichtigkeit. Generelle Materialanforderungen sind zum einen eine hohe spezifische Oberfläche, die eine Anlagerung der Ionen ermöglicht [1,12,38]. Zudem ist eine hohe Beständigkeit und (elektro-) chemische Stabilität über einen weiten pH- und Spannungsbereich von Vorteil für die Langlebigkeit und die Stabilität des Prozesses. Insbesondere sollten Oxidationsreaktionen an der Elektrodenoberfläche vermieden werden, die zu einer schnellen Degeneration der Elektroden führen können [1]. Die Kinetik des Elektrosorptionsprozesses wird im Wesentlichen durch die Ionenmobilität im Porennetzwerk beeinflusst und somit von der Porenstruktur des verwendeten Materials. Beispielsweise können sehr kleine Poren oder Flaschenhalsporen die Diffusion limitieren, was zu einer reduzierten Kinetik des Prozesses führt. Des Weiteren können interpartikuläre Abstände sowie die Porengrößenverteilung wichtige Faktoren hinsichtlich der Prozesskinetik sein [1].

Um hohe Spannungsgradienten innerhalb der Elektrode, sowie zwischen Elektrode und Stromkollektor zu vermeiden, sind eine hohe Leitfähigkeit und geringe Kontaktwiderstände von Vorteil [1,35]. Weitere wichtige Anforderungen für den CDI-Prozess sind eine hohe Benetzbarkeit durch eine hohe Hydrophilie der Elektroden, um zu gewährleisten, dass die gesamte Oberfläche für den Prozess verfügbar ist [35]. Da der CDI-Prozess typischerweise für die Entsalzung von Brack- und Abwasser verwendet wird, sollten die Elektrodenmaterialien eine hohe Bioinertness besitzen, um Biofouling zu vermeiden [38]. Verwendete Materialien sollten zudem einfach, kostengünstig und mit einem geringen CO₂-Fußabdruck herstellbar sein sowie eine hohe Verfügbarkeit aufweisen, um einen nachhaltigen und kosteneffizienten Prozess zu gewährleisten [1].

Eine übersichtliche Darstellung der wichtigsten Materialanforderungen an CDI-Elektroden ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Darstellung der wichtigsten Materialanforderungen für CDI-Elektroden

Materialanforderung	Begründung
Hohe spezifische Oberfläche	Hohe Anzahl Ionen können aufgenommen werden
Elektrochemische und biologische Inertheit	Gewährleistung einer hohen Lebensdauer und Prozessstabilität
Hohe Ionen-Mobilität	Fördert eine schnelle Prozesskinetik
Hohe elektrische Leitfähigkeit	Vermeidung hoher Potentialabfälle innerhalb der Elektrode
Geringer Kontaktwiderstand	Vermeidung hoher Potentialabfälle zwischen Stromableiter und Elektrolyt
Hohe Benetzbarkeit	Verbessert das Eindringen der Ionen in die Poren der Elektrode
Geringe Herstellungskosten und hohe Verfügbarkeit	Vermeidung hoher Kosten

2.2.2 Kohlenstoffmaterialien und Morphologien

Kohlenstoff erfüllt viele der spezifischen Anforderungen und ist daher ein häufig verwendetes Elektrodenmaterial für CDI-Anwendungen. Beispielsweise besitzt Kohlenstoff eine hohe Biokompatibilität, eine hohe Verfügbarkeit, eine hohe morphologische Vielfalt und es existieren relativ kostengünstige Herstellungsverfahren [39].

Die folgenden Kapitel beinhalten eine Übersicht über die generell verfügbaren Kohlenstoffmorphologien sowie als CDI-Elektroden verwendete Materialien.

2.2.2.1 Aktivkohle

Im Bereich der porösen Kohlenstoffmaterialien sind die sogenannten Aktivkohlen die kosteneffizientesten und meist genutzten Materialien [1,40,41]. Für CDI-Anwendungen wurden diese bereits 1960/1970 genutzt. Aktivkohle besitzt hohe spezifische Oberflächen (1000-3500 m²/g) sowie große Porenvolumen und ist elektrochemisch stabil [1]. Für die Herstellung von Aktivkohle werden oftmals natürliche Rohstoffe wie Kokosnussschalen, Teeblätter, Holz oder Kohle als Ausgangsstoffe verwendet [1,13]. Neben natürlichen Quellen werden auch synthetische Ausgangsstoffe wie Harze oder organische Precursor genutzt. Harz-basierte Aktivkohlen können als Fasern, Monolithen oder anderen Morphologien hergestellt werden, während andere, aus natürlichen Ressourcen stammende Aktivkohlen, überwiegend pulverförmig vorliegen.

Für die Herstellung von Polyacrylnitril (PAN)-basierten Materialien werden beispielsweise Fasern über ein Elektrosponning-Verfahren hergestellt und anschließend unter CO₂-Atmosphäre aktiviert [1]. Die große Anzahl an Precursoren und Syntheseverarianten liefert ein breites Spektrum an resultierenden Material- und Oberflächeneigenschaften. Dabei haben sich die Aktivkohlegewebe in Form von Fasern oder Fleece als vorteilhaft erwiesen, da diese keinen Binder zu Herstellung benötigen. Dies wirkt sich vorteilhaft auf die Kosten der Materialien aus und es kann verhindert werden, dass Poren aufgrund des Binders nicht zugänglich sind. Weiterhin kann eine höhere Leitfähigkeit erzielt werden, da der Kontaktwiderstand zwischen einzelnen Kohlenstoffpartikeln keine Rolle spielt [42]. Hinsichtlich der Prozesskontrolle ergeben sich jedoch Limitierungen aufgrund der natürlichen Ausgangsprodukte. So ist beispielsweise die Porosität nur geringfügig beeinflussbar, sodass sich große Porengrößenverteilungen (2-50 nm) ergeben [25]. Zudem sind Aktivkohlen häufig schlecht leitend und weisen hydrophobe Eigenschaften auf [12,40]. Ansätze von Hsu et al. zeigen jedoch, dass die Eigenschaften von Aktivkohlen beispielsweise durch Doping mit Heteroatomen wie Stickstoff hinsichtlich der Leitfähigkeit und der Hydrophilie verbessert werden können [40].

2.2.2.2 Carbon Aerogel

Carbon Aerogele sind eine weitere Klasse von hoch porösen Kohlenstoffmaterialien. Herkömmliche Verfahren basieren dabei auf der Carbonisierung von organischen Aerogelen, die über einen Sol-Gel-Prozess hergestellt wurden [43,44]. Neue Ansätze beschäftigen sich zudem auch mit Partikelsuspensionen, die Graphen [45] oder Kohlenstoffnanoröhrchen [46] enthalten.

Die entstehenden Strukturen sind dabei dreidimensionale, poröse Netzwerke aus Kohlenstoffpartikeln [39]. Dabei ist es möglich sowohl die Mikrostruktur als auch die chemische Zusammensetzung, sowie die physikalischen Eigenschaften bis auf Nanometerebene zu kontrollieren [47]. Die sich einstellenden Eigenschaften hängen dabei sowohl von der Wahl der Ausgangsstoffe, als auch von den Synthesebedingungen ab. Beispielsweise können synthetische Ausgangsstoffe wie Resorcin Formaldehyd [43] verwendet werden, aber auch biobasierte Precursor, wie Agar Agar oder Lignin [48]. Während die makro- bzw. mesoporösen Strukturen sich zwischen den aggregierten Partikeln ausbilden, ist eine gezielte Einstellung der Mikroporosität während des Aktivierungsprozesses möglich. In diesem Schritt werden flüchtige

Verbindungen entfernt an deren Stellen sich Mikroporen innerhalb der Partikel ausbilden [49]. Dies hat unter anderem zur Folge, dass sich die entstehenden Tortuositäten in den Mikro- bzw. Makroporen unterscheiden. Dass die Struktur von Makro-, Meso- und Mikroporen separat voneinander beeinflusst werden kann, ist ein entscheidender Vorteil hinsichtlich des Designs und der Kontrolle der porösen Eigenschaften der hergestellten Kohlenstoffe [49].

Im Vergleich zu herkömmlichen Aktivkohlematerialien unterscheiden sich Carbon Aerogele zudem durch einen reduzierten Anteil an Verunreinigungen aufgrund der synthetischen Ausgangsstoffe. Jedoch kann die Synthese von Carbon Aerogelen mit gezielten Eigenschaften aufwendig und komplex sein [49]. Neben der gezielten Einstellbarkeit der Porosität und der dadurch entstehenden hohen spezifischen Oberflächen, weisen Carbon Aerogele weitere wichtige Eigenschaften auf, die insbesondere für den CDI-Prozess aber auch für andere Anwendungen interessant sind. Zu erwähnen sind hierbei eine hohe chemische Beständigkeit, hohe Leitfähigkeiten sowie eine hohe Umweltverträglichkeit [38,50].

Eine erstmalige Anwendung von Carbon Aerogelen wurde von Pekala 1989 bzw. 1995 gezeigt [15,43], jedoch gibt es auch aktuelle Studien, die den erfolgreichen Einsatz von Carbon Aerogelen im Bereich der Wasserentsalzung mittels CDI zeigen [45,51–55].

2.2.2.3 Graphen und Kohlenstoffnanoröhrchen

Aufgrund der außergewöhnlichen Eigenschaften von Graphen und Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT, engl. carbon nanotubes), wie hohe spezifische Oberflächen bzw. hohe Elektrosorptionskapazitäten, sowie gute thermische, mechanische und elektrische Eigenschaften finden diese Werkstoffe häufig Anwendung auch im Bereich der Wasserentsalzung [13].

Der Werkstoff Graphen wurde erstmals 2004 von Novoselov et al. isoliert [56]. Zuvor galt die Annahme, dass Graphen unter Raumtemperaturbedingungen thermodynamisch nicht stabil ist [57]. Graphen besteht aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die sich in planaren Einzellagen zu einem zweidimensionalen Gitter anordnen. Diese Strukturen besitzen sehr gute elektrische, mechanische, thermische und optische Eigenschaften, sodass sie für den Einsatz in modernen Elektronik-Bauteilen vielversprechend sind. Zudem besitzt Graphen eine theoretische spezifische Oberfläche von etwa $2700 \text{ m}^2/\text{g}$, was es als Anwendung für die Gas- und Energiespeicherung sowie für den Einsatz als

CDI-Elektroden oder Superkondensatoren interessant macht [57–59]. Im Bereich der CDI sind insbesondere die hohen elektrischen Leitfähigkeiten von Vorteil, die zu geringen Widerständen innerhalb der Schichten führen [12].

Für die Herstellung von Graphen gibt es verschiedene Möglichkeiten, die entweder auf dem „bottom-up“- oder dem „top-down“-Prinzip beruhen [60]. Die Herstellungsrouten können dabei die Eigenschaften und Qualität der entstehenden Graphenschichten beeinflussen [60]. Mit Hilfe des bottom-up-Prinzips können Graphenschichten in hoher Qualität hergestellt werden, allerdings nur in geringen Mengen, sodass diese die Anforderungen für kommerzielle Anwendungen nicht erfüllen [60]. Bislang hergestellte Graphenmaterialien weisen oftmals Defekte wie Leerstellen und chemische Verunreinigungen wie oxidierte Kohlenstoffatome an den Rändern der Schichten auf. Auftretende Defekte können unter anderem zu einer Krümmung der Schichten führen und eine steigende Reaktivität zur Folge haben [57].

Aufgrund der starken π - π -Interaktionen und van der Waals Kräfte zwischen den Schichten kommt es oftmals zur irreversiblen Ausbildung stabiler Agglomerate [59,61]. Dies führt zur Bildung von Graphit, was eine Reduzierung der zugänglichen Oberfläche und eine Reduktion der Diffusionsrate zur Folge hat [12,61]. Eine Möglichkeit, um die Bildung von Agglomeraten zu reduzieren, ist eine Funktionalisierung der Oberfläche mit hydrophilen Gruppen oder sperrigen hydrophoben Funktionalitäten [57].

Weitere Studien beschäftigen sich mit der Entwicklung von dreidimensionalen makroskopischen Strukturen aus Graphen, für die Anwendung als Elektrodenmaterialien [62,63]. Eine dreidimensionale Struktur kann eine Rückbildung in graphitische Strukturen verhindern [61]. Ein weiterer Vorteil dieser 3D-Strukturen ist, dass eine höhere elektrochemische Performance erzielt werden kann, da der Ionentransport in der Elektrode vereinfacht wird. Verschiedene Anwendungen von Graphen als CDI-Elektrode wurden von Li et al sowie Wang et. al gezeigt [64,65]. Weitere Ansätze beziehen sich auf die Entwicklung von Kompositmaterialien aus Graphen und Aktivkohle [66], Kohlenstoffnanofasern [59] oder mesoporösen Kohlenstoffen [67].

Auch CNTs bestehen aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffschichten. Im Gegensatz zu Graphen liegen diese jedoch nicht planar, sondern sind zu sogenannten Nanoröhrchen aufgerollt. Dabei wird zwischen einlagigen (SWCNT, engl. single-walled CNT) und

mehrlagigen (MWCNT, engl. multi-walled CNT) CNTs unterschieden. SWCNTs bestehen aus einer einlagigen Graphenschicht, die einen Durchmesser von etwa 0.4 bis 2 nm besitzt. MWCNTs dagegen bestehen aus mindestens zwei Graphenlagen mit Durchmessern von 1 bis 3 nm [68]. CNTs werden üblicherweise über Lichtbogenentladung, Laserablation oder CVD-Prozesse hergestellt [12]. Dabei eingesetzte Metallkatalysatoren können jedoch zur Reduzierung der elektrochemischen Stabilität bzw. zu parasitären Nebenreaktionen führen, was gerade hinsichtlich des CDI-Prozesses nachteilig ist [1]. Eine Anwendung von CNT-Werkstoffen als CDI-Elektroden wurde bereits von Wang et al [69] und Gao et al. [70] gezeigt. Bisherige Studien beschäftigen sich oftmals mit dem Einsatz von MWCNTs für die CDI-Anwendung. Hierbei zeigt sich jedoch, dass diese oftmals nur eine geringe spezifische Oberfläche aufweisen, sodass nur geringe Salzadsorptionskapazitäten erreicht werden [1]. In Kombination mit Aktivkohlepartikeln wirkt sich die Zugabe von MWCNTs jedoch positiv aus, da dadurch die Leitfähigkeit erhöht werden kann. Eine Verbesserung der CDI-Performance gegenüber herkömmlicher Aktivkohlen kann allerdings über die Verwendung von SWCNTs oder DWCNTs erreicht werden [5,71,72].

2.2.2.4 Ruß

Als Ruß bzw. Carbon Black werden schwarze, pulverförmige Feststoffe bezeichnet, die hauptsächlich (80-99.5 %) aus Kohlenstoff bestehen. Dabei wird zwischen kontrolliert hergestelltem, sogenanntem Industrieruß (engl. Carbon Black) und Ruß als Nebenprodukt von Verbrennungsprozessen unterschieden.

Weltweit gibt es für die Herstellung von Carbon Black zwei wesentliche Herstellungsprozesse, die auf die Zersetzung von flüssigen bzw. gasförmigen Kohlenwasserstoffen basieren [73]. Dabei ergeben sich sphärische Kohlenstoffpartikel, die zu größeren Partikeln aggregieren bzw. agglomerieren [74]. Die Partikel besitzen dabei quasi graphitische Eigenschaften, die aufgrund der geringen interpartikulären Abstände sowie wirkenden van der Waals Kräften zwischen den Partikeln, eine hohe Leitfähigkeit aufweisen [75]. Daher kommen Carbon Blacks gerade in der Batterie- und Superkondensatortechnik oftmals als Leitadditive zum Einsatz [76]. Aufgrund der oftmals geringen Oberfläche kann es jedoch zu einer Verschlechterung der Eigenschaften wie beispielsweise der Salzadsorptionskapazität kommen [2]. Hinsichtlich der Kosteneffizienz bieten Carbon Blacks jedoch einen wesentlichen Vorteil gegenüber MWCNT oder Graphen mit ähnlichen Eigenschaften [74,77].

2.2.2.5 Carbide-derived Carbons

Porada et al. setzten erstmals sogenannte Carbide-derived Carbons (CDC) als Elektrodenmaterialien im CDI-Prozess ein [25]. Bei CDC-Materialien handelt es sich um poröse Kohlenstoffe, die aus karbidischen Ausgangsstoffen, meist binäre Metallkarbide wie Titankarbid (TiC), gewonnen werden. Dabei werden in einem reaktiven Extraktionsverfahren die nicht kohlenstoffhaltigen Komponenten (meist Metallatome) selektiv entfernt. Als Reaktant dient dabei häufig Chlorgas [78]. Im Prozess bleibt so die äußere Struktur und das Volumen des Precursors erhalten, während sich eine innere Porosität ausbildet [78,79]. Die Wahl der Prozessparameter (Ausgangsstoffe, Synthesetemperatur und -druck) ermöglicht so eine gezielte Einstellung der Porosität. Über eine kontrollierte Auswahl der Prozessparameter sind so enge Porengrößenverteilungen erzielbar und Porengrößen lassen sich mit hoher Genauigkeit im Bereich von 0.5 bis 2.2 nm einstellen [25]. Mit steigender Extraktionstemperatur nimmt dabei die Porengröße zu und ein steigender Anteil an graphitischen Anteilen ist zu beobachten [80]. Insgesamt zeichnet sich das Verfahren durch eine hohe Reproduzierbarkeit der Materialeigenschaften sowie durch eine hohe Reinheit aus [78]. Eine gezielte Einstellung der entstehenden Kohlenstoffstrukturen kann für eine Optimierung dieser hinsichtlich kinetischer Aspekte sowie der aufgenommenen Salzmenge erfolgen [81].

Neben CDC-Materialien gibt es auch sogenannte PDCs (engl. polymer-derived ceramics), die über eine kontrollierte Pyrolyse zusätzlich die Ausbildung von größeren Mesoporen ermöglichen [82]. Hier steht vor allem die Reduzierung der Diffusionslimitierung von mikroporösen Netzwerken, wie sie in CDC-Materialien vorhanden sind, im Vordergrund. Eine weitere Entwicklung beschäftigt sich mit sogenannten CDC-Aerogelen, die aus vernetzten Polycarbosilanen bestehen [81]. CDC-Aerogele kombinieren den Vorteil von ultra-mikroporösen CDC-Strukturen mit einem weiteren Porensystem aufgrund der Aerogel-Anteile.

2.2.2.6 Geordnete Mesoporöse Kohlenstoffe

Geordnete mesoporöse Kohlenstoffe (OMC, engl. ordered mesoporous carbons) kommen seit 1999 zum Einsatz. Grund dafür sind unter anderem vorteilhafte Eigenschaften wie eine geordnete mesoporöse Struktur, eine enge Porengrößenverteilung neben einer hohen spezifischen Oberfläche sowie einer hohen elektrischen Leitfähigkeit und eines chemisch inerten Verhaltens [83]. Ziel hierbei ist es,

durch Mikroporen verursachte Massentransportlimitierungen durch die Existenz von Mesoporen zu reduzieren. Die durch Mesoporen verfügbare Oberfläche ist zugänglicher für Ionen, was zu einer erhöhten Salzadsorptionskapazität führen kann [84].

Für die Herstellung kann ein modifizierter Sol-Gel-Prozess verwendet werden. Dieser führt zu hoch periodisch hexagonalen oder kubischen Mesoporen mit einer durchschnittlichen Porengröße von 3-4 nm [1]. Die Prozesse zur Herstellung von OMCs sind jedoch oftmals aufwendig und kostspielig sowie umweltschädlich [84]. Zudem kann es zu einer nur unvollständigen, ineffizienten Nutzung der vorhandenen Mesoporen kommen, da es nicht möglich ist regelmäßige Strukturen und kontrollierbare Größen herzustellen [85]. Weitere Entwicklungen beschäftigen sich daher mit sogenannten o-OMCs (o-OMC, engl. open OMC). O-OMCs sind Nanopolyeder mit offenen, mesoporösen dreidimensionalen Strukturen, die zu einer hohen zugänglichen Oberfläche sowie kurzen Diffusionswegen der Ionen führen [85].

2.2.2.7 Metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs)

Metal-organic frameworks (MOFs) oder metallorganische Gerüstverbindungen sind Hybridstrukturen, die aus Metallionen und organischen Molekülen bestehen. MOFs besitzen eine periodische und regelmäßige Struktur, die zu interessanten Eigenschaften für den Einsatz in Batterien, Katalysatoren, Sensoren und anderen Anwendungen führt [86–88]. Diese Eigenschaften reichen von hohen spezifischen Oberflächen, geordneten Porositäten bis hin zu regelmäßigen und einheitlichen Morphologien. Auch im Bereich der CDI kommen MOFs zum Einsatz. Dabei dienen diese als Ausgangsstoffe, die über einen thermischen Prozess in poröse Kohlenstoffe überführt werden können [89]. Die entstehenden Strukturen bieten gleichmäßige Partikelgrößen mit einer geordneten, polyedrischen Struktur, die unter anderem gute Transporteigenschaften und geringe Tortuositäten bietet. Eine hierarchische Porengrößenstruktur kann zudem durch eine Zugabe von Atomen wie beispielsweise Stickstoff erreicht werden [86]. Weitere Entwicklungen basieren auf der direkten Verwendung von MOFs durch das Einbringen leitfähiger Polypropylenanoröhrchen [90] oder CNTs [91] oder der Verwendung von MOF-basierten CNTs [92]. Typischerweise verwendete MOF-Synthesen sind jedoch sehr aufwendig, teuer und generieren zudem ausschließlich geringe Substanzmengen, sodass eine industrielle Anwendung derzeit nicht gegeben ist [88].

2.2.3 Alternative Materialien

Neben kohlenstoffbasierten Elektrodenmaterialien haben sich im Bereich der CDI weitere Alternativen bewährt. Ein Ansatz beschäftigt sich mit redox-aktiven Elektrodenmaterialien, wie sie beispielsweise in Batterien und Superkondensatoren zum Einsatz kommen [93]. Im Unterschied zu herkömmlichen CDI-Materialien basieren diese nicht rein auf dem Effekt der Anlagerung von Ionen in elektrochemischen Doppelschichten, sondern auch auf Faradayschen Reaktionen, die an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt stattfinden [94]. Die Ionenadsorption findet dabei über eine Einlagerung der Ionen an Kristallplätzen oder zwischen den Atomen statt. Dies hat den Vorteil, dass die Einlagerung ionenspezifisch abläuft, sodass das Problem der Co-Ionen Abstoßung reduziert werden kann [95]. Dies kann zu einer Verbesserung der Effizienz des gesamten Prozesses führen (vgl. 2.1.4) [96]. Erste Untersuchungen gehen dabei auf Pasta et al. [97] zurück. Die Forscher der Ruhr-Universität Bochum verwendeten dabei ein System aus Natriummanganoxid (NMO, $\text{Na}_{2-x}\text{Mn}_5\text{O}_{10}$) als Kathodenmaterial [97]. Ein weiteres prominentes Beispiel der Nutzung von sogenannten Interkalationsmaterialien lieferten Srimuk et al. [98] mit der Verwendung von nanoporösen „XMenen“. Dabei handelt es sich um zweidimensionale Schichtmaterialien, die aus Übergangsmetallkarbiden bestehen wie beispielsweise $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [99]. Im Gegensatz zu Graphen liegen „XMene“ in mehreren Lagen vor, was eine Einlagerung der Ionen zwischen diesen Schichten während des Ladeprozesses ermöglicht [98].

2.3 Elektroanalytische Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die elektrochemischen Eigenschaften der verschiedenen Elektrodenmaterialien untersucht werden. Dazu werden im Folgenden die Methoden der Cyclovoltammetrie, der elektrochemischen Impedanzspektroskopie sowie der Aufbau einer elektrochemischen Messzelle genauer erläutert.

2.3.1 Elektrochemische Messzelle

Um elektrochemische Messungen wie Cyclovoltammetrie, Chronoamperometrie oder eine elektrochemische Impedanzspektroskopie durchführen zu können, wird eine sogenannte elektrochemische Messzelle benötigt. Diese besteht aus zwei bzw. drei Elektroden. Alle Elektroden befinden sich in einem Elektrolyten und sind mit einem Potentiostaten verbunden, der zur Aufprägung sowie Messung der entsprechenden

Strom- und Spannungsverläufe dient (s. Abbildung 2-4). Das zu untersuchende Material wird als Arbeitselektrode genutzt. Um einen Stromfluss durch die Zelle zu gewährleisten, wird eine Gegenelektrode eingesetzt. Dafür wird meist ein inertes Material verwendet, um den Einfluss der Oberfläche zu minimieren. Eine Referenzelektrode kann zusätzlich verwendet werden, um die Vorgänge an Arbeits- und Gegenelektrode isoliert voneinander betrachten zu können. Dies ist insbesondere für die Charakterisierung von elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren geeignet [100]. Die Referenzelektrode bildet dabei ein konstantes Bezugspotential, das sich während des gesamten Versuchsablaufs nicht ändert. Dieses ist für jede Referenzelektrode spezifisch.

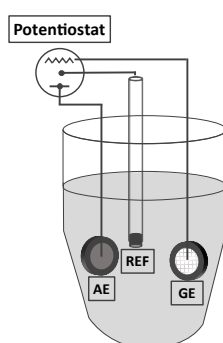


Abbildung 2-4: Messaufbau einer elektrochemischen Messzelle bestehend aus der zu charakterisierenden Arbeitselektrode (AE), der Gegenelektrode (GE), der Referenzelektrode (REF) und einem Potentiostaten.

2.3.2 Cyclovoltammetrie

Das Verfahren der Cyclovoltammetrie dient zur Charakterisierung der kapazitiven und pseudokapazitiven Eigenschaften der verwendeten Elektrodenmaterialien. Dabei ist eine hohe Kapazität eine Voraussetzung für eine effiziente und leistungsfähige potentialkontrollierte Separation [101]. Bei der Cyclovoltammetrie wird ausgehend von einer Anfangsspannung die Spannung schrittweise mit einer definierten Spannungsvorschubgeschwindigkeit erhöht bis eine maximale Spannung erreicht ist. Wird diese erreicht, wird die Spannung wieder schrittweise reduziert bis eine minimale Spannung erreicht ist (vgl. Abbildung 2-5a). Dieses Verfahren wird in mehreren Zyklen durchlaufen und der dabei an der Arbeitselektrode fließende Strom gemessen. Das Ergebnis wird üblicherweise in einem Cyclovoltammogramm dargestellt, das den gemessenen Strom über der aufgetragenen Spannung zeigt (vgl. Abbildung 2-5b). Um die Doppelschichtkapazität der Elektroden zu bestimmen, ist eine geringe

Spannungsvorschubgeschwindigkeit notwendig, da sich die Kapazität aufgrund von Stofftransportlimitierungen erst bei langsamen Geschwindigkeiten voll ausbilden kann.

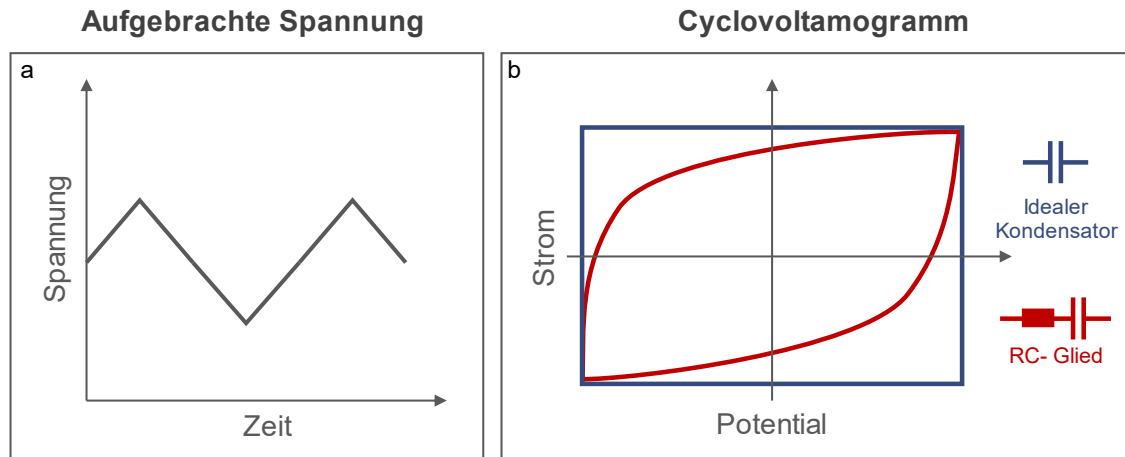


Abbildung 2-5: (a) aufgeprägter Spannungsverlauf in einem Cyclovoltammetrie-Versuch und (b) das resultierende Cyclovoltammogramm für einen idealen Kondensator (blau) und für ein reales Elektrodenmaterial, das mit Hilfe eines RC-Glieds dargestellt werden kann (rot)

Die Kapazität C eines idealen Kondensators kann dabei über den folgenden Zusammenhang beschrieben werden:

$$C = \frac{Q}{U} \quad \text{Gleichung 2-14}$$

Dabei ist Q die vom Kondensator aufgenommene Ladungsmenge und U die aufgebrachte Spannung. Unter der Annahme einer zeitunabhängigen Kapazität und einer konstanten Spannungsvorschubgeschwindigkeit ν kann in einem idealen Kondensator der geflossene Strom I wie folgt berechnet werden:

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{d}{dt}(C \cdot U) = C \cdot \frac{dU}{dt} = C \cdot \nu \quad \text{Gleichung 2-15}$$

In der Realität auftretende Widerstände innerhalb einer elektrochemischen Zelle führen jedoch zur Abweichung vom idealen Verhalten. Im Cyclovoltammogramm führt das zu Abweichungen von der idealen Rechteckform (siehe rote Kurve in Abbildung 2-5).

Solche Verläufe können mit Hilfe eines elektrischen Ersatzschaltbildes, eines sogenannten RC-Glieds, beschrieben werden. Dieses beinhaltet die Reihenschaltung eines ohmschen Widerstands R mit einem Kondensator C . Der Strom I , der in der Zelle fließt, kann mit Hilfe der folgenden Gleichung beschrieben werden:

$$I(U) = C \cdot v + (I_0 - C \cdot v) \cdot \exp\left(\frac{U_0 - U}{C \cdot v \cdot R}\right) \quad \text{Gleichung 2-16}$$

Dabei sind I_0 und U_0 die Werte des Stroms bzw. der Spannung zu Beginn der Messung.

2.3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) dient der Charakterisierung elektrochemischer Systeme (z.B. Elektrodenmaterialien) hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften. Insbesondere eignet sich die Methode, um elektrochemische Phänomene in porösen Materialien zu detektieren, da eine individuelle Betrachtung bestimmter Eigenschaften beispielsweise hinsichtlich der Diffusion oder der Kapazität möglich ist [102]. Die EIS-Methode ermöglicht eine Charakterisierung von frequenzabhängigen Eigenschaften, wie beispielsweise den Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht sowie von elektrochemischen Reaktionen. Des Weiteren ist eine Analyse von zeitabhängigen bzw. zeitbestimmenden Schritten in elektrochemischen Systemen möglich.

Für die Messung wird dem zu charakterisierenden System ein sinusförmiger Strom- oder Spannungsverlauf über einen großen Frequenzbereich von typischerweise 0.1-100.000 Hz aufgeprägt. Dabei wird die Spannungs- bzw. Stromantwort des Systems detektiert sowie die sich einstellende Phasenverschiebung (relativ zum Eingangssignal) aufgezeichnet. In Abhängigkeit der Zeit, kann das Anregungssignal wie in Gleichung 2-17 dargestellt werden. Dabei hängt der zeitliche Verlauf der Spannung $U(t)$ von der aufgeprägten Frequenz f (hier Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$) und der Spannungsamplitude U_a ab. Die zeitabhängige Stromantwort $I(t)$ des Systems beinhaltet zusätzlich die Phasenverschiebung φ (vgl. Gleichung 2-18).

$$U(t) = U_a \cdot (\cos(\omega t) + i \cdot \sin(\omega t)) \quad \text{Gleichung 2-17}$$

$$I(t) = I_a \cdot (\cos(\omega t + \varphi) + i \cdot \sin(\omega t + \varphi)) \quad \text{Gleichung 2-18}$$

Analog zum Ohm'schen Gesetz kann dann die Impedanz $Z(t)$ des Systems bestimmt werden, die sich aus einem realen und einen imaginären Teil zusammensetzt (vgl. Gleichung 2-19 und Gleichung 2-20).

$$Z(t) = \frac{U(t)}{I(t)} \quad \text{Gleichung 2-19}$$

$$Z(t) = Z_0 \cdot \cos(\varphi) + i \cdot Z_0 \cdot \sin(\varphi) \quad \text{Gleichung 2-20}$$

Für die Interpretation der EIS-Daten wird meist der sogenannte Nyquist-Plot verwendet. Im Nyquist-Plot wird der Imaginärteil der Impedanz über den realen Anteil aufgetragen. Die resultierenden Diagramme können dann mit Hilfe von elektrischen Ersatzschaltbildern gefittet werden, um so indirekt eine Aussage über die physikalischen Eigenschaften der getesteten Materialien zu treffen. Meist handelt es sich dabei um eine Kombination aus Widerständen und Kondensatoren. Im Falle eines elektrischen Widerstands treten Strom und Spannung in Phase auf, sodass der Imaginärteil null wird und der Realteil frequenzunabhängig (vgl. Gleichung 2-21). Im Nyquist-Plot ergibt sich so ein Punkt auf der x-Achse entsprechend des auftretenden Widerstands. Für einen Kondensator ergibt sich im Nyquist-Plot eine senkrechte Linie, die aus einer Phasenverschiebung von $\pi/2$ resultiert. Die Kapazität C lässt sich in Abhängigkeit des Imaginärteils der Impedanz Z_{imag} und der Frequenz nach Gleichung 2-22 berechnen. [102]

$$Z = \frac{U_a}{I_a} = R \quad \text{Gleichung 2-21}$$

$$Z_{\text{imag}} = \frac{1}{i\omega C} \quad \text{Gleichung 2-22}$$

Eine Übersicht über einige grundlegende Ersatzschabilder und die daraus resultierenden Nyquist-Plots sind in Abbildung 2-6 gezeigt. Da die Auswertung von EIS-Daten mittels des Nyquist-Plots auf der Übersetzung des zu untersuchenden Systems in äquivalente elektrische Schaltkreise basiert, werden eine Vielzahl an weiteren Elementen und Ersatzschabildern angewendet [103]. Auch für die Beschreibung von porösen Strukturen mit Hilfe von RC-Gliedern gibt es bereits verschiedene Studien [104–106].

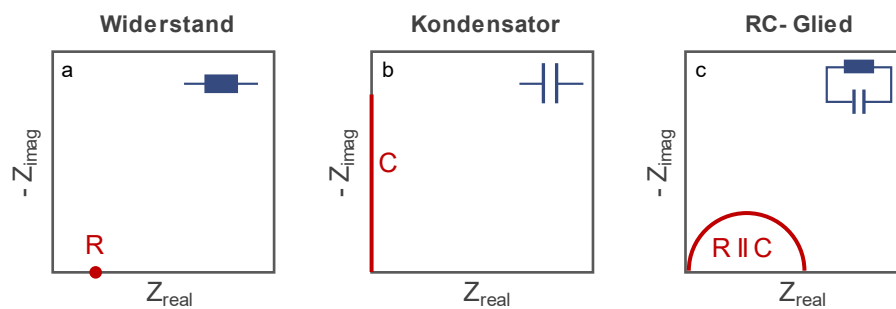


Abbildung 2-6: Darstellung grundlegender Ersatzschabilder (blau) und die daraus resultierenden Nyquist-Plots (rot) in Anlehnung an [107]

Im Falle einer porösen Elektrode ergibt sich ein Nyquist-Plot, der sich in Abhängigkeit der Frequenz in drei verschiedene Bereiche unterteilen lässt. Eine Nyquist-Darstellung eines idealen Doppelschichtkondensators ist in Abbildung 2-7 dargestellt.

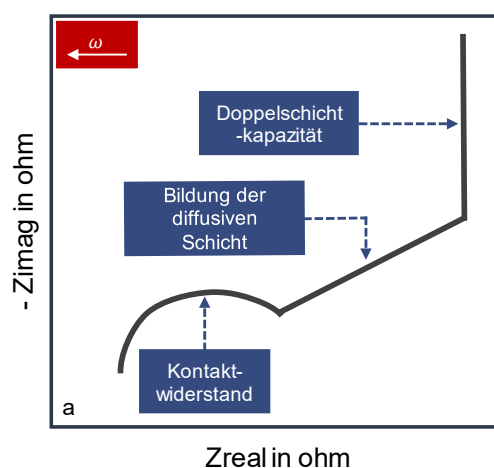


Abbildung 2-7: Darstellung der EIS-Ergebnisse eines idealen Doppelschichtkondensators im Nyquist Plot in Anlehnung an [27]

Die Verschiebung des Plots auf der x-Achse ist auf den vorhandenen Elektrolytwiderstand zurückzuführen. Im Bereich hoher Frequenzen ergibt sich ein Halbkreis, der die Kontaktwiderstände zwischen Elektrode und Stromableiter beschreibt sowie die Oberflächenkapazität an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Stromableiter. Bei mittleren Frequenzen ergibt sich eine Gerade mit einer Steigung von etwa 45° . Die Steigung ist dabei abhängig von der Porenform. Ein Winkel von 45° ergibt sich für perfekt zylindrisch geformte Poren [108]. Dieser Bereich ist dominiert von Diffusionseffekten von Ionen in die Poren und dem Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht. Bei niedrigen Frequenzen zeigt sich eine weitere Gerade, die das kapazitive Verhalten der Elektrode abbildet. Liegt eine perfekte Isolierung des Versuchsaufbaus vor, kann ein perfekt kapazitives Verhalten erreicht werden. Im Nyquist-Plot führt das im Falle einer sehr engen Porengrößenverteilung zu einer Steigung von 90° . Die Steigung der Gerade nimmt ab, wenn eine breitere Porengrößenverteilung vorliegt [108].

2.4 Nukleinsäuren

Die Aufreinigung und Separation von DNA aus Zelllysaten ist eines der wichtigsten Anwendungen der modernen Molekularbiologie und Biotechnologie. Aufgereinigte Nukleinsäuren spielen beispielsweise in der medizinischen Diagnostik eine wichtige Rolle zum Nachweis von Erbkrankheiten, Onkogenen oder Pathogenen. Des Weiteren ist die Aufreinigung von Nukleinsäuren eine grundlegende Methode für Folgeanwendungen wie Genamplifikation, cDNA-Synthese sowie für die DNA-Sequenzierung. [6–8,10]

Im Folgenden werden die grundsätzlichen Eigenschaften von Nukleinsäuren sowie einige klassische Separationsverfahren näher erläutert.

2.4.1 Aufbau und Eigenschaften von Nukleinsäuren

Unter den Nukleinsäuren werden die Molekülgruppen Desoxyribonukleinsäure (DNA, engl. desoxyribonucleic acid) und Ribonucleinsäure (RNA, engl. ribonucleic acid) zusammengefasst. Diese sind Träger der genetischen Information aller Lebewesen. Nukleinsäuren sind Biomakromoleküle, die sich aus verschiedenen Untereinheiten, sogenannten Nukleotiden, zusammensetzen. Ein Nukleotid besteht im Wesentlichen aus drei Komponenten: eine Phosphatgruppe, ein Zuckermolekül (Ribose) und eine

stickstoffhaltige Base, die als Nukleinbase bezeichnet wird. Die strukturelle Anordnung der Nucleinsäuren wird überwiegend durch die Phosphat- und Zuckerguppen bestimmt, während die Nucleinbasen die genetischen Informationen enthalten und übertragen. Bei den Zuckermolekülen handelt es sich um Pentosen bestehend aus fünf Kohlenstoffatomen.

Es existieren fünf Nucleinbasen, die in Abbildung 2-8 dargestellt sind. Die Basen lassen sich in zwei Gruppen unterteilen. Zu der Gruppe der Purinbasen gehören Adenin und Guanin, während Cytosin, Uracil und Thymin zu den Derivaten der Pyrimidinbasen gehören. Die Basen Adenin, Guanin, Cytosin und Thymin sind in der DNA enthalten. In der RNA hingegen ist die Thyminbase durch Uracil ersetzt.

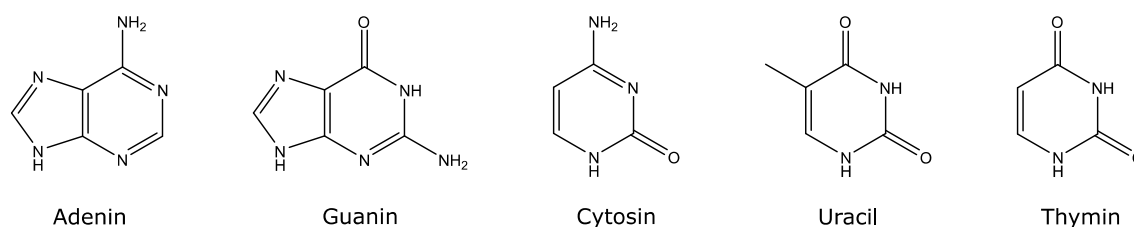


Abbildung 2-8: Darstellung der Nucleinbasen in Anlehnung an [109]

RNA und DNA unterscheiden sich zudem am C2'-Kohlenstoffatom des Zuckermoleküls (vgl. Abbildung 2-9). Im RNA-Molekül ist hier eine Hydroxylgruppe gebunden, während diese im DNA-Molekül durch ein einfaches Wasserstoffatom ersetzt ist.

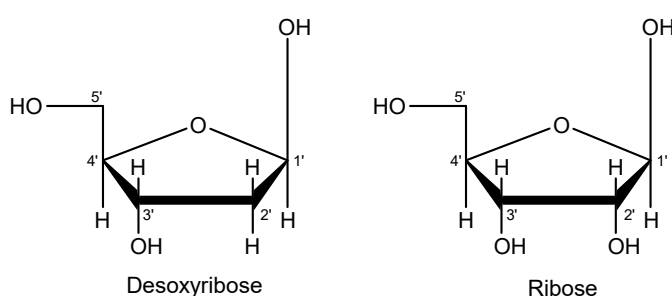


Abbildung 2-9: Darstellung der Zuckermoleküle im RNA- bzw. DNA-Molekül in Anlehnung an [109]

Die Zuckermoleküle untereinander werden über eine Phosphodiesterbindung mit den Phosphatgruppen zu langen Nucleotid-Ketten verknüpft. Dabei wird ein Sauerstoffatom der Phosphatgruppe mit der OH-Gruppe am 5'-Ende des Zuckers eines Nucleotids verknüpft. Ein weiteres Sauerstoffatom bindet zusätzlich mit dem 3'-Ende des nächsten

Zuckermoleküls. Insgesamt ergibt sich so eine periodische Anordnung der Phosphat- und Zuckermoleküle in der Hauptkette und den Nukleinsäuren als Seitenketten. Jede Kette besitzt ein 3'-Hydroxyl-Ende sowie ein 5'-Phosphat-Ende. Eine Darstellung eines DNA-Moleküls ist in Abbildung 2-10 zu sehen.

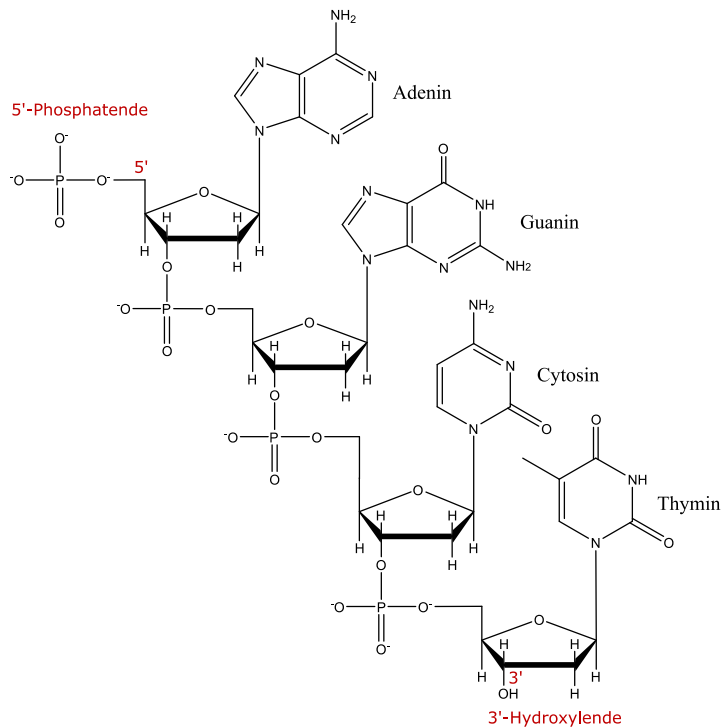


Abbildung 2-10: Darstellung eines DNA-Moleküls in Anlehnung an [109]

Eine besonders stabile DNA-Konfiguration ergibt sich, wenn sich zwei Nukleotidketten antiparallel zusammen lagern und eine sogenannte Doppelhelix gebildet wird. Zwei DNA-Stränge werden dabei durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten, die sich zwischen zwei Basen zweier Stränge ausbilden. Jede Base verbindet sich dabei nur spezifisch mit einer anderen Base. Sodass sich Guanin nur mit Cytosin und Adenin nur mit Thymin bzw. Uracil verbindet. Insgesamt ergibt sich so eine doppelsträngige Helix mit einem Durchmesser von etwa 2 nm und etwa 10 Basenpaaren pro vollständige Windung.

In wässriger Lösung ergibt sich aufgrund des ionischen Charakters des vorhandenen Phosphatrests eine negative Ladung, welcher aus diesem Grund als negatives Phosphatrückgrat bezeichnet wird. Die Anzahl negativer Ladungen ist dabei proportional zur Kettenlänge [110,111].

2.4.2 Klassische Separationsverfahren

Ziel bei der Aufreinigung von DNA bzw. RNA ist es, das Zielmolekül von Verunreinigungen wie Proteinen, Kohlenhydraten, Lipiden oder anderen Nukleinsäuren (z.B. RNA-freie DNA) zu isolieren und zu trennen. Bei den Ausgangslösungen handelt es sich dabei oftmals um hochkomplexe Mischungen, die effiziente, reproduzierbare und zuverlässige Methoden zur Aufreinigung der enthaltenen Nukleinsäuren erfordern [112]. Daraus ergeben sich folgende Anforderungen für den Prozess: Ein effizientes Verfahren sollte eine hohe Reproduzierbarkeit sowie geringe Kosten verursachen. Zudem sollten eine hohe Qualität, Reinheit sowie hohe Ausbeuten im Vordergrund stehen. Des Weiteren spielen eine schnelle und einfache Handhabung eine bedeutende Rolle [6,112–114].

Seit Friedrich Miescher 1869 erstmals erfolgreich DNA isolierte [115], wurden verschiedene Verfahren entwickelt, die auf unterschiedlichen Wechselwirkungsmechanismen beruhen. Grundsätzlich kann zwischen konventionellen Extraktionen in flüssiger Phase und Festphasenextraktionen unterschieden werden [116]. Bei vielen aktuell verwendeten Separationstechniken kommen häufig stark toxische Reagenzien zum Einsatz, die aufwendig und kostenintensiv entsorgt werden müssen. Zudem bestehen viele Verfahren aus zahlreichen Prozessschritten wie beispielsweise häufige Wasch- und Fällungsschritte sowie Zentrifugationen. Diese machen die Aufreinigung teuer sowie zeit- und laborintensiv. Eine Vielzahl an Prozessschritten erhöht zudem die Verunreinigung und Kreuzkontamination sowie die Gefahr der Degradation der Nukleinsäuren. [114,117]

Die DNA-Aufreinigung und Separation gliedert sich grundsätzlich in vier wesentliche Schritte: die Zellyse, die die Zell- bzw. Gewebestruktur zerstört, die Denaturierung von Proteinkomplexen, die sich im Zellkern befinden, die Inaktivierung der zellulären Nukleasen wie DNase und RNase, sowie die Separation der DNA von anderen Zellbestandteilen [7].

Die Zellyse ist der initiale Schritt einer DNA-Separation. Hier werden die Zell- und Gewebestrukturen zerstört, um die DNA aus dem Zellinneren freizusetzen. Verschiedene Methoden werden dafür aktuell verwendet. Beispielsweise können die Zellen aktiv durch mechanische, thermische Einwirkung (z.B. Ultraschall, Vortexmischer) oder über chemische Mittel wie Natronlauge (alkalische Lyse) zerstört werden [118,119].

Weitere Ansätze beschäftigen sich mit dem Einsatz von elektrischen Feldern oder mit der sogenannten elektrochemischen Lyse durch lokale spannungsinduzierte pH-Erhöhungen [118,120]. Im Folgenden werden einige wichtige Separationsverfahren vorgestellt.

2.4.2.1 Phenol-Chloroform Extraktion (Zwei-Phasen-Extraktion)

Die Phenol-Chloroform-Extraktion ist ein Verfahren, das auf den unterschiedlichen Löslichkeiten der zu trennenden Substanzen (z.B. Proteine, DNA, RNA) beruht. Dazu wird eine Phenol-Chloroform-Lösung in die zu extrahierende Lösung gegeben und es bildet sich eine zweiphasige Emulsion. Des Weiteren wird eine chaotrope Denaturierungsreagenz wie z.B. Guanidiniumthiocyanat zugegeben, um vorhandene Verunreinigungen mit Proteinen zu denaturieren. Durch Zentrifugieren setzen sich die Verunreinigungen in der organischen Phase (Phenol und Chloroform) am Boden ab, während die Nukleinsäuren in der wässrigen Lösung in der oberen Schicht erhalten bleiben und in ein anderes Gefäß überführt werden können. Um eventuelle Phenolrückstände zu beseitigen, erfolgt anschließend eine Alkoholfällung [7,116]. Dabei ist zu beachten, dass Phenol ätzend, toxisch und leicht entzündlich ist, sodass der Umgang damit eine Gesundheitsgefährdung darstellen kann. Zudem ist eine aufwendige Entsorgung der organischen Lösungsmittel vorzunehmen [116].

2.4.2.2 Cetyltrimethylammoniumbromid (CTBA)-Fällung

Eine Fällung mittels Cetyltrimethylammoniumbromid (CTBA) wird vornehmlich verwendet, um die DNA aus pflanzlichen Zellen zu extrahieren. CTBA ist ein nicht-ionisches Tensid, das mit Nukleinsäuren unlösliche Komplexe bildet. Dafür muss zunächst die vorhandene Zellwand durch einen zusätzlichen Zerkleinerungsschritt (enzymatisch oder mechanisch) zerstört werden, um Zugang zu den Nukleinsäuren zu erhalten. Anschließend folgt die Fällung mittels CTBA. Dabei werden Verunreinigungen wie Proteine und andere Zellbestandteile in Lösung gehalten. Die unlöslichen Bestandteile werden durch Zentrifugation abgetrennt. Anschließend erfolgt eine Kombination aus einer Chloroform Extraktion und einer Fällung mit Ethanol. [7]

2.4.2.3 Cäsiumchlorid-Dichtegradienten-Zentrifugation

Ein weiteres Verfahren, das zu einer sehr hohen DNA-Reinheit führt, ist die sogenannte Cäsiumchlorid (CsCl)-Dichtegradienten-Zentrifugation. Dabei wird die Eigenschaft von CsCl genutzt, dass sich während des Zentrifugierens ein Konzentrationsgradient

ausbildet. Dieser kontinuierliche Dichtegradient kann genutzt werden, um Proteine, DNA und RNA anhand der unterschiedlichen Dichte zu trennen. Bei Zugabe von Ethidiumbromid kann zudem eine Trennung von Plasmid-DNA und bakterieller DNA erfolgen. Ethidiumbromid lagert sich dabei in unterschiedlichem Ausmaß in die DNA-Strukturen ein, was zu einer unterschiedlichen Akkumulation im Dichtegradienten führt. Aufgrund der Komplexität der Zentrifugation, des hohen Arbeitsaufwands, der hohen Fehleranfälligkeit sowie der hohen Kosten kommt das Verfahren jedoch selten zum Einsatz. [7,116]

2.4.2.4 Silica-Matrix

Eine Variante der Festphasen-Extraktion ist die sogenannte Extraktion mit einer Matrix aus Siliziumdioxid (engl. silica), die erstmalig von Boom et al. [121] durchgeführt wurde. Dieses Verfahren beruht auf der spezifischen Bindung von DNA-Molekülen an die Silikat-Oberfläche. Die hohe Affinität der DNA-Moleküle an die Silica-Matrix zu adsorbieren basiert auf der Ausbildung von Kationenbrücken durch die Anwesenheit von chaotropen Salzen wie beispielsweise Natriumperchlorat oder Guanidiniumthiocyanat, die die negativ geladenen Sauerstoffe im Phosphat-Rückgrat der DNA anziehen. Natriumkationen zerstören dabei die Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen der Lösung und den negativ geladenen Sauerstoffionen im Silikat. Dies findet unter hohen Salzkonzentrationen bei $\text{pH} \geq 7$ statt. Durch verschiedene Waschschriffe können alle Kontaminationen entfernt werden. Die DNA kann anschließend durch niedrige Salzkonzentrationen, Wasser oder TE-Puffer (wässrige Lösung von Tris(hydroxymethyl)aminomethan und Ethylendiamintetraacetat) eluiert werden. [7,116]

2.4.2.5 DNA-Separation mittels Magnetpartikeln

Ein weiteres Verfahren ist die Separation mittels Magnetpartikeln (engl. magnetic beads). Im Gegensatz zu vielen Flüssigphasenseparationen können dabei zeit- und energieaufwendige Zentrifugationsschritte vermieden werden. Zudem werden die dabei auftretenden hohen Scherkräfte vermieden, die eine Zersetzung der DNA zur Folge haben können. Des Weiteren eignet sich das Verfahren für eine automatisierte Anwendung und somit auch für Anwendungen mit hohen Durchsätzen [10,116]. Zum Einsatz kommen Mikropartikel, die aufgrund von nanoskaligen Magnetiteinschlüssen ferri- oder superparamagnetische Eigenschaften besitzen. Beispiele sind magnetisches Silica oder carboxylierte Magnetbeads, die so funktionalisiert werden, dass

Nukleinsäuren daran binden. Bei Aufbringen eines Magnetfeldes können die an die Magnetpartikel gebundenen Nukleinsäuren so von Verunreinigungen separiert werden [7,10]. Derzeit sind verschiedene, kommerzielle Magnetpartikel und Aufreinigungskits verfügbar, sodass ein weiterer Anwendungsbereich abgedeckt werden kann [117].

2.4.2.6 Ionenaustauschmembranen

Ein vielfach verwendetes Verfahren zur Aufreinigung von DNA ist die Verwendung von Ionenaustauschmembranen. Die Membranen bestehen dabei überwiegend aus Diethylaminoethylzellulose (DEAE) oder Dextran. Aufgrund der vorhandenen positiven Oberflächengruppen kommt es zu einer Wechselwirkung mit den negativen Phosphatresten der DNA. Das Bindeverhalten ist dabei maßgeblich vom vorhanden pH-Wert sowie der Ionenstärke des verwendeten Puffers abhängig und kann je nach Anwendungsfall optimiert werden. Während die DNA über einen weiten Konzentrationsbereich des eingesetzten Puffers an die Membran bindet, können Proteine, RNA und andere Verunreinigungen bereits bei mittleren Ionenkonzentrationen eluiert werden. Die DNA kann anschließend bei hohen Salzkonzentrationen oder niedrigen pH-Werten eluiert werden [7,116]. Abschließend erfolgt eine Fällung mit Alkohol, um die DNA vom Salz zu trennen. Trotz der vielfältigen Anwendung des Verfahrens ist auch dieses fehleranfällig. Beispielsweise besitzt die Membran nur eine limitierte Bindungskapazität. Zudem ist eine genaue Einstellung der Pufferlösungen sowie Ionenkonzentration nötig, da es sonst zu einer verfrühten DNA-Elution kommen kann. [116]

3 Material und Methoden

Im Folgenden werden die verwendeten Materialien sowie Methoden zur Charakterisierung der Kohlenstoffmaterialien, der Elektrodenherstellung und der Sorptionsversuche erläutert. Eine Liste der verwendeten Geräte, Chemikalien und Software ist im Anhang A.1 und A.2 zu finden.

3.1 Verwendete Elektrodenmaterialien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Kohlenstoffmorphologien als Elektrodenmaterialien getestet. Diese lassen sich grundsätzlich in die Kategorien Aktivkohle, Carbon Black, CDC, Carbon Aerogel, CNT und Graphen unterteilen. Eine Übersicht der verwendeten Materialien ist in den folgenden Tabellen dargestellt. Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die verwendeten Aktivkohlematerialien. Die hier getesteten Materialien beinhalten sowohl faserbasierte Materialien (ACC20, ACC15, ACN20) sowie das Aktivkohlepulver Carbopal. Die faserbasierten Aktivkohlegewebe unterscheiden sich hinsichtlich des Aktivierungsprozesses sowie in der Fabrikation.

Tabelle 2: Übersicht der verwendeten Aktivkohlematerialien

Bezeichnung in der Arbeit	Bezeichnung des Herstellers	Hersteller	Beschreibung
ACC20	ACC-5092-20	Kynol Europa GmbH, Deutschland	Aktivkohlegewebe
ACC15	ACC-5092-15	Kynol Europa GmbH, Deutschland	Aktivkohlegewebe
ACN20	ACC-305-20	Kynol Europa GmbH, Deutschland	Aktivkohlefließ
Carbopal	Carbopal SC11	Donau Carbon, Deutschland	Aktivkohlepulver

Tabelle 3 stellt die verwendeten Carbon Black Materialien vor. Bei den genannten Materialien handelt es sich um Leitruße, die laut Herstellerangaben eine erhöhte spezifische Oberfläche gegenüber herkömmlichen Leitrußen aufweisen.

Tabelle 3: Übersicht der verwendeten Carbon Black Materialien

Bezeichnung in der Arbeit	Bezeichnung des Herstellers	Hersteller	Beschreibung
Kettenblack ECP	Kettenblack ECP	Lion Specialty Chemicals CO., LTD, Japan	Leitruß
Kettenblack 600	Kettenblack ECP 600JD	Lion Specialty Chemicals CO., LTD, Japan	Leitruß

Die in Tabelle 4 dargestellten CDC-Materialien wurden von der Technischen Universität Darmstadt zur Verfügung gestellt. Die Bezeichnung der Materialien bezieht sich auf die Synthesetemperatur. Die Bezeichnung „CDC1200“ steht somit für eine Synthesetemperatur von 1200°C. Im Rahmen dieser Arbeit wurden der Einfluss drei verschiedener Herstellungstemperaturen untersucht, da diese die Porengrößen im Material beeinflusst [79]. Alle CDC-Materialien wurden über einen Titancarbid (TiC) Precursor hergestellt.

Tabelle 4: Übersicht der verwendeten Carbide-derived Carbon Materialien

Bezeichnung in der Arbeit	Bezeichnung des Herstellers	Hersteller
CDC1200	Carbide derived carbon	TU Darmstadt
CDC1400	Carbide derived carbon	TU Darmstadt
CDC1600	Carbide derived carbon	TU Darmstadt

In Tabelle 5 sind alle weiteren Materialien gezeigt. Dabei handelt es sich um ein Carbon Aerogel und um MWCNTs. Des Weiteren wurde ein kommerziell verfügbares Graphenmaterial verwendet.

Tabelle 5: Angaben zu den verwendeten Materialien Carbon Aerogel und CNT

Bezeichnung in der Arbeit	Bezeichnung des Herstellers	Hersteller
Carbon Aerogel	Carbon Aerogel Paper (Grade II)	Reade International Corporation, USA
CNT	Multi-walled Carbon Nanotube Powder	Nanostructured & Amorphous Materials Inc., USA

Neben den unterschiedlichen Herstellungsrouten und daraus resultierenden Eigenschaften unterscheiden sich die Materialien zudem in der Erscheinungsform. Die

Materialien ACC20, ACC15, ACN20 sowie das Carbon Aerogel standen als Schichtelektroden zur Verfügung und konnten daher unmittelbar zur Charakterisierung und für die Separationsversuche verwendet werden. Alle anderen Materialien lagen pulverförmig vor und wurden über einen Rakelprozess auf eine Graphitträgerschicht aufgebracht (vgl. 3.5).

3.2 Verwendete Elektrolytlösungen

In Tabelle 6 ist eine Übersicht über die verwendeten und untersuchten Elektrolytlösungen dargestellt. Vorbereitende Versuche wurden mit NaCl durchgeführt, um die Ergebnisse mit Literaturdaten vergleichen zu können. Weiterhin wurden Versuche mit den Nucleotiden Desoxycytidinmonophosphat (dCMP) und Desoxythymidinmonophosphat (dTMP) durchgeführt sowie mit zwei verschiedenen Nucleinbasen, die sich hinsichtlich ihres Molekulargewichts unterscheiden.

Tabelle 6: Übersicht über die verwendeten Elektrolytlösungen

Bezeichnung in der Arbeit	Bezeichnung des Herstellers	Hersteller	Eigenschaften
NaCl	Natriumchlorid	Merck KGaA, Deutschland	
DNA1	Desoxyribonucleic acid sodium salt from salmon tests	Merck KGaA, Deutschland	~ 2000 Basenpaare, hohes Molekulargewicht
DNA2	Desoxyribonucleic acid, low molecular weight from salmon sperm	Merck KGaA, Deutschland	Verringertes Molekulargewicht,
dCMP	2'-Deoxycytidine 5'-monophosphate	Merck KGaA, Deutschland	DNA-Baustein
dTMP	Thymidine 5'-monophosphate disodium	Merck KGaA, Deutschland	DNA-Baustein

3.3 Charakterisierung der Kohlenstoffmaterialien

3.3.1 Strukturcharakterisierung

3.3.1.1 Charakterisierung der Oberfläche mittels Rasterelektronenmikroskopie

Eine optische Analyse der Oberflächenbeschaffenheit der getesteten Aktivmaterialien wurde mit dem Environmental Scanning Electron Microscope (XL 30 ESEM, Philips, USA) durchgeführt. Das Prinzip des Rasterelektronenmikroskops basiert auf der Wechselwirkung eines fokussierten Elektronenstrahls mit der zu analysierenden Probenoberfläche [122]. Für die Analyse wurden Bruchstücke der Elektrodenmaterialien auf eine leitfähige Trägerfolie aufgebracht und unter Hochvakuum (10^{-6} mbar) mittels des Elektronenstrahls analysiert. Dabei wurde eine Beschleunigungsspannung von 20 kV verwendet.

3.3.1.2 Charakterisierung der spezifischen Oberfläche mittels Gasadsorption

Die Charakterisierung der spezifischen Oberfläche sowie der Porengrößenverteilung wurde mittels Gasadsorption durchgeführt. Das verwendete Prinzip beruht auf der Bestimmung des Druckunterschieds eines definierten Volumens eines Analyse-gases, das über die zu bestimmende Probe geleitet wird. Findet eine Adsorption des Analyse-gases statt, fällt der Druck bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Aus der Druckdifferenz kann so das adsorbierte Volumen berechnet und eine Adsorptions-Isotherme bestimmt werden. Die daraus resultierende spezifische Oberfläche kann nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode) bestimmt werden. In die Berechnung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode geht jedoch ausschließlich der lineare Teil der Adsorptionsisotherme ein. Dieser beschreibt die Adsorption durch die Bedeckung der Oberfläche [123]. Gerade in hoch porösen Oberflächen kann Adsorption auch durch Auffüllen der Poren stattfinden. Dies führt dazu, dass mittels BET berechnete Oberflächen unrealistisch hohe Werte annehmen können. Deshalb kommen insbesondere für die Bewertung von hoch porösen Werkstoffen oftmals sogenannte Dichtefunktionaltheorien (DFT, engl. Density Functional Theory) zum Einsatz, die die Sorption und Kapillarkondensation in verschieden geformten Poren (schlitzförmig, zylindrisch, etc.) besser abbilden können. [12]

Für die Messung wurde ein Autosorb 1-MP-System (Anton Paar, Graz) verwendet. Als Analyse-gas wurde Argon bei einer Temperatur von 87 K genutzt, da dieses sich

insbesondere für mikroporöse Strukturen eignet [123]. Für die Auswertung und Bestimmung der spezifischen Oberfläche, der Porengrößenverteilung und des Porenvolumens wurde die QSDFT (Quenched Solid Density Functional Theory) für schlitzförmige- bzw. schlitzförmige und sphärische Poren verwendet.

3.3.2 Oberflächencharakterisierung mittels XPS

Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, engl. X-ray electron spectroscopy) wurde die Oberfläche der verschiedenen Elektrodenmaterialien untersucht. Die untersuchte Probe wird dabei mit hochenergetischer Röntgenstrahlung angeregt, sodass Photoelektronen aus dem Material austreten. Dabei können die kinetischen Energien der austretenden Elektronen in Bindungsenergien umgerechnet werden, die charakteristisch sind für die Orbitale aus denen das Elektron stammt. Die Eindringtiefe des Röntgenstrahls beträgt dabei lediglich etwa 10 nm, sodass eine Analyse der an der Oberfläche präsenten funktionellen Gruppen möglich ist [124]. Vorhandene Oberflächengruppen spielen eine maßgebliche Rolle bei der potentialfreien Adsorption und haben einen erheblichen Effekt auf die Effizienz des CDI-Systems [3].

Die Experimente wurden dabei im Rahmen der Karlsruhe Nano Micro Facility (KNMF) am Institut für Angewandte Materialien (IAM-ESS) durchgeführt. Dabei kam ein K-Alpha+ XPS Spektrometer der Firma ThermoFisher Scientific (UK) zum Einsatz. Als Strahlenquelle diente eine monochromatische Al K α -Strahlenquelle mit einer Spotgröße von 400 μ m. Zur Bearbeitung der gemessenen Daten wurde die Software Thermo Advantage verwendet. Alle Spektren wurden über ein Voigt-Profil gefittet und auf den C1s Peak bei 284.4 eV referenziert.

3.3.3 Elektrochemische Verfahren

Die verwendeten Materialien wurden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften charakterisiert, da diese insbesondere für die potentialkontrollierte DNA-Aufreinigung eine entscheidende Rolle spielen. Zur Charakterisierung wurden die Methoden der Cyclovoltammetrie und der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) verwendet. Diese werden in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

3.3.3.1 Elektrochemische Messzelle

Für die Messung wurde eine Drei-Elektroden-Anordnung bestehend aus Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode verwendet (vgl. Abbildung 2-4). Alle drei Elektroden wurden für die Messung mit einem Potentiostaten verbunden. Dabei wurden die zu untersuchenden Elektrodenmaterialien als Arbeitselektrode verwendet. Als Gegenelektrode wurde eine platinierter Titan-Netz-Elektrode verwendet. Eine ausführliche Beschreibung des Platinierungsvorgangs kann dem Anhang entnommen werden (vgl. Anhang A.3). Um einen festen Bezugspunkt gegenüber der Arbeitselektrode zu bilden wurde eine Ag/AgCl-Referenzelektrode verwendet. Die verwendeten Messaufbauten sind in Abbildung 3-1 zu sehen.

Für schichtförmig vorliegende Materialien wurde eine Elektrode mit 15 mm Durchmesser aus dem zu charakterisierenden Material ausgestanzt und mittels eines Golddrahtes kontaktiert. Zur Fixierung diente ein Kunststoffring. Der Golddraht wurde durch ein Plexiglasröhrchen geführt und mit der entsprechenden Elektrode des Potentiostaten verbunden.

Für die Messung der pulverförmig vorliegenden Elektrodenmaterialien wurde eine 3D-gedruckte Zelle gefertigt, die sowohl den Elektrolyten als auch die zu charakterisierende Elektrode beinhaltet. Das Pulver wurde von einer Filtermembran sowie durch ein grobes Kunststoffnetz vom Elektrolyten getrennt und konnte mittels einer Schraubvorrichtung von unten in den Elektrolyten eingebracht werden. Hierbei wurde auf einen gleichmäßigen Anpressdruck geachtet. Eine Masse von 15 mg wurde als Elektrode verwendet. Das Pulver wurde mit einer platinierter und vergoldeter Titan-Elektrode kontaktiert (vgl. Anhang A.3). Die Referenzelektrode wurde durch eine seitliche Schraubvorrichtung in die Zelle eingebracht. Als Gegenelektrode diente auch in diesem Aufbau eine platinierter Netz-Elektrode, die in die Elektrolytlösung eingebracht wurde.

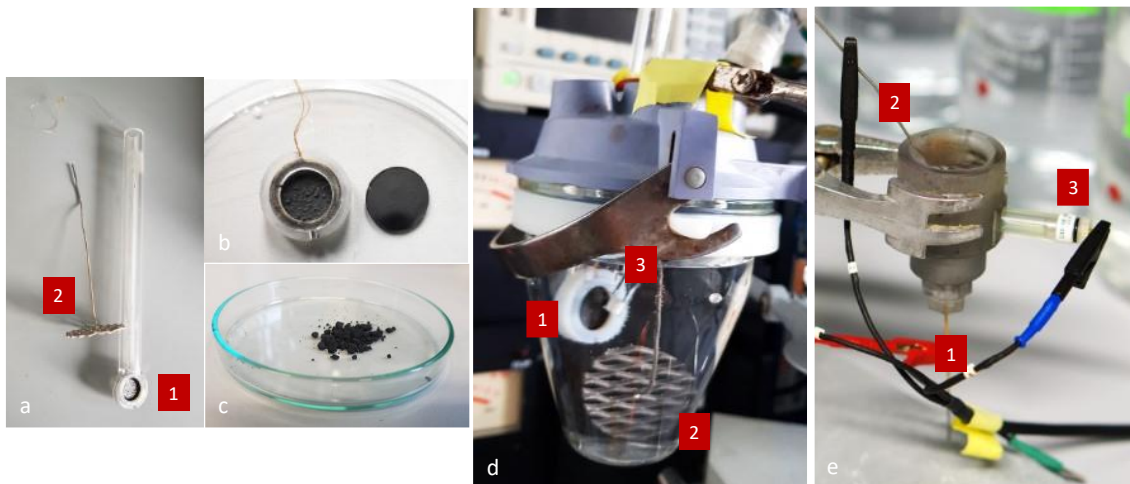


Abbildung 3-1: Darstellung der verwendeten Versuchsaufbauten für elektrochemische Messungen. In (a) sind die Arbeits- und Gegenelektrode für schichtförmige Elektrodenmaterialien dargestellt. (b) zeigt die Befestigung sowie Kontaktierung der Arbeitselektrode mittels des Kunststoffrings und des Golddrahts. (c) zeigt ein pulverförmiges Ausgangsmaterial. In (d) ist die elektrochemische Messzelle für schichtförmige Elektroden gezeigt und in (e) der Aufbau für pulverförmige Materialien. In allen Abbildungen zeigt die Nummerierung die Art der Elektrode an. Dabei zeigt (1) die Arbeitselektrode, (2) die Gegenelektrode und (3) die Referenzelektrode.

3.3.3.2 Cyclovoltammetrie

Die spezifische Kapazität der Elektrodenmaterialien wurde mit Hilfe von Cyclovoltammetrie bestimmt. Für die Messung wurde über einen Potentiostaten (MultiEmStat, PalmSens BV, Niederlande) ein Spannungsfenster von 0-0.2 V mit einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 0.0001 V/s aufgebracht und die resultierende Stromstärke gemessen. Dazu wurden die Messvorrichtungen, wie in Kapitel 3.3.3.1 dargestellt, verwendet. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (RE-1B, C3 Prozess- und Analysetechnik GmbH, Deutschland) genutzt. Pro Material wurden 3 Messungen durchgeführt mit jeweils 3 Spannungszyklen. Als Elektrolyt wurde NaCl bei einer Konzentration von 50 mM verwendet.

Die Auswertung der erhaltenen Ergebnisse wurde mittels eines MATLAB-Skripts (s. Anhang A.4) durchgeführt. Dies berücksichtigt, die in einem realen System auftretenden Widerstände über einen Fit der Ergebnisse mittels eines RC-Gliedes (vgl. Kapitel 2.3.2). Eine ausführliche Erklärung der für die Berechnung verwendeten Gleichungen ist in Kapitel 2.3.2 dargestellt (vgl. Gleichung 2-14 bis Gleichung 2-16).

3.3.3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie wurde ebenfalls in einer Drei-Elektroden-Anordnung und den in Kapitel 3.3.3.1 vorgestellten Messvorrichtungen durchgeführt. Dafür wurde ein Potentiostat (Gamry Interface 5000E, Gamry Instruments Inc, USA) mit eingebauter Frequenzgang-Analyse (FRA-Modul, engl. frequency response analysis) verwendet. Für die Messung wurde dem System ein sinusförmiges Spannungssignal in einem Frequenzbereich von 0.009-10 000 Hz aufgeprägt. Die Spannungsamplitude betrug dabei 10 mV. Als Elektrolytlösung wurde NaCl in einem Konzentrationsbereich von 25-1000 mM verwendet. Die Auswertung erfolgte mittels der Software Echem Analyst (Version 7.8.2, Gamry Instruments Inc, USA).

3.4 Nyquist Incline Frequency Plot

Um eine genauere Bewertung des Zusammenhangs von elektrochemischen und strukturellen Eigenschaften zu erhalten, wurde in dieser Arbeit der sogenannte Nyquist Incline Frequency (NIF)-Plot erarbeitet [125]. Neben der herkömmlichen Interpretation der EIS-Ergebnisse mit Hilfe von elektrischen Ersatzschaltbildern zur Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften, werden im NIF-Plot die im Nyquist-Plot auftretenden Steigungen betrachtet.

Der NIF-Plot für eine ideale poröse Elektrode ist in Abbildung 3-2b dargestellt. Aufgetragen sind hier die lokalen Steigungen des Nyquist-Plots (ausgedrückt durch den entsprechenden Winkel γ) in Abhängigkeit der aufgetragenen Frequenz. Der Winkel γ wurde dazu über den folgenden Zusammenhang ermittelt:

$$\gamma = \arctan \left(\frac{\Delta Z_{imag}}{\Delta Z_{real}} \right) \cdot \frac{180}{\pi} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

Wie auch im Nyquist-Plot sind auch hier drei charakteristische Bereiche zu erkennen, allerdings in direkter Abhängigkeit zur aufgetragenen Frequenz. So ergibt sich ein Plateau um 90° bei niedrigen Frequenzen, das der Doppelschichtkapazität des Systems entspricht. Der diffusionslimitierte bzw. -dominierte Bereich wird für Winkel im Bereich von 60-20° definiert.

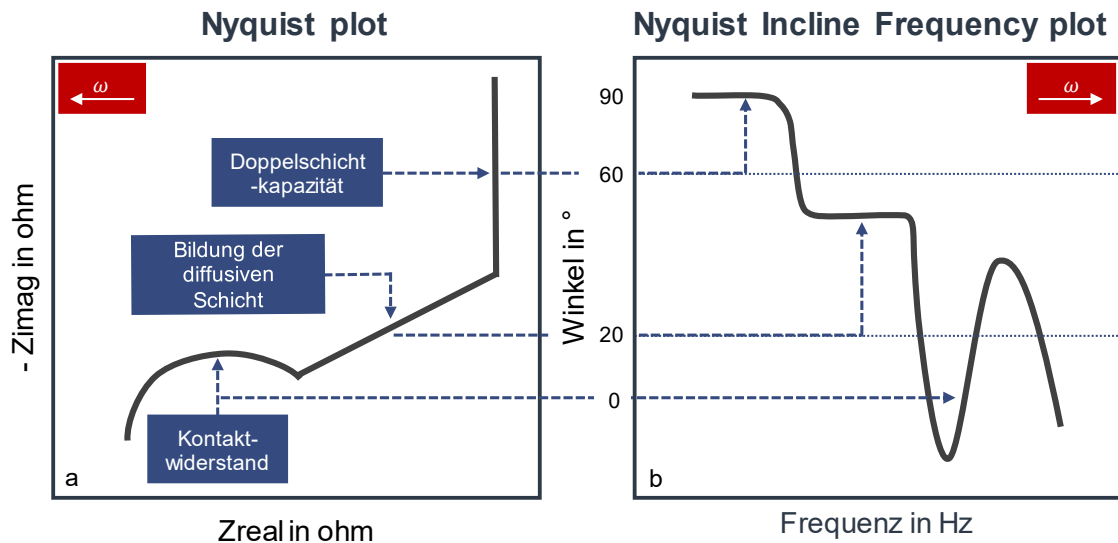


Abbildung 3-2: Darstellung der EIS-Ergebnisse als (a) Nyquist-Plot und (b) als NIF-Plot

Die obere Grenze ergibt sich dabei aus dem gerundeten Mittelwert der Winkel zwischen einem idealen kapazitiven und diffusiven Verhalten. Das untere Limit betrachtet den idealen 45° Winkel abzüglich des gleichen Winkelbereichs. Mit Hilfe der direkten Korrelation der charakteristischen Steigungen des Nyquist-Plots mit den entsprechenden Frequenzbereichen, lässt sich die Diskussion verschiedener Materialeigenschaften vereinfachen, da Abweichungen vom idealen Verhalten direkt sichtbar werden. So führt beispielsweise eine breite Porengrößenverteilung zu Abweichungen von einem ideal kapazitiven Verhalten, das einem Winkel von 90° entspricht [101]. Im NIF-Plot kann dies direkt über eine Abweichung des Winkels visualisiert werden. Zudem kann mit Hilfe des NIF-Plots anhand des mittleren, diffusionskontrollierten Frequenzbereichs abgeschätzt werden, wie sich mikroskopische und makroskopische Materialeigenschaften auf die Kinetik des CDI-Prozesses auswirken [125].

Aus den Ergebnissen der EIS-Messungen (vgl. Kapitel 3.3.3.3) wurden die NIF-Plots nach Gleichung 3-1 ermittelt. Bei der Berechnung der lokalen Steigung einer experimentell ermittelten Nyquist-Darstellung kann die resultierende Kurve verrauscht sein. Diese wurden daher mit der Methode eines gleitenden Mittelwerts 5-ter Ordnung geglättet.

3.5 Elektrodenherstellung im Rakelverfahren

Um die pulverförmigen Elektrodenmaterialien im CDI-Aufbau zu untersuchen, wurde ein Verfahren entwickelt, um schichtförmige Elektroden herzustellen. Dazu wurden zwei verschiedene Bindersysteme untersucht sowie verschiedene Trägermaterialien. Als Bindersystem wurde einerseits ein wasserbasierter Carboxymethylcellulose-Binder (CMC, VWR Chemicals), sowie ein Bindersystem aus Polyvinylidenfluorid (PVDF, Solef 5130, Belgien) und N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP, BASF, Deutschland) verwendet. Als Trägermaterialien wurde verschiedene Graphitfolien (SGL Carbon, Deutschland) verwendet. Diese unterscheiden sich in der Schichtdicke sowie dem vorhandenen Kohlenstoffgehalt.

Tabelle 7: Übersicht über verwendete Trägermaterialien für die Herstellung von Schichtelektroden

Trägermaterial	Dicke	Kohlenstoffanteil
Graphitfolie Standard	0.2 mm	> 99.0 %
Graphitfolie HighPurity	0.2 mm	> 99.85 %
Leitfähigkeitsfolie	0.04 mm	> 99.7 %

Anhand des Materials Carbopal wurden die verschiedenen Trägermaterialien untersucht und mittels Cyclovoltammetrie-Messungen (vgl. 2.3.2) charakterisiert. Eine Darstellung der Ergebnisse ist im Anhang dargestellt (vgl. Anhang A.6). Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigten, dass die höchsten spezifischen Kapazitäten mit der Graphitfolie „HighPurity“ erzielt werden konnten, sodass diese für alle weiteren Materialien verwendet wurde. Eine Beschichtung der Leitfähigkeitsfolie war nicht möglich, da die hergestellte Paste nicht an der Schicht haftete. Diese Trägerschicht wurde daher nicht weiter verwendet.

Für die Herstellung der Elektroden wurden zunächst die Bindersysteme angesetzt. Dafür wurde eine CMC-Konzentration von 10 mg/ml verwendet. Höhere Konzentrationen führten zu sehr hohen Viskositäten und einer unvollständigen Auflösung des CMC-Pulvers. Für das Bindersystem aus PVDF und NMP wurde eine Konzentration von 25 mg/ml verwendet. Die Binder wurden jeweils im zugehörigen Lösemittel gelöst und über Nacht auf einem Magnetrührer bei 500 rpm homogenisiert. Anschließend wurde das Kohlenstoffmaterial hinzugegeben. Dafür wurde ein Verhältnis von 0.2 g Kohlenstoffmaterial auf 1 ml ausgewählt. Niedrigere Konzentrationen führten zu einer zu

dünnen und unvollständigen Schichtdicke. Höhere Konzentrationen dagegen zu einer zu hohen Viskosität, sodass die Herstellung einer homogenen Schicht ebenfalls nicht möglich war. Die Mischung aus Binder und Kohlenstoffmaterial wurde zunächst mit einem Spatel verrührt, um grobe Agglomerate zu zerstören. Anschließend fand eine Homogenisierung der Mischung auf einem Magnetrührer bei 500 rpm für 30 min statt. Um die entstandene Paste auf die Trägerschicht aufzubringen, wurde je 1 ml der Paste mit einer Spritze aufgezogen und mittels einer 3D-gedruckten Rakel gleichmäßig auf die Trägerschicht aufgetragen. Die Rakel wurde dabei so konstruiert, dass eine Schichtdicke von 300 μm realisiert wurde. Eine Verdopplung der Schichtdicke brachte keine deutliche Verbesserung, sodass für alle weiteren Versuche eine Schichtdicke von 300 μm verwendet wurde. Die fertigen Elektroden wurden anschließend für 24 h im Trockenschrank bei einer Temperatur von 60 °C getrocknet.

Die Herstellung der Schichtelektroden wurde mit den folgenden Materialien durchgeführt: Carbopal, Graphen, Ketjenblack 600 sowie den CDC-Materialien. Dabei war eine Herstellung einer homogenen Paste mit dem Material Ketjenblack600 nicht möglich. Auch mit einem vierfach erhöhten Bindermaterial wies die Mischung starke Agglomerate auf, die eine vollständige Homogenisierung verhinderten. Beim Auftragen der Masse auf das Trägermaterial ergab sich so keine gleichmäßige Schicht. Nach Trocknen des Materials kam es zu einem Abblättern der Schicht, sodass eine Verwendung der Elektroden nicht möglich war.

Bei der Herstellung bzw. der cyclovoltammetrischen Charakterisierung der Schichtelektroden aus CDC-Materialien kam es bei Verwenden des CMC-Bindersystems zum Ablösen der Elektrodenmaterialien von der Trägerschicht. Dieses Problem konnte durch die Verwendung des PVDF-basierten Bindersystems behoben werden.

3.6 Sorptionsexperimente

3.6.1 Spannungslose Adsorption

Die Elektrodenmaterialien wurden hinsichtlich der spannungslosen Adsorption untersucht, da diese sich auch auf den Prozess der spannungskontrollierten Adsorption auswirken kann. Dazu wurde je 10 mg Elektrodenmaterial abgewogen und mit 1.5 ml Elektrolytlösung versetzt. Um eine ausreichende Vermischung sowie Adsorption zu

gewährleisten, wurden die Reaktionsbehälter in einen Schüttler eingebracht und für 24 h bei 1000 rpm Umdrehungen durchmischt. Anschließend wurde die Elektrolytlösung über eine Dauer von 5 min und einer Umdrehungszahl von 10 000 rpm abzentrifugiert. Der verbleibende Überstand wurde in eine 96 Well-Mikrotiterplatte pipettiert und die Konzentration im Überstand photometrisch bestimmt [113]. Die photometrische Bestimmung erfolgte mittels eines EnSpire UV-Spektrometers (Perkin Elmer, Inc., USA) bei einer Wellenlänge von 260 nm. Für die Berechnung der Konzentration wurden für jede verwendete Lösung eine Kalibriergerade mit einer definierten Konzentrationen im Bereich von 0-50 mg/l angefertigt (s. Anhang A.7). Die Menge adsorbierter Moleküle wurde aus der Differenz der Konzentration der Ausgangslösung und der im Überstand verbleibenden Konzentration pro Gramm Kohlenstoffmaterial berechnet. Die Versuche wurden mit den Lösungen dTMP, DNA1 und DNA2 in einer Konzentration von 50 mg/l durchgeführt.

3.6.2 Spannungskontrollierte Adsorption

Für die Durchführung der spannungskontrollierten Adsorptionsversuche wurde eine speziell angefertigte Testzelle verwendet, die einen schnellen und einfachen Wechsel der Elektrodenmaterialien ermöglicht und zudem für geringe Probenvolumina geeignet ist. Die Zelle wurde mittels 3D-Druck (Object Eden, Stratasys, USA) des Materials VeroClear (Stratasys, USA) gefertigt. Die gedruckte Testzelle sowie eine technische Zeichnung mit den genauen Abmessungen sind in Abbildung 3-3 dargestellt.

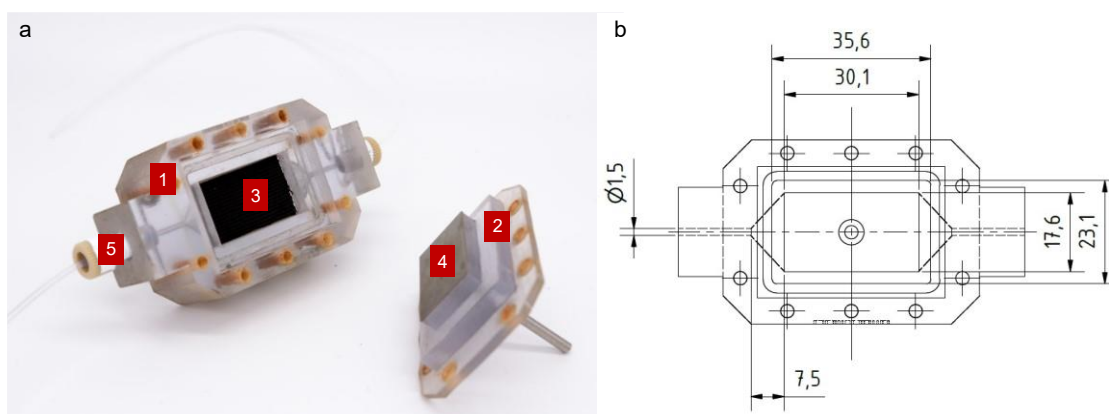


Abbildung 3-3: Darstellung der verwendeten CDI-Zelle (a) und technische Zeichnung mit den genauen Abmessungen in mm (b). (1) 3D-gedruckte CDI-Zelle (2) Deckel der Zelle (3) Kohlenstoffelektrode (4) Titanelektrode zur Kontaktierung des Systems (5) Schlauchanschluss zur Pumpe

In dieser Arbeit wurde eine flow-by Zelle mit symmetrischer Elektrodenanordnung verwendet. Die Fläche der Elektroden betrug dabei 5 cm^2 . Zwei Titanelektroden (Electronic Things, Deutschland) dienten zur Kontaktierung der Zelle. Zwischen die Elektroden wurde ein Teflon-Filtergewebe (Büchmann GmbH & Co KG, Deutschland) als Abstandshalter gelegt, um einen Kurzschluss der Elektroden zu vermeiden. Über zwei Schlauchanschlüsse konnte eine Verbindung zum Pumpsystem und somit ein kontinuierlicher Durchfluss der Zelle gewährleistet werden. Der Innendurchmesser der Schläuche betrug dabei 0.25 mm .

In Abbildung 3-4 sind der Versuchsaufbau sowie ein schematischer Versuchsablauf zu sehen. Um einen pulsationsfreien, kontinuierlichen Fluss von 0.2 ml/min der Lösung durch die Zelle zu erzielen, wurde die CDI-Zelle an ein ÄKTA Aufreinigungssystem (ÄKTA purification, GE Healthcare, USA) angeschlossen. Zudem konnte über die Durchflussszellen der ÄKTA kontinuierlich die Leitfähigkeit, sowie der UV-Absorptionswert bei 260 nm und der pH-Wert, der aus der Zelle austretenden Lösung, bestimmt werden.

Vor Beginn eines Versuchsdurchlaufs wurde zunächst das gesamte System mit Wasser gespült und gereinigt bis ein pH-Wert im neutralen Bereich erreicht wurde. Im nächsten Schritt wurde die entsprechende Elektrolytlösung durch die Zelle geleitet. Diese wurde über die Stromkollektoren an die Klammern des Potentiostaten (Interface 5000E, Gamry Instruments, USA) angeschlossen, um eine Zellspannung von 1.2 V aufzubringen. Für die Desorptionsphase wurde die Zellspannung auf 0 V reduziert. Pro Versuch wurden je 10 Adsorptions- und Desorptionszyklen durchgeführt. Anschließend wurde das System mit Wasser gereinigt. Bei Versuchen mit DNA- und DNA-Basen wurde zusätzlich ein Waschschrift mit 1 M NaOH durchgeführt, um Rückstände zu vermeiden. Als Elektrolyt wurde NaCl in einer Konzentration von 25 mM verwendet. Des Weiteren wurden die Nukleotide dTMP und dCMP und die zwei verschiedenen Nukleinsäuren DNA1 und DNA2 bei einer Konzentration von 50 mg/l analysiert. Die Zykluszeiten betragen je 2400 s für die Adsorption und 1200 s bzw. 2400 s für die Desorption. Für die Versuche mit den DNA-Lösungen wurde die Zeit auf 3600 s je Adsorption und Desorption erhöht.

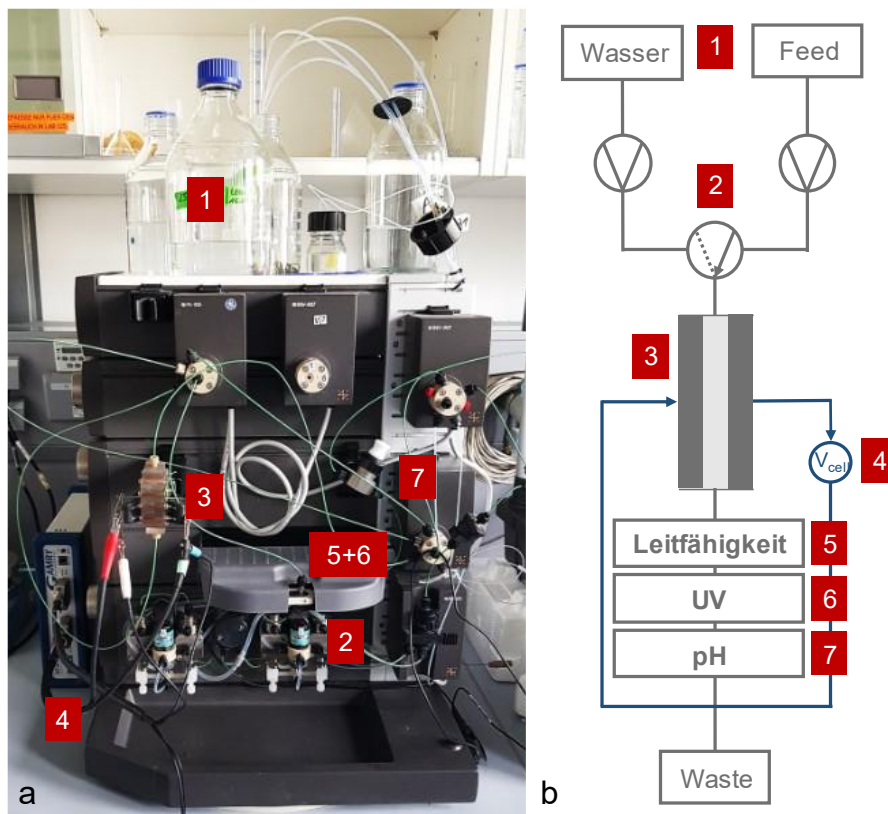


Abbildung 3-4: Experimenteller Versuchsaufbau (a) und ein schematisches Anlagenschema (b) zur Durchführung der CDI-Versuche. (1) Aufzureinigende Lösung bzw. Waschlösung (2) Pumpe (3) CDI-Zelle (4) Potentiostat (5) Leitfähigkeitsmesszelle (6) UV-Messzelle (7) pH-Messzelle

Für die Auswertung der Experimente wurde der SAC-Wert nach Gleichung 2-12 berechnet. Dazu wurde die Konzentration der Lösung über ein MATLAB-Skript (vgl. Anhang A.5) berechnet, das für die Versuche mit NaCl die Davies-Gleichung berücksichtigt. Mit Hilfe der Davies-Gleichung ist es möglich die Aktivitätskoeffizienten a_i von Elektrolytlösungen unter Berücksichtigung der Ionenstärke I_c wie folgt zu bestimmen:

$$\lg a_i = -0.5 \cdot z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}} - 0.3 \cdot I_c \right) \quad \text{Gleichung 3-2}$$

$$I = 0.5 \cdot \sum_i c_i \cdot z_i^2 \quad \text{Gleichung 3-3}$$

Die Konzentrationen der Nucleinsäuren bzw. Nucleotide wurde über den UV-Wert bei einer Wellenlänge von 260 nm bestimmt. Dazu wurde für jede Lösung eine Kalibriergerade angefertigt mit definierten Konzentrationen in einem Bereich von 0-50 mg/l.

Neben reinen Adsorptions- und Desorptionsversuchen nach dem CDI-Prinzip wurden zusätzlich potentialkontrollierte Separationsexperimente durchgeführt. Eine schematische Darstellung dieser Versuche ist in Abbildung 3-5 gezeigt. Dabei wurde die DNA-enhaltende Zulauf-Lösung (1) bei angelegter Spannung durch die Zelle geleitet, sodass die DNA an die Elektroden adsorbiert (2). Anschließend erfolgte ein Waschschrift mit Wasser bei ebenfalls angelegter Spannung bis ein Absinken des UV-Wertes auf den Ursprungswert zu sehen war (3). Im letzten Schritt wurde dann die Spannung auf 0 V reduziert, was eine Desorption der DNA zur Folge hat (4). Bei den genannten Versuchen wurde zwischen zwei Versuchsdurchführungen unterschieden. Im ersten Fall wurde die während der Adsorptionsphase aus der Zelle austretende Lösung in einen Waste-Behälter geleitet. Die Adsorptionszeit betrug dabei 20 min, der Waschschrift 20 min und die Desorption wurde für 120 min durchgeführt, sodass sich eine Gesamtzeit von 160 min pro Zyklus ergab.

Im zweiten Fall wurde die aus der Zelle austretende Lösung erneut der Zulauf-Lösung zugegeben und somit rezykliert. Dies ermöglicht höhere Ausbeuten bei geringeren Probenvolumina (7 ml im Vergleich zu 30 ml pro Zyklus bei Single-Pass Versuchen). Die Adsorptionszeit wurde dazu auf eine Dauer von 120 min erhöht, während die Wasch- und Desorptionszeiten gleich gehalten wurden. In beiden Fällen wurde die bei der Desorption austretende Lösung für weitere Analysen aufgefangen und fraktioniert (5). Auch bei diesen Versuchen wurde die Lösung mit einer Flussrate von 0.2 ml/l durch das System gepumpt und die Leitfähigkeit sowie die Konzentration mittels der UV-Absorption online aufgezeichnet.

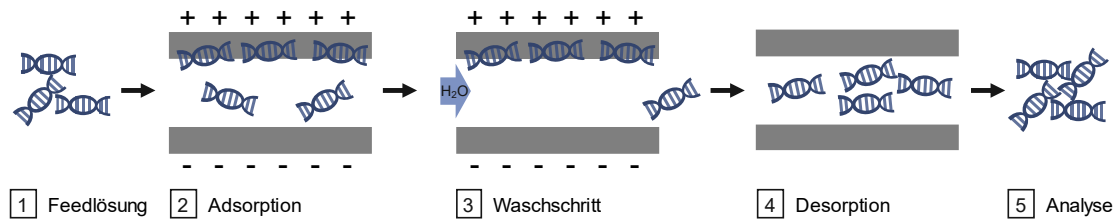


Abbildung 3-5: Schema zur Veranschaulichung der Versuchsdurchführung der potentialkontrollierten Separationsversuche. Diese unterteilt sich in die Prozessschritte der Adsorption, eines Waschschriftes und der Desorption.

3.6.3 DNA-Analyse mittels Polymerase-Kettenreaktion

Die standardmäßige Konzentrationsbestimmung der DNA wurde photometrisch bei einer Wellenlänge von 260 nm durchgeführt. Für die potentialfreie Adsorption wurde dafür ein UV/VIS-Spektrometer verwendet, wohingegen die Konzentrationsbestimmung während der Sorptionsversuche kontinuierlich über die UV-Zelle des verwendeten Äkta-Systems erfolgte. Für einen Separationsversuch wurde eine zusätzliche Analyse durchgeführt, um eine Validierung des verwendeten Systems über die Standardanalytik hinausgehend zu erhalten. Dazu wurde die Methode der Polymerase-Kettenreaktion (PCR, engl. polymerase chain reaction) verwendet.

Die PCR ist eine wichtige Methode zur Amplifikation von DNA und basiert im Wesentlichen auf den drei Phasen der Denaturierung, Primer Hybridisierung und Elongation, die sich zyklisch wiederholen. [126] In der Phase der Denaturierung erfolgt die Auftrennung der DNA in Einzelstränge durch das Aufbrechen der Wasserstoff-Brüchenbindungen zwischen den Ketten. Dies erfolgt durch eine Temperaturerhöhung auf 94-96 °C [126]. An die vereinzelt Stränge können sich in der zweiten Phase zugeführte Oligonukleotide anlagern. Oligonukleotide oder Primer sind kurze DNA-Einzelstränge und dienen zur Begrenzung des zu vervielfältigenden DNA-Fragments. In der letzten Phase lagert sich die DNA-Polymerase (oftmals temperaturstabile Taq-Polymerase) an die Primer an und verknüpft diese mit freien Nukleotiden zu einem Gegenstrang. Bei ausreichendem Substratmaterial kommt es am Ende jedes Zyklus zu einer Verdoppelung der Anzahl an DNA-Doppelsträngen. [127,128]

In dieser Arbeit wurde eine quantitative Polymerase Kettenreaktion (qPCR) durchgeführt. Dafür wurde ein Primerpaar verwendet, das einen Genabschnitt des β_2 -Mikroglobulin (β_2M) codierenden Gens darstellt und eine Länge von 86 Basenpaaren

aufweist. Die genaue Bezeichnung der verwendeten Sequenz ist in Tabelle 8 dargestellt. Die verwendeten Primer wurden zunächst mit PCR-Wasser in einem Verhältnis 1:20 verdünnt. Je 1 μ l der beiden Primer wurden zusammen mit 10 μ l Mastermix (Maxima SYBR Green qPCR Master Mix, Thermo Fischer Scientific) und je 8 μ l Probe pipettiert. Die qPCR wurde mit einem CFX 96 Real Time System von BioRad verwendet und für 30 Zyklen durchgeführt. Für die Analyse wurde das fraktionierte Probenvolumen eines Separationsversuches mit dem Material ACC20 verwendet.

Tabelle 8: Übersicht über die verwendeten Primer (Thermo-Fischer, Waltham, USA)

Name	Amplicon-Länge	Sequenz (5' nach 3')
β_2MF	86	TGCTGTCTCCATGTTTGATGTATCT
β_2MR	86	TCTCTGCTCCCCACCTCTAAGT

4 Modellierung und Simulation

Neben der experimentellen Untersuchung der verschiedenen Elektrodenmaterialien stand zudem die Modellierung und Simulation des Prozesses im Fokus dieser Arbeit. Dazu wurden die objekt-orientierte Software OpenModelica (Version 1.12.0, Open Source Modelica Consortium, Schweden) und die Software COMSOL Multiphysics (Version 5.5, COMSOL Inc., Burlington) verwendet. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über historische und aktuelle CDI-Modelle gegeben, sowie die in dieser Arbeit entwickelten Modelle näher erläutert.

4.1 Entwicklung und aktueller Stand der CDI-Modellierung und Simulation

Erste Simulationen im Bereich der kapazitiven Deionisation wurden im Jahre 1971 von den Forschern Johnson und Newman durchgeführt [129]. Diese beschrieben die porösen Elektroden durch ein Netzwerk aus Widerständen und Kondensatoren und entwickelten somit ein erstes elektrisches Ersatzschaltbild. Weitere Entwicklungen beschäftigten sich mit dynamischen Prozessmodellen, die auf der Gouy-Chapman-Stern-Theorie beruhten, um den Einfluss verschiedener Prozessparameter wie beispielsweise die Flussrate oder die aufgebrachte Spannung etc. zu untersuchen [130]. Um die Effizienz eines CDI-Prozesses besser beschreiben zu können, definierte Zhao et al. den Begriff der Ladungseffizienz [37]. Erste Modellierungen, die die Software MATLAB & Simulink verwendeten, wurden von Ryu et al durchgeführt [131]. Basierend auf einer linearen RC-Transmissionslinie entwickelten Biesheuvel et al. ein Modell, das sowohl den Ionentransport, als auch die Speicherung der Ionen in porösen Elektroden vorhersagt [132]. Eine weitere Entwicklung stellte die Einführung des sogenannten „modified Donnan-Modells“ (mD-Modell) dar. Dieses geht von einem konstanten elektrischen Potential innerhalb der Mikroporen der Elektroden aus, das sich aufgrund der Überlappung der elektrischen Doppelschichten ausbildet [21]. Eine Erweiterung des mD-Modells stellte die Implementierung der ladungsfreien Sternschicht dar. Diese ergibt sich aus der atomaren Rauigkeit an der Grenzfläche, die sich zwischen Elektrode und Elektrolyt ausbildet. Des Weiteren wurde das Modell um eine nicht-elektrostatische Anziehung erweitert, die die Tatsache berücksichtigt, dass es auch ohne das Anlegen

einer Spannung zu einer Adsorption kommt [21,22]. Unter der Nutzung dieser Modifikationen veröffentlichte Biesheuvel et al. im Jahr 2012 ein Modell zur Beschreibung des Ionentransports und der elektrochemischen Reaktionen in porösen Elektroden [24]. Weitere CDI-Modelle beschreiben unter anderem den Einfluss der Betriebsweise [133], sowie den Einfluss verschiedener Materialeigenschaften [134], die Effekte von attraktiven Kräften in mikroporösen Kohlenstoffen [26] oder die Präsenz von immobilisierten chemischen Ladungen auf die Entsalzungskapazität [135].

Ein zweidimensionales Modell mit der Software COMSOL Multiphysics wurde von Hemmatifar et al. entwickelt. Dieses betrachtet die Kopplung von Fluss- und Ladungstransport in CDI-Zellen. Aufgrund der Nutzung von Symmetrieeffekten ist dieses Modell jedoch ausschließlich für symmetrische Zellen und 1:1-Elektrolyte anwendbar [136]. Weitere Entwicklungen zeigen die Implementierung von Säure-Base-Gleichgewichten innerhalb der Mikroporen [137] sowie die Modellierung von pH-Veränderungen in MCDI-Zellen [138]. Neben der Simulation der Ionenadsorption in Mikroporen wurden zudem Modelle entwickelt, um die Effizienz und den Energieverbrauch der verschiedenen Betriebsweisen (CC vs. CV) genauer zu untersuchen [139–141]. Weiterhin gibt es Modelle, die die Kopplung zwischen Ionentransport und der Elektronenadsorption bzw. -desorption von Ionen beschreiben [142]. Nordstrand et al. zeigen einen Ansatz basierend auf einem dynamischen Langmuir Modell, um fundamentale makroskopische Eigenschaften im CDI Prozess zu modellieren und zu beschreiben [143,144]. Unter anderem wird die Vorhersage der Ladungsspeicherung, der Ionenadsorption und der Ladungseffizienz bei verschiedenen Inputparametern (z.B. Konzentration, aufgebrachte Spannung etc.) in diesem Ansatz betrachtet sowie die Beschreibung der Kinetik eines CDI-Prozesses. In der Studie von Honarparvar et al. wurde zudem ein stationäres 2D-Modell entwickelt, um thermodynamische und hydrodynamische Effekte auf den Ionentransport unter verschiedenen Betriebsbedingungen zu beschreiben [145]. Salamat et al. entwickelte ein dynamisches 2D-Modell, das die Kopplung zwischen Ionendiffusion und -advektion in der Ausgangslösung sowie in den Elektroden betrachtet [146]. Hinausgehend über die reine Modellierung und Simulation von CDI-Prozessen geht der Ansatz von Campione et al., der sich mit der Kombination von CDI-Prozessen mit der verwandten Elektrodialyse beschäftigt. Dieser Ansatz beschreibt die Dynamik dieses komplexen Layouts und betrachtet die Untersuchung verschiedener Elektrodeneigenschaften auf den Prozessverlauf [147].

4.2 Objekt-orientierte Prozesssimulation mit Modelica

Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt, gibt es im Bereich der Forschung und Entwicklung hinsichtlich des CDI-Verfahrens bereits verschiedene Ansätze, die die Modellierung und Simulation dieser Prozesse beschreiben. Jedoch gibt es nur wenige Modelle, die den Prozess ganzheitlich hinsichtlich aller Aspekte betrachten. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Modell entwickelt, das auf der objekt-orientierten Modellierungssprache „Modelica“ beruht. Dieses Modell betrachtet die Variation verschiedener Prozessparameter wie die Flussrate, die Ausgangskonzentration oder die aufgebrauchte Spannung sowie unterschiedliche Betriebsweisen (CC vs. CV). Des Weiteren können Effekte wie pH-Änderungen und die Wasserdissoziation betrachtet werden. Mit Hilfe der Software OpenModelica wurde ein Modell entwickelt, das auf der Kombination von chemischen, elektrochemischen und elektrischen Komponenten basiert und das die Möglichkeit bietet schnell und einfach verschiedene komplexe Zusammenhänge und Erweiterungen (z.B. multiple Zellen, komplexe Elektrolyte etc.) zu simulieren. Zur Validierung des Modells wurden verschiedene Vergleiche mittels Literaturdaten sowie experimentell ermittelten Ergebnissen herangezogen.

4.2.1 Grundlagen und Aufbau des Modells

Modelica ist eine objekt-orientierte und gleichungsbasierte Programmiersprache mit einer graphischen Oberfläche, die eine einfache und anschauliche Modellierung verschiedener Systeme ermöglicht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Open Source Software OpenModelica verwendet. Per „drag and drop“ können dazu verschiedene Komponenten einfach kombiniert werden. Alle verfügbaren Komponenten sind in sogenannten Bibliotheken (engl. libraries) gespeichert. Die „Modelica Standard Library“ enthält beispielsweise einfache Komponenten wie elektrische Widerstände, Kondensatoren etc. Jede Komponente ist über eine Gleichung definiert. Für einen einfachen elektrischen Widerstand ist diese beispielsweise $R = U \cdot I$. Demnach ist der elektrische Widerstand R definiert in Abhängigkeit der Spannung U und der Stromstärke I im System. Weitere Komponenten oder Bibliotheken können geladen oder definiert werden. Für die Verbindung einzelner Komponenten gibt es sogenannte Konnektoren, die die physikalische oder chemische Kopplung der verwendeten Objekte repräsentieren. Alle Konnektoren besitzen eine Flussvariable (engl. flow variable) und eine statische Variable (engl. non-flow variable). Als non-flow-Variable kann

beispielsweise ein elektrisches oder ein elektrochemisches Potential einer Substanz angenommen werden. Als flow-Variable hingegen können zum Beispiel der elektrische Strom oder der molare Fluss gewählt werden. Eine Auswahl der im Modell verwendeten Konnektoren ist in Tabelle 9 zu sehen. Nach dem Kirchhoff'schen Gesetz muss die Summe aller Flussvariablen in einem Knoten null sein. Werden chemische Komponenten gewählt kann ein Knoten eine Phasengrenze darstellen oder im Falle von elektrischen Komponenten die Verbindung verschiedener Stromkabel. Zusätzlich müssen die non-flow-Variablen der verbundenen Objekte den gleichen Wert haben. Der Gleichgewichtszustand eines chemischen Systems ist z.B. durch die Übereinstimmung der (elektro-) chemischen Potentiale einer Komponente in zwei in Verbindung stehenden Kompartimenten definiert.

Eine Multiphysik-Modellierung mit Hilfe von Modelica ist über die Verwendung verschiedener Konnektoren möglich. Beispielsweise bietet das Element „Electon.Transfer“ eine Schnittstelle für eine elektrische und auch für eine chemische Kopplung, da diese Komponente jeweils einen Verbindungsport für beide Konnektoren aufweist. Weitere Information zum Aufbau der Programmiersprache Modelica, sowie deren Anwendung anhand konkreter Modelle kann der Literatur entnommen werden [148–153].

Tabelle 9: Übersicht über chemische und elektrische Konnektoren

Konnektor	Non-Flow Variable		Flow Variable	
chemisch	μ in J/mol	Elektrochemisches Potential	dn/dt in mol/s	Molarer Fluss
elektrisch	ϕ in V	Elektrisches Potential	I in A	Elektrischer Strom

Für die Entwicklung des Simulationsmodells mittels Modelica wurde neben der Standardbibliothek, die alle elektrischen Bauteile (Kondensatoren, Widerstände etc.) enthält, noch die Bibliothek für chemische und elektrochemische Prozesse („Modelica Library of Chemical and Elektrochemical Process, Chemical 1.1.0“) nach Matejak et al. verwendet [154]. Die Nutzung dieser Bibliothek ermöglicht es verschiedene Bereiche zu definieren, die chemischen Lösungen (z.B. die Bulk-Lösung) repräsentieren, in denen gleiche Temperatur- und Druckbedingungen herrschen. Innerhalb dieser Bereiche können chemische Substanzen definiert werden, die über einen Verbindungsport mit dem zugehörigen Bereich verbunden sind. Die chemischen Substanzen können dazu aus einer vordefinierten Liste („Substance File“) ausgewählt werden oder eigenständig

definiert werden. Für jede Substanz müssen dabei Parameter wie die molare freie Standardbildungsenthalpie, die elektrische Ladung und das Molekulargewicht definiert werden. Je nach Anwendungsfall können weitere Parameter angenommen werden (beispielsweise die spezifische Wärmekapazität). Weiterhin können chemische Reaktionen mit der Komponente „chemical reaction“ definiert werden. Dazu müssen alle teilnehmenden Reaktionspartner mit der Komponente verbunden werden sowie die stöchiometrischen Koeffizienten und Reaktionskoeffizienten festgelegt werden. Alle chemischen Reaktionen beruhen dabei auf der Equilibrierung des chemischen bzw. elektrochemischen Potentials.

4.2.2 Einführung eines vereinfachten CDI-Modells

In Abbildung 4-1 ist eine Darstellung eines vereinfachten CDI-Modells zu sehen, das mit Hilfe der Modellierungssprache Modelica erstellt wurde. Die Abbildung zeigt dabei einen Auszug der graphischen Oberfläche der Software und ist somit das in OpenModelica erzeugte und verwendete Modell und keine prinzipielle Skizze. Dargestellt ist ein einfaches CDI-Modell, das die reversible Aufnahme und Abgabe von NaCl an die Elektroden des Systems zeigt. In blau dargestellt sind die Komponenten, die zum äußeren elektrischen Stromkreis gehören. Diese sind zum einen eine Spannungsquelle zum Laden und Entladen der Zelle, ein Stromsensor (optional) zur Messung des geflossenen Stroms, zum anderen ein Widerstand und ein Kondensator vor jeder Elektrode. Um eine Kopplung zu den chemischen Komponenten zu ermöglichen, wurde zudem das Element „electron.transfer“ implementiert. Die chemischen Komponenten sind in pink dargestellt. Dazu sind drei Bereiche definiert, die der Zu-, Ablauf- und der Bulklösung entsprechen (gestrichelte pink Linien). Innerhalb dieser Bereiche ist die Substanz Wasser definiert sowie die Ionen Na^+ und Cl^- . Alle Substanzen innerhalb eines Bereichs sind mit dem zugehörigen „substance port“ der Lösung miteinander verbunden (grüne Linien). Die Zu- bzw. Ablöflösung sind mit dem Bulk über eine Strömungskomponente verbunden, die den molaren Fluss der jeweiligen Substanzen definiert. Mittels der Strömungskomponente kann eine konstante Flussrate in und aus der CDI-Zelle definiert werden.

Des Weiteren sind die Elektrodenbereiche der Anode und der Kathode definiert (ebenfalls pink gestrichelte Bereiche). Um die Adsorption der Ionen in die Mikroporen der Elektrode darzustellen, wurden in die Elektrode die Spezies Na_{mi} und Cl_{mi} implementiert. Zusätzlich wurde die Substanz Wasser $\text{H}_2\text{O}_{\text{mi}}$ mit dem „solution port“ der

Elektrode verbunden, die eine Definition des vorhandenen Mikroporenvolumens ermöglicht. Zusätzlich wurde die Komponente „electron.transfer“ implementiert, da diese die Aufnahme und Abgabe von Elektronen bzw. eine Kopplung mit dem äußeren elektrischen Stromkreis ermöglicht. Die genauen Parameter aller Substanzen sind im Anhang A.8 dargestellt.

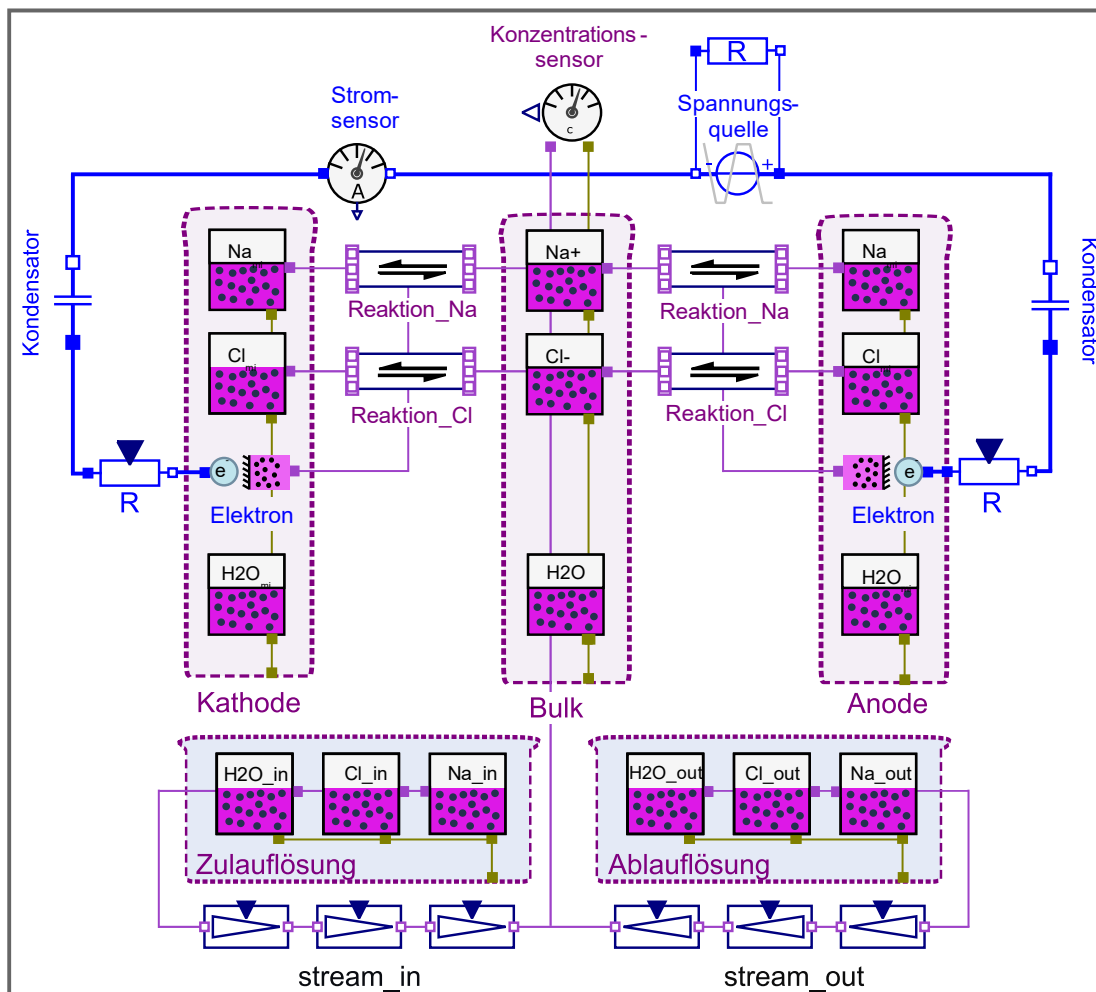


Abbildung 4-1: Vereinfachtes CDI-Modell erstellt mit der Software OpenModelica. In pink dargestellt sind alle chemischen Komponenten in den spezifischen Kompartimenten (Elektroden, Bulk-, Zulauf- und Ablauflösung). Die Komponenten des elektrischen Stromkreises sind in blau dargestellt (Kondensatoren, Widerstände, Stromsensor und Spannungsquelle).

Die Komponente „Reaktion“ nutzt den thermodynamischen Zusammenhang, dass unter der Bedingung eines Gleichgewichtszustands die Summe aller elektrochemischen Potentiale der Produkte und Edukte null ist (vgl. Gleichung 4-1).

$$\sum v_i \cdot \overline{\mu_{X_i}} = 0 \quad \text{Gleichung 4-1}$$

Dabei ist v_i der stöchiometrische Koeffizient und $\overline{\mu_{X_i}}$ das elektrochemische Potential der Substanz X_i , das wie folgt definiert ist:

$$\overline{\mu_{X_i}} = \mu_{X_i}^\circ + RT \ln(a_{X_i}) + z_{X_i} \cdot F \cdot \phi \quad \text{Gleichung 4-2}$$

Dabei beschreibt der Term $\mu_{X_i}^\circ$ das chemische Standardpotential und a_{X_i} die Aktivität der Substanz X_i . Wird Gleichung 4-1 auf die Verteilung einer einzelnen Substanz zwischen Bulk (bzw. Makropore) und Mikropore im Gleichgewicht angewandt, ergibt sich folgender Zusammenhang für die zugehörigen elektrochemischen Potentiale:

$$\overline{\mu_{X_i,mi}} = \overline{\mu_{X_i,ma}} \quad \text{Gleichung 4-3}$$

Gleichung 4-3 sagt demnach aus, dass das elektrochemische Potential einer Substanz in der Mikropore das gleiche ist wie in der Makropore (und entsprechend dem in der Bulk-Lösung). Wird Gleichung 4-2 in Gleichung 4-3 eingesetzt, ergibt sich unter der Annahme, dass in stark verdünnten Lösungen die Aktivität durch die molare Konzentration ersetzt werden kann, folgender Zusammenhang:

$$c_{X_i,mi} = c_{X_i,ma} \cdot \exp(-z_{X_i} \cdot \Delta\phi'_d + \Delta\mu'_{X_i}) \quad \text{Gleichung 4-4}$$

Unter Berücksichtigung von:

$$\phi'_d = \frac{\phi_d \cdot F}{RT} \quad \text{und} \quad \mu'_{X_i} = \frac{\mu_{X_i}}{RT} \quad \text{Gleichung 4-5}$$

Hier ist $\Delta\mu'_{X_i}$ die normierte Differenz zwischen dem chemischen Potential der Substanz X_i in den Mikroporen und in den Makroporen. Dies entspricht dem chemischen

Attraktionsterm μ_{att} aus Gleichung 2-11. Das zeigt, dass das Modelica-Modell die gleiche Beziehung zwischen der potential-abhängigen Ionenkonzentration in den Mikro- und Makroporen beinhaltet wie das zuvor vorgestellte modified Donnan Modell (vgl. 2.1.2).

Um die Akkumulation der Ionen in den Mikroporen der Elektrode zu modellieren und die Zelle an den elektrischen Stromkreis anzuschließen, wurde pro Elektrode jeweils die Komponente „electron.transfer“ hinzugefügt. Diese ist sowohl mit dem äußeren Stromkreis verbunden, als auch über die Komponente „Reaktion“ mit den chemischen Substanzen. Die Anlagerung positiver Ionen, wie z.B. Na^+ -Ionen, benötigt den Transport einer entsprechenden Anzahl von Elektronen vom elektrischen Stromkreis in die Elektrode. Dies ist in Gleichung 4-6 dargestellt. Dementsprechend wird der Transport eines Elektrons von der Elektrode in den Stromkreis benötigt, um ein Cl^- -Ion in die Elektrode anzulagern (vgl. Gleichung 4-7).



Bei der Betrachtung von Gleichung 4-6 und Gleichung 4-7 ist auffällig, dass es sich dabei formal um Redoxreaktionen handelt, die dem CDI-Prinzip einer Anlagerung ohne Ladungstransfer zu widersprechen scheinen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Elektrode als Ganzes betrachtet werden muss. Auf einem makroskopischen Level heißt das, dass die Elektrosorption eines geladenen Ions mit dem Transport eines entsprechenden Elektrons in oder aus der Elektrode verbunden ist.

Gleichung 4-6 und Gleichung 4-7 ist zudem zu entnehmen, dass im Modell keine spontane Gleichgewichtseinstellung angenommen wird. Mit Hilfe des kinetischen Koeffizienten k_c kann die Anlagerungskinetik entsprechend angepasst werden. Für die Beschreibung der Kinetik wird im chemischen Modul von Modelica ein Ausdruck verwendet, der die Differenz der elektrochemischen Potentiale von Produkten und Edukten als treibende Kraft verwendet. Dies hat zur Folge, dass sich eine etwas ungewöhnliche Einheit für den kinetischen Koeffizienten k_c in $\frac{\text{mol}^2}{\text{J}\cdot\text{s}}$ ergibt. Eine Abschätzung bzw. Umrechnung des kinetischen Koeffizienten in üblicherweise

verwendete Einheiten von $\frac{mol}{s}$ ist im Anhang A.9 gegeben. Für einen Vergleich des Modelica-Modells mit dem modified Donnan Modell, wurde ein Wert von $k_c = 10^{-6} \frac{mol^2}{J \cdot s}$ verwendet, was einer sehr schnellen Kinetik bzw. einer nahezu spontanen Gleichgewichtseinstellung entspricht. Ein Vorteil des Modelica-Modells ist demnach eine variable Einstellung der Adsorptionskinetik.

Um eine realitätsgetreue Darstellung des CDI-Prozesses zu erhalten, wurde vor jede Elektrode ein Kondensator implementiert. Dieser entspricht der Tatsache, dass die Bildung der elektrochemischen Doppelschicht limitiert ist durch die elektrische Kapazität eines Kondensators, der durch die Elektrodenoberfläche und die zugehörige Sternschicht gebildet wird. Der elektrische Kondensator limitiert so die Ionenaufnahme jeder Elektrode und kontrolliert die Salzadsorptionskapazität der CDI-Zelle. Zudem kann die Zunahme des Potentialabfalls in der Sternschicht während des Ladens korrekt dargestellt werden. Die Menge an Ladung, die im Kondensator gespeichert bzw. an die Elektrode abgegeben werden kann, ist in Gleichung 4-8 dargestellt.

$$Q_{\text{cath}} = C_{\text{cath}} \cdot \Delta\phi_{\text{St,cath}} \quad \text{Gleichung 4-8}$$

Dabei ist Q_{cath} die in der Kathode gespeicherte Ladungsmenge, C_{cath} die elektrische Kapazität der Kathode und $\Delta\phi_{\text{St,cath}}$ das Stern-Potential an der Kathode. Über das Faraday-Gesetz kann die gespeicherte Ladungsmenge in die Menge an gespeicherten Ionen umgerechnet werden (vgl. Gleichung 4-9).

$$Q_{\text{cath}} = F \cdot \sum z_{X_i} \cdot n_{X_i,\text{cath}} \quad \text{Gleichung 4-9}$$

In Gleichung 4-10 ist die Spannung in der Zelle dargestellt, die sich aus der Summe von Potentialabfällen über der kompletten Zelle zusammensetzt. Dabei sind $\Delta\phi_{\text{St,cath}}$ und $\Delta\phi_{\text{St,an}}$ die Sternpotentiale an Kathode und Anode, $\Delta\phi_{\text{d,cath}}$, $\Delta\phi_{\text{d,an}}$ die Potentialdifferenzen bzw. Donnanpotentiale zwischen Bulk-Lösung (oder der Makropore) und der zugehörigen Elektrode. Der Anteil $\Delta\phi_{\text{current lead+electrolyte}}$ entspricht

dem Potentialabfall aufgrund des elektrischen Widerstands der Stromzuführungen, Stromkollektoren und der Elektrolytlösung.

$$V_{\text{cell}} = \Delta\phi_{\text{St,cath}} + \Delta\phi_{d,\text{cath}} + \Delta\phi_{\text{St,an}} + \Delta\phi_{d,\text{an}} + \Delta\phi_{\text{current lead+electrolyte}} \quad \text{Gleichung 4-10}$$

Die elektrischen Widerstände R setzen sich dabei aus einem konstanten Term R_0 und einem variablen Anteil R_c/c gemäß dem Zusammenhang $R = R_0 + \frac{R_c}{c}$ zusammen. Der konstante Term entspricht den Stromzuführungen und -kollektoren. R_c hingegen entspricht dem Elektrolytwiderstand, der sich in Abhängigkeit der Ionenstärke der Lösung ändert [21]. Die elektrischen Widerstände werden über sogenannte „variable“ elektrische Widerstände in das Modell implementiert. Eine Darstellung der Widerstände bzw. wie diese in der Modelica Software implementiert wurden ist in Abbildung 4-2 gezeigt. Dazu wurde ein Konzentrationssensor eingefügt, der die Konzentration in der Bulk-Lösung misst. Über eine mathematische Umrechnung dient dieses Signal als Input-Signal für die Regelung des variablen Widerstands.

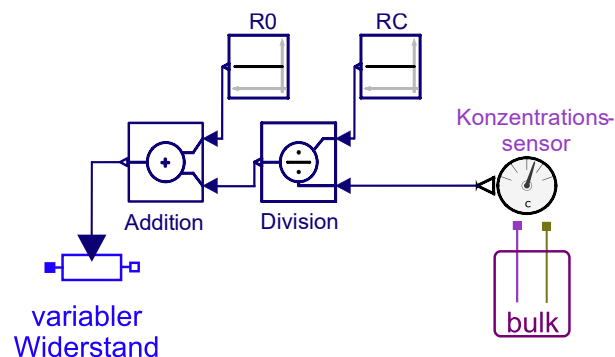


Abbildung 4-2: Darstellung der Implementation eines variablen elektrischen Widerstands in das Modelica-Modell. Dabei wird die Bulk-Konzentration über einen Konzentrationssensor detektiert und über eine mathematische Umformung als Input-Signal für die Regelung des Widerstands verwendet.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass keine der genannten Gleichungen manuell implementiert werden muss. Die zugehörigen Gleichungen sind für alle in Modelica verfügbaren Objekte, wie Widerstände, Kondensatoren oder aber auch chemische Reaktionen hinterlegt. Diese müssen dann lediglich per „drag and drop“ in das Modell implementiert werden und über die entsprechenden Konnektoren verbunden sowie an die CDI-Parameter angepasst werden.

4.2.3 Erweiterung des Modells inklusive Wasser-Dissoziation

Das einfache CDI-Modell wurde in einem weiteren Schritt um die Wasser-Dissoziation erweitert. Dies ermöglicht ein realistischeres Modell, das eine Vorhersage von pH-Effekten zulässt. Dazu wurden sowohl in die Bulk-Lösung als auch in die Zu- und Ablauflösung die Spezies H^+ und OH^- implementiert sowie ein Dissoziationsgleichgewicht, das diese Komponenten verbindet (vgl. Abbildung 4-3). Zusätzlich wurden die Spezies H_{mi} und OH_{mi} in die Elektroden eingefügt, um eine Anlagerung bzw. Verarmung dieser in den Mikroporen darzustellen. Ähnlich der Implementierung einer Wasserdissoziation sind weitere Dissoziationsreaktionen beispielsweise von schwachen Säuren denkbar.

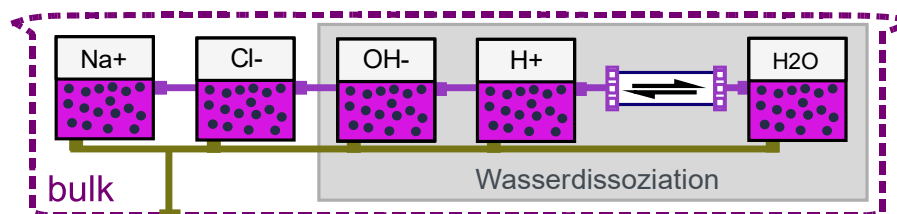


Abbildung 4-3: Erweiterung des Modells um eine Wasserdissoziation. Hier beispielhaft dargestellt für die Bulk-Lösung.

4.3 Multiphysiksimulation mittels Comsol Multiphysics

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein weiteres Modell entwickelt, das neben der Simulation und Vorhersage verschiedener Prozessparameter auch geometrische Einflüsse sowie verschiedene Materialeigenschaften betrachtet. Zudem ermöglicht das Modell eine orts aufgelöste Darstellung der sich ergebenden Konzentrations-, Strom- oder Potentialprofile. Im Gegensatz zu bisher veröffentlichten Modellen (vgl. Hemmatifar et al. [136]) basiert dieses nicht auf der Nutzung von Symmetrieeffekten, sondern ermöglicht die Beschreibung der Adsorptionsvorgänge für jede Elektrode einzeln. Das hier vorgestellte Modell basiert auf einer Abschlussarbeit, die im Rahmen dieser Arbeit angefertigt und betreut wurde (vgl. [155]).

Für die Entwicklung dieses Modells wurde die Software COMSOL Multiphysics verwendet. Die Software COMSOL Multiphysics verwendet zur Lösung numerischer Gleichungssysteme die Finite-Elemente-Methode (FEM) und ermöglicht die Kopplung und simultane Lösung verschiedener physikalischer Prozesse.

4.3.1 Aufbau des Modells

Für die Modellierung des CDI-Prozesses wurde eine „flow-by“-Variante gewählt. Das Modell besteht aus zwei porösen Elektroden, die parallel zueinander angeordnet und durch einen Spacer-Kanal getrennt sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein 2D-Modell betrachtet, um fluiddynamische sowie elektrochemische Prozesse abzubilden. Dazu wurden die Module „Fluidströmung“ und „Elektrochemie“ der Software verwendet. Des Weiteren wurde das Modell mit einem 0D elektrischen Schaltkreis verbunden, um eine äußere Spannungsquelle sowie Spannungsverluste über elektrische Widerstände darstellen zu können.

Eine schematische Skizze des Modellaufbaus ist in Abbildung 4-4 dargestellt. Neben Parametern, die die Geometrie des Systems beschreiben ($h_{\text{Elektrode}}$, h_{Kanal} , $B_{\text{Elektrode}}$, $L_{\text{Elektrode}}$ etc.) sind auch das Geschwindigkeitsprofil des Elektrolyten im Spacer-Kanal, die Konzentrationsverteilung in der Zelle und ein Potentialverlauf über den gesamten Querschnitt des Systems schematisch eingezeichnet.

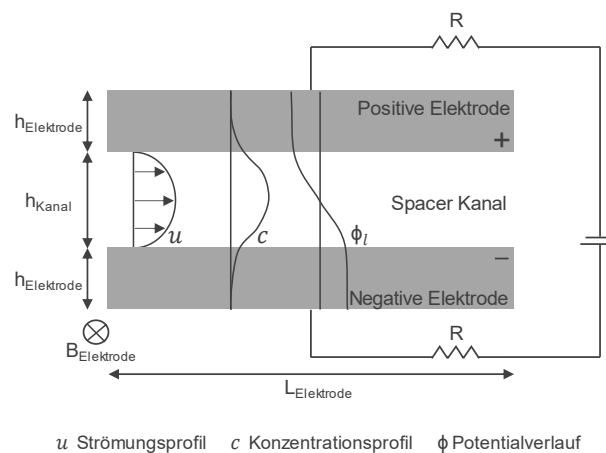


Abbildung 4-4: Prinzip des verwendeten COMSOL-Modells inklusive wichtiger Simulationsparameter und geometrischen Abmessungen.

In Anlehnung an experimentell ermittelte Daten wurden folgende geometrische Abmessungen für die Simulation des CDI-Prozesses gewählt:

Tabelle 10: Geometrische Abmessungen der CDI-Zelle

Bezeichnung	
$h_{\text{Elektrode}}$	0.254 mm
h_{Kanal}	0.2 mm
$B_{\text{Elektrode}}$	100 mm
$L_{\text{Elektrode}}$	100 mm

4.3.2 Strömungssimulation

Um die Strömung des Elektrolyten durch die CDI-Zelle darstellen zu können, wurde ein fluiddynamisches Modul verwendet, das auf den Brinkman-Gleichungen beruht und für die Modellierung von Fluiden in porösen Medien geeignet ist. Die Brinkman-Gleichungen sind eine Erweiterung des Darcy-Gesetzes, das den Fluss innerhalb poröser Medien durch viskose Reibungsverluste beschreibt. Mit Hilfe der Brinkman-Gleichungen ist es möglich einen Übergang zwischen dem Fluss in porösen Medien nach Darcy und dem Verhalten in freien Strömungen nach Navier-Stokes zu beschreiben [156]. Die Brinkman-Gleichungen für inkompressible Strömungen und unter Vernachlässigung der Gravitations- und Trägheitsterme, wie in dieser Arbeit verwendet, lassen sich wie folgt darstellen (vgl. Gleichung 4-11 bis Gleichung 4-13).

$$\nabla \cdot [-pI_{unit} + K] + \frac{\mu}{\kappa} u = 0 \quad \text{Gleichung 4-11}$$

$$K = \frac{\mu}{\varepsilon} (\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2\mu}{3\varepsilon} (\nabla u) \cdot I_{unit} \quad \text{Gleichung 4-12}$$

$$\rho \nabla \cdot u = 0 \quad \text{Gleichung 4-13}$$

Dabei beschreibt p den Druck, I_{unit} die Einheitsmatrix, μ die dynamische Viskosität, κ die Permeabilität und u den Geschwindigkeitsvektor. Weiterhin bezeichnet ε die Porosität und ρ die Dichte des Materials.

Die verwendeten Parameter für die Simulation des Strömungsverhaltens im CDI-Prozess sind in Tabelle 11 dargestellt. Für das Fluidmaterial wurden die Eigenschaften (dynamische Viskosität und Dichte) von Wasser verwendet. Aufgrund der dichten Packung und der geringen Partikelgröße der Elektroden wurde angenommen, dass es

ausschließlich innerhalb des Spacer-Kanals zu einem signifikanten konvektiven Transport kommt [136]. Diese Annahme wurde über die Permeabilität berücksichtigt. Dabei wurde ein Wert von 10^{-12} m^2 für die Permeabilität im Spacer-Kanal sowie ein Wert von 10^{-18} m^2 für die Permeabilität in der Elektrode verwendet [157].

Tabelle 11: Parameter der Strömungssimulation

Parameter	
ρ	1000 kg/m^3
η	0.001 Pas
κ_{Spacer}	10^{-12} m^2
$\kappa_{\text{Elektrode}}$	10^{-18} m^2
ε	0.6

Die gewählten Anfangs- und Randbedingungen für die Strömungssimulation sind in Abbildung 4-5 dargestellt. Die Anfangsgeschwindigkeit u_0 wird in beiden Elektroden auf null gesetzt, während im Spacer-Kanal eine Kolbenströmung mit einer mittleren Eintrittsgeschwindigkeit \bar{u}_{ein} definiert wird. Als Einlassbedingung wird ein konstant eintretender Volumenstrom mit einem vollausgebildeten Strömungsprofil angenommen, das eine gleichbleibende mittlere Geschwindigkeit über die Länge des Spacer-Kanals gewährleistet. Als Auslassbedingung wird eine Druckrandbedingung definiert, die eine Rückströmung unterdrückt. Die äußeren Ränder der Elektroden werden als Wände definiert mit einer Haftbedingung, sodass die Geschwindigkeit hier null ist.

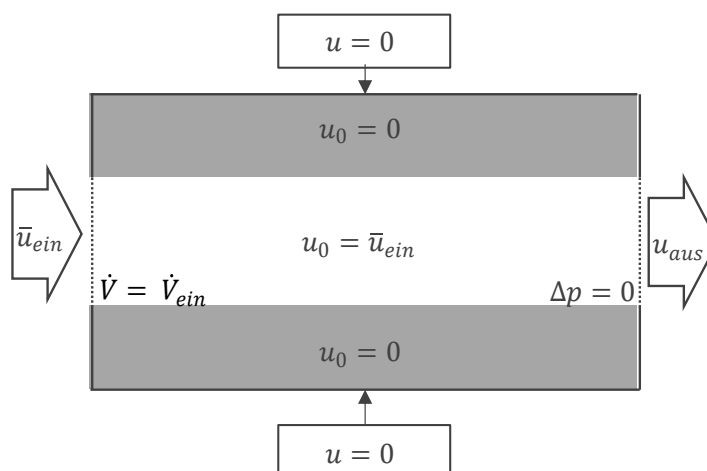


Abbildung 4-5: Darstellung der Rand- und Anfangsbedingungen für die Strömungssimulation

4.3.3 Elektrochemische Simulation

Zur Modellierung der elektrochemischen Eigenschaften wurde das Modul „Elektrochemie“ verwendet. Insbesondere wurde das Physik-Interface der „Tertiären Stromverteilung“ verwendet, das auf der Nernst-Planck-Gleichung beruht und den Massentransport verdünnter, geladener Spezies in einer Flüssigkeit beschreibt. Im Gegensatz zu anderen Modulen bzw. Modulkombinationen wie der „Sekundären Stromverteilung“ und der Physik des „Transports verdünnter Spezies“ ist bei Verwendung der „Tertiären Stromverteilung“ keine Multiphysik-Kopplung notwendig. Dies sorgt für eine Vereinfachung der Berechnung und ermöglicht die Simulation von komplexen Geometrien.

In Gleichung 4-14 ist die Nernst-Planck-Gleichung dargestellt. Der Term $R_{i,tot}$ entspricht dabei einer Stoffsenke oder -quelle. Im betrachteten System stellt diese den Stoffaustausch des Elektrolyten mit der elektrochemischen Doppelschicht (EDL) dar. Dabei ist der molare Fluss N_i einer Spezies i abhängig vom diffusiven Fluss J_i bzw. der Diffusion D_i , der Migration im elektrischen Feld und der Konvektion (vgl. Gleichung 4-15). Der Stromfluss im Elektrolyten i_l ist in Abhängigkeit des molaren Flusses N_i definiert (vgl. Gleichung 4-16). Dabei ist zu beachten, dass der konvektive Term keinen Beitrag liefert, da dieser verschiedene Spezies ungeachtet ihrer Ladung gleichmäßig transportiert. In der Elektrode wurde von einem Ohm'schen Verhalten ausgegangen, sodass der Elektrodenstrom i_s über die Leitfähigkeit des Feststoffs σ_s und das Elektrodenpotential ϕ_s definiert ist (vgl. Gleichung 4-17).

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla N_i = R_{i,tot} \quad \text{Gleichung 4-14}$$

$$N_i = J_i + c_i \cdot u = -D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_l + c_i u \quad \text{Gleichung 4-15}$$

$$i_l = F \sum z_i N_i \quad \text{Gleichung 4-16}$$

$$i_s = -\sigma_s \nabla \phi_s \quad \text{Gleichung 4-17}$$

Die Definition der Mobilität $u_{m,i}$ der Ionen erfolgte über die Nernst-Einstein-Beziehung (vgl. Gleichung 4-18). Dabei wurde der Diffusionsterm $D_{eff,i}$ um den Korrekturfaktor f_d der Tortuosität angepasst (vgl. Gleichung 4-19). Dieser lässt sich nach Bruggemann mit Hilfe der Porosität ε abschätzen (vgl. Gleichung 4-20).

$$u_{m,i} = \frac{D_i}{RT} \quad \text{Gleichung 4-18}$$

$$D_{eff,i} = f_d \cdot D_i \quad \text{Gleichung 4-19}$$

$$f_d = \varepsilon^{1.5} \quad \text{Gleichung 4-20}$$

Für die Berechnung des Elektrolytpotentials wurde eine Elektroneutralitätsbedingung angenommen, die besagt, dass die Ladungen lokal ausgeglichen sind (vgl. Gleichung 4-21). Dies gilt für eine makroskopische Betrachtung des Elektrolyten, jedoch nicht innerhalb der Doppelschicht, da es hier zu einer Ladungsaufteilung kommt.

$$\sum z_i c_i = 0 \quad \text{Gleichung 4-21}$$

Für die Modellierung der elektrochemischen Doppelschicht wurde in den Bereichen der Elektrode das COMSOL Physikmodul „Poröse Elektrode“ verwendet. Innerhalb dieses kann eine Reaktionsgleichung definiert werden, die eine Implementierung von Faradayschen Reaktionen ermöglicht. Um eine reine Aufnahme und Abgabe der Ionen in die Doppelschicht zu simulieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit der Faradaysche Strom auf null gesetzt.

Innerhalb des Gebiets der „porösen Elektrode“ kann die Doppelschichtkapazität C_{DL} definiert werden, die eine Darstellung der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt als Kondensator ermöglicht. Die dabei aufgenommene Ladungsmenge Q kann wie folgt definiert werden:

$$Q = C_{DL} \cdot (\phi_s - \phi_l) \quad \text{Gleichung 4-22}$$

Da ausschließlich von einer Doppelschichtauf- bzw. entladung ausgegangen wurde, ergibt sich die gesamte volumetrische Stromdichte $i_{v,tot}$ aus dem Produkt des Stroms in der Doppelschicht i_{DL} multipliziert mit der spezifischen Oberfläche A_{spez} der Elektrode (vgl. Gleichung 4-23). Wie in Gleichung 4-24 dargestellt, hängt der Doppelschichtstrom dabei wiederum von den Potentialen der Elektrode ϕ_s , des Elektrolyts ϕ_l und der Doppelschichtkapazität C_{DL} ab.

$$i_{v,tot} = i_{DL} \cdot A_{spez} \quad \text{Gleichung 4-23}$$

$$i_{DL} = \left(\frac{\partial(\phi_s - \phi_l - \Delta\phi_{s,film})}{\partial t} \right) \cdot C_{DL} \quad \text{Gleichung 4-24}$$

Unter der Berücksichtigung, dass Gleichung 4-22 das Verhalten eines idealen Kondensators abbildet, kann in Gleichung 4-24 zusätzlich der Anteil $\Delta\phi_{s,film}$ berücksichtigt werden. Dieser Anteil entspricht dabei einem Potentialabfall, hervorgerufen durch einen Filmwiderstand, der an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt implementiert wurde. Dies ermöglicht eine realitätsgetreuere Darstellung der Kinetik des CDI-Prozesses. Der Filmwiderstand wurde als umgekehrt proportional zur lokalen Konzentration angenommen und verhält sich wie ein in Reihe zum Kondensator geschalteter Widerstand. Der Potentialabfall $\Delta\phi_{s,film}$ des Filmwiderstands R_{film} ist in Gleichung 4-25 definiert. Der Widerstand hat dabei eine dämpfende Wirkung auf den Stromfluss in der Doppelschicht und wirkt sich somit auf die Kinetik des Prozesses aus aber nicht auf die aufgenommene Ladungsmenge im letztendlichen Gleichgewichtszustand. Zusätzlich beeinflusst dieser die Rechenstabilität der Berechnung mittels COMSOL, da ein Absinken der Konzentration unter null verhindert wird.

$$\Delta\phi_{s,film} = R_{film} \cdot i_{DL} \quad \text{Gleichung 4-25}$$

Um die Ionenaufnahme und -abgabe in die Elektrode zu beschreiben, wurde angenommen, dass sich dieser Prozess über eine elektrochemische Reaktion beschreiben lässt. Dazu lässt sich die Beladungsrate für jede Spezies $R_{i,DL}$ über die stöchiometrischen Koeffizienten ν_i der Doppelschichtaufladung bzw. Entladung (vgl. Gleichung 4-26) beschreiben, wobei n der Anzahl beteiligter Elektronen entspricht. Ein negatives Vorzeichen ergibt sich aus der Annahme, dass eine Aufnahme von Ionen in die Doppelschicht negativ definiert ist.

$$R_{i,DL} = - \frac{\nu_i \cdot i_{DL}}{nF} \quad \text{Gleichung 4-26}$$

Dabei ist zu beachten, dass das Elektrochemie-Modul von COMSOL die Akkumulation der Ionen in der EDL nicht berücksichtigt. Die Berechnung der Konzentrationsänderung $\frac{dc_{DL}}{dt}$ in der EDL über die Integration der Belegungsrate erfolgt demnach nicht automatisch. Eine Berücksichtigung der Konzentrationsänderung wurde jedoch durch Integrieren einer zusätzlich implementierten Differentialgleichung berechnet (vgl. Gleichung 4-27). Das Erstellen und Implementieren von generischen Gleichungen und Differentialgleichungen ist in COMSOL über einen Gleichungsinterpretier möglich. Dieser ermöglicht die Definition von eigenen mathematischen Ausdrücken und Gleichungen und deren Integration in das stationär oder dynamisch zu lösende Gleichungssystem.

$$\frac{dc_{DL}}{dt} = R_{i,DL} = - \frac{\nu_i \cdot i_{DL}}{nF} \quad \text{Gleichung 4-27}$$

Für die Definition der stöchiometrischen Koeffizienten zur Einlagerung der Ionen in die Doppelschicht wurde das Gesamtsystem Elektrode-EDL als elektroneutral betrachtet. Demnach muss für jedes Elektron, das in die Elektrode fließt, ein Ionenübergang aus oder in die EDL erfolgen, um die Ladung auszugleichen. Die Gesamtbilanz lässt sich wie folgt darstellen:

$$n + \nu_{pos} \cdot z_{pos} + \nu_{neg} \cdot z_{neg} = n + \nu_i \cdot z_i = 0 \quad \text{Gleichung 4-28}$$

Dabei ist zu beachten, dass es sich hierbei um eine Elektronenbilanz handelt, sodass für ein Elektron, das in das Gesamtsystem eintritt $n = +1$ gilt, auch wenn das Elektron selbst negativ geladen ist. Auch bei einem Ein- oder Austritt eines Ions in die EDL muss demnach das resultierende Vorzeichen des Terms $\nu_i \cdot z_i$ mit der entsprechenden Elektronenbilanz des damit verbundenen Vorgangs übereinstimmen. Tritt beispielsweise ein Ion mit einer negativen Ladung in das System Elektrode-EDL ein bzw. ein Ion mit einer positiven Ladung aus, so ist der zugehörige Term $\nu_i \cdot z_i$ positiv. Für den umgekehrten Fall, dass ein Ion mit einer negativen Ladung aus dem System austritt oder ein Ion mit einer positiven Ladung eintritt, ist der Term $\nu_i \cdot z_i$ negativ.

Für einen 1:1 Elektrolyten leitet sich demnach die Definition der stöchiometrischen Koeffizienten wie folgt ab. Im Falle der Anode gilt $n = -1$, wenn durch den Potentiostaten ein Elektron aus der Elektrode abgezogen wird. Lagert sich nun ein Anion ($z = -1$) in

der EDL an, so muss $v_i \cdot z_i$ positiv sein, um die Bedingung Gesamtelektronenbilanz gleich null zu erfüllen, dh. an der Anode ist v_i für negative Ionen negativ. Wird ein Kation ($z = +1$) aus der EDL der Anode verdrängt, so muss ebenfalls $v_i \cdot z_i$ insgesamt positiv sein, was zu einem Koeffizienten $v_i > 0$ für Kationen an der Anode führt. Für die Kathode hingegen ist $n = +1$, da ein Elektron aus der Leitung in die Elektrode fließt. Geht ein Anion ($z = -1$) aus der EDL, so muss ebenfalls $v_i \cdot z_i$ insgesamt negativ sein. Aufgrund der negativen Ladung des Anions ergibt sich für den stöchiometrischen Koeffizienten v_{neg} ein positives Vorzeichen. Lagert sich ein Kation ($z = +1$) in der EDL an, so muss der Koeffizient $v_{pos} < 0$ sein, um die Elektronenbilanz zu erfüllen. Für höherwertige (z.B. 2:2-Elektrolyte) oder gemischtwertige Elektrolyte, muss die Elektronenanzahl n für die Anode und Kathode anhand der Elektronenbilanz (vgl. Gleichung 4-28) berechnet werden.

Die folgenden Gleichungen (vgl. Gleichung 4-29 bis Gleichung 4-32) beschreiben die Koeffizientendefinitionen, die für das COMSOL-Modell verwendet wurden. $v_{pos,An}$ bzw. $v_{neg,An}$ beschreiben dabei die Koeffizienten der Anlagerung in die EDL der Anode der positiven bzw. negativen Ionen, während $v_{pos,Kat}$ bzw. $v_{neg,Kat}$ die Koeffizienten für die Ionenanlagerung in der Kathode beschreiben. Die Konzentration c beschreibt dabei die Konzentration der jeweiligen Ionen in der EDL der Anode oder Kathode.

$$v_{pos,An} = \frac{z_{pos} \cdot c_{pos,An}}{|z_{pos}| \cdot c_{pos,An} + |z_{neg}| \cdot c_{neg,An}} \quad \text{Gleichung 4-29}$$

$$v_{neg,An} = \frac{z_{neg} \cdot c_{neg,An}}{|z_{pos}| \cdot c_{pos,An} + |z_{neg}| \cdot c_{neg,An}} \quad \text{Gleichung 4-30}$$

$$v_{pos,Kat} = -\frac{z_{pos} \cdot c_{pos,Kat}}{|z_{pos}| \cdot c_{pos,Kat} + |z_{neg}| \cdot c_{neg,Kat}} \quad \text{Gleichung 4-31}$$

$$v_{neg,Kat} = -\frac{z_{neg} \cdot c_{neg,Kat}}{|z_{pos}| \cdot c_{pos,Kat} + |z_{neg}| \cdot c_{neg,Kat}} \quad \text{Gleichung 4-32}$$

Um die spannungslose Adsorption zu berücksichtigen, wurde in Anlehnung an das modified Donnan Modell ein chemischer Attraktionsterm μ_{att} implementiert, der die Vorbeladung in den Elektroden definiert. Die gewählten Anfangs- und Randbedingungen sind schematisch in Abbildung 4-6 dargestellt.

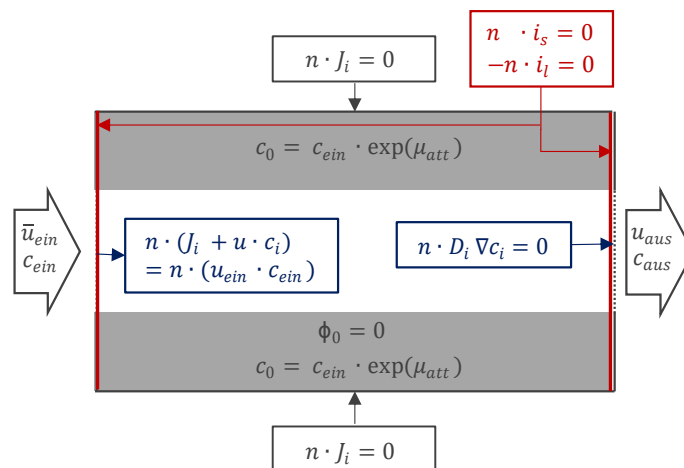


Abbildung 4-6: Darstellung der Anfangs- und Randbedingungen des elektrochemischen Moduls

In der folgenden Tabelle sind die gewählten elektrochemischen Eigenschaften für einen Vergleich mit experimentell ermittelten Daten dargestellt.

Tabelle 12: Elektrochemische Eigenschaften

Parameter	
C_{DL}	51.7 F/g
σ_s	100 S/m
A_{spez}	1692 m ² /g
R_{Film}	2.5 ohm
μ_{att}	2 kT

4.3.4 Simulation des elektrischen Schaltkreises

Wie in Abbildung 4-4 dargestellt, wurde zusätzlich zum beschriebenen 2D-Modell ein externer 0D-Stromkreis implementiert. Beide Modelle können über das Modul „Externer Stromanschluss“ verknüpft werden. Der elektrische Schaltkreis beinhaltet einen Ohm'schen Widerstand, der die Leitungs- und Kontaktwiderstände im System symbolisiert. Zudem wurde eine externe Spannungsquelle implementiert, um dem System ein konstantes Spannungsprofil („Constant Voltage“) aufzuprägen.

4.3.5 Verwendetes Netz und Lösung des Modells

Für die Berechnung des Modells wurde ein „Freies Quadratisches Netz“ gewählt, das aufgrund der rechteckigen Geometrie eine effiziente Berechnung ermöglichte. Die

maximalen Elementgrößen betragen dabei für die Simulation der tertiären Stromverteilung 0.0005 m und die minimale $2e^{-6}$ m. Für die Simulation der Strömung wurde eine Elementgröße zwischen $1e^{-6}$ - $1e^{-4}$ m verwendet. Für beide Simulationen wurden die Elemente in x-Richtung um einen Faktor von 0.5 und in y-Richtung um 10 skaliert.

Für die Lösung des Modells wurde zunächst die stationäre Strömung über die Brinkman-Gleichungen bestimmt. Darauf aufbauend wurden in einem zweiten Schritt alle weiteren Physiken gelöst. Dafür wurde der PARADISO-Solver genutzt.

5 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Unterkapiteln werden die erzielten Ergebnisse der experimentellen und simulativen Untersuchungen vorgestellt und diskutiert. Zunächst wird die Charakterisierung der Elektrodenmaterialien ausführlich dargestellt und deren Anwendbarkeit hinsichtlich des Verfahrens der potentialgesteuerten DNA-Separation diskutiert. Dazu werden zunächst die Ergebnisse der spannungslosen Adsorption sowie darauffolgend die der potentialgesteuerten Separation mittels des CDI-Verfahrens vorgestellt. Des Weiteren werden die entwickelten Prozessmodelle und deren Validierung mittels Literatur- und experimentell ermittelten Daten dargestellt. Teile der Ergebnisse wurden bereits in Fachzeitschriften veröffentlicht [125,153].

5.1 Charakterisierung der Elektrodenmaterialien

Für die Charakterisierung der Elektrodenmaterialien wurden verschiedene Verfahren verwendet, um die Materialien umfassend auf deren mikroskopische, makroskopische, sowie elektrochemische Eigenschaften hin zu testen und zu beschreiben. In Abbildung 5-1 ist ein Überblick der verschiedenen Kohlenstoffmaterialien dargestellt, um einen Eindruck der makroskopischen Beschaffenheit der Materialien zu erhalten. In Abbildung 5-1a-c sind die Aktivkohlematerialien ACC20 bzw. ACC15, ACN20 sowie das Carbon Aerogel dargestellt. Diese wurden ohne weitere Bearbeitung für die Charakterisierung und auch für die Sorptionsversuche verwendet. Die Materialien ACC15 und ACC20 sind makroskopisch identisch, sodass nur ACC20 in Abbildung 5-1a dargestellt ist. In Abbildung 5-1d ist beispielhaft ein pulverförmiges Aktivmaterial (hier Ketjenblack 600) gezeigt. Aus den pulverförmigen Materialien wurden, wie in Kapitel 3.5 erläutert, Schichtelektroden hergestellt. Dafür wurde die in Abbildung 5-1e dargestellte Graphitfolie verwendet. Eine mit Aktivmaterial beschichtete Folie ist Abbildung 5-1f gezeigt.

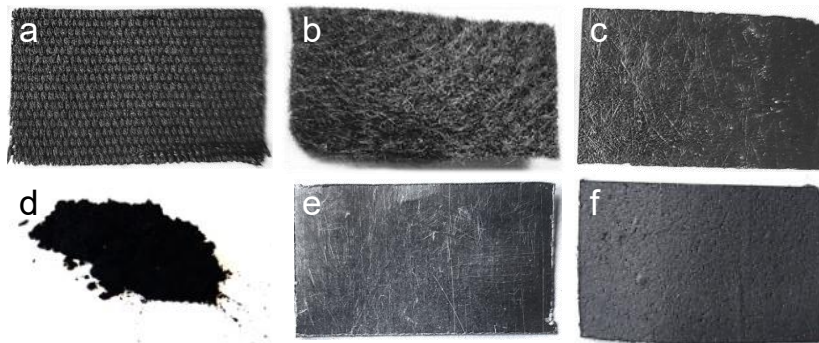


Abbildung 5-1: Übersicht über die verwendeten Kohlenstoffmaterialien: a) ACC20 b) ACN20 c) Carbon Aerogel d) pulverförmiges Ketjenblack 600 e) High-Purity Graphitfolie f) mit Carbopal beschichtete Graphitfolie

5.1.1 Oberflächencharakterisierung mittels ESEM

In Abbildung 5-2 sind die ESEM-Aufnahmen der verwendeten Elektrodenmaterialien dargestellt. In (a) und (b) sind die Fasermaterialien ACC20 bzw. ACC15 und ACN20 abgebildet. Deutlich zu erkennen ist die Faserstruktur dieser Materialien. Im Falle von ACC20 und ACC15 liegen die Fasern in einer gewebten und geordneten Struktur vor, die eine dichte Faserpackung innerhalb der Stränge aufweist. Bei ACN20 hingegen ist keine geordnete Struktur zu erkennen. Die Fasern liegen hier unregelmäßig und durcheinander vor, was zu hohen makroskopischen Freiräumen zwischen den einzelnen Fasern führt.

In (c) ist die Aktivkohle Carbopal zu sehen. Carbopal weist eine partikuläre Struktur auf. Die Kanten der Partikel sind dabei klar definiert und einzelne Partikel gut zu erkennen. In (d) ist das Carbon Aerogel dargestellt. Dieses zeigt eine Oberfläche, die von Rissen durchzogen ist. (e) zeigt das Carbon Black Material Ketjenblack 600. Die einzelnen Partikel lagern sich hier zu runden und losen Agglomeraten zusammen und weisen im Gegensatz zu Carbopal keine klar definierten Partikelkanten auf. Das Material Ketjenblack ECP weist eine vergleichbare makroskopische sowie mikroskopische Struktur auf und ist daher nicht dargestellt. In (f) ist exemplarisch für die CDC-Materialien die Variante CDC1200 abgebildet. Hier sind einzelne Partikel zu erkennen, deren Ecken abgerundet sind. In (g) sind die CNTs zu sehen, die eine knäuel- und faserartige Struktur aufweisen. In (h) sind die Aufnahmen des Graphen-Materials dargestellt. Auch hier sind einzelne Partikel mit klar definierten Kanten zu erkennen.

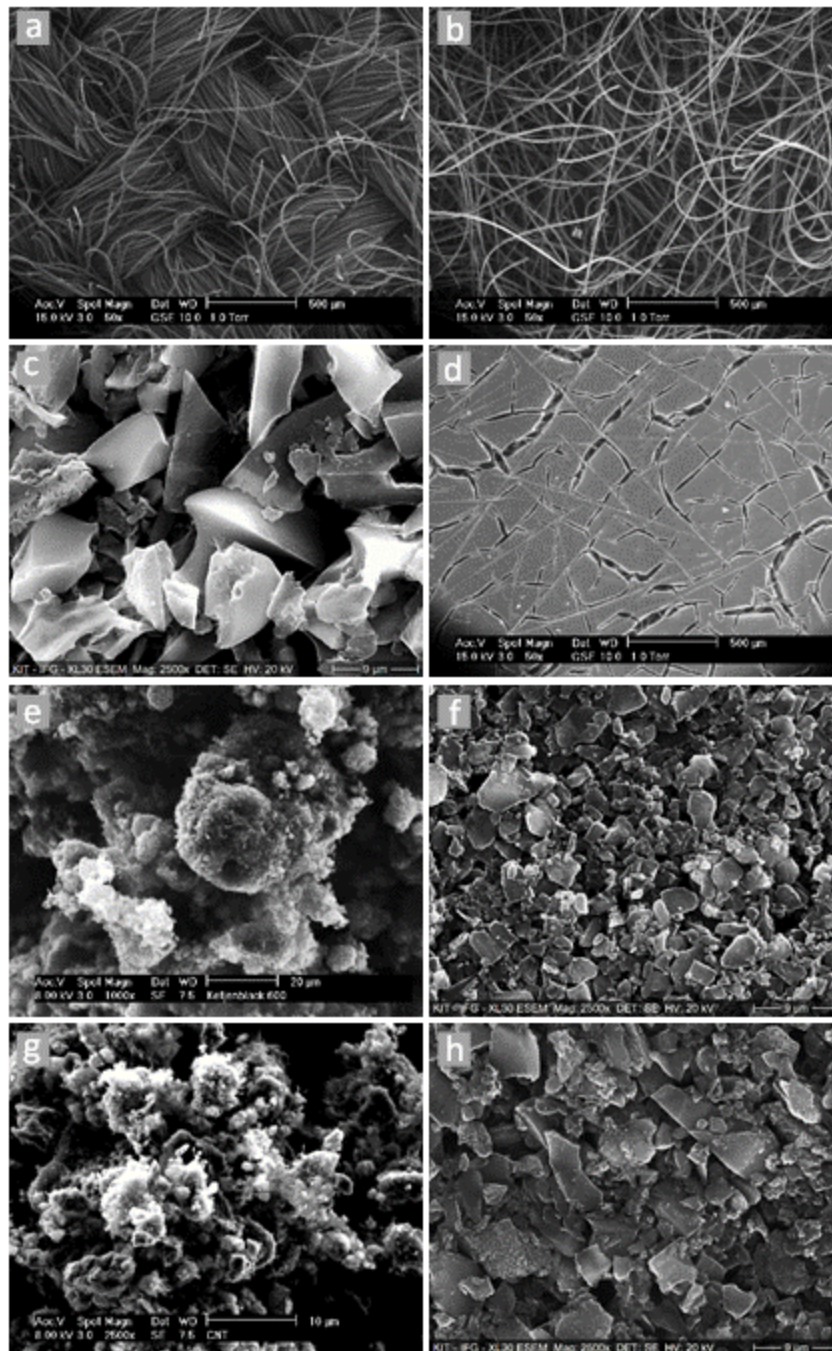


Abbildung 5-2: ESEM-Aufnahmen der verschiedenen Elektrodenmaterialien (a) ACC20 (b) ACN20 (c) Carbopal (d) Carbon Aerogel (e) Ketjenblack 600 (f) CDC1200 (g) CNT (h) Graphen

Hinsichtlich der Verwendung der Materialien als Elektroden für den CDI-Prozess kann die makroskopische sowie mikroskopische Struktur eine Rolle für die Effizienz des Prozesses spielen. Dabei kann eine offene und zugängliche Struktur die Ionenadsorption in den Poren positiv beeinflussen und zu einer Effizienzsteigerung

beitragen. Eine Diskussion dieser strukturellen Eigenschaften und deren Auswirkung auf den CDI-Prozess wird ausführlicher in Kapitel 5.1.4.2 und 5.2.2 vorgenommen. Insbesondere bei den pulverförmigen Ausgangsstoffen kann die Partikelform und -größe entscheidend dazu beitragen, ob eine Schichtelektrode hergestellt werden kann. Bestehen die Pulver aus festen Bruchstücken, die größer sind als die angestrebte Schichtdicke, ist die Herstellung einer gleichmäßigen Schicht erschwert. Zudem kann es bei sehr feinen Pulvern zur Agglomeratbildung kommen, was ebenfalls zu Problemen bei der Herstellung im Rakelverfahren führt (vgl. Kapitel 3.5).

5.1.2 Charakterisierung der spezifischen Oberfläche mittels Gasadsorption

Die spezifische Oberfläche der verwendeten Materialien sowie die Porengrößenverteilung wurde mittels Gasadsorption bestimmt. In Abbildung 5-3 bis Abbildung 5-5 sind die kumulierten Porengrößenvolumen sowie die kumulierten spezifischen Oberflächen der verschiedenen Materialien abgebildet. Die höchsten Porenvolumina ($> 1-1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$) und spezifischen Oberflächen ($> 2500-3500 \text{ m}^2/\text{g}$) ergeben sich für die Aktivkohlematerialien ACC20 und ACC15. Die geringsten Oberflächen weisen die Materialien CDC1600 und die Kohlenstoffnanoröhrchen auf ($< 200 \text{ m}^2/\text{g}$). Eine weiterführende tabellarische Darstellung aller spezifischen Oberflächen und Porenvolumina ist in Anhang A.11 dargestellt. Eine hohe spezifische Oberfläche ist entscheidend für ein effizientes CDI-Verfahren, das zu einer hohen Entsalzung führt. Hoch poröse Materialien bieten ausreichend Platz für die Anlagerung der Ionen und führen somit zu hohen elektrochemischen Kapazitäten wie auch Salzadsorptionskapazitäten [1]. Eine Betrachtung und Bewertung der Materialien hinsichtlich des Einflusses der spezifischen Oberflächen auf die Kapazität und des Entsalzungsverhaltens wird in Kapitel 5.1.4.1 und 5.2.2 erläutert.

Die Aktivkohlematerialien, die Ruse sowie die Werkstoffe Graphen, CNT und CDC 1200 weisen eine enge Porengrößenverteilung auf, da hier der Anstieg des Porenvolumens sowie der spezifischen Oberfläche fast ausschließlich in einem Porengrößenbereich um 1-2 nm zu erkennen ist. Dies lässt darauf schließen, dass vornehmlich Mikroporen dieser Größe im Material vorhanden sind. Das Carbon Aerogel weist hingegen ein sprunghaftes Ansteigen des Porenvolumens und der Oberfläche auch bei größeren Poren auf, sodass angenommen werden kann, dass das Material zudem größere Meso- und Makroporen enthält.

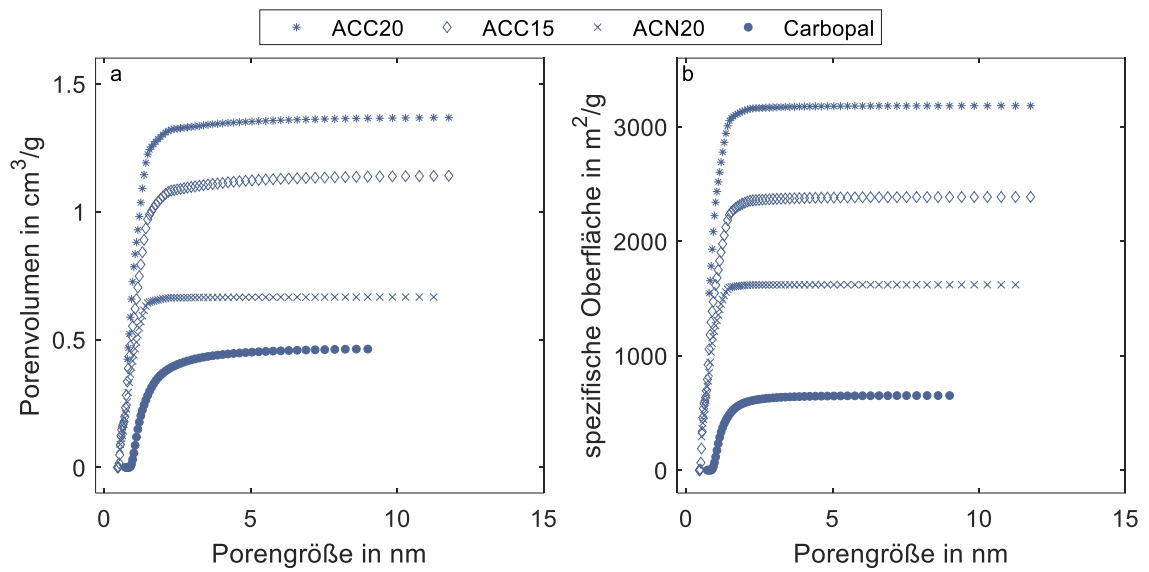


Abbildung 5-3: a) kumuliertes Porengrößenvolumen und b) die spezifische Oberfläche der Aktivkohlematerialien ACC20, ACC15, ACN20 und Carbopal

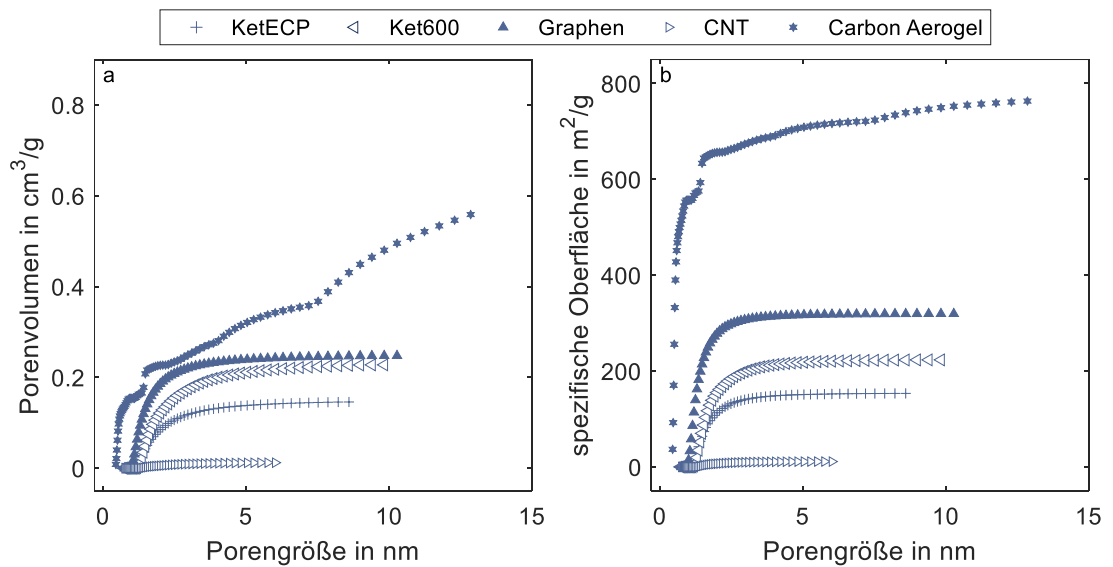


Abbildung 5-4: a) kumuliertes Porengrößenvolumen und b) die spezifische Oberfläche der Materialien Ketjenblack600, Ketjenblack ECP, Graphen, CNT und des Carbon Aerogels

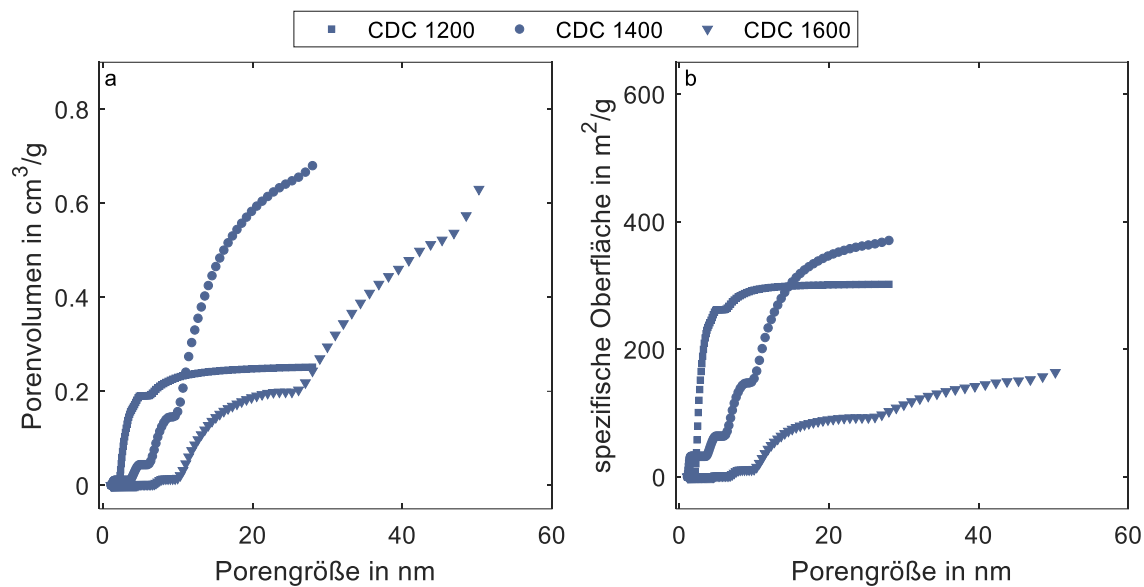


Abbildung 5-5: a) kumuliertes Porengrößenvolumen und b) die spezifische Oberfläche der CDC-Materialien CDC1200, CDC1400 und CDC1600

Dies ist ebenfalls festzustellen für die Verläufe der CDC-Materialien CDC1400 und CDC1600 (vgl. Abbildung 5-5). Das Auftreten von Makro- und Mesoporen bei diesen Materialien ist auf den Herstellungsprozess bei erhöhten Temperaturen zurückzuführen, da dieser zu einem gezielten Porenwachstum führt [80]. Eine Betrachtung der Adsorptions- und Desorptionsisothermen zeigt einen Verlauf, der dem Typ IV (Klassifikation nach IUPAC) zugeordnet werden kann und damit eine Hysterese aufweist. Diese sogenannte Adsorptionshysterese kann durch Kapillarkondensation in den Mesoporen verursacht werden und ist somit ein Indiz für deren Präsenz. Abbildung 5-6a zeigt die Adsorptionsisotherme des Materials CDC1200, die einen für Typ I charakteristisches Verhalten zeigt, das üblicherweise für mikroporöse Materialien auftritt [123]. Dabei ist zu erkennen, dass die Desorptionskurve (CDC1200des) der Adsorptionskurve (CDC1200 ad) entspricht. In Abbildung 5-6b hingegen ist dies nicht der Fall. Hier sind die irreversiblen Adsorptionsisothermen der Materialien CDC1400 und CDC1600 abgebildet. Eine leicht abgeschwächte Hysterese ist zudem für das Material Carbon Aerogel zu erkennen. Alle anderen Materialien zeigen jedoch einen Verlauf nach Typ I. Für eine ausführliche Darstellung der Adsorptionsisothermen aller Materialien wird auf den Anhang A.12 verwiesen.

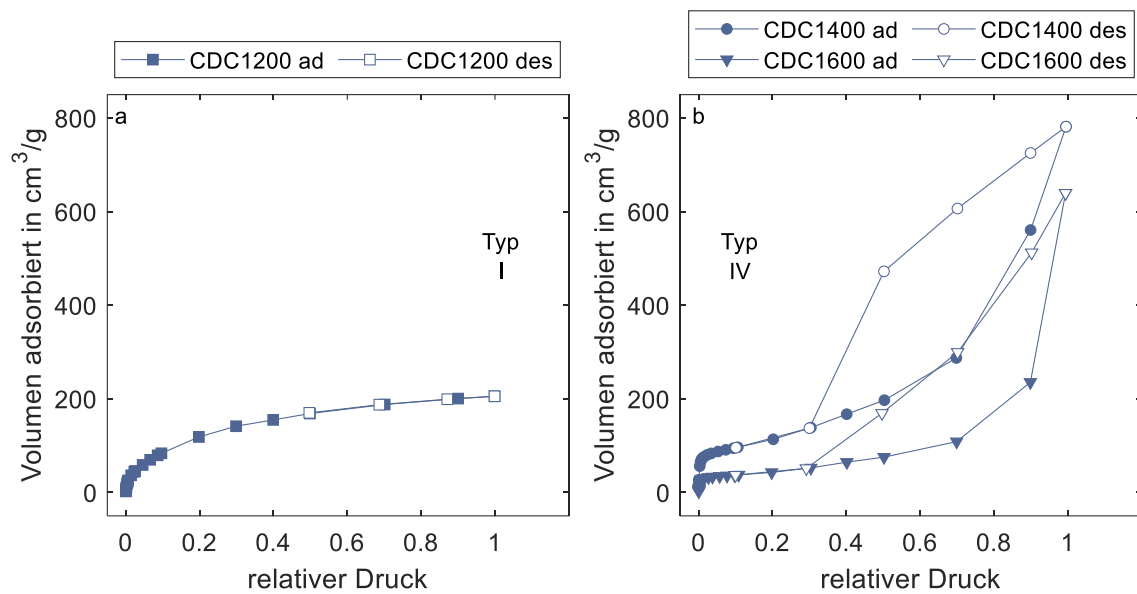


Abbildung 5-6: Adsorptionsisothermen der Materialien (a) CDC1200 und (b) CDC 1400 und CDC1600. Die Isothermen entsprechen dabei in (a) einem reversiblen Verlauf nach Typ I und in (b) einem irreversiblen Verlauf mit Hysterese nach Typ IV

Im Falle der Elektrosorption ist die Porengrößenverteilung ein wichtiger Parameter, der sich neben der Kapazität auch auf die Kinetik des Anlagerungsprozesses auswirken kann. Da die Anlagerung der Ionen hauptsächlich in den Mikroporen stattfindet, ist eine ausreichende Anzahl an Mikroporen im Material entscheidend für ein effizientes Verfahren. Der Ionentransport findet hingegen in den Makro- und Mesoporen statt. Deren Präsenz ist somit ein wichtiger Faktor hinsichtlich der Prozesskinetik, der eine ausreichende Verfügbarkeit der Ionen in den Mikroporen beeinflusst [1]. Der Einfluss der Porengrößenverteilung bzw. der Präsenz von Mikro-, Meso- und Makroporen auf die spezifische Kapazität und das kinetische Verhalten der Materialien im CDI-Prozess wird in 5.1.4.1, 5.1.4.2 und 5.2.2 weiter ausgeführt.

Ein weiterer wichtiger Aspekt hinsichtlich des Einflusses der vorhandenen Porengrößen der Elektrodenmaterialien ist die Betrachtung der DNA-Molekülgröße. Da es sich bei DNA-Molekülen um Makromoleküle eines Durchmessers von etwa 2 nm handelt, ist anzunehmen, dass eine Anlagerung dieser in Mikroporen nicht möglich ist. Für die Adsorption von DNA-Molekülen kann demnach das Vorhandensein von Makro- und Mesoporen entscheidend sein.

5.1.3 Charakterisierung der Oberfläche mittels XPS

In Kapitel 2.1 wurde bereits erläutert, dass vorhandene Oberflächengruppen die Ad- und Desorption im CDI-Prozess beeinflussen können. Darum wurden alle verwendeten Elektrodenmaterialien mittels XPS untersucht, um die an der Kohlenstoffoberfläche gebundenen funktionellen Gruppen zu analysieren. Zunächst wurde dazu ein Spektrum über alle Bindungsenergien aufgenommen und später einzelne Peaks genauer untersucht. Bei allen Materialien dominieren im Gesamtspektrum der C1s-Peak (~ 284 eV) des Kohlenstoffs und der O1s-Peak (~ 533 eV), der dem Sauerstoff zugeordnet werden kann.

Für die Analyse der Oberflächengruppen wurde der C1s-Peak im Weiteren genauer analysiert. Stellvertretend für alle Aktivkohlematerialien ist dieser in Abbildung 5-7 für die Materialien ACC20 und ACC15 gezeigt. Weiterhin ist der C1s-Peak des Materials CDC1400 dargestellt. Bei allen Materialien ist der sp^2 -Peak bei einer Bindungsenergie von 284.4 eV deutlich ausgeprägt. Dieser entspricht C-C- oder C-H-Einfachbindungen. Je nachdem welche funktionellen Gruppen an der Kohlenstoffoberfläche gebunden sind, treten weitere Peaks auf. Beispielsweise treten diese bei Bindungsenergien von 286 und 288 eV auf. Diese Peaks weisen auf an der Oberfläche gebundene Sauerstoffgruppen in Form von C-O-Einfachbindungen, sowie -Doppelbindungen hin. Werden die Materialien ACC15 und ACC20 in Abbildung 5-7 verglichen, so ist zu erkennen, dass die Peaks, die den Sauerstoffverbindungen entsprechen für ACC15 deutlich ausgeprägter ausfallen als für ACC20. Des Weiteren ist die Intensität des sp^2 -Peak von ACC15 geringer. Eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens ist auf die höhere Aktivierungsenergie im Herstellungsprozess des Materials ACC20 zurückzuführen. Höhere Aktivierungsenergien führen zu höheren Kohlenstoffanteilen im Material sowie zu einer Reduzierung der vorhandenen Oberflächengruppen.

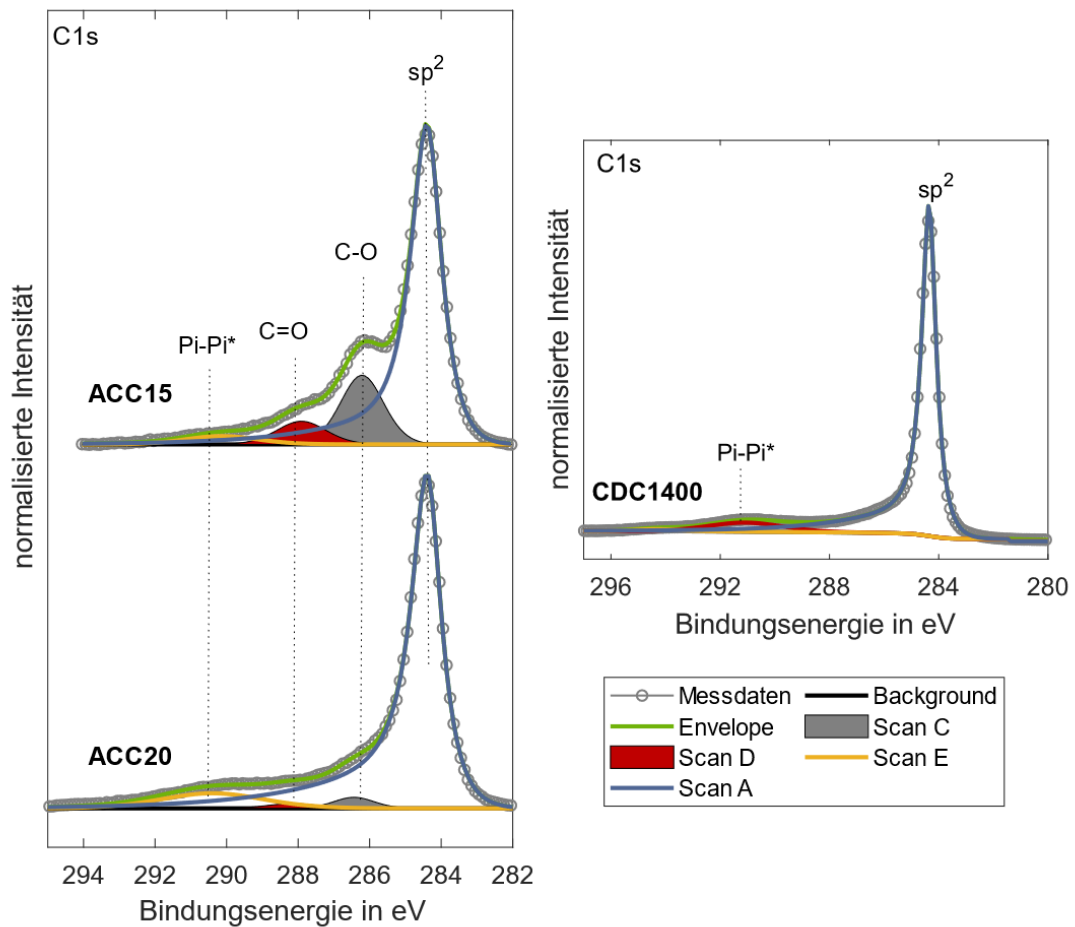


Abbildung 5-7: C1s-Spektren der Materialien ACC15, ACC20 und CDC1400

In Abbildung 5-7 ist weiterhin der C1s-Peak des Materials CDC1400 dargestellt. Dieser ist repräsentativ gewählt für alle Nicht-Aktivkohlematerialien. Auffallend ist hier, dass der sp²-Peak bei 284.4 eV ausgeprägter ist, als bei den zuvor beschriebenen Aktivkohlematerialien. Zudem sind nahezu keine Sauerstoffgruppen vorhanden. Dies lässt darauf schließen, dass im Rahmen der detektierbaren Messunsicherheit, das Material nahezu frei von Oberflächengruppen ist. Dies lässt sich durch die Betrachtung des O1s-Peaks bestätigen. Dieser ist in Abbildung 5-8 dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die detektierte Menge Sauerstoff für dieses Material lediglich etwa 0.3 at. % entspricht. Diese geringe Menge an Sauerstoff hat ein erhöhtes Rauschen dieses Peaks zur Folge. Bei der Analyse dieses Peaks, lassen sich wiederum geringe Mengen an C-O-Einfach- und -Doppelbindungen detektieren. Insgesamt lässt sich jedoch damit die

Annahme bestätigen, dass Sauerstoffgruppen lediglich in sehr geringen Mengen an der Oberfläche gebunden sind.

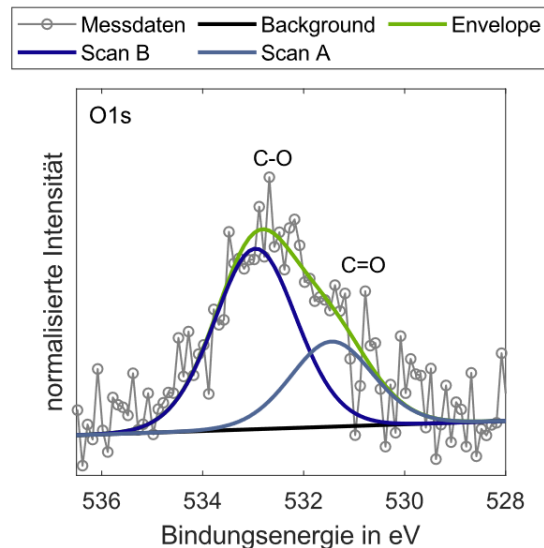


Abbildung 5-8: O1s-Spektrum des Materials CDC1400

In Abbildung 5-9 ist eine Übersicht über die XPS-Ergebnisse aller Materialien dargestellt. Alle Materialien besitzen einen ausgeprägten C-C-Peak, der einen Anteil von > 80 at. % ausmacht. Des Weiteren ist der Abbildung zu entnehmen, dass bei allen Materialien vornehmlich Sauerstoff an der Oberfläche nachweisbar ist. Lediglich an den Aktivkohlematerialien ACC20, ACC15 und ACN20 sowie an CNT sind zudem geringe Mengen Stickstoff (~ 0.3 at. %) präsent. Die detektierbare Menge an Sauerstoff ist dabei innerhalb der Materialklassen ähnlich. Die Aktivkohlematerialien und das Carbon Aerogel weisen mit etwa 4-5 at. % die höchsten Sauerstoffanteile auf, während diese für die Carbon Black Materialien, Graphen und CNT etwa 2 at. % betragen. Die geringsten Sauerstoffanteile weisen mit 1-2 at. % die CDC-Materialien auf. Dabei ist jedoch zu sagen, dass die Menge an detektierbaren Oberflächengruppen insgesamt sehr gering ist und lediglich nur einige at. % beträgt. Wie bereits angedeutet, stellt das Material ACC15 dabei eine Ausnahme dar. ACC15 weist lediglich einen Kohlenstoffanteil von etwa 67 at. % auf. Zudem sind höhere Anteile an Sauerstoff- (~ 16 at. %) und Stickstoffanteile von etwa 1.5 at. % messbar. Wie zuvor erwähnt, kann dies auf eine reduzierte Aktivierungstemperatur während des Herstellungsprozesses zurückgeführt werden.

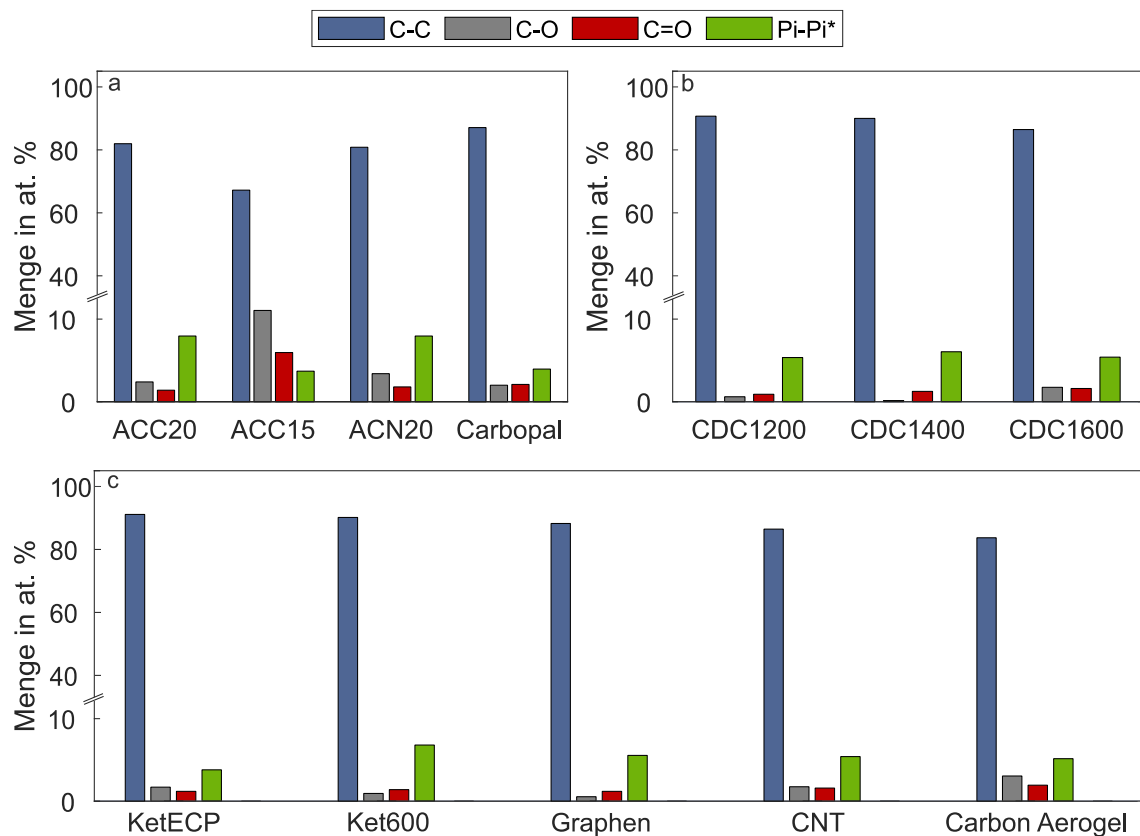


Abbildung 5-9: XPS-Ergebnisse aller Materialien. Dargestellt sind die detektierten Oberflächengruppen an (a) Aktivkohlematerialien (b) CDC-Materialien und (c) allen anderen Materialien.

Insgesamt ist festzustellen, dass die detektierbaren Mengen an funktionellen Oberflächengruppen bei allen Materialien gering sind. Demnach kann angenommen werden, dass der Einfluss dieser Gruppen auf die spannungslose Adsorption und Anlagerung der Ionen an die Elektrodenoberfläche gering bzw. zu vernachlässigen ist. Eine genauere Betrachtung der Ergebnisse der spannungslosen Adsorption ist in Kapitel 5.2.1 dargestellt.

5.1.4 Elektrochemische Charakterisierung

5.1.4.1 Cyclovoltammetrie

Mit Hilfe von cyclovoltammetrischen Messungen wurde die spezifische Kapazität der Elektrodenmaterialien bestimmt, die eine wichtige Kenngröße im CDI-Prozess darstellt. Verfügt ein Material über eine ausreichend hohe spezifische Kapazität, kann

angenommen werden, dass hohe SAC-Werte im CDI-Prozess erreicht werden können [42].

In Abbildung 5-10 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt. Dabei sind in (a) die als Schichtelektroden vorliegenden Materialien ACC20, ACC15, ACN20 und das Carbon Aerogel dargestellt und in (b) die pulverförmigen bzw. verbinderten Materialien. Insgesamt ergeben sich Kapazitäten in einem Bereich von 5-80 F/g. Die ermittelten Kapazitäten liegen damit in einem für CDI-Materialien typischen Bereich [37]. Die geringsten Werte werden für CDC1600 und CNT erreicht, während sich für die Materialien ACC20 und Ketjenblack 600 die höchsten Kapazitäten ergeben.

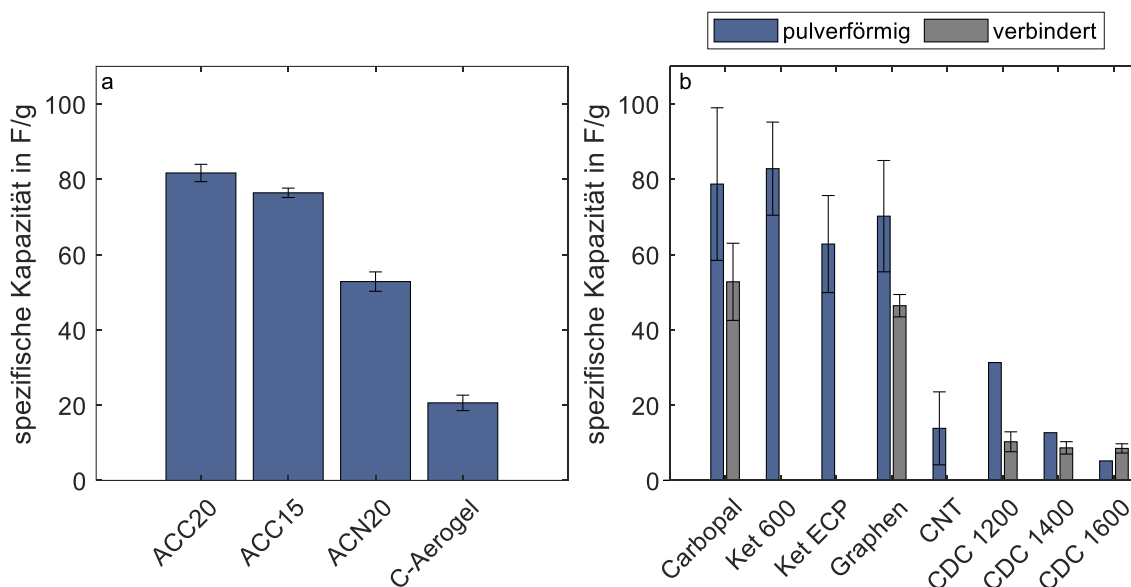


Abbildung 5-10: Ergebnisse der Cyclovoltammetrie-Messungen. In (a) sind die spezifischen Kapazitäten der schichtförmigen Elektroden dargestellt und in (b) die der pulverförmigen Materialien. Alle Versuche wurden in einer 50 mM NaCl-Elektrolytlösung mit einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 0.0001 V/s durchgeführt.

Allgemein bestätigen die Ergebnisse den Zusammenhang der spezifischen Kapazität mit der spezifischen Oberfläche. Demnach korreliert eine hohe spezifische Oberfläche (vgl. Kapitel 5.1.2) mit einer hohen spezifischen Kapazität [1]. Dies ist insbesondere bei einem Vergleich innerhalb der Materialklassen zu sehen. So wird für das Fasermaterial ACC20 mit der höchsten spezifischen Oberfläche ($\approx 3000 \text{ m}^2/\text{g}$) auch die höchste Kapazität ($\approx 80 \text{ F/g}$) erreicht, während die Materialien ACC15 und ACN20 relativ zur spezifischen Oberfläche niedrigere Kapazitäten aufweisen. Dies ist ebenfalls bei einem Vergleich der

CDC-Materialien untereinander sowie der Kejtenblacks ECP und 600 festzustellen. Weiterhin ist zu beobachten, dass sich für die Materialien ACC20 und ACC15, die ein hohes Mikroporenvolumen aufweisen, hohe Kapazitäten ergeben, während für Materialien, die mit höheren Anteilen an Meso- und Makroporen, niedrigere Kapazitäten bestimmt wurden. Dies entspricht der in Kapitel 5.1.2 getroffenen Aussage, dass die Ionenakkumulation hauptsächlich in den Mikroporen stattfindet, sodass hohe Kapazitäten für Materialien mit einem hohen Mikroporenvolumen erreicht werden können.

Werden die reinen Pulvermaterialien mit den im Rakelverfahren hergestellten Elektroden verglichen, so ist auffallend, dass sich höhere Kapazitäten für die pulverförmigen Materialien ergeben. Demnach wirkt sich der eingesetzte Binder negativ auf die erreichbaren Kapazitäten der Materialien aus. Dabei ist anzunehmen, dass der Binder die spezifische Oberfläche reduziert und einige Poren unzugänglich macht, sodass diese nicht mehr für eine Ionenanlagerung zur Verfügung stehen. Eine weitere Betrachtung des Bindereinflusses ist in Kapitel 5.1.4.2 dargestellt.

Hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist festzustellen, dass die Standardabweichungen der in Abbildung 5-10a dargestellten schichtförmigen Elektroden niedrig sind und somit eine hohe Reproduzierbarkeit gegeben ist. Bei den pulverförmigen Materialien hingegen liegen höhere Standardabweichungen vor. Dies ist auf die erschwerte Handhabung der pulverförmigen Materialien mit sehr geringen Partikelgrößen und dem dafür verwendeten Versuchsaufbau zurückzuführen.

5.1.4.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Elektrochemische Impedanzmessungen wurden durchgeführt, um die Elektrodenmaterialien hinsichtlich ihrer elektrochemischen sowie der kinetischen Eigenschaften zu charakterisieren. Dazu wurden zunächst grundsätzliche Einflüsse auf die Ergebnisse der EIS-Messung wie beispielsweise die Konzentration des Elektrolyten betrachtet. In einer weiteren Untersuchung wurden verschiedene Materialien anhand des Nyquist-Plots sowie des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten NIF-Plots miteinander verglichen. Abschließend wurden weitere Effekte wie der Einfluss der Elektrolytkonzentration auf die Diffusionslimitierung der Elektrodenmaterialien sowie der Einfluss verschiedener Bindersysteme auf die Kontaktwiderstände untersucht. Zur Untersuchung des Einflusses der Elektrolytkonzentration wurde stellvertretend das Material ACC20 analysiert. In Abbildung 5-11a ist zu erkennen, dass sich Änderungen

der Elektrolytkonzentration im Nyquist-Plot im hochfrequenten Bereich durch eine Änderung der Kontakt- und Elektrolytwiderstände zeigen. So sinkt der Elektrolytwiderstand mit steigender Elektrolytkonzentration, was eine Verschiebung des Nyquist-Plots hin zu kleineren realen Widerständen zur Folge hat. Geringere Elektrolytwiderstände führen zudem zu niedrigeren Kontaktwiderständen. Im Nyquist-Plot zeigt sich dies durch einen reduzierten Durchmesser des Halbkreises. In Abbildung 5-11b ist der Einfluss der Elektrolytkonzentration auf die berechnete spezifische Kapazität (vgl. Gleichung 2-22) zu sehen. Zu erkennen ist, dass die spezifische Kapazität mit zunehmender Elektrolytkonzentration ansteigt. Dieser Effekt ist jedoch gering ausgeprägt was auf die starke Anlagerung von Gegen-Ionen in der EDL auch bereits bei niedrigen Konzentrationen zurückzuführen ist. Zudem ist zu beachten, dass mittels EIS-Messungen lediglich ein kleines Spannungsfenster von 10 mV betrachtet wird. Herkömmliche Messungen zur Bestimmung der spezifischen Kapazität (z.B. Cyclovoltammetrie wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben) verwenden meist größere Spannungsbereiche, die hinsichtlich der CDI vergleichbare und repräsentative Daten liefern. Die hier dargestellten Versuche zeigen jedoch, dass bei ausreichend hoher Konzentration (≈ 1000 mM) auch mittels EIS vergleichbare Ergebnisse erzielt werden können (vgl. Abbildung 5-11b).

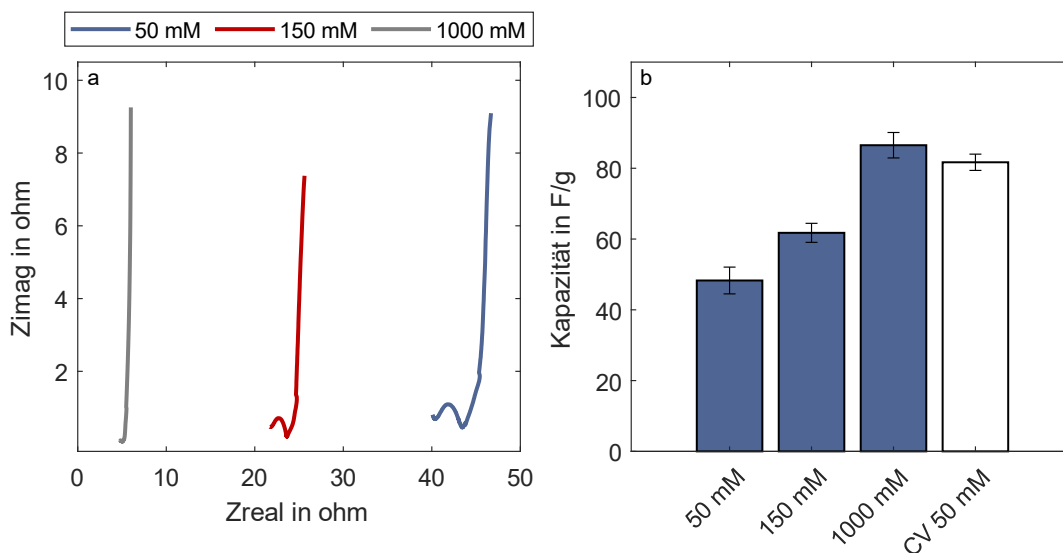


Abbildung 5-11: Einfluss der Elektrolytkonzentration auf den Nyquist-Plot (a) und die berechnete spezifische Kapazität (b). In blau dargestellt sind die ermittelten Kapazitäten mittels EIS und in weiß ist ein Vergleichswert gezeigt, der mittels Cyclovoltammetrie-Messungen bei einer Elektrolytkonzentration von 50 mM erzielt wurde.

Für einen Vergleich der Materialeigenschaften wurden die Ergebnisse im Nyquist-Plot sowie im NIF-Plot analysiert. Beispielhaft sind diese für die Materialien ACC20, ACC15, ACN20 und Carbon Aerogel in Abbildung 5-12 dargestellt. Wie in 2.3.3 erläutert, sind im Nyquist-Plot (s. linke Seite) die drei charakteristischen Bereiche des Kontaktwiderstands, der Bildung der diffusiven Schicht und der Doppelschichtkapazität zu erkennen. Der Widerstand der Elektrolytlösung (Verschiebung auf der x-Achse) ist für alle Materialien vergleichbar, geringe Unterschiede ergeben sich durch geringfügig variierende Positionen der Referenz- und Gegenelektrode im Versuchsaufbau. Geringe Unterschiede lassen sich zudem bei den Kontaktwiderständen erkennen, die sich aufgrund der verschiedenen Morphologien und der daraus resultierenden Kontaktpunkte zwischen Kohlenstoffmaterial und Stromkollektor ergeben.

Bei der Betrachtung der NIF-Plots (s. rechte Spalte Abbildung 5-12) ist zu erkennen, dass in Abhängigkeit der Frequenz ebenfalls die drei charakteristischen Bereiche für alle Materialien zu erkennen sind. Der diffusionsdominierte Bereich bei mittleren Frequenzen ist durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet. Hier sind deutliche Materialunterschiede zu erkennen. Beispielsweise ist für die Materialien ACC20 und ACC15 in einem Frequenzbereich von 0.1-10 Hz ein ausgeprägtes Plateau um einen Winkel von 45° zu sehen. Die Materialien ACN20 und Carbon Aerogel zeigen dieses Plateau nicht. Hier ist ein konstant abfallender Winkel mit steigender Frequenz zu erkennen.

Unter Berücksichtigung des Herstellungsprozesses ist der Vergleich von ACC20 und ACN20 von besonderer Bedeutung. Beide Materialien bestehen aus Kohlenstofffasern eines Durchmessers von etwa 10-15 μm . Die Kohlenstofffasern sind dabei über einen phenolischen Precursor mit anschließender Aktivierung hergestellt. Unterschiedlich ist hingegen die Verarbeitung der Fasern. Während diese für ACC20 stark ausgerichtet und zu einem Netz verwebt sind, weisen die Fasern bei ACN20 eine ungeordnete, filzartige Struktur auf (vgl. Abbildung 5-2). Das unterschiedliche Verhalten der Materialien im mittleren Frequenzbereich kann daher auf die makroskopische Anordnung der Fasern zurückgeführt werden. Während die geordnete, dicht gepackte Faserstruktur in ACC20 eine Limitierung des Massentransports der Ionen in die Poren darstellt, ist diese Limitierung für die offene Struktur in ACN20 nicht zu sehen.

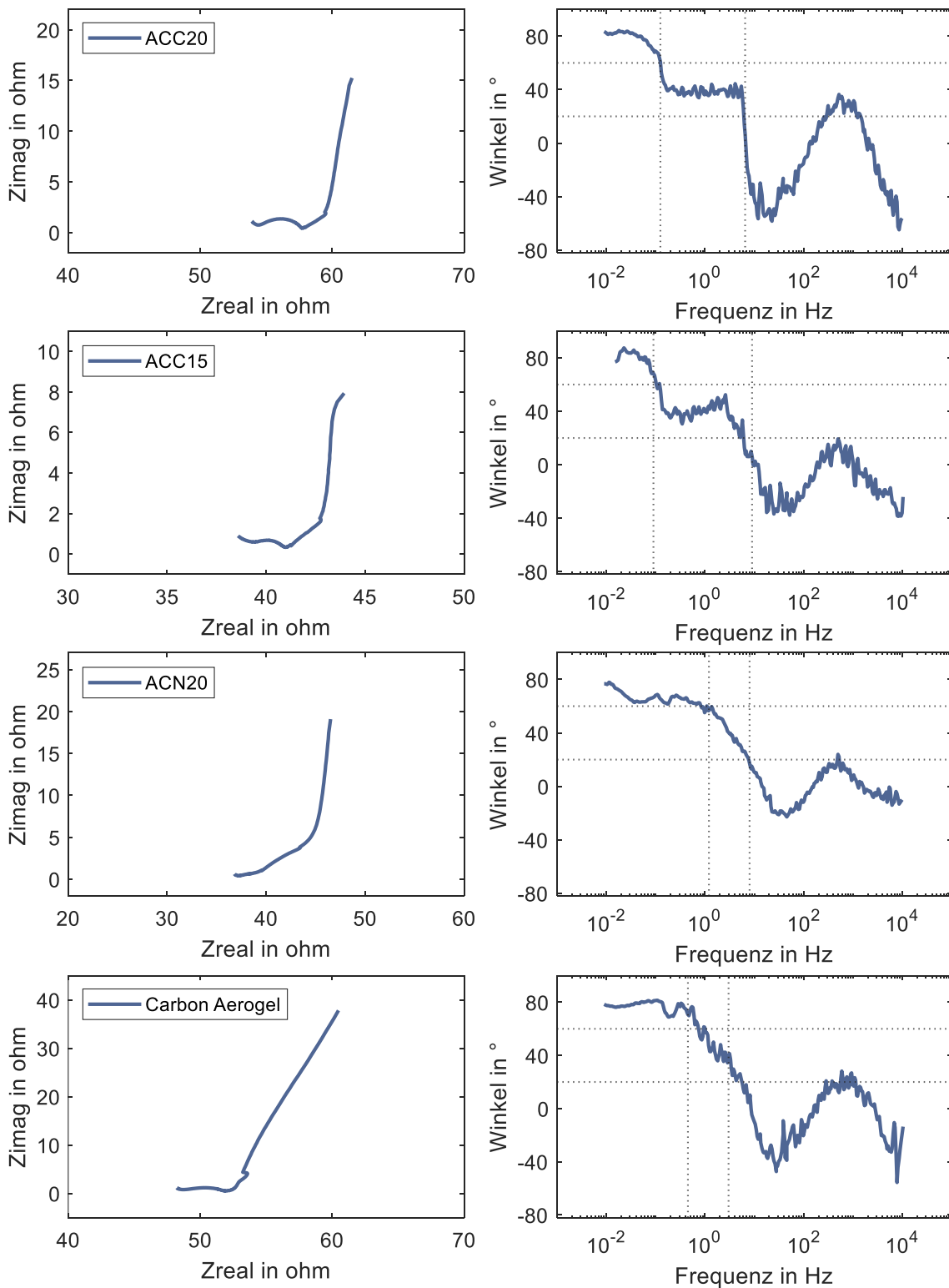


Abbildung 5-12: Ergebnisse der EIS-Messungen der Materialien ACC20, ACC15, ACN20 und Carbon Aerogel dargestellt als Nyquist-Plots (links) und als NIF-Plots (rechts). Die Versuche wurden in einer 50 mM NaCl-Lösung mit einer Spannungsamplitude von 10 mV durchgeführt in einem Frequenzbereich von 0.009-10.000 Hz.

Auch für das Carbon Aerogel zeigt sich bei Betrachtung der ESEM-Aufnahmen (vgl. Abbildung 5-2) eine Struktur, die makroskopische Risse aufzeigt. Zudem konnte mittels BET-Messungen ermittelt werden (vgl. Kapitel 5.1.2), dass das Material Mesoporen aufweist. Dies lässt darauf schließen, dass sowohl ACN20 als auch das Carbon Aerogel Strukturen aufweisen, die einen einfachen Zugang der Elektrolytlösungen in die Poren zulassen, während die Materialien ACC20 und ACC15 eine Limitierung des Ionentransports aufgrund der dicht gepackten Struktur aufzeigen. Die Materialien ACC20 und ACC15 unterscheiden sich hinsichtlich der spezifischen Oberfläche. Eine höhere spezifische Oberfläche für ACC20 kann dabei durch eine erhöhte Aktivierungsenergie erzielt werden. Zudem weist das Material ACC20 ein höheres kumulatives Porenvolumen sowie eine höhere durchschnittliche Porengröße (vgl. Kapitel 5.1.2) auf. Auch hier lassen sich Unterschiede hinsichtlich der Kinetik und der Diffusionslimitierung mittels EIS-Messungen erzielen. So ergibt sich für ACC15 eine größere Diffusionslimitierung, die sich im NIF-Plot durch ein ausgeprägtes Plateau um einen Winkel 45° zeigt, das sich bis zu niedrigen Frequenzen von etwa 0.1 Hz ausdehnt.

Für eine bessere Vergleichbarkeit der Ausdehnung der diffusionsdominierten Frequenzbereiche der verschiedenen Materialien ist in Abbildung 5-13 eine Zusammenfassung dargestellt. Auch hier ist zu erkennen, dass der diffusionsdominierte Bereich für die Materialien ACC15 und ACC20 bei geringeren Frequenzen liegt und insgesamt einen größeren Bereich einnimmt. Für die Materialien ACN20 und Carbon Aerogel ist dieser Bereich weniger ausgeprägt und tritt erst bei höheren Frequenzen auf.

Dabei ist zu beachten, dass keine klar definierte Grenze zwischen einem diffusionsdominierten Frequenzbereich und einem rein kapazitiv dominierten Bereich existiert. Jedoch kann angenommen werden, dass die untere Grenze des Frequenzbereichs eine Möglichkeit bietet, die kinetischen Eigenschaften verschiedener Materialien zu vergleichen und zu charakterisieren. Es ist davon auszugehen, dass je niedriger diese untere Grenze ist, desto limitierter ist ein Material hinsichtlich der Kinetik der Elektrosorption. Im Vergleich dazu kann angenommen werden, dass ein Material mit einer hohen Grenzfrequenz eine geringere Limitierung des Ionentransports in die Poren aufweist. Dies kann sich positiv hinsichtlich der Prozesskinetik der CDI auswirken. Eine ausführliche Diskussion des Zusammenhangs der Vorhersage der Diffusionslimitierung mittels EIS bzw. des NIF-Plots und der Kinetik des CDI-Prozesses folgt in Kapitel 5.2.2.1.

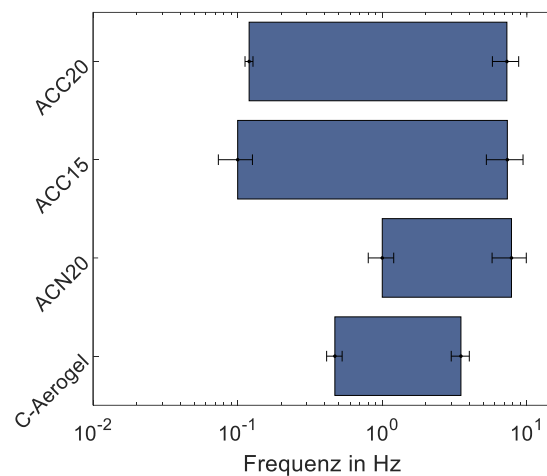


Abbildung 5-13: Darstellung der diffusionsdominierten Frequenzbereiche der Materialien ACC20, ACC15, ACN20 und Carbon Aerogel. Diese wurden im NIF-Plot in einem Winkelbereich zwischen 60-20° ermittelt.

Für eine weitere Validierung der gefundenen Zusammenhänge wurden zudem die Materialien ACC20 und Carbon Aerogel bei unterschiedlichen Elektrolytkonzentrationen verglichen. Der generelle Einfluss der Elektrolytkonzentration auf den Nyquist-Plot wurde bereits in Abbildung 5-11 dargestellt und erläutert. Abbildung 5-14 zeigt nun den Einfluss auf die resultierenden NIF-Plots der genannten Materialien. In Abbildung 5-14a ist das Material ACC20 für die Konzentrationen 25 mM, 50 mM, 150 mM und 1000 mM gezeigt. Zu erkennen ist, dass für die niedrigen Konzentrationen von 25 mM und 50 mM, das bereits beschriebene Plateau um 45° auftritt. Mit zunehmender Elektrolytkonzentration hingegen, ist dieses weniger ausgeprägt bzw. für eine Konzentration von 1000 mM nicht mehr vorhanden. Im Gegensatz dazu zeigt das Carbon Aerogel bei keiner Konzentration ein Plateau (vgl. Abbildung 5-14b). Jedoch ist auch hier eine Verschiebung des mittleren Frequenzbereichs mit zunehmender Elektrolytkonzentration zu erkennen. Insgesamt ist festzustellen, dass die Verschiebung für das Material ACC20 ausgeprägter ist und das untere Frequenzlimit für alle Konzentrationen niedriger ist als für das Carbon Aerogel.

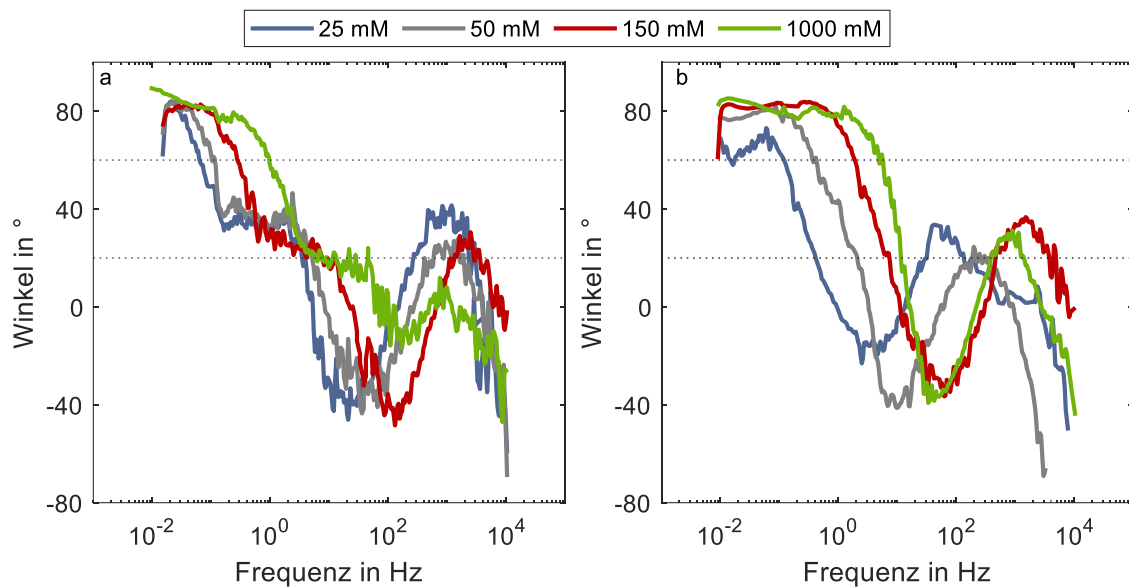


Abbildung 5-14: Einfluss der Elektrolytkonzentration auf die NIF-Plots der Materialien ACC20 (a) und Carbon Aerogel (b)

Während sich eine Variation der Elektrolytkonzentration im Nyquist-Plot durch eine Änderung der Kontakt- und Elektrolytwiderstände (Verschiebung auf der x-Achse) und somit im hochfrequenten Bereich zeigt, sind im NIF-Plot deutliche Unterschiede im niederfrequenten Bereich zu erkennen. Wie in Abbildung 5-14 gezeigt, bewirkt eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration eine Verschiebung des diffusionsdominierten Bereichs hin zu höheren Frequenzen. Hinsichtlich des CDI-Prozesses ist insbesondere der Bereich niedriger Frequenzen von Interesse, sodass sich der NIF-Plot als geeignete Methode zur Vorhersage der Performance der Elektrodenmaterialien erweist. Die Versuche lassen zudem darauf schließen, dass die Diffusion bzw. die Diffusionslimitierung der Ionen in die Poren stark konzentrationsabhängig ist.

Neben Effekten, die die Kinetik und die Diffusion der verschiedenen Materialien beeinflussen, können weitere Einflüsse wie beispielsweise die Porengrößenverteilung und die Porenform mittels Impedanzspektroskopie ermittelt werden (vgl. 2.3.3). Im NIF-Plot können dazu die sich ergebenden Winkel betrachtet werden. Im niedrigen Frequenzbereich ergibt sich für die in Abbildung 5-12 gezeigten Materialien ein Winkel von etwa 80° . Laut Dsoke et. al [108] stellt dies eine Abweichung von einem idealen kapazitiven Materialverhalten (Winkel von 90°) aufgrund einer breiten Porengrößenverteilung dar. Eine Aussage über die Porenform kann über die Winkel im mittleren Frequenzbereich getroffen werden.

Laut Dsoke et al. und Cericola et al. [108,158] weist ein Winkel von 45° auf perfekt zylindrische Poren hin. In Abbildung 5-12 ist zu sehen, dass gerade die Materialien ACC20 und ACC15 eine deutliche Abweichung davon zeigen, hin zu geringeren Winkeln. Dies kann darauf hinweisen, dass keine zylindrischen Poren vorliegen, sondern Flaschenhalsporen. Eine solche Porenform bestätigt zudem die Vermutung, dass die Materialien ACC15 und ACC20 eine deutliche Diffusionslimitierung aufweisen.

In Abbildung 5-15a ist das Material ACC20 im Vergleich zu den pulverförmig vorliegenden Materialien Carbopal und Graphen dargestellt. Vergleicht man die Nyquist-Plots des Fasermaterials (blaue Kurve) mit den Nyquist-Plots der Pulvermaterialien (grau bzw. rote Kurve), ist zu erkennen, dass die Plots der Pulver zu höheren realen Widerständen verschoben sind. Dies ist auf die Änderung des Versuchsaufbaus für pulverförmige Materialien zurückzuführen, die einen höheren Gesamtwiderstand zur Folge hat. Ebenso ergeben sich höhere Kontaktwiderstände für das reine Pulver, die auf eine reduzierte Kontaktierung zwischen den einzelnen Kohlenstoffpartikeln sowie zum Stromkollektor hindeuten. In Abbildung 5-15b ist ein Vergleich der Nyquist-Plots dargestellt, der den Einfluss des verwendeten Bindersystems auf die resultierenden EIS-Ergebnisse zeigt. Dargestellt sind die Nyquist-Plots von reinem, pulverförmigem Carbopal, sowie von Carbopal verbindet mit „CMC“ und „PVDF“. Neben dem Einfluss des Versuchsaufbaus (Pulver vs. Schichtelektroden) ist zu erkennen, dass die Kontaktwiderstände der hergestellten Schichtelektroden erhöht sind. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Kontaktierung der Kohlenstoffpartikel durch den Einsatz eines Binders reduziert wird.

Abschließend ist festzuhalten, dass die erzielte Reproduzierbarkeit der EIS-Daten hoch ist. Dies ist anhand der geringen Fehlerabweichungen in Abbildung 5-11 und Abbildung 5-13 zu sehen sowie in Abbildung A6 in Anhang A.13. Eine Beurteilung der erzielten Ergebnisse hinsichtlich des CDI-Prozesses wird in 5.2.2.1 näher betrachtet.

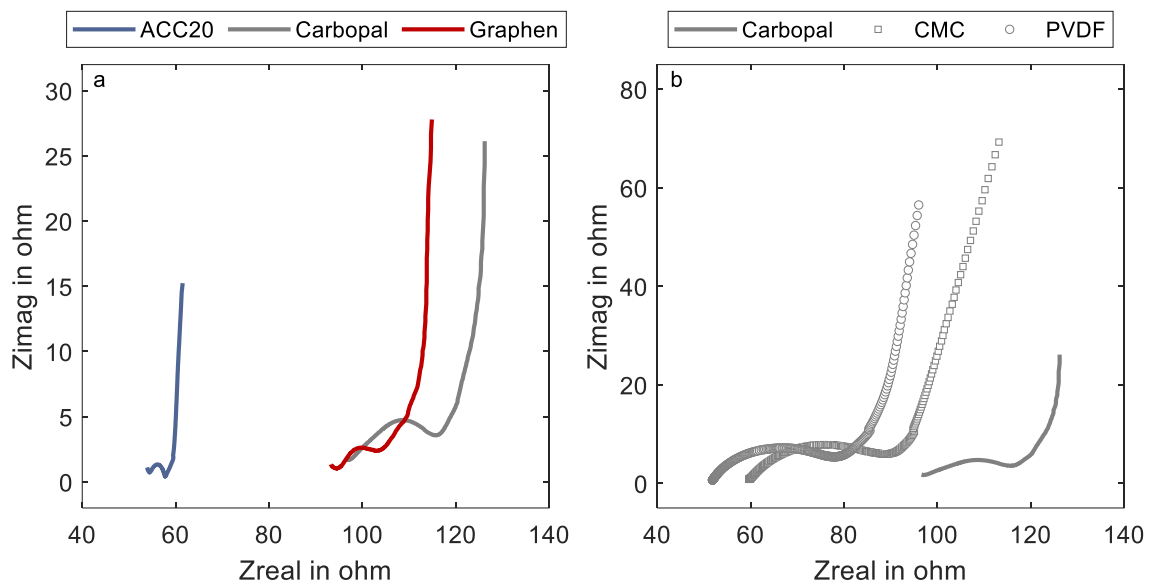


Abbildung 5-15: a) Vergleich der Nyquist-Plots des faserbasierten ACC20 und der pulverförmigen Elektrodenmaterialien Carbopal und Graphen. b) zeigt den Einfluss des verwendeten Bindersystems zur Herstellung schichtförmiger Elektroden anhand des Materials Carbopal

5.2 Sorptionsexperimente

Neben der Charakterisierung der Elektrodenmaterialien war eine Bewertung der Materialien hinsichtlich deren Anwendung für Sorptionsexperimente und einer potentialgesteuerten DNA-Separation Teil dieser Arbeit. Dazu wird im Folgenden zunächst auf die spannungslose Adsorption eingegangen und anschließend auf die Ergebnisse der Sorptionsexperimente. Diese wurden zunächst mit NaCl durchgeführt und den Nukleinsäurebausteinen dTMP und dCMP. Abschließend werden die Ergebnisse der potentialgesteuerten DNA-Separation dargestellt und diskutiert.

5.2.1 Spannungslose Adsorption

Im Folgenden sind die Ergebnisse der spannungslosen Adsorption dargestellt. Eine hohe spannungslose Adsorption führt zu einer erhöhten Adsorption von Co-Ionen während der Equilibrierungs- und Desorptionsphasen. Das bedeutet, dass während der folgenden Adsorptionsphase diese zunächst wieder von der Elektrodenoberfläche verdrängt werden müssen, bevor es zu einer Anlagerung von Gegen-Ionen kommen kann. Dies reduziert insbesondere die Ladungseffizienz des Prozesses [1,37]. Zudem kann der Desorptionsprozess negativ beeinflusst werden. Die Desorption findet typischerweise bei einer Spannung von 0 V statt, sodass eine hohe spannungslose

Adsorption dazu führen kann, dass sich einerseits Ionen während der Desorptionsphase nicht von der Elektrode lösen und andererseits in der Desorptionsphase an die Elektrode adsorbieren. Eine Untersuchung der spannungslosen Adsorption kann demnach Aufschluss darüber geben, ob ein Material als Elektrodenmaterial geeignet ist oder sich durch eine hohe spannungslose Adsorption ausschließt.

Zunächst wurde die Konzentrationsabhängigkeit der spannungslosen Adsorption verschiedener Elektrolyte am Beispiel des Materials Carbopal untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-16 dargestellt. Zu erkennen ist, dass für alle Elektrolyte die Menge adsorbierter Moleküle mit steigender Ausgangskonzentration zunimmt. Für die dTMP-Lösung ist jedoch ein deutlich ausgeprägterer Anstieg zu erkennen, während für die Nukleinsäuren DNA1 und DNA2 lediglich eine geringe Zunahme festgestellt wurde. Zudem ist zu erkennen, dass mit dTMP im Bereich der verwendeten Konzentrationen eine Sättigung nicht erreicht wurde. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die maximale Beladung des Elektrodenmaterials mit dTMP bei höheren Konzentrationen liegt. Für die DNA-Lösungen ist ab einer Konzentration von 40 mg/l jedoch kein weiteres Ansteigen der Konzentrationen zu erkennen, was auf ein Erreichen der Sättigung schließen lässt.

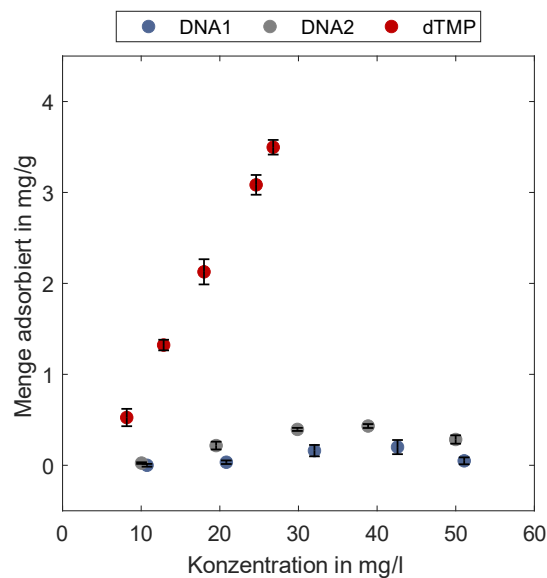


Abbildung 5-16: Konzentrationsabhängige spannungslose Adsorption der Elektrolyte DNA1, DNA2 und dTMP für das Material Carbopal. Ausgangskonzentrationen in einem Bereich von 10-50 mg/l wurden verwendet. Die Konzentration im Überstand wurde photometrisch bei einer Wellenlänge von 260 nm nach einer Adsorptionszeit von 24 h bestimmt.

Neben der konzentrationsabhängigen spannungslosen Adsorption wurde des Weiteren die spannungslose Adsorption aller Materialien bei einer Ausgangskonzentration von 50 mg/l für die Elektrolyte DNA1, DNA2 und dTMP näher untersucht. Die erzielten Ergebnisse sind Abbildung 5-17 dargestellt. Auch hier ist ein genereller Trend zu erkennen, dass sich für dTMP eine deutlich erhöhte spannungslose Adsorption gegenüber der Nukleinsäuren DNA1 und DNA2 ergibt.

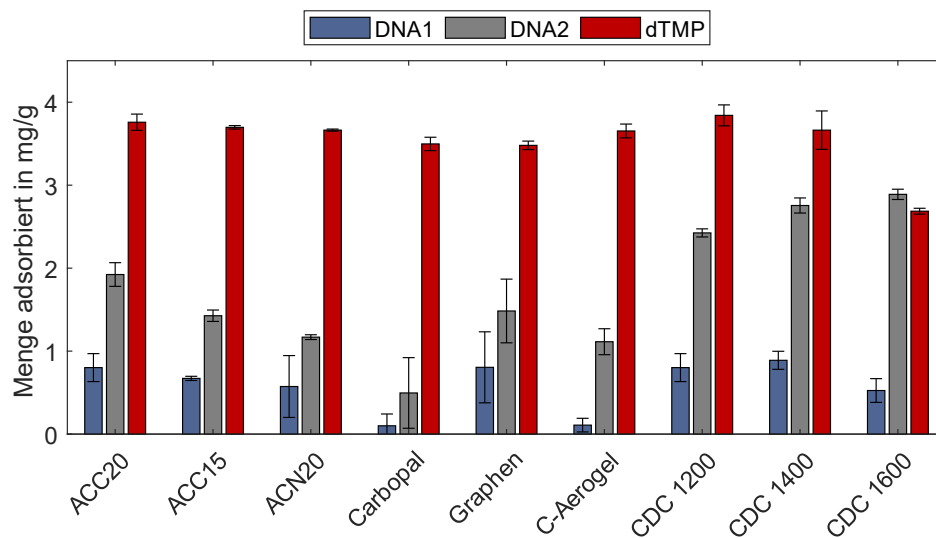


Abbildung 5-17: Spannungslose Adsorption aller Materialien für die Elektrolyte DNA1, DNA2 und dTMP in einer Ausgangskonzentration von 50 mg/l.

Werden die beiden DNA-Moleküle miteinander verglichen, so ist zu erkennen, dass die DNA2 bevorzugt an die Kohlenstoffoberflächen adsorbiert, während für DNA1 nur geringe Mengen festzustellen sind. Da die beiden Elektrolyte sich lediglich hinsichtlich ihrer Molekülgröße voneinander unterscheiden, kann angenommen werden, dass diese sich auch auf die spannungslose Adsorption auswirkt. Dabei adsorbieren die kleineren dTMP- bzw. DNA2-Moleküle verstärkt an die Kohlenstoffoberflächen, während die deutlich größeren DNA1-Moleküle spannungslos nicht an der Oberfläche binden. Eine Begründung kann in der Porenstruktur der Materialien liegen. Viele der Materialien weisen ein hohes Mikroporenvolumen auf, was eine Anlagerung der großen DNA-Moleküle erschwert. Für kleinere Moleküle hingegen, ist ein größeres Anlagerungsvolumen verfügbar.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass mit zunehmender durchschnittlicher Porengröße die Adsorption von DNA1 und DNA2 zunimmt. Dies ist beispielsweise anhand der CDC-Materialien sowie der Aktivkohlematerialien zu erkennen. Es kann angenommen werden, dass kleine Poren als Barriere insbesondere für die großen DNA1-Moleküle wirken. Größere Poren (wie z.B. bei CDC1600) hingegen sind durchlässig auch für diese Moleküle. Da das dTMP ein Baustein der gesamten DNA ist, ist dieses Molekül um ein Vielfaches kleiner und kann so auch in feinere Poren eindringen.

Für die spannungslose Adsorption ist weiterhin die Interaktion der Moleküle mit den vorhandenen Oberflächengruppen wichtig. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 5.1.3 beschriebenen Analyse der Oberflächengruppen mittels XPS ist jedoch kein eindeutiger Zusammenhang erkennbar. Dabei ist zu erwähnen, dass die detektierbaren Oberflächengruppen lediglich in sehr kleinen Mengen vorhanden waren und somit lediglich ein geringer Einfluss zu erwarten war.

Eine Auswertung der Proben CNT und Ketjenblack ECP sowie des Ketjenblacks 600 war nicht möglich, da diese eine sehr schlechte Benetzung mit den verwendeten Lösungen zeigten. Dies führte unter anderem dazu, dass der abzentrifugierte Überstand nicht ohne Partikelrückstände in die Mikrotiterplatte überführt werden konnte, was zu einer Beeinflussung des UV-Signals führte. Diese Materialien wurden somit nicht weiter berücksichtigt.

5.2.2 Potentialkontrollierte Adsorption

5.2.2.1 Sorptionsexperimente mit NaCl

CDI-Versuche wurden zunächst mit NaCl durchgeführt. Ein beispielhafter Konzentrations- sowie Stromverlauf ist in Abbildung 5-18 für das Material ACC20 dargestellt. Die dargestellten Verläufe entsprechen den für eine Betriebsweise mit konstanter Spannung (CV) typischen Kurven (vgl. Abbildung 2-2). Zu erkennen ist, dass die Konzentration während der Adsorption abnimmt und ein Minimum durchläuft und eine erhöhte Konzentration in der Desorptionsphase, die ein Maximum durchläuft (vgl. Abbildung 5-18a). Der zugehörige Stromverlauf in Abbildung 5-18b zeigt nach jedem Schaltvorgang der Spannung eine exponentielle Abnahme über die Zeit und ist gekennzeichnet durch eine Umkehr der Stromrichtung beim Umschalten der Spannung bzw. beim Wechsel in die Desorptionsphase. Da sich die Verläufe aller Materialien

ähnlich sind, wurde auf eine ausführliche Darstellung aller Diagramme verzichtet. In Abbildung 5-18c sind die nach Gleichung 2-12 ermittelten SAC-Werte für alle getesteten Materialien dargestellt.

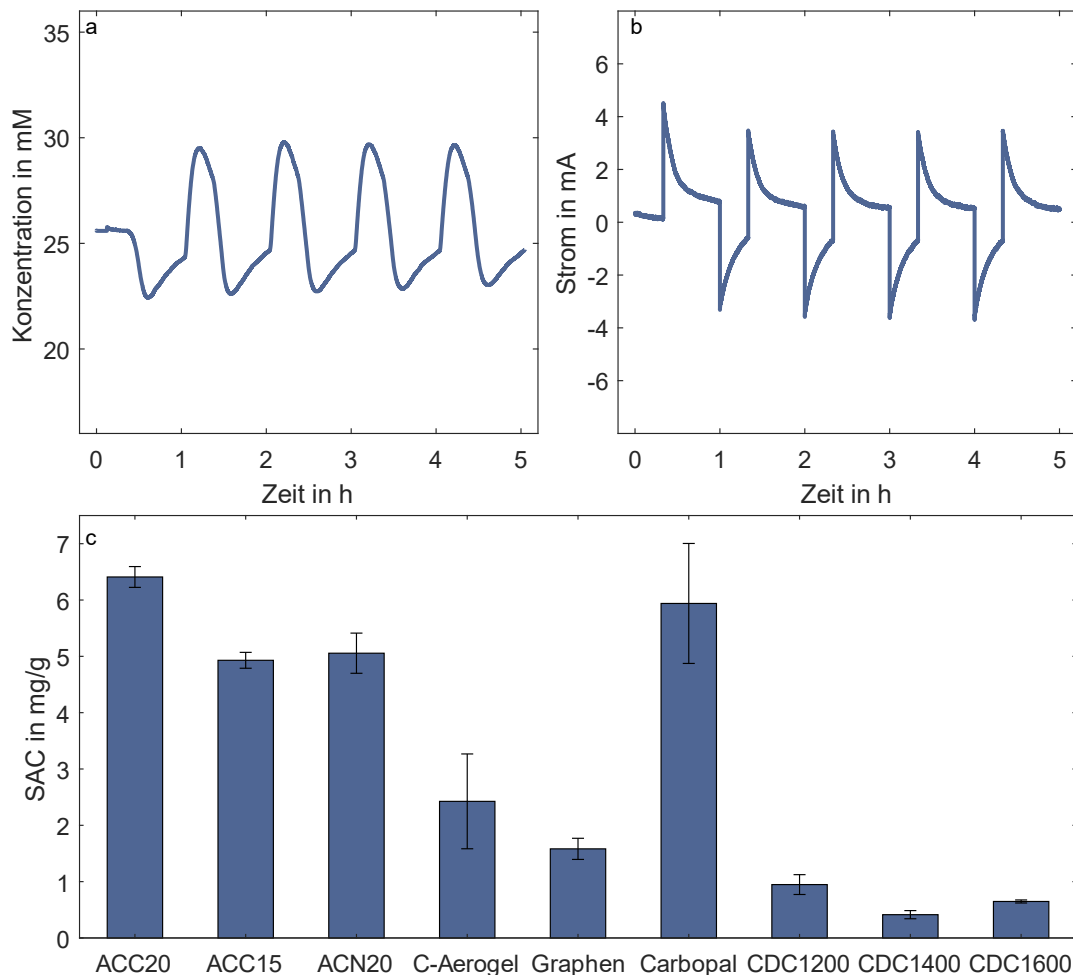


Abbildung 5-18: Darstellung der CDI-Ergebnisse für NaCl. In (a) ist ein typischer Konzentrationsverlauf für das Material ACC20 zu sehen. In (b) ist der zugehörige Stromverlauf dargestellt und in (c) die ermittelten SAC-Werte für alle getesteten Materialien. Für alle Versuche wurde eine 25 mM NaCl-Lösung bei einer Adsorptionsspannung von 1.2 V (Desorption bei 0 V) und einer Flussrate von 0.2 ml/min verwendet.

Die höchsten SAC-Werte konnten für das Material ACC20 erzielt werden. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da für dieses Material die höchste spezifische Oberfläche sowie die höchsten spezifischen Kapazitäten ermittelt wurden (vgl. 5.1.2 und 5.1.4.1). Für das Material Carbopal wurde ebenfalls eine hohe spezifische Kapazität ermittelt, was zu hohen SAC-Werten führt. Die niedrigsten SAC-Werte wurden für die CDC-Materialien

erreicht. Die beschriebenen Zusammenhänge entsprechen der in der Literatur dargestellten Korrelation zwischen spezifischer Kapazität, spezifischer Oberfläche und den erreichten SAC-Werten [1,31,101]. Neben der Salzadsorptionskapazität kann zudem das kinetische Verhalten der Materialien analysiert werden. In Kapitel 5.1.4.2 wurde dazu bereits eine Vorhersage anhand von EIS-Messungen getroffen. Um diese Vorhersage zu überprüfen, wurden Sorptionsversuche mit den gleichen Materialien durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-19 dargestellt. Zu sehen sind die Konzentrationsprofile der Materialien ACC20, ACC15, ACN20 und Carbon Aerogel. Dabei ist zu beachten, dass hier normierte Konzentrationsprofile dargestellt sind. Eine Normierung wurde vorgenommen, um eine klarere Trennung zwischen kapazitiven und kinetischen Effekten zu erhalten. Für die Normierung wurde der Konzentrationsbereich zwischen Adsorptionsminimum und Desorptionsmaximum als 100 % definiert.

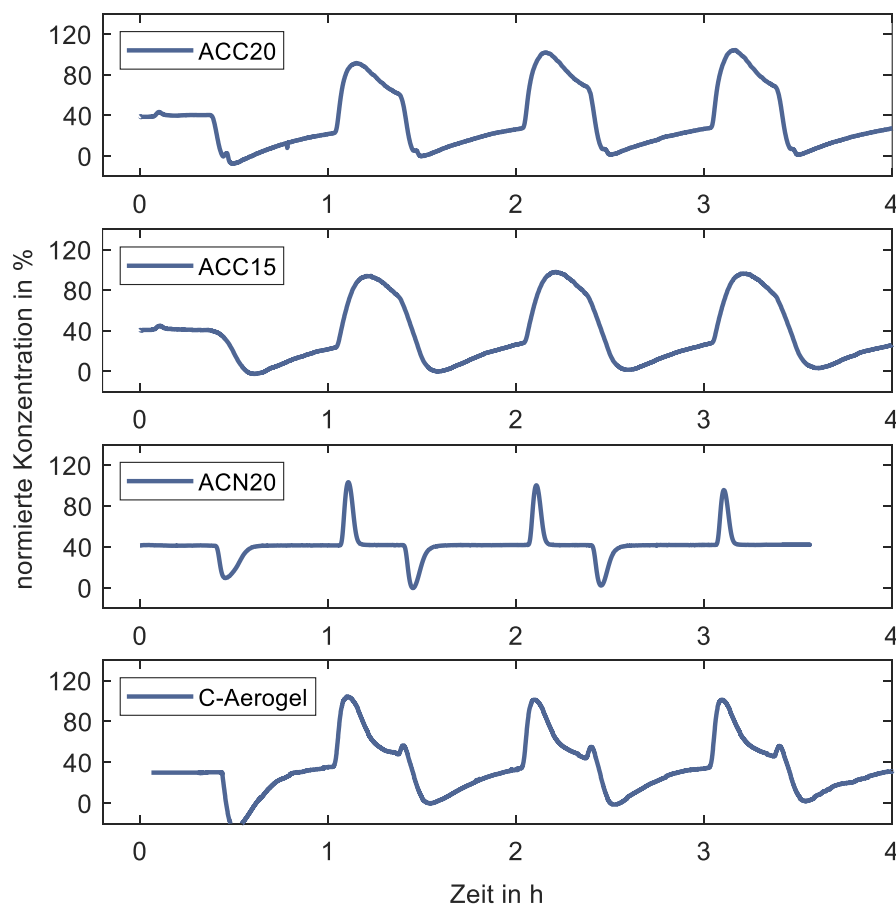


Abbildung 5-19: Normierte Konzentrationsprofile der Materialien ACC20, ACC15, ACN20 und Carbon Aerogel ermittelt in CDI-Versuchen mit einer 25 mM NaCl-Lösung und einer Flussrate von 0.2 ml/min. Die Adsorption wurde bei einer Spannung von 1.2 V für 1200 s durchgeführt und die Desorption bei 0 V für 2400 s.

In Abbildung 5-19 sind deutliche Unterschiede zwischen den Materialien zu erkennen. Innerhalb der aufgeprägten Zykluszeiten findet für das Material ACN20 jeweils eine vollständige Ad- und Desorption statt, sodass die Konzentration jeweils wieder vollständig auf den Ausgangswert zurück geht. Ein ähnliches Verhalten ist für das Carbon Aerogel Material zu sehen. Für die Materialien ACC20 und ACC15 jedoch ist weder die Ad- noch Desorptionsphase während der aufgeprägten Zeit abgeschlossen. Daraus kann gefolgert werden, dass die Kinetik dieser Materialien verlangsamt ist gegenüber den Materialien ACN20 und Carbon Aerogel. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse, die mittels EIS-Messungen erzielt wurden (vgl. Kapitel 5.1.4.2), ist festzustellen, dass diese einen gleichen Trend vorhersagen. Wie in Abbildung 5-13 dargestellt, wurde für das Material ACN20 die geringste Diffusionslimitierung vorhergesagt, sowie eine stärkere Limitierung der Materialien ACC20 und ACC15. Mit Hilfe der mittels CDI-Versuche ermittelten Werte kann diese Vorhersage bestätigt werden. Werden die Materialien ACC20 und ACC15 verglichen, so wurde in Kapitel 5.1.4.2 eine stärkere Massentransportlimitierung für ACC15 festgestellt, da hier der diffusionsdominierte Frequenzbereich zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben ist. Bei Betrachtung der Ergebnisse der CDI-Versuche ist diese Relation ebenfalls zu erkennen.

Für eine bessere Beurteilung der beschriebenen Zusammenhänge wurde ein semiquantitativer Vergleich der charakteristischen Zeitkonstanten durchgeführt. Als charakteristische Zeitkonstante für den CDI-Prozess τ_{CDI} wurde die Zeit zwischen Adsorptionsbeginn t_{start} bis zum Adsorptionsminimum t_{min} definiert (s. Gleichung 5-1). Für die EIS-Messung wurde der reziproke Wert des „unteren Frequenzlimits“ $f_{diff,start}$ als charakteristische Zeitkonstante τ_{EIS} gewählt. Diese ist wie in Gleichung 5-2 definiert.

$$\tau_{CDI} = t_{min} - t_{start} \quad \text{Gleichung 5-1}$$

$$\tau_{EIS} = \frac{1}{f_{diff,start}} \cdot 60 \quad \text{Gleichung 5-2}$$

Ein Faktor von 60 ergibt sich aus der Annahme, dass die Gleichung eines idealen Kondensators ($Q = C \cdot U$) verwendet werden kann, um die im Kohlenstoffmaterial akkumulierbare Ladung in Abhängigkeit der aufgetragenen Spannung abzuschätzen (10 mV für EIS und 600 mV pro Elektrode im CDI-Versuch). Einerseits ist

damit die spezifische Anzahl an Ionen, die in den EDLs gespeichert werden können, im Falle der CDI etwa 60 Mal höher als im EIS-Experiment. Andererseits ist die maximale Antriebskraft für die Diffusion innerhalb der Flüssigkeit proportional zur Konzentration, die in beiden Experimenten konstant gehalten wurde. Folglich muss dieselbe treibende Kraft im Falle der CDI die 60-fache Anzahl Ionen transportieren, was zu einer Verlängerung der Prozesszeit um einen Faktor 60 führt.

Diese einfache Abschätzung kann nicht dazu verwendet werden, um exakte Zeitkonstanten für CDI-Prozesse vorherzusagen. Jedoch kann damit ein Material- bzw. Prozessvergleich ermöglicht werden sowie eine Einordnung der relativen Größenordnung prozessrelevanter Zeitkonstanten. In Abbildung 5-19 sind die abgeschätzten Zeitkonstanten für die untersuchten Materialien dargestellt und es ist zu sehen, dass der erwartete Trend erzielt wurde. Es ist zu erkennen, dass die Vorhersage die Tendenz hat, die charakteristische Zeit des CDI-Experiments bis zu einem Faktor von zwei zu überschätzen. Jedoch ist die relative Ordnung zwischen den Kinetiken der Elektrodenmaterialien für eine CDI-Anwendung korrekt beschrieben.

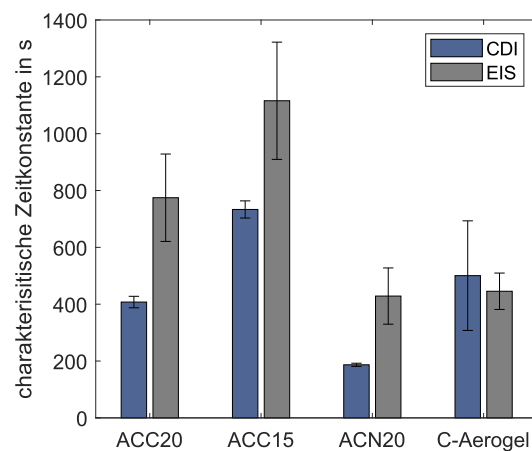


Abbildung 5-20: Vergleich der ermittelten charakteristischen Zeitkonstanten aus EIS- und CDI-Experimenten. Die Versuche wurden in einer 25 mM NaCl-Lösung durchgeführt bei einer 10 mV-Amplitude für EIS-Experimente und einer Adsorptionsspannung von 1.2 V im CDI-Aufbau.

Damit ist die Methode der EIS insbesondere bei Verwendung des NIF-Plots geeignet, um den Einfluss von makroskopischen und mikroskopischen Strukturen von Kohlenstoffmaterialien auf deren kinetischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Hinsichtlich des CDI-Prozesses ist der neue Ansatz für die Analyse von EIS-Ergebnissen

ein wertvolles und einfaches Werkzeug für die Untersuchung und Optimierung von Elektrodenmaterialien. Weitere Anwendungen des neuen NIF-Plots können beispielsweise die Interpretation der elektrochemischen Kinetik von kohlenstoffbasierten Materialien für andere Anwendungen, wie Superkondensatoren oder Batterien sein.

5.2.2.2 Sorptionsexperimente mit den Nukleinsäurebausteinen dCMP und dTMP

Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Prinzip der CDI für eine Aufreinigung und Separation von DNA-Molekülen angewendet werden. In einigen Vorversuchen wurde dieses zunächst mit den Nukleotiden dCMP und dTMP mittels Sorptionsexperimenten untersucht.

Die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 5-21 dargestellt. Ein Vergleich der Nukleotide untereinander ist anhand des Materials ACC20 gezeigt. Für einen Vergleich verschiedener Materialien sind beispielhaft die Materialien ACC20, Carbopal und CDC1600 mit der dTMP-Lösung dargestellt. Insgesamt ist zu erkennen, dass das Prinzip für beide Nukleinsäurebausteine sowie für die Materialien ACC20, Carbopal und CDC1600 funktioniert. Dies ist an den typischen Konzentrationsverläufen und den charakteristischen Ad- und Desorptionspeaks eines CDI-Prozesses zu erkennen.

Mit den Nukleotiden dCMP und dTMP konnten dabei vergleichbare Sorptionseffizienzen erzielt werden. Dies ist ein erwartbares Ergebnis, da sich die Moleküle in ihrer Struktur nur geringfügig voneinander unterscheiden (vgl. Abbildung 2-8). Hinsichtlich des Materialvergleichs ist zu erkennen, dass die Konzentrationsprofile für ACC20 mit zunehmendem zeitlichem Verlauf am Anfang jeder Adsorptionsphase einen zusätzlichen Peak aufweisen. Dies kann auf die Verdrängung von Co-Ionen zurückgeführt werden, was darauf hindeutet, dass die verwendete Desorptionszeit für dieses Material nicht ausreichend war. Es verbleiben so Ionen an der Elektrodenoberfläche, die beim Aufprägen der Spannung zunächst in Lösung gehen, was zu einem kurzfristigen Konzentrationsanstieg führt. Die Ergebnisse stimmen mit der in Kapitel 5.2.2.1 getroffenen Annahme überein, dass der Massentransport in den Poren des Materials ACC20 aufgrund der makroskopisch geordneten Faserstruktur gegenüber anderen Materialien reduziert ist. Bei den Materialien Carbopal und CDC1600 ist dieser Trend nicht zu beobachten. Hier sind die aufgebrauchten Zykluszeiten ausreichend, um eine vollständige Ad- und Desorption zu erhalten, sodass sich die entsprechenden Konzentrationen in den Zyklen der Ablaufkonzentration annähern.

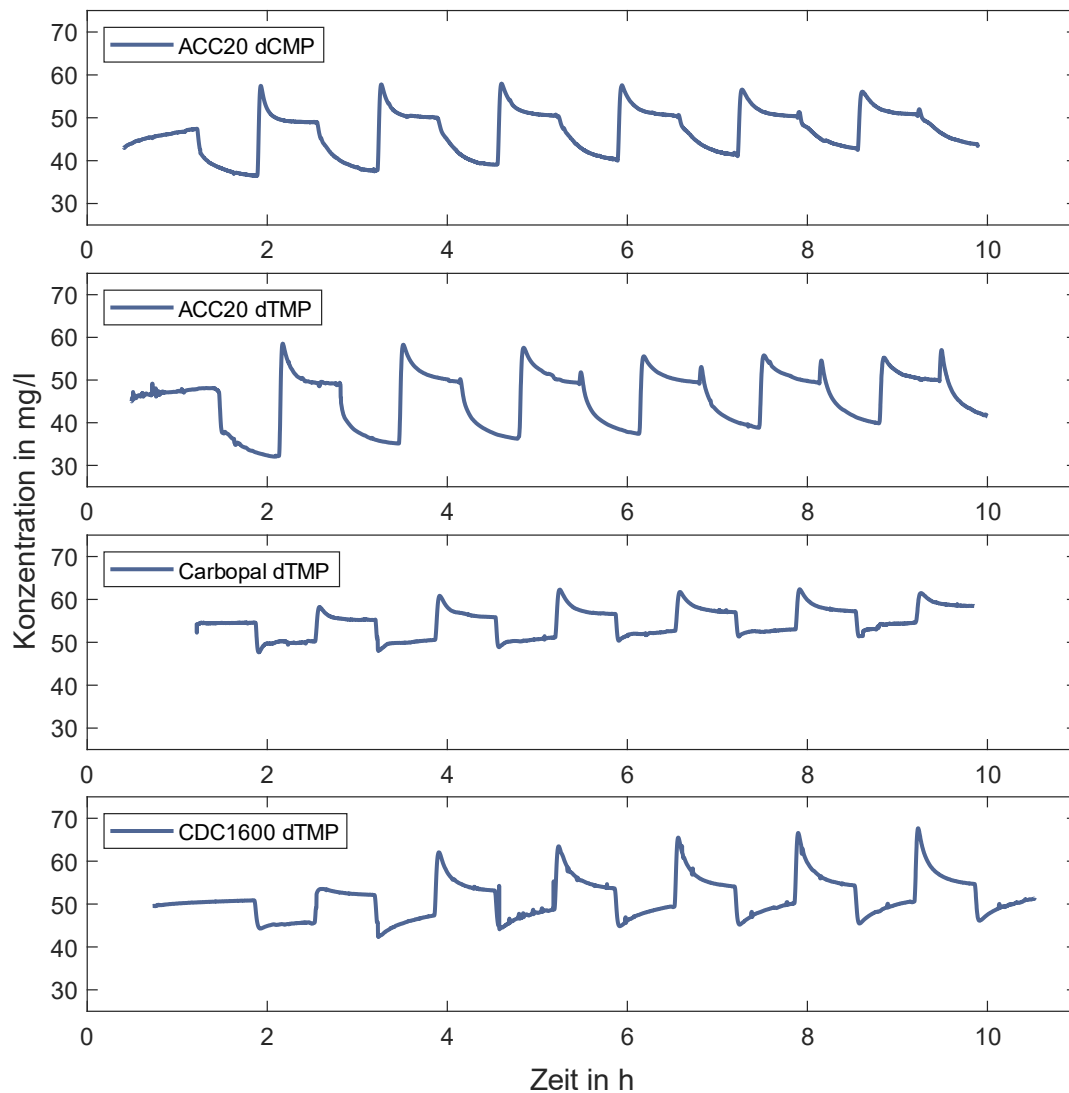


Abbildung 5-21: Ergebnisse der CDI-Versuche mit den DNA-Bausteinen dTMP und dCMP anhand der Materialien ACC20, Carbopal und CDC1600. Für die Versuche wurden Elektrolytkonzentrationen von 50 mg/l verwendet, eine Adsorptionsspannung von 1.2 V, eine Flussrate von 0.2 ml/min und eine Zykluszeit von 2400 s pro durchgeführte Adsorption und Desorption.

Weiterhin ist das unterschiedliche kinetische Verhalten an der Krümmung der Konzentrationskurven im Adsorptionszyklus zu sehen. Beispielsweise wird bei ACC20 die Ablaufkonzentration direkt am Anfang nur wenig reduziert und nimmt dann im weiteren Verlauf weiter ab. Dies lässt auf eine langsame Aufnahmekinetik schließen. Zudem ist die maximale Aufnahmekapazität am Ende des Zyklus noch nicht erreicht. Bei CDC1600 hingegen fällt die Ablaufkonzentration am Adsorptionsbeginn sprunghaft auf den tiefsten Wert und beginnt dann langsam wieder zu steigen. Demnach liegt hier eine

deutlich schnellere Kinetik in den Elektroden vor, jedoch auch eine deutlich geringere Kapazität. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse in Kapitel 5.1.4.2 kann demnach angenommen werden, dass die makroskopische Struktur (z.B. durch die Präsenz von Meso- und Makroporen) dieser Materialien eine geringere Diffusionslimitierung aufweist.

5.2.2.3 Sorptionsexperimente mit den Nukleinsäuren DNA1 und DNA2

Neben den Nukleinsäurebausteinen dTMP und dCMP wurden zudem die beiden Nukleinsäuren DNA1 und DNA2 im CDI-Prozess untersucht. Die Nukleinsäuren unterscheiden sich im vorliegenden Molekulargewicht bzw. in der Kettenlänge der DNA-Stränge, wobei die als DNA1 bezeichnete Nukleinsäure eine höhere Anzahl Basenpaare pro Kettenlänge aufweist. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine Verwendung von Nukleinsäuren im CDI-Prinzip möglich ist. Die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 5-22 dargestellt. Zu sehen sind die Konzentrationsverläufe der CDI-Versuche mit dem Material ACC20 und den Nukleinsäuren DNA1 und DNA2, die jeweils in einer Konzentration von 50 mg/l vorlagen. Im Vergleich zu den Experimenten mit NaCl wurden hier die Zykluszeiten auf 3600 s für die Adsorption und Desorption verlängert.

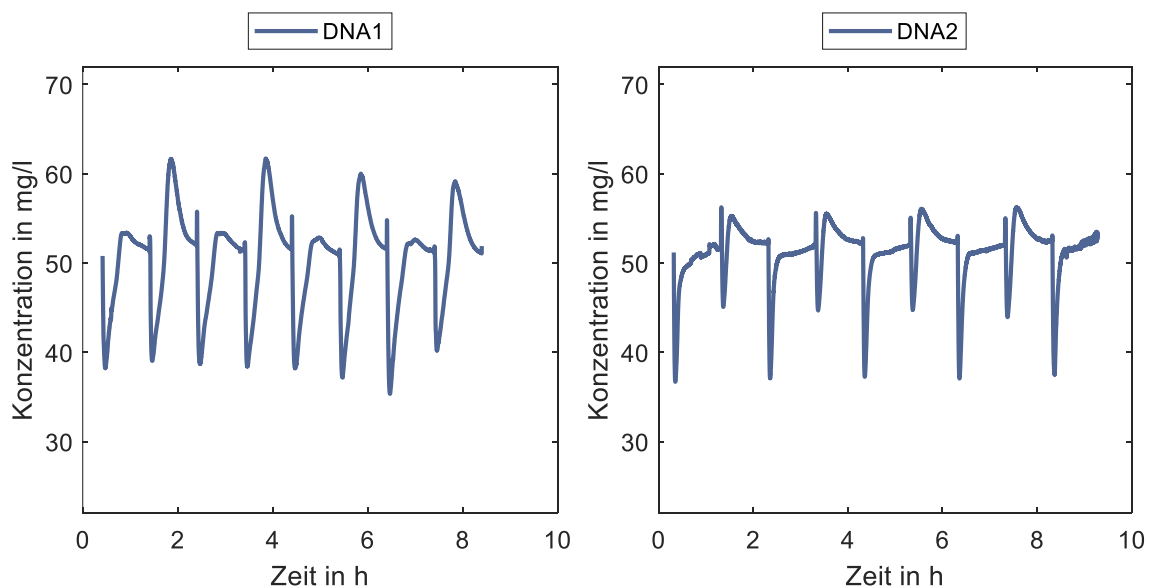


Abbildung 5-22: CDI-Experimente mit den Nukleinsäurelösungen DNA1 (hohes Molekulargewicht) und DNA2 (reduziertes Molekulargewicht) in einer Konzentration von 50 mg/l. Die dargestellten Versuche wurden mit dem Material ACC20 durchgeführt. Die Zeit pro Adsorptions- und Desorptionsvorgang betrug 3600 s bei einer Adsorptionsspannung von 1.2 V bzw. 0 V für die Desorption und einer Flussrate von 0.2 ml/min.

Wie bereits bei den Kurvenverläufen mit den Nukleotid-Lösungen beobachtet, ist auch bei den DNA-Lösungen ein kurzer zusätzlicher Peak im Adsorptionsverlauf zu erkennen. Bei den Nukleinsäuren zeigt sich jedoch ein weiterer, deutlich ausgeprägter Negativpeak in der Desorptionsphase, der zunächst ein Absinken der Konzentration anzeigt. Auch die erhöhte Zykluszeit auf 3600 s ist demnach nicht ausreichend für eine vollständige Ad- und Desorption der DNA-Moleküle. In der Adsorptionsphase wird die Kapazität des Materials so nicht voll ausgeschöpft, sodass sich am Beginn der Desorption zunächst Co-Ionen aufgrund der spannungslosen Adsorption an die Elektrode anlagern. Dies kann auf die Größe der Biomoleküle zurückgeführt werden, was zu einer reduzierten Mobilität in den Poren und in der Lösung führt. Insbesondere beim Vergleich der zwei DNA-Lösungen wird das deutlich. Während bei der DNA1-Lösung die zusätzlichen Peaks in der Desorptionsphase deutlich ausgeprägt sind, treten diese bei der DNA2-Lösung als scharfe Linien mit geringer Peakbreite auf, was auf eine schnellere Kinetik bzw. schnellere Mobilität der im Vergleich zu DNA1 geringeren Molekülgröße schließen lässt. Hinsichtlich der Ausbeuten sind jedoch für die DNA1-Lösung höhere Konzentrationsreduktionen zu erkennen. Da die negative Ladung mit zunehmender Kettenlänge ansteigt, steigt so die Anzahl negativer Ladungen pro Molekül, was eine Adsorption begünstigt und somit zu höheren Ausbeuten führt.

In einem abschließenden Schritt wurde das CDI-Prinzip für die Aufkonzentrierung bzw. Separation von DNA verwendet. Dazu wurde die Lösung unter Aufbringen einer externen Spannung an die Elektrode adsorbiert. Nach einem anschließenden Waschschrift wurde die DNA-Lösung in Wasser bei Ausschalten der Spannung desorbiert (vgl. Abbildung 3-5). Der resultierende Verlauf ist in Abbildung 5-23 beispielhaft für das Material ACC20 gezeigt. Zunächst wurde ein Versuch mit einer Konzentration von 50 mg/l durchgeführt. Zu erkennen ist, dass die Konzentration im Waschschrift auf einen Wert nahe 0 mg/l zurückgeht sowie ein deutliches Ansteigen der Konzentration nach Ausschalten der Spannung. Ein weiterer Versuch erfolgte mit einer reduzierten Konzentration von 10 mg/l. Dies führt zu einer höheren Ausbeute, aufgrund eines höheren Verhältnisses zwischen vorhandener Sorptionskapazität und zulaufender Stoffmenge. Da die Funktionsweise des CDI-Prozess insbesondere für die Entsalzung niedrig konzentrierter Elektrolyte gegeben ist, entspricht dieser Zusammenhang den in der Literatur gefundenen Annahmen [146].

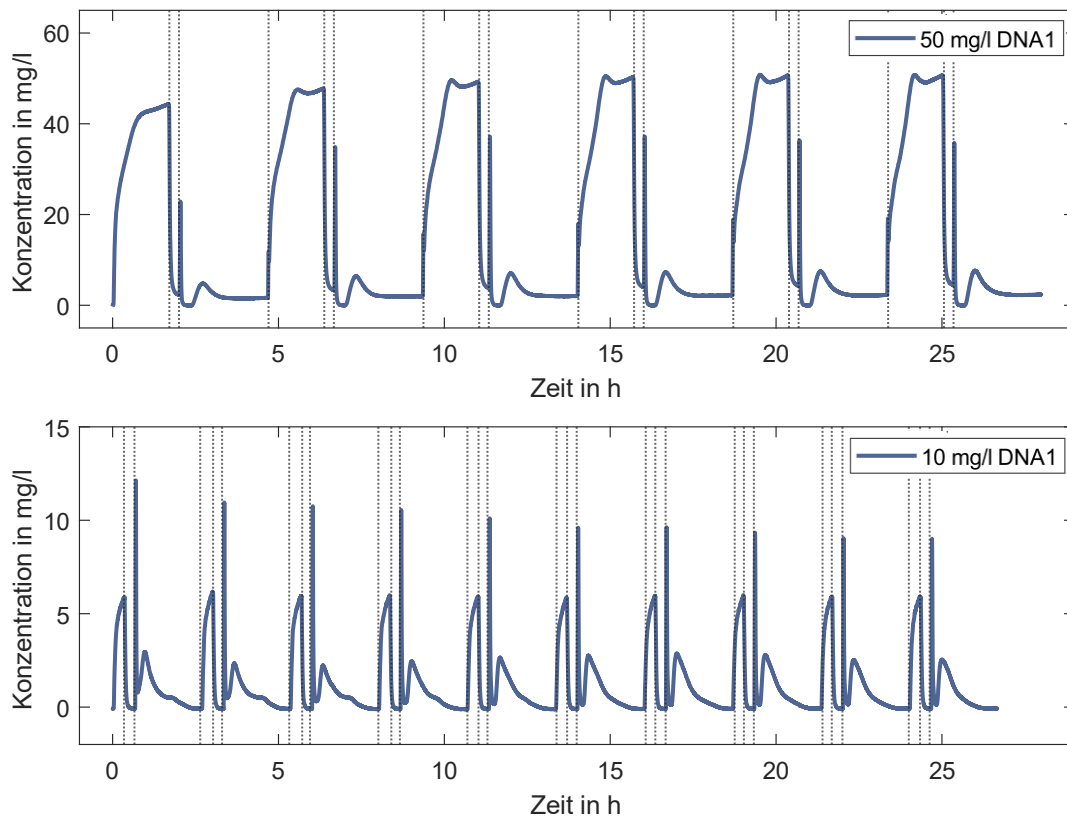


Abbildung 5-23: Darstellung der Separationsversuche mit DNA1. Die Ergebnisse wurden mit ACC20 und den Konzentrationen 50 mg/l und 10 mg/l durchgeführt bei einer Flussrate von 0.2 ml/min und einer Adsorptionsspannung von 1.2 V. Für die Versuche mit 50 mg/l wurde eine Adsorptionszeit von 100 min verwendet, ein Waschschrift von 20 min und eine Desorptionszeit von 120 min. Die Versuche mit niedrigerer Konzentration (10 mg/l) wurden bei einer verkürzten Adsorptionszeit von 20 min durchgeführt mit einem anschließenden Waschschrift von 20 min und einer Desorptionsphase von 120 min.

Um das eingesetzte Probenvolumen zu reduzieren und damit die Ausbeute weiter zu erhöhen, wurden Experimente durchgeführt, bei denen die Ausgangslösung rezykliert wurde. In Abbildung 5-24a ist dazu ein typischer Konzentrationsverlauf gezeigt für das Material ACC20. Dabei ist zu erkennen, dass die maximal erreichten Konzentrationen deutlich höher lagen, als im vorherigen „Single-Pass“-Experiment. Die Versuche wurden mit verschiedenen Materialien durchgeführt, um den Einfluss verschiedener Materialeigenschaften auf die Separationseffizienz zu bewerten. Dazu wurde das Peakvolumen fraktioniert und die Konzentration photometrisch bestimmt. Die gemessenen Konzentrationen sind in Abbildung 5-24b zu sehen.

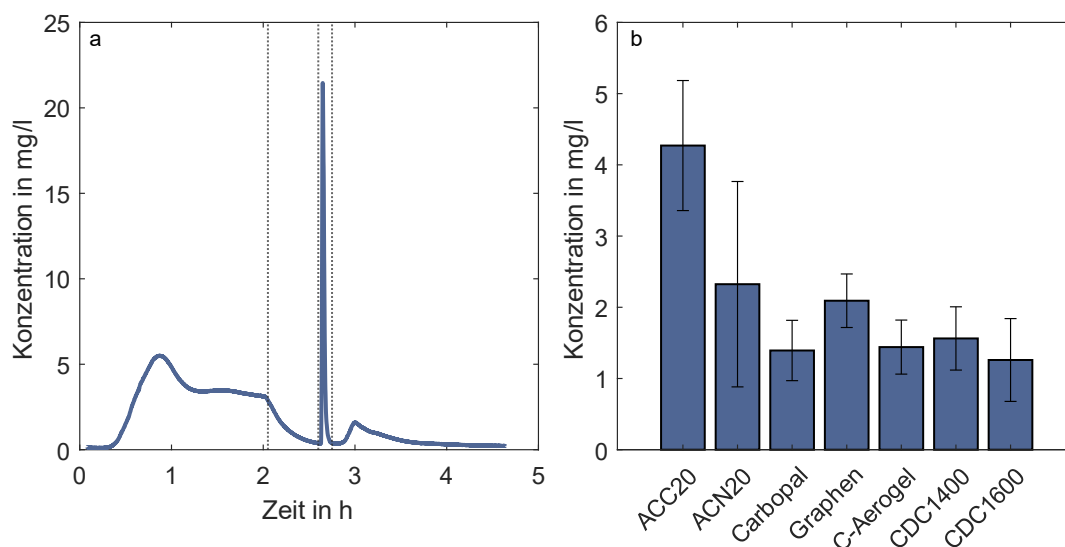


Abbildung 5-24: Separationsversuche mit rezyklierter Zulauf-Lösung mit DNA1 in einer Ausgangskonzentration von 10 mg/l und einer Flussrate von 0.2 ml/min. In (a) ist ein typischer Konzentrationsverlauf beispielhaft für das Material ACC20 gezeigt. In (b) sind die photometrisch bestimmten Konzentrationen des fraktionierten Desorptionspeaks aller verwendeter Materialien dargestellt. Ein Probenvolumen von 7 ml wurde verwendet. Die Adsorption wurde bei einer Spannung von 1.2 V für 120 min durchgeführt. Ein anschließender Waschschrift erfolgte für 40 min und die Desorption bei 0 V für 140 min. Dabei wurde zu Beginn der Desorption ein Volumen von 1.5 ml aufgefangen und die Konzentration photometrisch bestimmt.

Es ist deutlich zu sehen, dass die höchsten Ausbeuten mit ACC20 erzielt werden konnten. Weiterhin sind die gemessenen Konzentrationen der Materialien ACN20 und des Graphens in einem mittleren Konzentrationsbereich bei etwa 2.5 mg/l. Alle anderen Materialien zeigen eher geringe Ausbeuten mit Konzentrationen im Bereich von 1-1.5 mg/l. Die in Abbildung 5-24b dargestellten Ergebnisse zeigen somit, dass eine DNA-Separation mit allen getesteten Materialien möglich ist, hohe Ausbeuten jedoch vor allem für das Material ACC20 erzielt werden konnten.

Insgesamt ergibt sich, dass die hohe spezifische Oberfläche und die hohe spezifische Kapazität des Materials ACC20 sich vorteilhaft auf die potentialkontrollierte DNA-Separation auswirken. Zum einen stimmt dies mit den Ergebnissen aus den NaCl-Versuchen überein. Zum anderen ist dieser Zusammenhang jedoch unerwartet, da das Material ACC20 Porengrößen überwiegend in einem Bereich < 2 nm aufweist (vgl. 5.1.2). Diese sind somit kleiner als die Molekülgröße der DNA, deren Durchmesser etwa 2 nm aufweist. Dass die Porengrößen im Material dennoch eine Rolle spielen, ist

anhand der CDC-Materialien zu erkennen. Mit NaCl konnten mit diesen Materialien nur sehr geringe SAC-Werte im Bereich < 1 mg/g erreicht werden (vgl. Abbildung 5-18). Bei der DNA-Separation zeigen diese jedoch vergleichbare Ergebnisse mit Materialien, die deutlich höhere elektrische Kapazitäten und spezifische Oberflächen aufweisen (z.B. Carbopal, Carbon Aerogel). Die verfügbare Oberfläche der CDC-Materialien ist dennoch zu gering, um eine mit dem Material ACC20 vergleichbare Adsorption der DNA-Moleküle zu erreichen.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass eine potentialgesteuerte DNA-Separation mit dem verwendeten Verfahren und den verwendeten Materialien möglich ist. Hinsichtlich der Materialeigenschaften ist ein deutlicher Einfluss der spezifischen Oberfläche sowie der Kapazität zu sehen. Dabei führen eine hohe Oberfläche und Kapazität zu hohen Ausbeuten. Zudem kann angenommen werden, dass es einen Einfluss der Porengrößen gibt und dass Materialien, die Mesoporen und Makroporen aufweisen sich hinsichtlich der DNA-Separation als vorteilhaft erweisen. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Kinetik des Prozesses maßgeblich durch die strukturellen Materialeigenschaften beeinflusst wird. Hinsichtlich der Aktivkohlegewebe zeigte sich beispielsweise, dass eine lose, offene Struktur einen schnelleren Ionentransport in die Poren des Materials zulässt, während hoch geordnete Strukturen den Massentransport reduzieren.

5.2.2.4 DNA-Analyse mittels Polymerase-Kettenreaktion

Neben der photometrischen Konzentrationsbestimmung der DNA wurde in einem weiteren Schritt eine fraktionierte Probe eines Separationsversuchs mit ACC20 mittels PCR analysiert. Dabei sollte sichergestellt werden, dass die DNA intakt und durch den Prozess nicht beschädigt wurde. Zudem sollte mit Hilfe dieser Methode DNA in der fraktionierten Probe nachgewiesen werden, um somit eine weitere Bestätigung des Konzepts der potentialgesteuerten DNA-Separation zu erreichen. In Abbildung 5-25 sind die Ergebnisse der PCR-Analyse dargestellt.

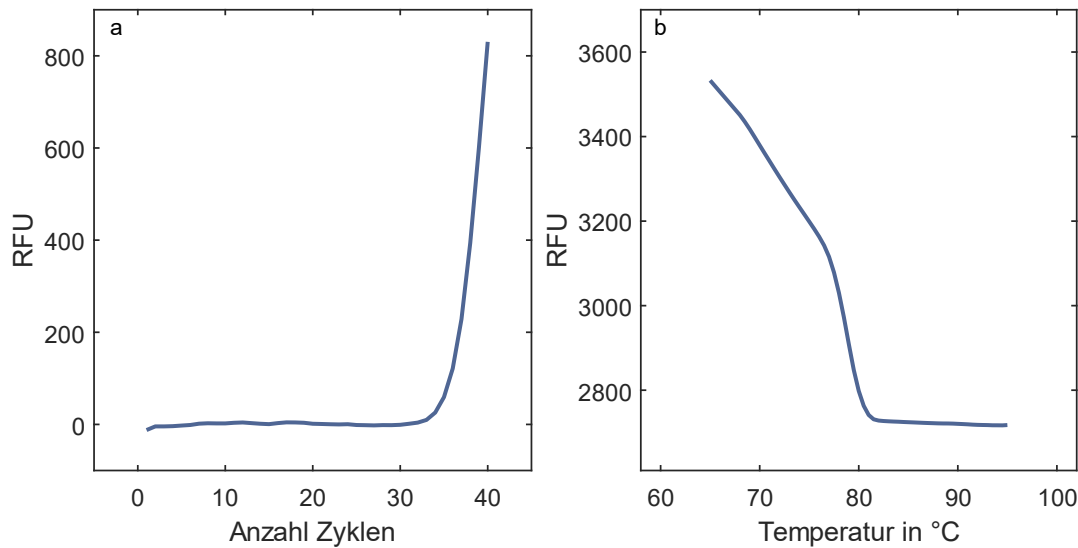


Abbildung 5-25: Darstellung der Ergebnisse der PCR-Analyse. In (a) ist die Amplifizierung über die Zyklenzahl dargestellt und in (b) die Schmelzkurve über der Temperatur

Dargestellt sind die Ergebnisse, die aus einem Separationsversuch mit DNA1 unter Verwendung des Materials ACC20 bei einer Zulauf-Konzentration von 10 mg/l erzielt wurden. Zu erkennen ist ein Anstieg des Fluoreszenzsignals (RFU, engl. relative fluorescence units) nach einer Zyklenzahl von etwa 30. Dies lässt auf eine Amplifizierung, der durch die ausgewählten Primer bestimmten Sequenz, schließen. In Abbildung 5-25b ist die resultierende Schmelzkurve der Analyse dargestellt. Die Schmelzkurve wird am Ende der qPCR ermittelt. Dazu werden die amplifizierten Sequenzen unter einer langsamen Temperaturzunahme aufgeschmolzen und es kommt zu einer Auftrennung der doppelsträngigen DNA. Treten während der Erhitzung zusätzliche Peaks auf, ermöglicht dies eine spezifische Detektion von Sequenzabweichungen. Ist dies nicht der Fall, kann von einer erfolgreichen Amplifizierung des DNA-Segments ausgegangen werden [159]. Die in Abbildung 5-25b dargestellte Schmelzkurve zeigt eine gleichmäßige Abnahme des Fluoreszenzsignals mit zunehmender Temperatur. Demnach kann von einer erfolgreichen PCR-Amplifikation ohne das Ausbilden von Sequenzabweichungen ausgegangen werden. Mittels PCR konnte demnach ein Nachweis erbracht werden, dass in der fraktionierten Probe DNA enthalten ist und diese intakt ist.

5.3 Modellierung und Simulation

5.3.1 Prozesssimulation mittels Modelica

Im Zusammenhang dieser Arbeit wurde ein Modell mit Hilfe der Software OpenModelica entwickelt, das eine Simulation des CDI-Prozesses ermöglicht. Das Modell diente dabei der Erweiterung des grundsätzlichen Verständnisses des CDI-Prozesses, sodass als Elektrolyt stellvertretend NaCl verwendet wurde. Eine Anpassung der Elektrolytzusammensetzung ist jedoch über das „Substance File“ (vgl. Kapitel 4.2) möglich. Um das erarbeitete Modell zu validieren, wurde dieses zunächst mit verschiedenen in der Literatur verfügbaren Modellen verglichen. Zudem wurden die Simulationsdaten experimentell ermittelten Werten gegenübergestellt. Für die Analyse der Ergebnisse ermöglicht die Software OpenModelica das Auslesen aller Parameter in Abhängigkeit der Zeit. Zudem ist eine Weiterverarbeitung und Analyse der Daten mit Hilfe von anderen Programmen wie beispielsweise MATLAB möglich.

In Abbildung 5-26 ist ein Vergleich der berechneten Mikroporenkonzentrationen dargestellt. Zu sehen sind die Konzentrationen der Ionen in den Mikroporen in Abhängigkeit der Zellspannung für zwei unterschiedliche Ausgangskonzentrationen. In Abbildung 5-26a sind die Ergebnisse des modified Donnan Modells nach Biesheuvel et al. [21] dargestellt. Diese wurden unter Berücksichtigung von Gleichung 2-11 berechnet. Dabei wurde die Mikroporenkonzentration unter Einbeziehung eines chemischen Attraktionsterm von $\mu_{att} = 2 kT$ berechnet, um die nicht-elektrostatische Anziehung der Moleküle zu berücksichtigen. Weitere Parameter waren eine Elektrodenfläche von 0.58 g/ml und eine Mikroporosität von 0.37. Biesheuvel et al. [21] verwendeten zusätzlich eine spannungsabhängige Sternkapazität, die nach der empirischen Formel $C_{st} = C_{st,0} + \alpha \cdot \Delta\phi^2$ berechnet werden kann. Dabei ist $C_{st,0}$, die Sternkapazität bei 0 V, während α den nicht linearen Anteil der Sternkapazität darstellt. Unter Berücksichtigung der gleichen Parameter ($\mu_{att} = 2 kT$, Elektrodenfläche, Mikroporenvolumen etc.) sind in Abbildung 5-26b die Ergebnisse des Modelica-Modells aufgetragen. Im Modelica-Modell sind die Sternkapazitäten durch einen Kondensator repräsentiert. Auch hier wurde für den Vergleich eine spannungsabhängige Kondensatorkapazität gewählt.

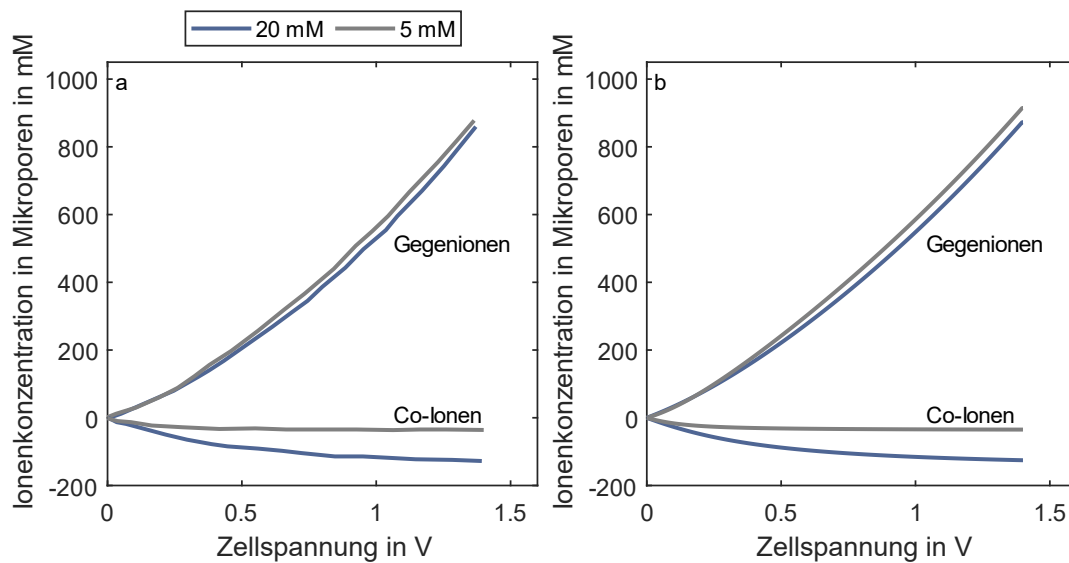


Abbildung 5-26: Vergleich der berechneten Mikroporenkonzentrationen relativ zur Adsorption bei 0 V. In (a) ist das modified Donnan Modell dargestellt und in (b) die Ergebnisse, die mittels des Modelica-Modells ermittelt wurden. Beide Modelle basieren auf der Nutzung eines variablen Kondensators, der durch die empirische Gleichung $C_{st} = C_{st,0} + \alpha \cdot \Delta\phi^2$ beschrieben werden kann. Für die Berechnung wurde $C_{st,0} = 75 F$ und $\alpha = 10 F/V^2$ verwendet.

Beim Vergleich beider Modelle ist zu sehen, dass beide Modelle konsistente Ergebnisse erzielen. Mit Erhöhung der Zellspannung steigt die Konzentration der Gegen-Ionen in den Mikroporen, während die Konzentration der Co-Ionen sinkt. Unter Berücksichtigung eines chemischen Attraktionsterms μ_{att} , wird eine Adsorptionsaffinität definiert, die eine spannungslose Adsorption ermöglicht. Wird eine Zellspannung aufgebracht, werden Co-Ionen von der Elektrode abgestoßen, sodass eine negative Konzentrationsänderung in den Mikroporen relativ zur Konzentration bei 0 V entsteht.

In Abbildung 5-27 ist ein Vergleich der berechneten Ladungseffizienzen (vgl. Abbildung 5-27a) und SAC-Werte (vgl. Abbildung 5-27b) in Abhängigkeit der aufgebrauchten Zellspannung gezeigt. Die Literaturdaten sind dabei linienförmig und die simulierten Daten punktförmig dargestellt. Beide Modelle wurden mit $\mu_{att} = 2 kT$ berechnet und erneut ist eine sehr gute Übereinstimmung beider Modelle zu sehen.

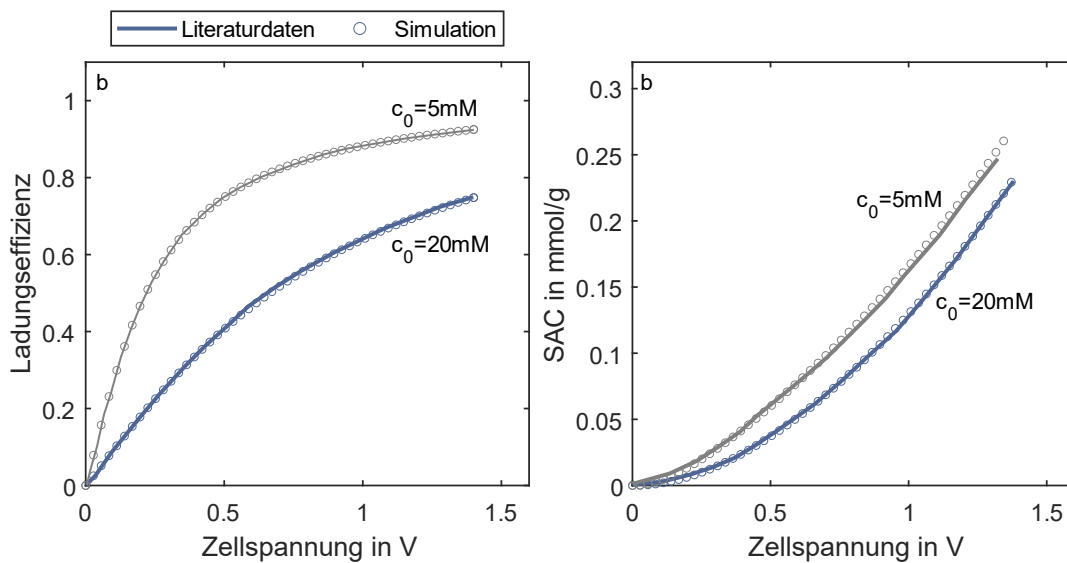


Abbildung 5-27: Darstellung des Vergleichs zwischen Literaturdaten (modified Donnan Modell) und der Simulation mit Modelica. In (a) ist der Vergleich der berechneten Ladungseffizienzen und in (b) der SAC-Werte gezeigt. Die Ergebnisse sind jeweils in Abhängigkeit der Spannung und für die Elektrolytkonzentrationen 5 und 20 mM dargestellt.

Bei Betrachtung der Ladungseffizienzen ist zu sehen, dass diese mit steigender Spannung ansteigt und dass für niedrigere Konzentrationen höhere Werte erreicht werden. Dies lässt sich auf die Repulsion der Co-Ionen zurückführen. Co-Ionen können sich spannungslos an die Elektrode anlagern und werden beim Aufbringen der Spannung zunächst verdrängt, bevor zusätzliche Gegen-Ionen adsorbieren. Der Effekt der Co-Ionen Repulsion ist umso höher, je höher die angelegte Spannung ist. Da das Verhältnis zwischen nicht-elektrostatisch und elektrostatisch adsorbierter Ionen höher ist für höhere Elektrolytkonzentrationen, ist hier auch der Effekt der Co-Ionen Repulsion stärker ausgeprägt. Ein ähnliches Verhalten ist bei der Betrachtung der SAC-Werte zu erkennen. Diese steigen für steigende Zellspannungen und liegen aufgrund der Desorption von Co-Ionen für niedrigere Konzentrationen höher als für hohe Konzentrationen.

Neben Gleichgewichtsparametern wie den SAC-Werten oder Ladungseffizienzen wurde zudem ein Vergleich von kinetischen Aspekten des CDI-Prozesses durchgeführt. Die Ergebnisse des Vergleichs mit dem modified Donnan Modell nach Zhao et al. [37] sind in Abbildung 5-28 dargestellt. Wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, wurde in Anlehnung an die Literatur ein konzentrationsabhängiger Widerstand für die Simulation mit Modelica

verwendet. Für beide Modelle wurde eine Flussrate von 60 ml/min verwendet sowie ein Betrieb im CV-Modus mit einer Desorption bei 0 V. In Abbildung 5-28 sind die Konzentrationsverläufe sowohl für unterschiedliche Ausgangskonzentrationen als auch Zellspannungen gezeigt.

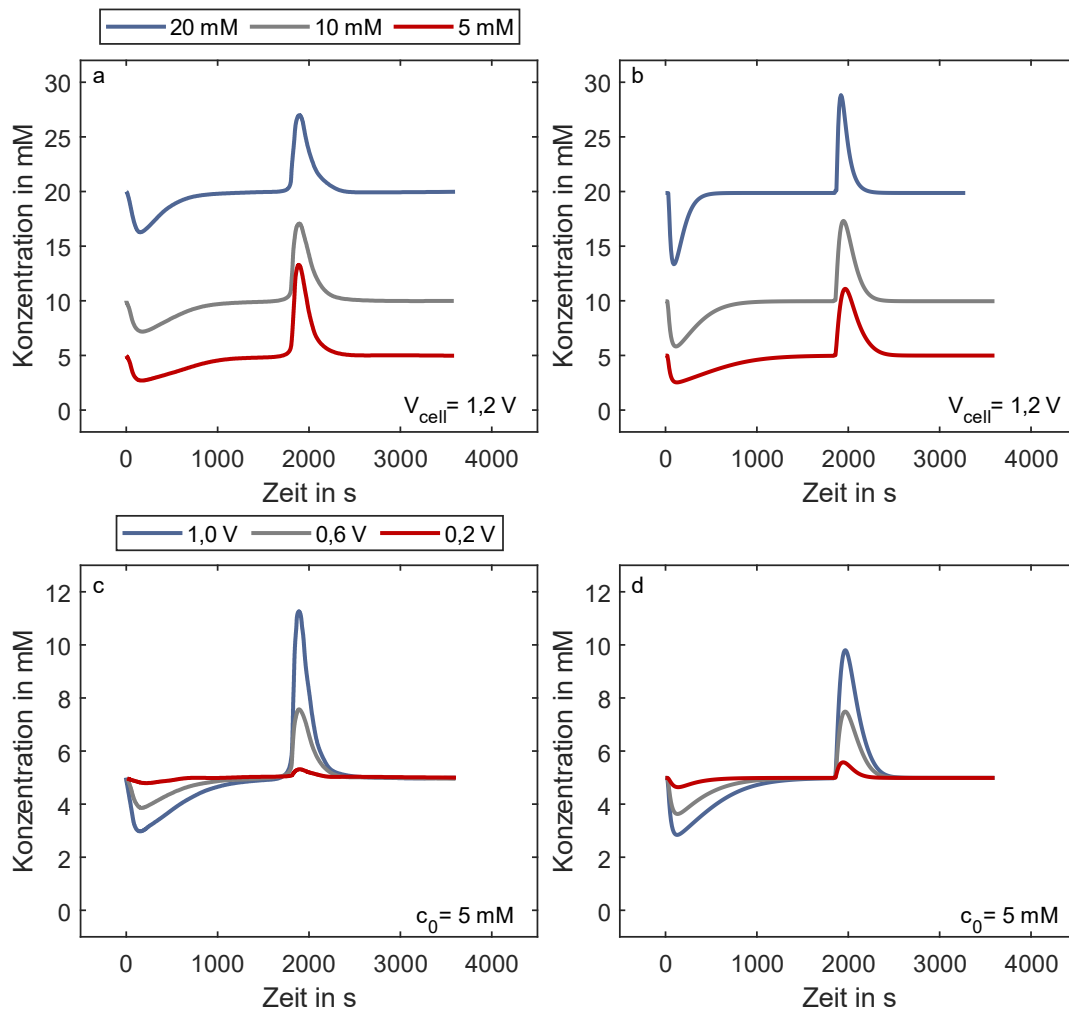


Abbildung 5-28: Vergleich der Konzentrationsverläufe von Literaturdaten [37] basierend auf dem modified Donnan Modell (a,c) und mittels Modelica simulierten Daten (b,d). Alle Berechnungen wurden mit Hilfe eines variablen Widerstands durchgeführt mit den Parametern $R_0 = 1 \Omega$ und $R_c = 22 \Omega \text{ m}^3/\text{mol}$.

Auch hinsichtlich der kinetischen Daten ist eine gute Übereinstimmung des Modelica-Modells mit Literaturdaten zu erkennen. Geringe Unterschiede können festgestellt werden, die auf den zusätzlichen kinetischen Reaktionskoeffizienten zurückzuführen sind, der für die Komponente „Reaktion“ in Modelica definiert ist. Anders als in

konventionellen Formulierungen des modified Donnan Modells wird hier keine spontane Gleichgewichtseinstellung angenommen, sondern ein kinetischer Prozess mit schneller aber definierter Reaktionsrate.

Weiterhin wurden simulierte Daten mit experimentell ermittelten Ergebnissen verglichen. Die CDI-Experimente wurden dazu mit einer kommerziell erhältlichen Ecomite U-Zelle (PureChem CO., LTD) und einer 10 mM NaCl-Lösung bei einer Zellspannung von 1.2 V durchgeführt. Die Zelle wurde dabei mit einer Flussrate von 2 ml/min durchströmt. Die Maße der Elektrode waren 10x10 cm² mit einer Gesamtelektrodenmasse von 3.32 g und einem Mikroporenvolumen von 0.62 ml/g. Während der Messung wurde der Strom, die Leitfähigkeit sowie der pH-Wert gemessen. Aus der Leitfähigkeit und dem pH-Wert wurde anschließend das Konzentrationsprofil mittels eines MATLAB-Skripts (vgl. Anhang A.5) berechnet. Für die Simulation wurden die gleichen Prozessparameter verwendet. Zudem wurde ein chemischer Attraktionsterm von $\mu_{att} = 2 kT$ implementiert und ein variabler Widerstand (vgl. 4.2.2) verwendet. Eine vollständige Übersicht der verwendeten Parameter ist in Anhang A.10 aufgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-29 dargestellt.

Abbildung 5-29 ist die Schlussfolgerung zu entnehmen, dass mittels des erweiterten Modelica-Modells eine umfassende Vorhersage eines CDI-Prozesses inklusive einer qualitativen Beschreibung von pH-Effekten in der Bulk-Lösung möglich ist. Während für die SAC-Werte und Ladungseffizienzen eine sehr gute quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erzielt werden konnte, sind für die pH-Werte größere Abweichungen zu sehen. Dabei ist der pH-Wert der simulierten Daten zu leicht sauren Werten hin verschoben und die pH-Effekte während der Ad- und Desorption sind deutlich geringer. Gründe für diese Abweichungen können einerseits im realen Material vorhandene Oberflächengruppen (z.B. Carboxygruppen) sein, die im Modell nicht berücksichtigt wurden. Die beobachtete pH-Verschiebung auf ca. pH = 4.6 bereits ohne Anlegen eines äußeren Potentials ist aber vor allem auf gelöstes atmosphärisches CO₂ zurückzuführen. Für eine genauere Betrachtung und Studie von pH-Werten bzw. pH-Effekten ist es möglich sowohl Oberflächengruppen, als auch gelöste Kohlenstoffdioxid Spezies in das Modell zu implementieren. Eine genaue Analyse von pH-Effekten in der CDI stand jedoch nicht im Fokus dieser Arbeit.

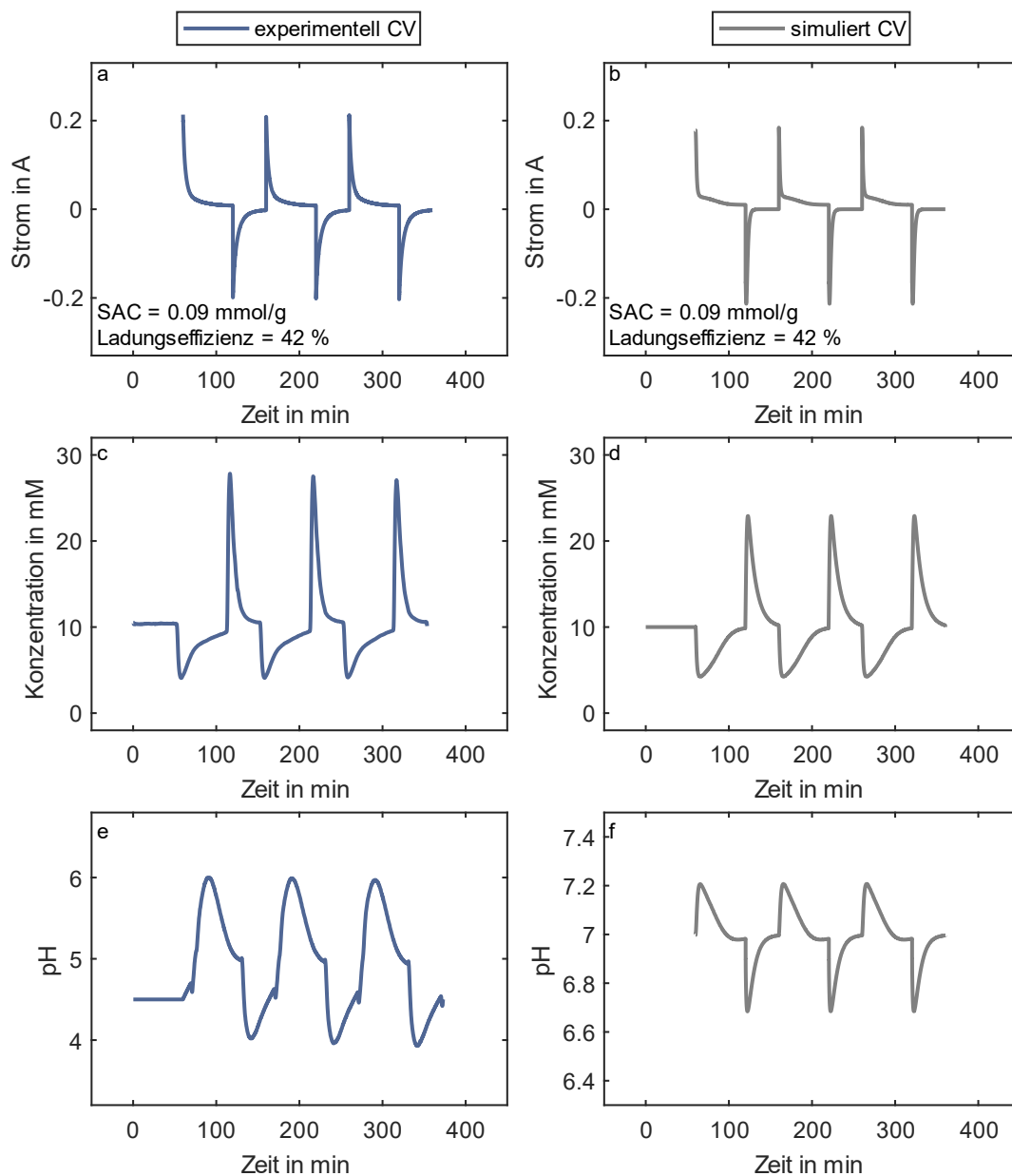


Abbildung 5-29: Validierung der Simulation mit experimentell ermittelten Daten. In (a) und (b) sind jeweils der Strom in der CDI-Zelle dargestellt. In (c) und (d) die resultierenden Konzentrationsprofile sowie die pH-Werte in (e) und (f). Für die Simulation wurde ein variabler Widerstand mit den Einstellungen $R_0 = 1 \Omega$ und $R_c = 250 \Omega \text{ m}^3/\text{mol}$ genutzt.

Als letzter Schritt wurde das Modell auf eine Betriebsweise mit konstantem Strom (CC) anstelle einer konstanten Spannung (CV) angepasst. Wie bereits beschrieben, ist das Austauschen verschiedener Komponenten in Modelica auf einfache Weise möglich, sodass die Spannungsquelle durch eine Stromquelle per „drag and drop“ ausgetauscht wurde. Die Ergebnisse dieser Simulation sind in Abbildung 5-30 experimentell

bestimmten Daten gegenübergestellt. Zu sehen ist der Konzentrationsverlauf, der mit einer Ausgangskonzentration von 20 mM bei einer Stromstärke von 0.016 A und einer Flussrate von 0.1 ml/min durchgeführt bzw. simuliert wurde. Der chemische Attraktionsterm wurde auf einen Wert von 1.5 kT angepasst. Abbildung 5-30 ist zu entnehmen, dass auch eine Simulation in CC-Betriebsweise mit dem verwendeten Modell möglich ist und eine gute Übereinstimmung zu den experimentellen Daten liefert.

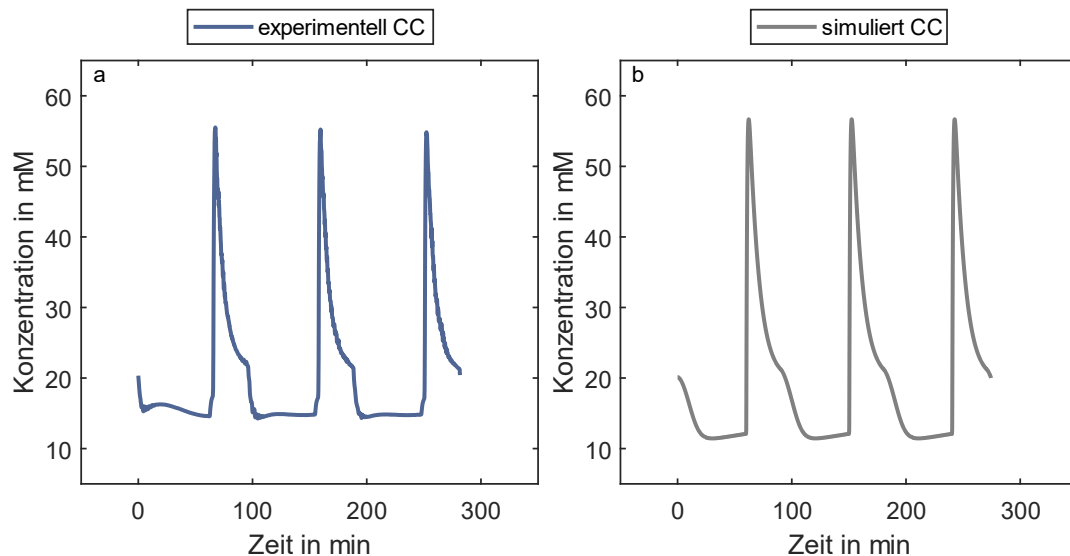


Abbildung 5-30: Vergleich experimenteller (a) mit simulierten Daten (b), die mittels einer CC-Betriebsweise ermittelt wurden. Dargestellt ist jeweils der resultierende Konzentrationsverlauf über der Zeit.

In dieser Arbeit wurde ein neuer Modellierungsansatz für CDI-Prozesse demonstriert, der auf der Software OpenModelica basiert und auf der objekt-orientierten Modellierungssprache Modelica beruht. Zwei Modelle mit verschiedenen Schwierigkeitsgraden wurden vorgestellt, die mit Hilfe von aktuellen Literatur- sowie experimentellen Daten validiert wurden. Dabei konnte eine gute Übereinstimmung hinsichtlich der Performance Parameter (z.B. SAC-Wert, Ladungseffizienz) und der Prozesskinetik erzielt werden. Mit Hilfe des Modells lassen sich alle wesentlichen Aspekte des CDI-Prozesses beschreiben und vorhersagen, inklusive der zeitlichen Verläufe der Konzentrationen im Ablauf sowie der mittleren Konzentration in den Mikroporen der Elektrode. Weiterhin können Strom- und Potentialabfälle über der Zelle dargestellt werden. Mit Hilfe des erweiterten Modells können auch Effekte wie pH-Variationen an den Elektroden und in der Bulk-Lösung vorhergesagt werden. Die

Flexibilität dieses Ansatzes konnte durch die CC-Variante des Modells veranschaulicht werden, dass einen sehr einfachen Wechsel der Strom- bzw. Spannungsquelle ermöglicht ohne weitere Änderungen am Modell vorzunehmen. Weitere Anpassungen wie die Simulation von z.B. Spannungsschwankungen während des CDI-Prozesses sind denkbar. Darüber hinaus liegen die Vorteile des entwickelten Modells nicht nur in der grafischen Oberfläche und der einfachen und unkomplizierten Bedienung, sondern auch in der Möglichkeit der schnellen und einfachen Anpassung an neue Prozess-Setups, komplexe Umgebungsbedingungen in realen Betriebszuständen bis hin zur Möglichkeit des Aufbaus eines digitalen Zwillings kompletter CDI-Prozessanlagen.

5.3.2 COMSOL Multiphysics

Zusätzlich zum Modelica-Modell wurde ein weiteres Modell erarbeitet, das eine einfache Parametervariation verschiedener Materialeigenschaften ermöglicht. Zudem kann der Einfluss geometrischer Größen, wie z.B. der Elektroden- und Spacerdicke, auf den CDI-Prozess untersucht werden. Ein weiterer Vorteil ist die orts aufgelöste Vorhersage über die Konzentrations- und Stromverteilung in der Elektrode und in der Elektrolytlösung.

5.3.2.1 Validierung des Modells mit Hilfe experimenteller Daten

Um das entwickelte Modell zu validieren, wurden die Simulationsergebnisse zunächst erneut mit experimentellen Daten verglichen. Dafür dienten die gleichen experimentellen Daten als Grundlage wie bereits in Kapitel 5.3.1 für die Validierung des Modelica-Modells [125]. Die für die Simulation verwendeten Parameter wurden bereits in Abschnitt 4.3 gezeigt. Eine ausführliche Darstellung aller Parameter und Modelleinstellungen ist zudem in Anhang A.14 dargestellt. Die Ergebnisse der Simulation, sowie der Abgleich mit dem Experiment sind in Tabelle 13 und in Abbildung 5-31 dargestellt.

Tabelle 13: Experimentell und simulativ ermittelte Gleichgewichtsparameter

Parameter	experimentell	simuliert
SAC in mmol/g	0.09	0.09
Ladungseffizienz in %	42	51

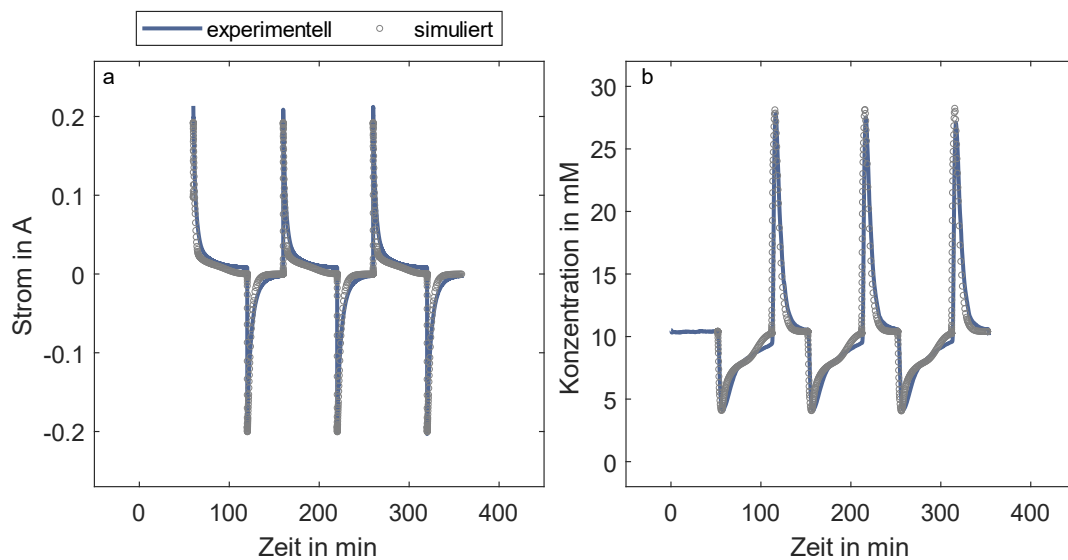


Abbildung 5-31: Vergleich der simulierten Daten (graue Kreise) mit experimentell ermittelten Werten (blaue Kurve). Dargestellt ist in (a) der Stromverlauf und (b) das jeweils ermittelte Konzentrationsprofil. Eine NaCl-Konzentration von 10 mM wurde bei einer Adsorptionsspannung von 1.2 V verwendet. Die Zykluszeit betrug 3600 s für die Adsorption und 2400 s für die Desorption.

Zu erkennen ist, dass sowohl der simulierte Strom- als auch der Konzentrationsverlauf eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefert. Weiterhin zeigen auch die in Tabelle 13 dargestellten Gleichgewichtsparameter eine gute Übereinstimmung. Die leicht erhöhte Ladungseffizienz kann auf die Vernachlässigung von parasitären Reaktionen verursacht durch Oberflächengruppen an der Elektrodenoberfläche zurückgeführt werden. Zudem ist im Modell die Ad- und Desorption von H^+ - und OH^- -Ionen nicht berücksichtigt, was ebenfalls zu einer verringerten Ladungseffizienz führen kann.

Neben dem Vergleich des Modells mit experimentellen Daten wurde zudem das Modell von Biesheuvel et al [21] für eine Validierung herangezogen. Die Ergebnisse zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung und sind im Anhang A.15 ausführlich dargestellt. Eine Validierung und Bestätigung des Modells konnte somit anhand von experimentellen sowie Simulationsmodellen aus der Literatur gezeigt werden.

Im Vergleich zum zuvor beschriebenen Modelica-Modell bildet das COMSOL-Modell den Verlauf der experimentellen Konzentrationsprofile besser ab. Dies ist auf den unterschiedlichen Aufbau der Modelle zurückzuführen. Während im COMSOL-Modell die Geometrie der CDI-Zelle genau berücksichtigt werden kann, können geometrische

Größen im Modelica-Modell nicht abgebildet werden. Die gewählte Geometrie wie beispielsweise die Höhe des Strömungskanals sowie die Dicke der Elektroden hat jedoch einen Einfluss auf das resultierende Konzentrationsprofil. Wird die Vorhersage der Ladungseffizienz der zwei Modelle betrachtet, stimmt das Modelica-Modell besser mit dem experimentell ermittelten Wert überein. Dies ist auf die Berücksichtigung der Wasserdissoziation sowie eines zusätzlich implementierten Ohm'schen Kurzschlusses zwischen Anode und Kathode zur Abbildung der Stromverluste bei der Stromzuführung, zurückzuführen.

5.3.2.2 Strömungssimulation

Wie bereits in Kapitel 4.3.2 beschrieben, wurde zunächst die Strömung des Elektrolyten durch die CDI-Zelle simuliert. In Abbildung 5-32a ist eine Oberflächendarstellung der Strömungsgeschwindigkeit durch die CDI-Zelle dargestellt. Für ein besseres Verständnis ist zudem das ermittelte Strömungsprofil gezeigt (vgl. Abbildung 5-32b). Zu erkennen ist, dass ein konvektiver Massentransport nahezu ausschließlich entlang des Spacer-Kanals und nicht in den Elektroden stattfindet. Dies beruht auf der Annahme, dass die Permeabilität der Elektroden im Gegensatz zu der im Spacer-Kanal deutlich geringer ist. Dies hat zur Folge, dass innerhalb der Elektroden die konvektive Geschwindigkeit stark reduziert ist. Auch im mittleren Kanal ist die Permeabilität aufgrund des Spacers reduziert, sodass das durch die Brinkman-Gleichung vorhergesagte Strömungsprofil sehr dicht an dem einer Kolbenströmung liegt. Lediglich in unmittelbarer Nähe zu den Elektroden nimmt die Geschwindigkeit steil auf einen Wert nahe null ab.

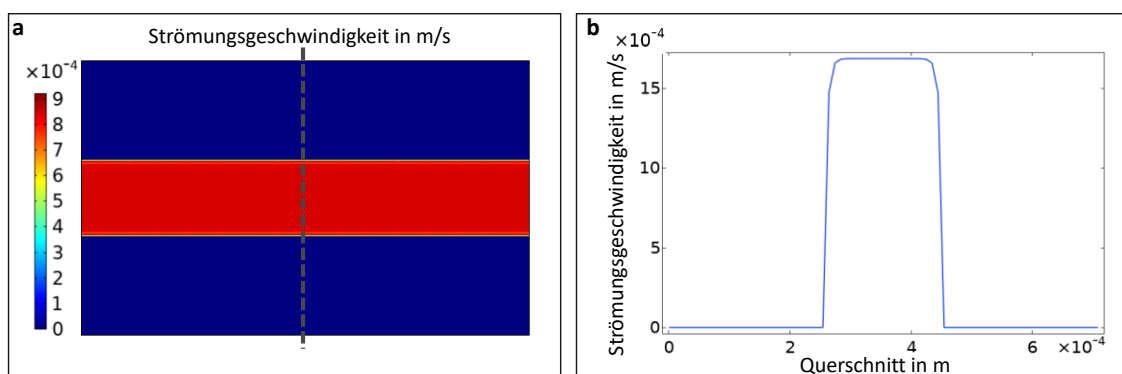


Abbildung 5-32: (a) Oberflächendarstellung des Strömungsprofils durch die CDI-Zelle und (b) Darstellung des simulierten Strömungsprofils entlang der in (a) gezeigten Schnittlinie durch die Mitte der Zelle.

5.3.2.3 Simulation der elektrochemischen Zusammenhänge

Während die Simulation der Strömungsgeschwindigkeit stationär betrachtet wurde, wurde die Simulation der Ad- und Desorption der Ionen in die elektrochemische Doppelschicht zeitabhängig betrachtet. Die Änderung der Ionenkonzentration in der Elektrolytlösung ist anhand verschiedener Oberflächendarstellungen in Abbildung 5-33 gezeigt.

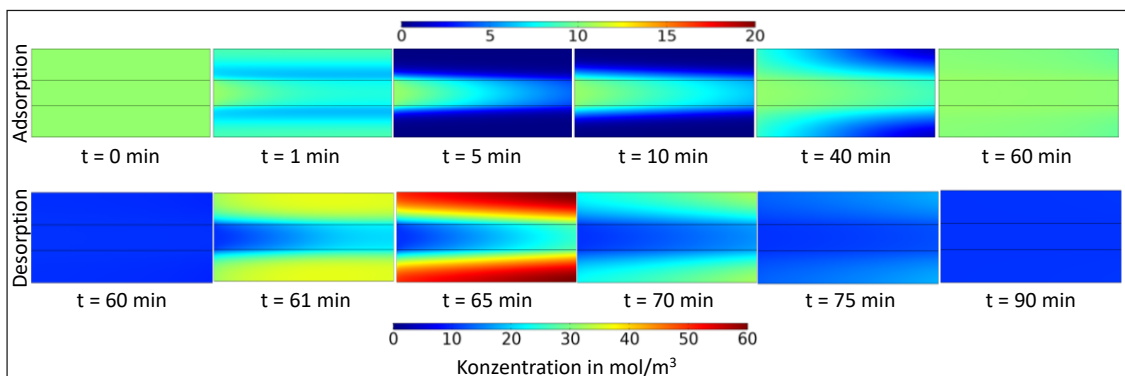


Abbildung 5-33: Oberflächendarstellung der Konzentration der positiven Ionen im Elektrolyten während der Adsorption und Desorption.

Abbildung 5-33 zeigt einen homogenen Ausgangszustand bei einer Zeit von $t = 0$ min mit einer Elektrolytkonzentration von 10 mM. Wird eine Spannung angelegt, ändert sich die Konzentrationsverteilung. Zunächst kommt es zu einer starken Abnahme der Konzentration im Elektrolyten insbesondere in den Randschichten der Elektrode an der Grenzfläche zum Kanal ($t = 1$ min). Mit zunehmender Zeit verarmen auch die äußeren Regionen der Elektrode bis auf eine Konzentration nahe 0 mM ($t = 5$ min). Die zunächst sehr schnelle Verarmung der Elektroden ist auf den Mechanismus der Elektromigration zurückzuführen, die durch das Aufbringen einer äußeren Spannung initiiert wird. Eine weitere Anlagerung der Ionen in die Elektroden findet diffusionslimitiert statt. Dies ist im Oberflächendiagramm ab einer Zeit von etwa $t = 10$ min zu erkennen. Ausgehend von der Grenzfläche zwischen Kanal und Elektrode kommt es zu einem erneuten Ansteigen der Konzentration bis sich diese in den Elektroden wieder der Ausgangskonzentration annähern ($t = 40-60$ min). Nach Ausschalten der Spannung nach 60 min findet die Desorption statt. Zunächst kommt es zu einem schnellen und deutlichen Anstieg der Konzentration innerhalb der Porenlösung der gesamten Elektrode ($t = 61-65$ min), die sich mit zunehmender Zeit der Ausgangskonzentration wieder angleicht ($t = 70-90$ min).

Der erläuterte Sachverhalt ist in Abbildung 5-34 zudem anhand eines Konzentrationsprofils durch den Querschnitt der Zelle gezeigt. Auch hier ist zunächst ein Absinken der Konzentration in der Elektrode nahe des Kanals zu erkennen ($t = 1$ min), welche sich zunehmend auch in den Randschichten zeigt. Weiterhin ist ein erneutes Ansteigen der Konzentration ab einer Zeit von $t = 10$ min zu erkennen, bis die Ausgangskonzentration wieder nahezu erreicht wird.

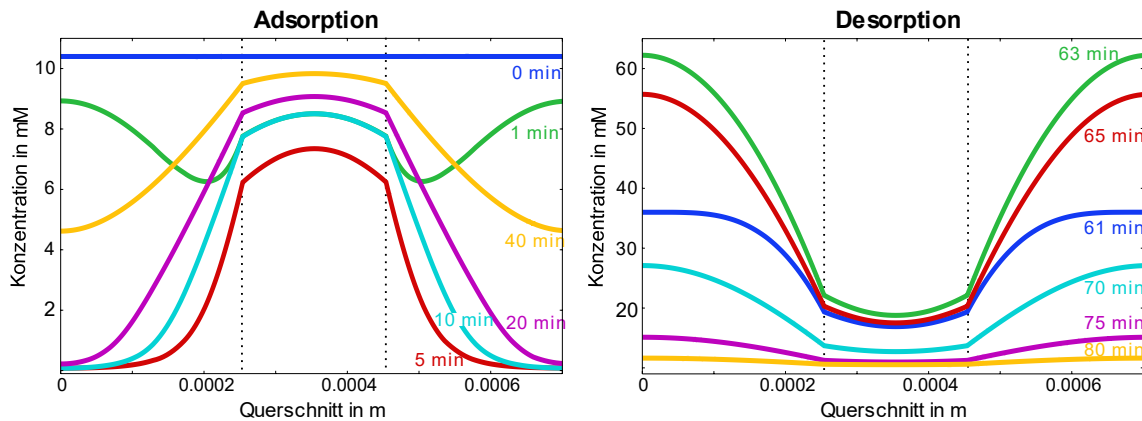


Abbildung 5-34: Konzentrationsprofil der Ionen in der Elektrolytlösung während der Adsorptions- und Desorptionsphase

In Abbildung 5-35 und Abbildung 5-36 ist die Belegung der Doppelschicht durch die positiven Ionen im Querschnitt sowie als Oberflächendiagramm dargestellt. Auch hier liegt ein homogener Ausgangszustand vor, der eine Vorbeladung der Elektroden durch Co-Ionen über einen Faktor von $\mu_{att} = 2 kT$ berücksichtigt, sodass sich eine Konzentration von 74 mmol/l in beiden Elektroden ergibt.

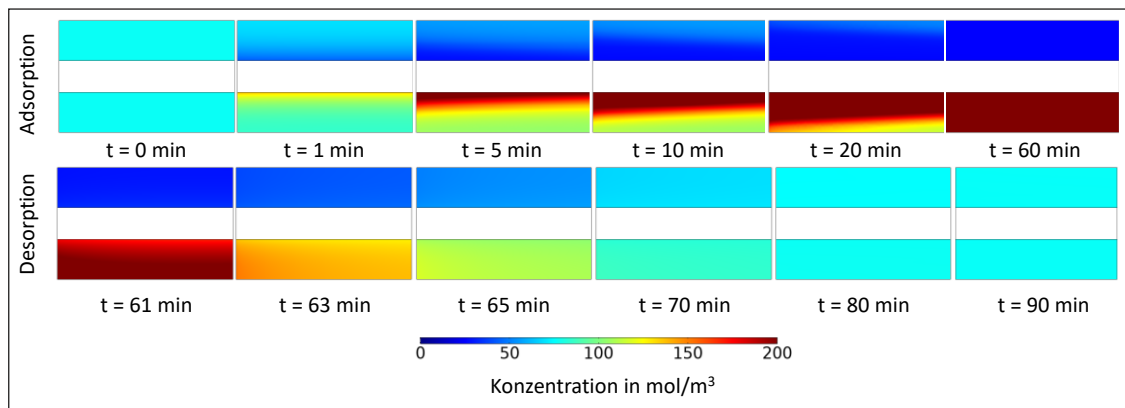


Abbildung 5-35: Oberflächendarstellung der Anlagerung positiver Ionen in den Mikroporen der Elektroden während der Ad- und Desorptionsphase.

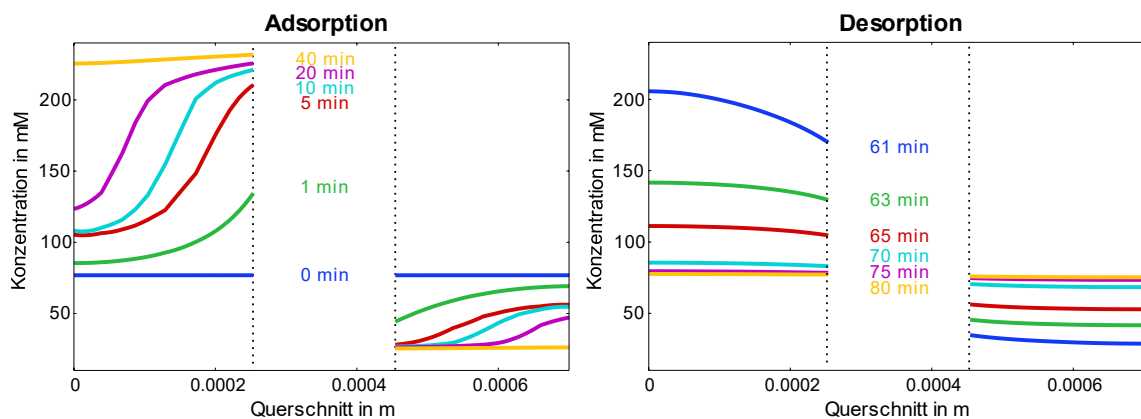


Abbildung 5-36: Konzentrationsprofil der positiven Ionen in den Mikroporen der Elektrode

Dabei zeigt sich erneut, dass die Konzentration in der Elektrode im Bereich der Grenzfläche zum Elektrolyten schnell ansteigt und es zur Ausbildung einer Beladungsfront kommt. Diese Beladungsfront ist auf den diffusionslimitierten Ionentransport in die Elektrode zurückzuführen. Von Hemmatifar et. al [136] wurde bereits gezeigt, dass dieses Phänomen insbesondere bei niedrigen Ausgangskonzentrationen auftritt, da sich hier eine lokale Verarmung an Ionen bildet, was eine verzögerte Beladung der Mikroporen zur Folge hat. Bei der Desorption ist keine ausgeprägte rückläufige Beladungsfront zu erkennen. Die Abnahme der Beladung durch Gegen-Ionen und die Wiederbeladung durch Co-Ionen findet hier gleichmäßig über die Elektrode statt.

5.3.2.4 Implementierung von Materialdaten

Um das Modell für eine Vorhersage der Effizienz des CDI-Prozesses nutzen zu können bzw. um den Einfluss verschiedener Materialeigenschaften zu betrachten, wurden im Folgenden experimentell ermittelte Materialeigenschaften zweier Materialien in das Modell implementiert und die resultierenden Konzentrationsprofile berechnet. Dies wurde beispielhaft für das Aktivkohlematerial ACC20 und das Carbon Aerogel durchgeführt. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 14 dargestellt.

Die spezifische Oberfläche sowie die spezifische Kapazität konnten direkt aus den Messergebnissen der Kapitel 5.1.2 und 5.1.4.1 entnommen werden. Die Porosität ε wurde aus den Messungen der Gasadsorption abgeschätzt und nach Gleichung 5-3 berechnet. V_{pore} bezeichnet dabei das bestimmte Porenvolumen und V_{ges} das Gesamtvolumen der Probe. V_{ges} wurde über die im Experiment eingesetzte Masse und der Dichte des Materials bestimmt.

$$\varepsilon = \frac{V_{pore}}{V_{ges}} \quad \text{Gleichung 5-3}$$

Für die Elektrodendichte ρ_e wurde für das Carbon Aerogel nach Herstellerangaben ein Wert von 0.5 g/cm^3 angenommen. Für das Material ACC20 ergab sich bei einer Elektrodenmasse von 0.068 g , einer Fläche von 5 cm^2 und einer Schichtdicke von 0.05 cm eine Elektrodendichte von 0.37 g/cm^3 . Der Korrekturfaktor der Tortuosität kann nach Bruggemann aus der Porosität abgeschätzt werden (vgl. Gleichung 4-20).

Tabelle 14: Inputparameter für den Materialvergleich von ACC20 und Carbon Aerogel

	ACC20	Carbon Aerogel
Spezifische Oberfläche in m^2/g	3184	763
Spezifische Kapazität in F/g	81.69	20.1
Elektrodendichte g/cm^3	0.27	0.5
Porenvolumen in cm^3/g	1.37	0.56
Porosität	0.37	0.28
Korrekturfaktor der Tortuosität	0.23	0.15
Diffusionskoeffizient in m^2/s	$0.45 \cdot 10^{-9}$	$0.45 \cdot 10^{-9}$

Die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 5-37 dargestellt. Beim Vergleich der absoluten Menge adsorbierter Ionen, ist festzustellen, dass diese für das Carbon Aerogel deutlich niedriger ist als für das Aktivkohlematerial ACC20. Dies ist auf die reduzierte spezifische Kapazität dieses Materials zurückzuführen.

In Abbildung 5-37a ist die Konzentration der Ionen in der Elektrode des Materials ACC20 dargestellt. Es ist zu sehen, dass sich eine ausgeprägt Beladungsfront bildet und dass eine vollständige Beladung des Materials erst am Ende der Adsorptionszeit von 40 min auftritt. Dies lässt darauf schließen, dass sich für dieses Material eine stark ausgeprägte Diffusionslimitierung ergibt. In Abbildung 5-37b ist das Konzentrationsprofil des Carbon Aerogels gezeigt. Auffällig ist, dass die Konzentration der Ionen hier gleichmäßig über die Elektrode mit der Zeit zunimmt und sich keine ausgeprägte Beladungsfront bildet, was auf eine geringe Reduzierung des Massentransports in die Poren schließen lässt. Die implementierten Materialeigenschaften führen im Modell demnach zu unterschiedlichen Transportverhältnissen in der Elektrode. Die dabei vorhergesagten Trends entsprechen den in Kapitel 5.1.2 und 5.1.4.1 experimentell beobachteten Unterschieden. Mittels des NIF-Plots wurde für das Material ACC20 eine stärkere Diffusionslimitierung aufgrund der stark geordneten und dicht gepackten Struktur ermittelt. Für das Carbon Aerogel hingegen wurde nur eine reduzierte Limitierung der Prozesskinetik festgestellt.

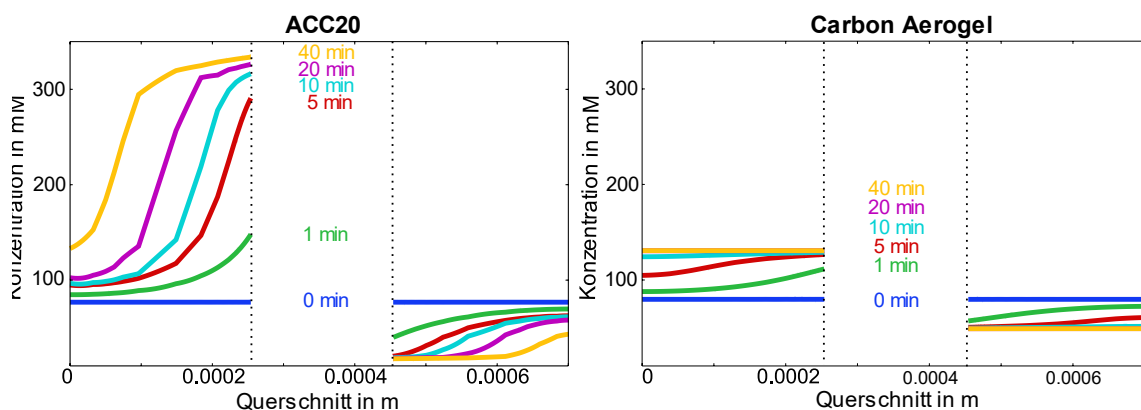


Abbildung 5-37: Vergleich der Konzentrationsprofile positiver Ionen in den Mikroporen der Elektrode der Materialien ACC20 und Carbon Aerogel

Der Einfluss der simulierten Diffusionslimitierungen auf die resultierende Prozesskinetik ist in Abbildung 5-38 dargestellt. Wie in Kapitel 5.2.2.1 sind auch hier die normierten

Konzentrationen dargestellt, um eine klarere Trennung zwischen kapazitiven und kinetischen Effekten zu erhalten.

Deutlich zu erkennen ist, dass die im Modell bzw. in Abbildung 5-37 beobachteten Unterschiede hinsichtlich der Limitierung des Massentransports auch im resultierenden CDI-Verlauf zu sehen sind. Insbesondere in der Adsorptionsphase ist die aufgeprägte Zeit für das Material ACC20 nicht ausreichend, da die Ausgangskonzentration nicht wieder erreicht wird. Für das Carbon Aerogel hingegen ist die Ausgangskonzentration bereits nach etwa einem Drittel der Zeit erreicht. Die im Modell detektierten Unterschiede in der Diffusionslimitierung sind demnach auch anhand der zeitlichen Konzentrationsprofile darstellbar und bestätigen den experimentell ermittelten Trend. Zudem kann der Einfluss der spezifischen Kapazität hinsichtlich der Anzahl adsorbierter Ionen dargestellt werden.

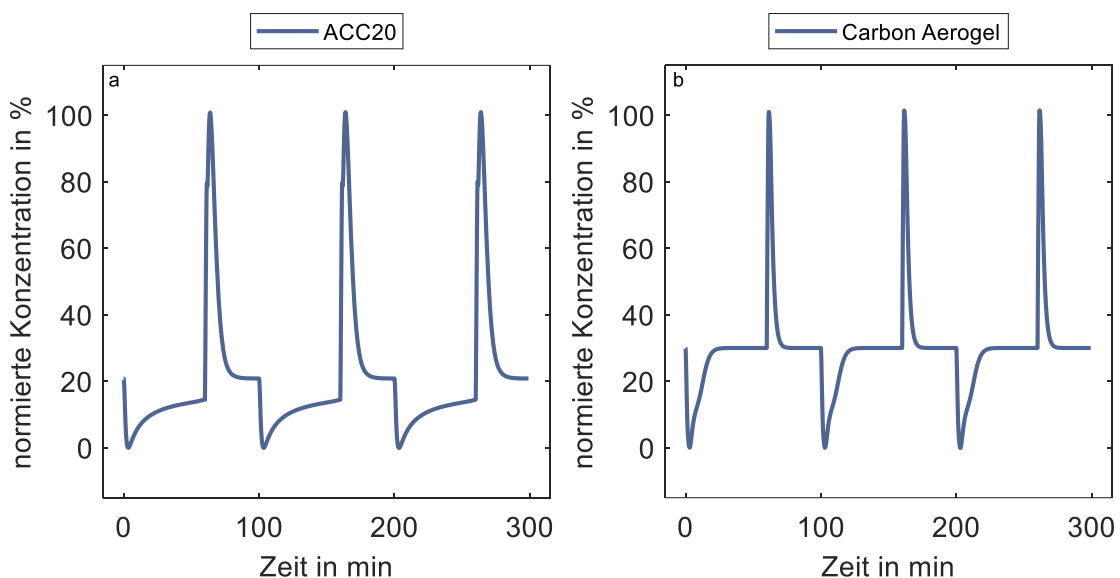


Abbildung 5-38: Vergleich der simulierten Konzentrationsprofile. Aufgetragen ist die normierte Konzentrationsreduktion für die Materialien ACC20 (a) und Carbon Aerogel (b)

Insgesamt bietet das erarbeitete Modell die Möglichkeit eine schnelle und einfache Abschätzung über den Einfluss verschiedener Faktoren auf den CDI-Prozess zu erhalten. Dabei können Prozessparameter, Geometriegrößen und Materialeigenschaften untersucht und analysiert werden. Hinsichtlich der Prozessparameter eignet sich das Modell, für eine effizientere Gestaltung und Auslegung. Für die Betrachtung der Geometrie kann das Modell zudem auf eine

dreidimensionale Ebene erweitert werden, um eine optimale Auslegung der Elektrodenabmessungen, des Zu- und Abflusses etc. zu erhalten. Bezüglich der Materialeigenschaften ist das Modell insbesondere vorteilhaft, um eine Abschätzung zu ermöglichen, welche Eigenschaften die kinetischen und die Gleichgewichtsparameter (SAC-Wert, Ladungseffizienz) beeinflussen. Zudem ist es möglich verschiedene Eigenschaften und Einflussfaktoren getrennt voneinander abzuschätzen, was eine gezielte Optimierung der Materialeigenschaften erlaubt.

6 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Konzept der kapazitiven Deionisation für eine potentialgesteuerte DNA-Aufreinigung und Separation angewendet und analysiert. Neben der ausführlichen Charakterisierung der dafür verwendeten Elektrodenmaterialien hinsichtlich deren strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften wurden zwei Simulationsmodelle erarbeitet, die den verwendeten Prozess ganzheitlich beschreiben. Die Funktionsweise des verwendeten Konzepts konnte photometrisch sowie anhand einer Polymerase-Kettenreaktion gezeigt werden.

In dieser Arbeit wurden zwölf verschiedene Materialien für die Anwendung als Elektroden für die potentialgesteuerte DNA-Separation untersucht. Die Materialien lassen sich in folgende Klassen unterteilen: Aktivkohle, Carbon Aerogel, Carbon Black, Graphen, CNT und CDC. Weiterhin unterscheiden sich die Materialien in ihrer Erscheinungsform. Dabei konnten schichtförmige Materialien direkt für die Charakterisierung und die Separationsversuche verwendet werden, während pulverförmige Materialien zunächst mit Hilfe eines Binders im Rakelverfahren auf eine Graphitfolie aufgetragen wurden.

Die umfangreiche Charakterisierung der Elektrodenmaterialien ergab, dass die Effizienz der DNA-Separation entscheidend von den Eigenschaften der verwendeten Materialien abhängt. Die Charakterisierung umfasste dabei hauptsächlich die elektrochemischen Materialeigenschaften, wie die spezifische Kapazität. Weiterhin wurden strukturelle Eigenschaften wie beispielsweise die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung mittels Gasadsorption untersucht. Dabei zeigte sich, dass hohe spezifische Oberflächen zu hohen DNA-Separationseffizienzen führen aber auch die vorhandenen Porengrößen hinsichtlich der DNA-Adsorption eine Rolle spielen. Zusätzlich wurde die Oberfläche der Elektrodenmaterialien untersucht, um die Präsenz von Oberflächengruppen zu analysieren. Dabei wurden lediglich geringe Mengen an Sauerstoffgruppen mittels XPS detektiert, sodass ein Einfluss dieser auf die spannungslose Adsorption der Moleküle ausgeschlossen werden konnte. Hinsichtlich der strukturellen Eigenschaften konnte zudem mit Hilfe des neuen NIF-Plots ein Zusammenhang zwischen der makroskopischen Packungsdichte und der Kinetik des Ionentransports in die Poren gefunden werden. Dabei zeigten Materialien mit einer losen und offenen Struktur nur geringe Diffusionslimitierungen. Bei der Verarbeitung der

pulverförmigen Materialien zu Schichtelektroden spielte zudem die Benetzbarkeit dieser mit dem verwendeten Binder eine entscheidende Rolle für eine erfolgreiche Herstellung der Schichten.

Um die Funktionsweise des Prinzips und der verschiedenen Materialien zu zeigen, wurden zunächst Sorptionsversuche mit NaCl durchgeführt. Hier konnten mit der Literatur vergleichbare Ergebnisse erzielt werden. Mit einer Auswahl an Elektrodenmaterialien wurden dann zudem Sorptionsexperimente mit den Nukleotiden dTMP und dCMP sowie mit zwei verschiedenen Nukleinsäuren durchgeführt. Die Nukleinsäuren unterschieden sich hinsichtlich der Anzahl an Basenpaaren pro Kettenlänge. Abschließend wurden Separationsversuche mit den DNA-Lösungen durchgeführt. Dabei wurde die aus der Zelle austretende Lösung photometrisch untersucht, um die DNA-Konzentration zu bestimmen. Anhand einer Probe wurde zudem eine PCR-Analyse durchgeführt, um zu bestätigen, dass die separierte DNA intakt und funktionsfähig ist.

Neben den experimentellen Untersuchungen stand zudem die Entwicklung eines Simulationsmodells zur ganzheitlichen Betrachtung des Prozesses im Vordergrund. Einerseits wurde ein objekt-orientierter Ansatz basierend auf der Software OpenModelica gewählt, der die Simulation verschiedener Prozessparameter wie beispielsweise die Zulaufkonzentration, die aufgeprägte Spannung oder die Flussrate ermöglicht. Weiterhin wurde mittels der Software COMSOL Multiphysics ein Modell erarbeitet, das die Vorhersage des Einflusses verschiedener Materialeigenschaften ermöglicht sowie eine orts aufgelöste Darstellung der resultierenden Konzentrations- oder Stromdichten in den Elektroden. Beide Modelle wurden anhand experimenteller Daten validiert und mit Simulationsmodellen aus der Literatur verglichen. In beiden Fällen konnte eine gute Übereinstimmung gefunden werden.

In dieser Arbeit konnte erfolgreich eine potentialgesteuerte DNA-Separation durchgeführt werden. Um die Effizienz des Verfahrens weiter zu erhöhen, sollte eine Optimierung der Prozessführung zur Verbesserung der Schalt- und Zykluszeiten durchgeführt werden. Weiterhin kann eine Geometrieoptimierung den Prozess verbessern, um beispielsweise das Totvolumen in der Zelle zu reduzieren. Insbesondere dafür kann eine Erweiterung des COMSOL-Modells auf eine 3D-Variante nützlich sein, da hier mit geringem Aufwand verschiedene Geometrien untersucht werden können.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Porada, R. Zhao, A. van der Wal, V. Presser, P. M. Biesheuvel, *Progress in Materials Science* **2013**, 58 (8), 1388–1442. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.03.005.
- [2] M. E. Suss, S. Porada, X. Sun, P. M. Biesheuvel, J. Yoon, V. Presser, *Water desalination via capacitive deionization: What is it and what can we expect from it?*, 17545706, Vol.8 (8), Royal Society of Chemistry **2015**. DOI: 10.1039/C5EE00519A.
- [3] R. Niu, H. Li, Y. Ma, L. He, J. Li, *Electrochimica Acta* **2015**, 176, 755–762. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.07.012.
- [4] D. Cohen-Tanugi, J. C. Grossman, *Nano Letters* **2012**, 12 (7), 3602–3608. DOI: 10.1021/nl3012853.
- [5] H. Li, Y. Gao, L. Pan, Y. Zhang, Y. Chen, Z. Sun, *Water Research* **2008**, 42 (20), 4923–4928. DOI: 10.1016/j.watres.2008.09.026.
- [6] R. E. Colman, A. Suresh, D. L. Dolinger, T. Muñoz, C. M. Denking, T. C. Rodwell, *Diagnostic microbiology and infectious disease* **2020**, 98 (2), 115096. DOI: 10.1016/j.diagmicrobio.2020.115096.
- [7] S. C. Tan, B. C. Yiap, *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, in press. DOI: 10.1155/2009/574398.
- [8] S. Gupta, S. Preet, *Annals of Biological Research* **2012** (3), 1553–1561.
- [9] X. Su, J. Hübner, M. J. Kauke, L. Dalbosco, J. Thomas, C. C. Gonzalez, E. Zhu, M. Franzreb, T. F. Jamison, T. A. Hatton, *Chemistry of Materials* **2017**, 29 (13), 5702–5712. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b01699.
- [10] J. Hübner, C. Arlt, M. Franzreb, *React. Chem. Eng.* **2019**, 4 (3), 575–586. DOI: 10.1039/C8RE00187A.
- [11] Y. Liu, C. Nie, X. Liu, X. Xu, Z. Sun, L. Pan, *RSC Advances* **2015**, 5 (20), 15205–15225. DOI: 10.1039/C4RA14447C.
- [12] P. Ratajczak, M. E. Suss, F. Kaasik, F. Béguin, *Carbon electrodes for capacitive technologies*, 24058297, Vol.16 (April 2018), Elsevier B.V **2019**. DOI: 10.1016/j.ensm.2018.04.031.
- [13] M. A. Luciano, H. Ribeiro, G. E. Bruch, G. G. Silva, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2020**, 859, 113840. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.113840.
- [14] Blair John W., G. W. Murphy, in *Saline water conversion*, Advances in chemistry series, 27, 38, American Chemical Society, Washington, D.C. **1960-63**.
- [15] J. Farmer, R. W. Pekala, *The Use of Capacitive Deionization with Carbon Aerogel Electrodes to Remove Inorganic Contaminants from Water*, internal document, Lawrence Livermore National Laboratory **1995**.
- [16] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2014**, 26 (14), 2219–51, 2283. DOI: 10.1002/adma.201304137.
- [17] N. Holubowitch, A. Omosebi, X. Gao, J. Landon, K. Liu, *ChemElectroChem* **2017**, 4 (9), 2404–2413. DOI: 10.1002/celec.201700082.
- [18] H. Helmholtz, *Ann. Phys. Chem.* **1853**, 165 (6), 211–233. DOI: 10.1002/andp.18531650603.
- [19] M. Gouy, *J. Phys. Theor. Appl.* **1910**, 9 (1), 457–468. DOI: 10.1051/jphystap:019100090045700.

- [20] Otto Stern, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1924**, 30 (21-22), 508–516. DOI: 10.1002/bbpc.192400182.
- [21] P. M. Biesheuvel, R. Zhao, S. Porada, A. van der Wal, *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 360 (1), 239–248. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.04.049.
- [22] P. M. Biesheuvel, Y. Fu, M. Z. Bazant, *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, in press. DOI: 10.1103/PhysRevE.83.061507.
- [23] R. Zhao, M. van Soestbergen, H. H.M. Rijnaarts, A. van der Wal, M. Z. Bazant, P. M. Biesheuvel, *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, 384 (1), 38–44. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.06.022.
- [24] P. M. Biesheuvel, Y. Fu, M. Z. Bazant, *Russian Journal of Electrochemistry* **2012**, 48 (6), 580–592. DOI: 10.1134/S1023193512060031.
- [25] S. Porada, L. Weinstein, R. Dash, A. van der Wal, M. Bryjak, Y. Gogotsi, P. M. Biesheuvel, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2012**, 4 (3), 1194–1199. DOI: 10.1021/am201683j.
- [26] P. M. Biesheuvel, S. Porada, M. Levi, M. Z. Bazant, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2014**, 18 (5), 1365–1376. DOI: 10.1007/s10008-014-2383-5.
- [27] A. Rommerskirchen, A. Kalde, C. J. Linnartz, L. Bongers, G. Linz, M. Wessling, *Carbon* **2019**, 145, 507–520. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.01.053.
- [28] S. Yang, S. I. Jeon, H. Kim, J. Choi, J. G. Yeo, H. R. Park, D. K. Kim, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2016**, 4 (8), 4174–4180. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00689.
- [29] R. L. Zornitta, L. A.M. Ruotolo, *Chemical Engineering Journal* **2018**, 332 (September 2017), 33–41. DOI: 10.1016/j.cej.2017.09.067.
- [30] M. A. Ahmed, S. Tewari, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, 835, 30–39. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.01.006.
- [31] X. Gao, A. Omosebi, J. Landon, K. Liu, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8 (3), 897–909. DOI: 10.1039/C4EE03172E.
- [32] J. B. Lee, K. K. Park, H. M. Eum, C. W. Lee, *Desalination* **2006**, 196 (1-3), 125–134. DOI: 10.1016/j.desal.2006.01.011.
- [33] L. Wang, S. Lin, *Water Research* **2019**, 158, 359–369. DOI: 10.1016/j.watres.2019.03.076.
- [34] J. Kang, T. Kim, K. Jo, J. Yoon, *Desalination* **2014**, 352, 52–57. DOI: 10.1016/j.desal.2014.08.009.
- [35] M. A. Ahmed, S. Tewari, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, in press. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.02.024.
- [36] T. Kim, J. E. Dykstra, S. Porada, A. van der Wal, J. Yoon, P. M. Biesheuvel, *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, 446, 317–326. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.08.041.
- [37] R. Zhao, P. M. Biesheuvel, H. Miedema, H. Bruning, A. van der Wal, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, 1 (1), 205–210. DOI: 10.1021/jz900154h.
- [38] Y. Oren, *Desalination* **2008**, 228 (1-3), 10–29. DOI: 10.1016/j.desal.2007.08.005.
- [39] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang, *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, 34 (11), 4889–4899. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.04.005.
- [40] C.-C. Hsu, Y.-H. Tu, Y.-H. Yang, J.-A. Wang, C.-C. Hu, *Desalination* **2020**, 481, 114362. DOI: 10.1016/j.desal.2020.114362.
- [41] N. L. Liu, S. H. Sun, C. H. Hou, *Separation and Purification Technology* **2019**, 215, 403–409. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.01.029.

- [42] R. L. Zornitta, J. J. Lado, M. A. Anderson, L. A.M. Ruotolo, *Separation and Purification Technology* **2016**, 158, 39–52. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.11.043.
- [43] R. W. Pekala, *J Mater Sci* **1989**, 24 (9), 3221–3227. DOI: 10.1007/BF01139044.
- [44] R. W. Pekala, J. C. Farmer, C. T. Alviso, T. D. Tran, S. T. Mayer, J. M. Miller, B. Dunn, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 225, 74–80. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00011-8.
- [45] M. A. Worsley, P. J. Pauzauskie, T. Y. Olson, J. Biener, J. H. Satcher, T. F. Baumann, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132 (40), 14067–14069. DOI: 10.1021/ja1072299.
- [46] S. J. Shin, S. O. Kucheyev, M. A. Worsley, A. V. Hamza, *Carbon* **2012**, 50 (14), 5340–5342. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.06.044.
- [47] C. J. Gabelich, T. D. Tran, I. H. Suffet, *Environmental Science and Technology* **2002**, 36 (13), 3010–3019. DOI: 10.1021/es0112745.
- [48] R. Subrahmanyam, P. Gurikov, I. Meissner, I. Smirnova, *Journal of visualized experiments JoVE*, in press. DOI: 10.3791/54116.
- [49] A. Arenillas, J. A. Menéndez, G. Reichenauer, A. Celzard, V. Fierro, F. J. Maldonado Hodar, E. Bailón-García, N. Job, *Organic and Carbon Gels: From Laboratory Synthesis to Applications* **2019**.
- [50] M. A. Worsley, T. F. Baumann, in *Handbook of Sol-Gel Science and Technology* (Eds: L. Klein, M. Aparicio, A. Jitianu), Springer International Publishing, Cham **2016**.
- [51] X.-m. Liu, R. ZHANG, D.-h. Long, W.-m. Qiao, J.-h. Yang, L.-c. Ling, *New Carbon Materials* **2007**, 22 (2), 153–158. DOI: 10.1016/S1872-5805(07)60015-8.
- [52] P. Xu, J. E. Drewes, D. Heil, G. Wang, *Water Research* **2008**, 42 (10-11), 2605–2617. DOI: 10.1016/j.watres.2008.01.011.
- [53] R. Kumar, S. Sen Gupta, S. Katiyar, V. K. Raman, S. K. Varigala, T. Pradeep, A. Sharma, *Carbon* **2016**, 99, 375–383. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.12.004.
- [54] X. Liu, H. Liu, M. Mi, W. Kong, Y. Ge, J. Hu, *Separation and Purification Technology* **2019**, 224, 44–50. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.05.010.
- [55] C. Zhang, X. Wang, H. Wang, X. Wu, J. Shen, *Desalination* **2019**, 458, 45–53. DOI: 10.1016/j.desal.2019.01.023.
- [56] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science (New York, N.Y.)* **2004**, 306 (5696), 666–669. DOI: 10.1126/science.1102896.
- [57] *Chemistry of carbon nanostructures* (Eds: K. Müllen, X. Feng), De Gruyter, Berlin, Boston **2017**.
- [58] H. Li, L. Zou, L. Pan, Z. Sun, *Environmental science & technology* **2010**, 44 (22), 8692–8697. DOI: 10.1021/es101888j.
- [59] X. Liu, T. Chen, W. chuan Qiao, Z. Wang, L. Yu, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2017**, 72, 213–219. DOI: 10.1016/j.jtice.2017.01.013.
- [60] Y. Xu, H. Cao, Y. Xue, B. Li, W. Cai, *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, in press. DOI: 10.3390/nano8110942.
- [61] H. Wang, D. Zhang, T. Yan, X. Wen, J. Zhang, L. Shi, Q. Zhong, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1 (38), 11778. DOI: 10.1039/c3ta11926b.
- [62] D.-C. Han, C.-M. Zhang, J. Guan, L.-H. Gai, R.-Y. Yue, L.-N. Liu, M. Z. Afzal, C. Song, S.-G. Wang, X.-F. Sun, *Electrochimica Acta* **2020**, 336, 135639. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.135639.
- [63] W. Dianbudiyanto, S. H. Liu, *Desalination* **2019**, 468 (March), 114069. DOI: 10.1016/j.desal.2019.07.009.

- [64] H. Li, T. Lu, L. Pan, Y. Zhang, Z. Sun, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (37), 6773. DOI: 10.1039/b907703k.
- [65] H. Wang, D. Zhang, T. Yan, X. Wen, L. Shi, J. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (45), 23745. DOI: 10.1039/c2jm35340g.
- [66] H. Li, L. Pan, C. Nie, Y. Liu, Z. Sun, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (31), 15556–15561. DOI: 10.1039/c2jm32207b.
- [67] D. Zhang, X. Wen, L. Shi, T. Yan, J. Zhang, *Nanoscale* **2012**, *4* (17), 5440–5446. DOI: 10.1039/c2nr31154b.
- [68] N. Anzar, R. Hasan, M. Tyagi, N. Yadav, J. Narang, *Sensors International* **2020**, *1*, 100003. DOI: 10.1016/j.sintl.2020.100003.
- [69] X. Z. Wang, M. G. Li, Y. W. Chen, R. M. Cheng, S. M. Huang, L. K. Pan, Z. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89* (5), 53127. DOI: 10.1063/1.2335614.
- [70] Y. Gao, L. Pan, Y. Zhang, Y. Chen, Z. Sun, *Surf. Rev. Lett.* **2007**, *14* (06), 1033–1037. DOI: 10.1142/S0218625X07010597.
- [71] *Expanding Issues in Desalination* (Ed: R.Y. Ning), INTECH Open Access Publisher **2011**.
- [72] H. Li, L. Pan, T. Lu, Y. Zhan, C. Nie, Z. Sun, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, *653* (1-2), 40–44. DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.01.012.
- [73] *Encyclopedic Dictionary of Polymers* (Ed: J.W. Gooch), Springer New York, New York, NY **2007**.
- [74] K. Chaisiwamongkhol, C. Batchelor-McAuley, S. V. Sokolov, J. Holter, N. P. Young, R. G. Compton, *Applied Materials Today* **2017**, *7*, 60–66. DOI: 10.1016/j.apmt.2017.02.003.
- [75] A. Kausar, R. Taherian, in *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling and Applications*, Elsevier **2019**.
- [76] D. Tashima, H. Yoshitama, M. Otsubo, S. Maeno, Y. Nagasawa, *Electrochimica Acta* **2011**, *56* (24), 8941–8946. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.07.124.
- [77] P. Kossyrev, *Journal of Power Sources* **2012**, *201*, 347–352. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.106.
- [78] T. Fey, B. Zierath, A. M. Kern, P. Greil, B. J.M. Etzold, *Carbon* **2014**, *70*, 30–37. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.12.052.
- [79] S. Álvarez-Torrellas, M. Munoz, J. Gläsel, Z. M. de Pedro, C. M. Domínguez, J. García, B. J.M. Etzold, J. A. Casas, *Chemical Engineering Journal* **2018**, *347*, 595–606. DOI: 10.1016/j.cej.2018.04.127.
- [80] J. Gläsel, J. Diao, Z. Feng, M. Hilgart, T. Wolker, D. S. Su, B. J.M. Etzold, *Chemistry of Materials* **2015**, *27* (16), 5719–5725. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b02262.
- [81] M. Oschatz, S. Boukhalifa, W. Nickel, J. P. Hofmann, C. Fischer, G. Yushin, S. Kaskel, *Carbon* **2017**, *113*, 283–291. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.11.050.
- [82] S. H. Yeon, P. Reddington, Y. Gogotsi, J. E. Fischer, C. Vakifahmetoglu, P. Colombo, *Carbon* **2010**, *48* (1), 201–210. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.09.004.
- [83] L. Zou, L. Li, H. Song, G. Morris, *Water Research* **2008**, *42* (8-9), 2340–2348. DOI: 10.1016/j.watres.2007.12.022.
- [84] T. N. Baroud, E. P. Giannelis, *Carbon* **2018**, *139*, 614–625. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.05.053.
- [85] X. Xu, H. Tan, Z. Wang, C. Wang, L. Pan, Y. V. Kaneti, T. Yang, Y. Yamauchi, *Environmental Science: Nano* **2019**, *6* (3), 981–989. DOI: 10.1039/c9en00017h.
- [86] J. Kim, J. Kim, J. H. Kim, H. S. Park, *Chemical Engineering Journal* **2020**, *382*, 122996. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122996.

- [87] M. Wang, X. Xu, Y. Liu, Y. Li, T. Lu, L. Pan, *Carbon* **2016**, *108*, 433–439. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.07.047.
- [88] S. Kaskel **2014**.
- [89] L. Chang, J. Li, X. Duan, W. Liu, *Electrochimica Acta* **2015**, *176*, 956–964. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.07.130.
- [90] Z. Wang, X. Xu, J. Kim, V. Malgras, R. Mo, C. Li, Y. Lin, H. Tan, J. Tang, L. Pan, Y. Bando, T. Yang, Y. Yamauchi, *Materials Horizons* **2019**, *6* (7), 1433–1437. DOI: 10.1039/c9mh00306a.
- [91] X. Xu, C. Li, C. Wang, L. Ji, Y. V. Kaneti, H. Huang, T. Yang, K. C.-W. Wu, Y. Yamauchi, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7* (16), 13949–13954. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b02367.
- [92] X. Xu, T. Yang, Q. Zhang, W. Xia, Z. Ding, K. Eid, A. M. Abdullah, M. Shahriar A. Hossain, S. Zhang, J. Tang, L. Pan, Y. Yamauchi, *Chemical Engineering Journal* **2020**, *390*, 124493. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124493.
- [93] M. E. Suss, V. Presser, *Joule* **2018**, *2* (1), 10–15. DOI: 10.1016/j.joule.2017.12.010.
- [94] B. Han, G. Cheng, Y. Wang, X. Wang, *Structure and functionality design of novel carbon and faradaic electrode materials for high-performance capacitive deionization*, *Chemical Engineering Journal*, Vol.360, Elsevier B.V **2019**. DOI: 10.1016/j.cej.2018.11.236.
- [95] K. Singh, S. Porada, H. D. de Gier, P. M. Biesheuvel, L.C.P.M. de Smet, *Desalination* **2019**, *455*, 115–134. DOI: 10.1016/j.desal.2018.12.015.
- [96] X. Su, T. A. Hatton, *Advances in colloid and interface science* **2017**, *244*, 6–20. DOI: 10.1016/j.cis.2016.09.001.
- [97] M. Pasta, C. D. Wessells, Y. Cui, F. La Mantia, *Nano Letters* **2012**, *12* (2), 839–843. DOI: 10.1021/nl203889e.
- [98] P. Srimuk, F. Kaasik, B. Krüner, A. Tolosa, S. Fleischmann, N. Jäckel, M. C. Tekeli, M. Aslan, M. E. Suss, V. Presser, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (47), 18265–18271. DOI: 10.1039/C6TA07833H.
- [99] W. Bao, X. Tang, X. Guo, S. Choi, C. Wang, Y. Gogotsi, G. Wang, *Joule* **2018**, *2* (4), 778–787. DOI: 10.1016/j.joule.2018.02.018.
- [100] S. Zhang, N. Pan, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (6), 1401401. DOI: 10.1002/aenm.201401401.
- [101] C. Kim, P. Srimuk, J. Lee, S. Fleischmann, M. Aslan, V. Presser, *Carbon* **2017**, *122*, 329–335. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.06.077.
- [102] S. Bannwarth, M. Darestani, H. Coster, M. Wessling, *Journal of Membrane Science* **2015**, *473*, 318–326. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.09.001.
- [103] P. Długołęcki, P. Ogonowski, S. J. Metz, M. Saakes, K. Nijmeijer, M. Wessling, *Journal of Membrane Science* **2010**, *349* (1-2), 369–379. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.11.069.
- [104] M. E. Suss, T. F. Baumann, M. A. Worsley, K. A. Rose, T. F. Jaramillo, M. Stadermann, J. G. Santiago, *Journal of Power Sources* **2013**, *241*, 266–273. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.178.
- [105] H. D. Yoo, J. H. Jang, J. H. Ryu, Y. Park, S. M. Oh, *Journal of Power Sources* **2014**, *267*, 411–420. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.058.
- [106] R. de Levie, *Electrochimica Acta* **1963** (8), 751–780.
- [107] *Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications* (Eds: E. Barsoukov, J.R. Macdonald), Wiley, Hoboken, NJ **2018**.
- [108] S. Dsoke, X. Tian, C. Täubert, S. Schlüter, M. Wohlfahrt-Mehrens, *Journal of Power Sources* **2013**, *238*, 422–429. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.031.

- [109] O. Ableitner, *Einführung in die Molekularbiologie*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden **2018**.
- [110] D. K. Chattoraj, A. Mitra, *Current Science* **2009**, *97* (10).
- [111] D. P. Clark, N. j. Pazdernik, *1098-6596* **2009**.
- [112] S. Berensmeier, *Applied Microbiology and Biotechnology* **2006**, *73* (3), 495–504. DOI: 10.1007/s00253-006-0675-0.
- [113] R. Kuhn, J. Böllmann, K. Krahl, I. M. Bryant, M. Martienssen, *Journal of Microbiological Methods* **2017**, *143* (October), 78–86. DOI: 10.1016/j.mimet.2017.10.007.
- [114] J. M. de La Cruz-Ramos, L. M. Hernández-Triana, C. La García-De Peña, V. H. González-Álvarez, J. Weger-Lucarelli, Q. K. Siller-Rodríguez, F. J. Sánchez Ramos, A. D. Rodríguez, A. I. Ortega-Morales, *Heliyon* **2019**, *5* (10), e02660. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02660.
- [115] R. Dahm, *Developmental biology* **2005**, *278* (2), 274–288. DOI: 10.1016/j.ydbio.2004.11.028.
- [116] C. Mülhardt, *Der Experimentator Molekularbiologie/Genomics*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2013**.
- [117] H. Nirschl, *Upscaling of Bio-Nano- Processes // Upscaling of Bio-Nano-Processes: Selective Bioseparation by Magnetic Particles*, Lecture Notes in Bioengineering, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l. **2014**.
- [118] H. J. Lee, J.-H. Kim, H. K. Lim, E. C. Cho, N. Huh, C. Ko, J. C. Park, J.-W. Choi, S. S. Lee, *Lab on a chip* **2010**, *10* (5), 626–633. DOI: 10.1039/b916606h.
- [119] D. Di Carlo, C. Ionescu-Zanetti, Y. Zhang, P. Hung, L. P. Lee, *Lab on a chip* **2005**, *5* (2), 171–178. DOI: 10.1039/b413139h.
- [120] S. Wang, Y. Zhu, Y. Yang, J. Li, M. R. Hoffmann, *Electrochimica Acta* **2020**, *338*, 135864. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.135864.
- [121] R. Boom, C. J. Sol, M. M. Salimans, C. L. Jansen, P. M. Wertheim-van Dillen, J. van der Noordaa, *Journal of Clinical Microbiology* **1990**, *28* (3), 495–503.
- [122] G. D. Danilatos, in *Advances in Electronics and Electron Physics Volume 71*, Advances in Electronics and Electron Physics, Elsevier **1988**.
- [123] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87* (9-10), 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
- [124] I. Bezza, V. Trouillet, A. Fiedler, M. Bruns, S. Indris, H. Ehrenberg, I. Saadouné, *Electrochimica Acta* **2017**, *252*, 446–452. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.09.023.
- [125] M. Lenz, J. Zabel, M. Franzreb, *Front. Mater.*, in press. DOI: 10.3389/fmats.2020.00229.
- [126] H.-J. Müller, D. R. Prange, *PCR - Polymerase-Kettenreaktion*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2016**.
- [127] D. P. Clark, A. Held, M. Held, *Molecular biology*, 1st ed., Easy reading, Elsevier Spektrum Akad. Verl., München **2006**.
- [128] D. Boujard, B. Anselme, C. Cullin, C. Raguénès-Nicol, *Zell- und Molekularbiologie im Überblick*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2014**.
- [129] A. M. Johnson, J. Newman, *Journal of The Electrochemical Society* **1971**, *118* (3), 510. DOI: 10.1149/1.2408094.
- [130] P. M. Biesheuvel, B. van Limpt, A. van der Wal, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (14), 5636–5640. DOI: 10.1021/jp809644s.

- [131] J. H. Ryu, T. J. Kim, T. Y. Lee, I. B. Lee, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2010**, *41* (4), 506–511. DOI: 10.1016/j.jtice.2010.04.003.
- [132] P. M. Biesheuvel, M. Z. Bazant, *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **2010**, *81* (3), 1–12. DOI: 10.1103/PhysRevE.81.031502.
- [133] Y. A.C. Jande, W. S. Kim, *Desalination* **2013**, *329*, 29–34. DOI: 10.1016/j.desal.2013.08.023.
- [134] S. Porada, L. Borchardt, M. Oschatz, M. Bryjak, J. S. Atchison, K. J. Keesman, S. Kaskel, P. M. Biesheuvel, V. Presser, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (12), 3700. DOI: 10.1039/c3ee42209g.
- [135] P. M. Biesheuvel, H. V.M. Hamelers, M. E. Suss, *Colloids and Interface Science Communications* **2015**, *9* (2015), 1–5. DOI: 10.1016/j.colcom.2015.12.001.
- [136] A. Hemmatifar, M. Stadermann, J. G. Santiago, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (44), 24681–24694. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b05847.
- [137] A. Hemmatifar, D. I. Oyarzun, J. W. Palko, S. A. Hawks, M. Stadermann, J. G. Santiago, *Water Research* **2017**, *122*, 387–397. DOI: 10.1016/j.watres.2017.05.036.
- [138] J. E. Dykstra, K. J. Keesman, P. M. Biesheuvel, A. van der Wal, *Water Research* **2017**, *119*, 178–186. DOI: 10.1016/j.watres.2017.04.039.
- [139] L. Wang, S. Lin, *Environmental Science and Technology* **2018**, *52* (7), 4051–4060. DOI: 10.1021/acs.est.7b06064.
- [140] J. E. Dykstra, S. Porada, A. van der Wal, P. M. Biesheuvel, *Water Research* **2018**, *143*, 367–375. DOI: 10.1016/j.watres.2018.06.034.
- [141] A. Hemmatifar, A. Ramachandran, K. Liu, D. I. Oyarzun, M. Z. Bazant, J. G. Santiago, *Environmental Science and Technology* **2018**, *52* (17), 10196–10204. DOI: 10.1021/acs.est.8b02959.
- [142] Y. Qu, P. G. Campbell, A. Hemmatifar, J. M. Knipe, C. K. Loeb, J. J. Reidy, M. A. Hubert, M. Stadermann, J. G. Santiago, *The journal of physical chemistry. B* **2018**, *122* (1), 240–249. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b09168.
- [143] J. Nordstrand, J. Dutta, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (26), 16479–16485. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b04198.
- [144] J. Nordstrand, K. Laxman, M. T. Z. Myint, J. Dutta, *The journal of physical chemistry. A* **2019**, *123* (30), 6628–6634. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b05503.
- [145] S. Honarparvar, X. Zhang, T. Chen, C. Na, D. Reible, *Current Opinion in Chemical Engineering* **2019**, *26*, 104–111. DOI: 10.1016/j.coche.2019.09.005.
- [146] Y. Salamat, C. H. Hidrovo, *Water Research* **2020**, *169*, 115286. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115286.
- [147] A. Campione, A. Cipollina, E. Toet, L. Gurreri, I. D. L. Bogle, G. Micale, *Desalination* **2020**, *473*, 114150. DOI: 10.1016/j.desal.2019.114150.
- [148] O. Bring, *Simulation* **2012** (February 2004), 47163.
- [149] H. Elmqvist, S. E. Mattsson, M. Otter, *Proceedings of the 12th European Simulation Multiconference* **1998**, 127–131.
- [150] P. Fritzson, *Introduction to Modeling and Simulation of Technical and Physical Systems with Modelica* **2011**.
- [151] P. Fritzson, *Principles of Object Oriented Modeling and Simulation with Modelica 3.3*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA **2015**.
- [152] M. Matejak, *Dissertation thesis*, Charles University in Prague **2015**.

- [153] M. Lenz, R. Wagner, E. Hack, M. Franzreb, *Front. Chem. Eng.*, in press. DOI: 10.3389/fceng.2020.00003.
- [154] M. Mateják, M. Tribula, F. Ježek, J. Kofranek, *Proceedings of the 11th International Modelica Conference, Versailles, France, September 21-23, 2015* **2015**, 118, 359–366. DOI: 10.3384/ecp15118359.
- [155] N. Sanchez Salach, M. Lenz, M. Franzreb, *Abschlussarbeit*, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe **2020**.
- [156] H. C. Brinkman, *Appl. Sci. Res.*, in press. DOI: 10.1007/BF02120313.
- [157] K. Laxman, A. Husain, A. Nasser, M. Al Abri, J. Dutta, *Desalination* **2019**, 449, 111–117. DOI: 10.1016/j.desal.2018.10.021.
- [158] D. Cericola, M. E. Spahr, *Electrochimica Acta* **2016**, 191, 558–566. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.01.121.
- [159] J. Arneemann, *Schmelzkurvenanalyse*, Springer Reference Medizin, Springer, Berlin, Heidelberg **2017**.
- [160] J. Rumble, T. J. Bruno, *Crc Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Taylor & Francis Group **2018**.

Anhang

A.1 Verwendete Geräte und Materialien

Produktbezeichnung	Hersteller
2'-Deoxycytidine 5'-monophosphate	Merck KGaA
Ag/AgCl-Referenzelektrode RE-3VT	C3 Prozess- und Analysetechnik GmbH
Ag/AgCl-Referenzelektrode RE-1B	C3 Prozess- und Analysetechnik GmbH
Autosorb 1-MP-System	Anton Paar Group AG
ÄKTA Purifier UPC 10	GE Healthcare
Äkta Purifier 10	GE Healthcare
Carboxymethylcellulose	VWR International
CFX 96 Real time System	BioRad Laboratories GmbH
Centrifuge 5415 R	Eppendorf AG
ddPCR 96-Well Plates	BioRad Laboratories GmbH
Desoxyribonucleic acid sodium salt from salmon tests	Merck KGaA
Desoxyribonucleic acid, low molecular weight from salmon sperm	Merck KGaA
Einmalspritze 1 ml	VWR International
ESEM XL30	Philips
Enspire UV-Spektrometer	PerkinElmer
Ecomite U CDI Zelle	PureChem CO., LTD
Fraktionssammler Frac-950	GE Healthcare
Golddraht (\emptyset 0.2mm, 99.9% Reinheit)	Alfa Aesar GmbH
Goldbad JE285	Jentner Plating Technology
K-Alpha+ XPS Spektrometer	ThermoFisher Scientific
Magnetrührer MR 3001 K	Heidolph Instruments GmbH & Co. KG
Maxima SYBR Green qPCR Master Mix,	Thermo Fischer Scientific
Microseal ,B' seal	BioRad Laboratories GmbH
Mikroreaktionsgefäße (verschiedene Größen)	Greiner Bio-One GmbH
Natriumchlorid	Merck KGaA
Natriumhydroxid	Merck KGaA
N-Methyl-2-pyrrolidon	BASF
Objet EDEN 260 VS	Stratasys, Ltd
Oxalsäure	Carl-Roth GmbH
PCR-Wasser	Sigma-Aldrich.
Platinbad JE18	Jentner Plating Technology
Pipettenspitzen (verschiedene Größen)	VWR International
Polyvinylidenflourid	Solef 5130

Potentiostat MultiEmStat	Palm Instruments BV
Potentiostat Reference 600	Gamry Instruments, Inc.
Potentiostat Interface 5000E	Gamry Instruments, Inc.
Präzisionswaage Adventurer AX224	OHAUS Corporation
Teflon-Filtergewebe	Büchmann GmbH & Co KG
Thymidin 5' monophosphate Disodium	Merck KGaA
Thermomixer-Comfort	Eppendorf AG
Titan-Net-Elektrode	Electronic Thingsks
Trockenschrank ULE 500	Memmert GmbH
UV-Star Microplatte, 96 Well	Greiner Bio-One GmbH
Wasseraufbereitungssystem Arium H20 PRO	Sartorius

A.2 Verwendete Software

Produktbezeichnung	Hersteller
AsiQwin Version 4.0	Quantachrome Instruments
Bio-Rad CFX Maestro 1.1	Bio-Rad Laboratories
COMSOL Multiphysics Version 5.5	COMSOL Inc
Gamry Framework Version 7	Gamry Instruments, Inc.
Gamry Echem Analyst Version 7.8.2	Gamry Instruments, Inc.
Autodesk Inventor Professional 2019	Autodesk Inc.
MATLAB R2020a	The MathWorks Inc.
MultiTrace 4.2	Palm Sens BV
OpenModelica Connection Editor v1.12.0	Open Source Modelica Consortium

A.3 Galvanisieren der Arbeitselektroden

Für die Galvanisierung wurden die zu veredelnden Oberflächen zunächst gereinigt. Dafür wurde eine gesättigte Oxalsäurelösung verwendet. Die gereinigten Elektroden wurden in ein Platinbad (JE18, Jentner Plating Technology, Deutschland) gegeben und an den negativen Pol eines Potentiostaten angeschlossen. Die Gegenelektrode bildete dazu ein Stück Platinblech. Die Galvanisierung fand in zwei Abstufungen statt. Zunächst wurde eine Spannung von -7 V angelegt und für 5 min gehalten. Um eine möglichst feine Schicht zu erhalten, wurde im zweiten Schritt die Spannung auf -3 V reduziert und für weitere 10 min gehalten.

Für eine weitere Vergoldung wurden die platinieren Elektroden in eine Goldbad (JE285, Jentner Plating Technology, Deutschland) überführt und eine Spannung von -3 V angelegt. Diese wurde für 20 min gehalten.

A.4 MATLAB-Skript zur Auswertung der Cyclovoltammetrie

Mit Hilfe des MATLAB-Skripts wurden die ermittelten Messdaten eingelesen und die spezifische Kapazität berechnet.

```
sz=size(CarbonCloth);
nmp=sz(1)/2;
nC=sz(2)/2;
xdata=CarbonCloth(1:nmp,1:2:nC*2-1);
ydata=CarbonCloth(1:nmp,2:2:nC*2);
me=0.0209; %Masse Arbeitselektrode in g

for m=1:nC
    U_0=xdata(1,m); %Startspannung
    i_0=ydata(1,m); %Startstrom in mikroampere
    v=1.0000e-04; %Scanrate in V/s
    xi=xdata(:,m);
    yi=ydata(:,m);

    %Fiteinstellungen
    cftool
    ft=fittype(@(C,R,x) C*v+(i_0-C*v)*exp((U_0-x)/(R*C*v))); %Berechnung
    Strom in Abhängigkeit der Spannung
    opts.Display='Off';
    opts.Lower=[-Inf -Inf];
    opts.Robust='LAR';
    opts.Algorithm='Levenberg-Marquardt';
    opts.StartPoint=[3 1];
    opts.upper=[Inf Inf];
    opts.MaxIter = 10000

    %Fit model to data
    [fitresult, gof]=fit(xi, yi, ft, opts);

    %Ausgabe
    coeff=coeffvalues(fitresult);
    C(m)=coeff(1);
    Cspez(m)=C(m)/me;
    R(m)=coeff(2);
    rsq(m)=gof.rsquare(1);
    tau(m)=C(m)*R(m);
    output=[C;Cspez;R;tau;rsq];

    %Plot fit with data.
    figure('Name',['Fit',num2str(m)]);
    h=plot(fitresult,xi(:,m), yi(:,m));
    legend(h, 'Messdaten i[A]', 'Fit i(U) [A]');
```

```
xlabel('U[V]');
ylabel('i[A]');
end;
```

A.5 MATLAB-Skript zur Berechnung der Konzentration

```
%% Bestimmung der Variablen
F = 96485.332; %Faraday-Konstante in C/mol
m_e = 0.1522; %Gesamtgewicht beider Elektroden in g
C0_OH = 198.6; %molare Grenzleitfähigkeit in S*cm^2/mol
C0_H3O = 349.8; %molare Grenzleitfähigkeit in S*cm^2/mol
C0_NaCl = 122.43; %126,9 molare Leitfähigkeit NaCl in
mS*cm^2/mmol
A_Elek=5.0616; %Elektrodenfläche eine Elektrode mit 99 mm
Kantenlänge und 16 mm runder Aussparung

%VARIABLEN SETZEN!!!
V_p = 0.5; %Flussrate in mL/min
I_cc = 40; %Stromstärke in mA (Constant Current)
c0 = 25; %Ausgangskonzentration in mM
s = 1; %Abstand der Messungen in Sekunden s
File = '20200117_CV_NaCl_25mM_CCF_min';
Tab = 'Auswertung'; %Sheet mit Titration

tic

%%Einlesen der Daten
Zeit = xlsread (File, Tab, 'A4:A12129');
leitf = xlsread (File,Tab, 'C4:C12129');
pH = xlsread (File,Tab, 'E4:E12129');
p = xlsread (File,Tab, 'L6:L11');

%%ANPASSEN DER DATEN
c0=c0/1000; % Anpassung auf mol/l
V_p = V_p/60/1000; %L/s
I=0.5*c0;
%%Umrechnung pH+Leitfähigkeit in Konzentration
A2=0;
A3=0;
A0_des=0;
A1_des=0;
A2_des=0;
A0_ad=0;
A1_ad=0;
A2_ad=0;

x=1;
NaCl =zeros (length (Zeit),1);
disp ('check 1');

while x <= length (Zeit)
    a1 = 10^(-0.5*1*(sqrt(I)/(1+sqrt(I))-0.3*I));
%Berechnung der Aktivitäten einwertiger Ionen nach Davies
    OH = 10^(pH(x)-14)/a1; % aus pH-Wert OH- Konz
    H3O = 10^(-pH(x))/a1; % Ks2*Kb = 10^-14 aufgelöst nach H3O
    NaCl1=leitf(x,1)/C0_NaCl*1.5; %Berechnung Salzkonzentration
```

```

I=0.5*(OH+H3O+NaCl1*2); %Ionenstärke
a1 = 10^(-0.5*1*(sqrt(I)/(1+sqrt(I))-0.3*I));
%Berechnung der Aktivitäten einwertiger Ionen nach Davies
Leitvar = a1*C0_NaCl*NaCl1+C0_H3O*a1*H3O+C0_OH*a1*OH;

while Leitvar > leitf(x)
    NaCl1 = NaCl1*0.999;
    I=0.5*(OH+H3O+NaCl1);
    a1 = 10^(-0.5*1*(sqrt(I)/(1+sqrt(I))-0.3*I)); %Aktivität
einwertiger Ionen nach Davies
    OH = 10^(pH(x)-14)/a1; % aus pH-Wert OH- Konz
    H3O = 10^(-pH(x))/a1; % Ks2*Kb = 10^-14 aufgelöst nach H3O
    Leitvar = a1*C0_NaCl*NaCl1+C0_H3O*a1*H3O+C0_OH*a1*OH;
end
NaCl(x,1) = NaCl1*1000; %Gesamtkonz. NaCl (mmol/L)
OHm(x,1)=OH;
H3Op(x,1)=H3O;
%NACL(x,1)=NaCl1;

x=x+1;
end
disp ('check 2');

A2=0;
A3=0;

a=1;
while a < length(p)

h=p(a); %untere Grenze des Intervalls
k=p(a+1); %obere Grenze des Intervalls

%Berechnung der Grundlinie und Anpassung der NaClkonzentration daran
if mod(a,2)==1 && a<length(p)-1 %(Erfüllt, wenn a eine ungerade Zahl
ist) Der erste Eintrag ist eine Adsorption
    l=p(a+2);
    steig1=mean(NaCl(h:l));
    f=h;
    while f<=k
        NACL(f,1) = NaCl(f,1)-steig1;
        f=f+1;
    end
else
    f=h;
    while f<=k
        NACL(f,1) = NaCl(f,1)-steig1;
        f=f+1;
    end
end

h=p(a); %untere Grenze des Intervalls
k=p(a+1); %obere Grenze des Intervalls

%Berechnung der Fläche unter dem Graphen
A=0;
if mod(a,2)==1
    AA(a,1)=A3;
    SAC2des(a,1)=abs(A2)/(2*m_e);

```

```
SAC2ads(a,1)=abs(A3)/(2*m_e);
A2=0;
A3=0;
else
    SAC2des(a,1)=0;
    SAC2ads(a,1)=0;
end
while h<k
    A=A+(NACL(h,1)+NACL(h+1,1))/2*1000*V_p*s;    %Stoffmenge an
gebundener NaCl mmol (*1000 mmol/mol /2->Mittelwert
if NACL(h,1)>=0
    A2=A2+(NACL(h,1)+NACL(h+1,1))/2*1000*V_p*s;    %Stoffmenge an
desorbierter NaCl mmol (*1000 mmol/mol /2->Mittelwert
else
    A3=A3+(NACL(h,1)+NACL(h+1,1))/2*1000*V_p*s;    %Stoffmenge an
adsorbierter NaCl mmol (*1000 mmol/mol /2->Mittelwert
end
    h=h+1;
end

a=a+1;
end

AA(a,1)=A3;
SAC2des(a,1)=abs(A2)/(2*m_e);
SAC2ads(a,1)=abs(A3)/(2*m_e);
AA(AA==0)=[];    %entfernt mit "0" besetzte Einträge aus dem Vektor
SAC2ads(SAC2ads==0)=[];    %entfernt mit "0" besetzte Einträge aus
dem Vektor
SAC2des(SAC2des==0)=[];    %entfernt mit "0" besetzte Einträge aus
dem Vektor

%Berechnung der Ladungseffizienz CE2 nach J. Kang et al. /
Desalination 352
%(2014) 52-57

a=1;
while a<=length(AA)

    h=p((2*a-1));    %Grenze wieder setzen
    k=p(2*a);
    z=(k-h)*s;    %Messungszeitraum unter Einbeziehung des Abstands
zwischen den Messungen
    %CE(a,1)=F*abs(AA(a,1))/(Icc/1000*z)/1000*100;    %/1000 mA/A
/1000 mmol/mol *100 %
    ASAR2(a,1) =SAC2ads(a,1)/z*60;    %in mmol/min
    a=a+1;
end

Zeit = Zeit/3600*s;
p=p/3600*s;

toc
```

A.6 Vergleich der Trägermaterialien

Nach einer Beschichtung mit dem Material Carbopal wurden zunächst die für verschiedenen Trägermaterialien erreichbaren Gesamtkapazitäten mittels cyclovoltammetrischer Messungen charakterisiert. In Abbildung A1 ist der Vergleich der spezifischen Kapazitäten dargestellt. Für das Trägermaterial „Graphit HighPurity“ wurde eine leicht erhöhte Kapazität ermittelt, sodass dieses für alle weiteren Versuche bzw. für die Herstellung der Schichtelektroden als Trägermaterial verwendet wurde.

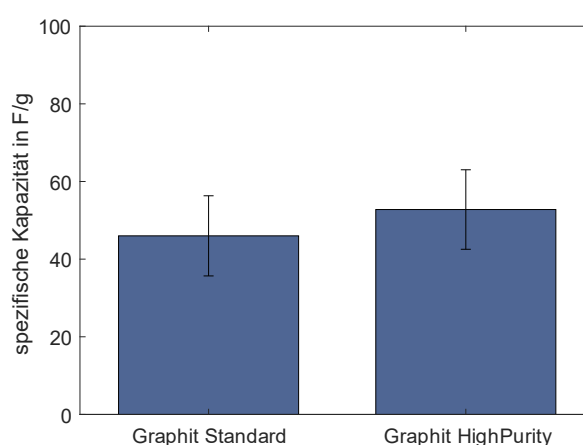


Abbildung A1: Darstellung der spezifischen Kapazität der mit Carbopal beschichteten Trägermaterialien „Graphit Standard“ und „Graphit HighPurity“. Die Messungen wurden in einer 50 mM NaCl-Lösung mit einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 0.1 mV/s durchgeführt.

A.7 Kalibriergeraden

In Abbildung A2 sind die Kalibriergeraden der Lösungen DNA1, DNA2 und dTMP dargestellt, die zur Berechnung der Konzentration verwendet wurden. Zur Bestimmung der Kalibriergeraden wurden Lösungen mit bekannten Konzentrationen im Bereich von 10-50 mg/l hergestellt. Je 200 µl der entsprechenden Lösung wurden auf eine 96 Well Microplatte gegeben und die Absorption photometrisch bei einer Wellenlänge von 260 nm bestimmt. Eine Umrechnung der gemessenen Absorptionen in Konzentrationen wurde mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes durchgeführt. Um eine geringe Fehleranfälligkeit zu erhalten, wurde die Kalibriergerade in Dreifachbestimmung durchgeführt.

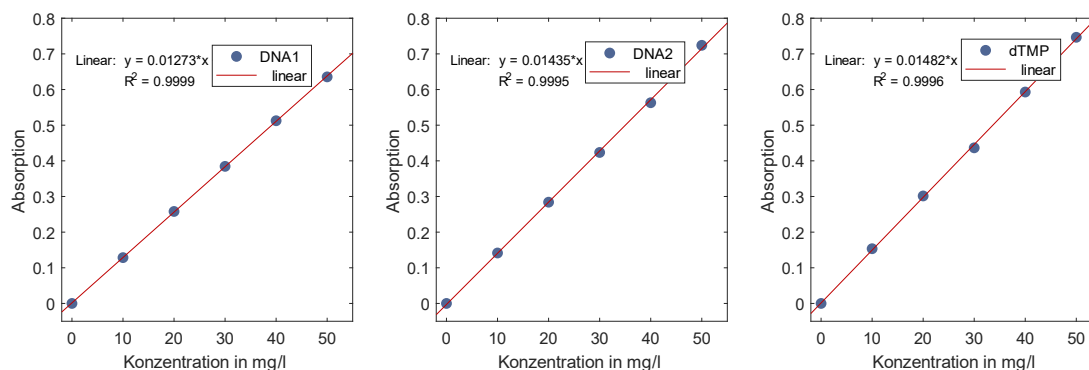


Abbildung A2: Kalibriergeraden der Lösungen DNA1, DNA2 und dTMP zur Berechnung der Konzentration

A.8 Parameter zur Definition der Bulk-, Zu- und Ablauflösung in Modelica

Tabelle 15 gibt einen Überblick über die Parameter, die die Substanzen in der Bulk-, Zu- und Ablauf-Lösung des Modelica-Modells definieren. Tabelle 16 zeigt die Substanzen, die an den Oberflächen der Elektroden adsorbiert werden. Wie in 4.2.2 erläutert, wird die chemische Affinität von Ionen zur Adsorption an den Elektroden durch die chemische Anziehungskraft $\Delta\mu_{X_i}^\circ$ beschrieben. In Modelica wird die Adsorptionsaffinität durch Änderung der molaren Gibbs'schen Bildungsenergie der adsorbierten Spezies $\Delta G_{X_{i,ad}}^\circ$ gemäß Gleichung A1 implementiert. Für die freie Bildungsenergie für gelöste Spezies $\Delta G_{X_{i,aq}}^\circ$ in der Bulk-, Zu- und Ablauflösung sind Daten in der Literatur verfügbar und wurden für die Simulationen verwendet [160].

$$\Delta\mu_{X_i}^\circ = \Delta G_{X_{i,ad}}^\circ - \Delta G_{X_{i,aq}}^\circ \quad \text{Gleichung A1}$$

Tabelle 15: Beschreibung der Substanzen in der Bulk-Lösung

Substanz	Bezeichnung im Modell	Ladungszahl	ΔG_{aq}° in kJ/mol
Chloride (aq)	Cl ⁻	-1	-131.17
Hydroxid (aq)	OH ⁻	-1	-157.30
Proton (aq)	H ⁺	1	0
Natrium (aq)	Na ⁺	1	-261.87
Wasser (l)	H ₂ O	0	-237.19

Tabelle 16: Beschreibung der Substanzen der Elektrode und der adsorbierten Spezies

Substanz	Bezeichnung im Modell	Ladungszahl	$\Delta\mu_{x_i}^\circ$ in kT	ΔG_{ad}° in kJ/mol
Chloride (adsorbiert)	Cl _{mi}	0	0	-131.17
	Cl _{mi}	0	2	-136.12
Hydroxide (adsorbiert)	OH _{mi}	0	0	-157.3
Proton (adsorbiert)	H _{mi}	0	0	0
Natrium (adsorbiert)	Na _{mi}	0	0	-261.87
	Na _{mi}	0	2	-266.82

A.9 Abschätzung des kinetischen Koeffizienten im Modelica-Modell

Wie in Abschnitt 4.2.1 erwähnt, wird in Modelica ein kinetischer Ausdruck angewendet, bei dem die Differenz der elektrochemischen Potentiale von Produkten und Edukten als treibende Kraft verwendet wird. Unter der Annahme, dass die Kinetik der Adsorption durch die Diffusion von Ionen in die Mikroporen bestimmt wird, wird der molare Fluss dn/dt als Funktion des kinetischen Koeffizienten kc in mol²/Js wie in Gleichung A2 gezeigt definiert. Dabei sind μ_x und μ_y die chemischen Potentiale der Spezies x und y . Es wird angenommen, dass die kinetischen Koeffizienten für beide Spezies gleich sind ($kc = kx = ky$) und dass die Reaktionskoeffizienten gleich 1 sind. Die Abhängigkeit der Anlagerungskinetik von der Differenz der chemischen Potentiale der adsorbierten bzw. gelösten Spezies kann näherungsweise in eine Abhängigkeit des Konzentrationsgradienten umgewandelt werden, wie in den folgenden Gleichungen gezeigt. Für verdünnte Lösungen kann angenommen werden, dass die Aktivitäten der Spezies x und y gleich der Konzentration in der Bulklösung c_x und c_y sind ($a_x \approx c_x$, $a_y \approx c_y$).

$$dn/dt = kc \cdot (\mu_y - \mu_x) \quad \text{Gleichung A2}$$

$$\mu_x - \mu_x = RT (\ln a_y - \ln a_x) \quad \text{Gleichung A3}$$

$$\text{mit der Annahme: } \ln \left(1 - \frac{a_x - a_y}{a_x} \right) \approx - \frac{1}{a_x} (a_x - a_y) \quad \text{Gleichung A4}$$

$$\mu_y - \mu_x = \frac{RT}{c_x} \cdot (c_y - c_x) \quad \text{Gleichung A5}$$

Vergleicht man den abgeleiteten Term mit dem Fick'schen Diffusionsgesetz (vgl. Gleichung A6), so kann eine kinetische Konstante kc in Abhängigkeit von der Konzentration und der Elektrodenfläche A berechnet werden, wie in Gleichung A7 dargestellt. Ein typischer Wert, der für die Simulationen verwendet wurde, ist ein kc -Wert von etwa $10^{-10} \text{ mol}^2/\text{Js}$, der sich bei einer Elektrodenfläche von $A = 0.01 \text{ m}^2$, einem typischen Diffusionskoeffizienten nach dem Fick'schen Gesetz von $D = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, einer Bulk-Konzentration von $10 \text{ mol}/\text{m}^3$ und einer Diffusionslänge von $\delta = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ (Elektrodenstärke $\approx 200 \text{ }\mu\text{m}$) berechnen lässt.

$$J = D \cdot \frac{c_y - c_x}{\delta} \quad \text{and} \quad J = \frac{q}{A} \quad \text{Gleichung A6}$$

$$kc = \frac{D \cdot c_x \cdot A}{RT \cdot \delta} \quad \text{Gleichung A7}$$

A.10 Modellparameter Modelica

Tabelle 17: Liste der verwendeten Parameter zur Abbildung experimenteller Ergebnisse

Parameter		Bezeichnung	
<u>Definition der Betriebsparameter</u>		<u>Definition der ionischen Substanzen</u>	
Volumenstrom	2 ml/min	Diffusionskoeffizient	$10^{-9} \text{ mol}^2/\text{Js}$
Zellspannung	1.2 V	Ladungszahl positive Ionen	+ 1
Adsorptionszeit	3600 s	Ladungszahl negativer Ionen	-1
Desorptionszeit	2400 s		
Bulkkonzentration	10 mM	H _{20mi}	0.0341 mol
Widerstand Spannungsquelle	120 ohm	Oh _{mi}	10^{-10} mol
		H _{mi}	10^{-10} mol
		Cl _{mi}	10^{-9} mol
		Na _{mi}	10^{-9} mol
<u>Materialeigenschaften der Elektrode</u>			
Chemischer Attraktion	2 kT	H _{20bulk}	0.5555 mol
Kondensatorkapazität pro Elektrode	70 F	OH _{bulk}	10^{-9} mol
Gesamtmasse Elektrode	3.32 g	H _{bulk}	10^{-5} mol
R0	1 ohm	Cl _{bulk}	0.0001 mol
Rc	250 ohm·mol	Na _{bulk}	0.0001 mol

A.11 Tabellarische Darstellung der BET-Ergebnisse

Tabelle 18: Tabellarische Darstellung der BET-Ergebnisse

Material	Spezifische Oberfläche in m ² /g	Porenvolumen in cm ³ /g	Porengröße in nm
ACC20	3184	1.37	0.93
ACC15	2387	1.14	0.55
ACN20	1620	0.67	0.5
Carbopal	651	0.46	1.09
Kettenblack ECP	153	0.15	1.36
Kettenblack 600	223	0.228	1.48
Graphen	319	0.25	1.19
CNT	11.14	0.01	1.54
Carbon Aerogel	763	0.56	0.52
CDC1200	302	0.25	2.43
CDC1400	403	0.89	11.1
CDC1600	163	0.63	11.4

A.12 Adsorptionsisothermen

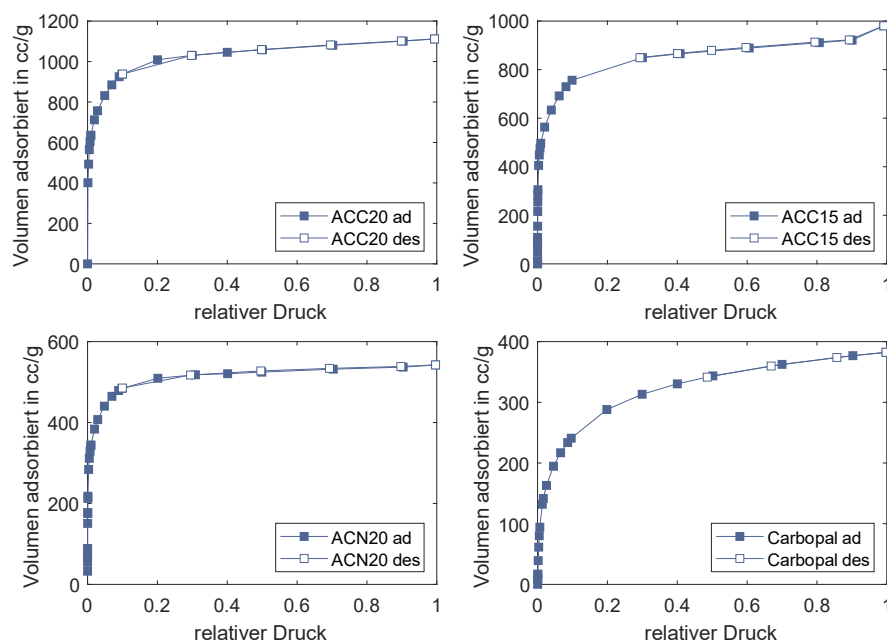


Abbildung A3: Adsorptionsisothermen der Aktivkohlematerialien ACC20, ACC15, ACN20 und Carbopal

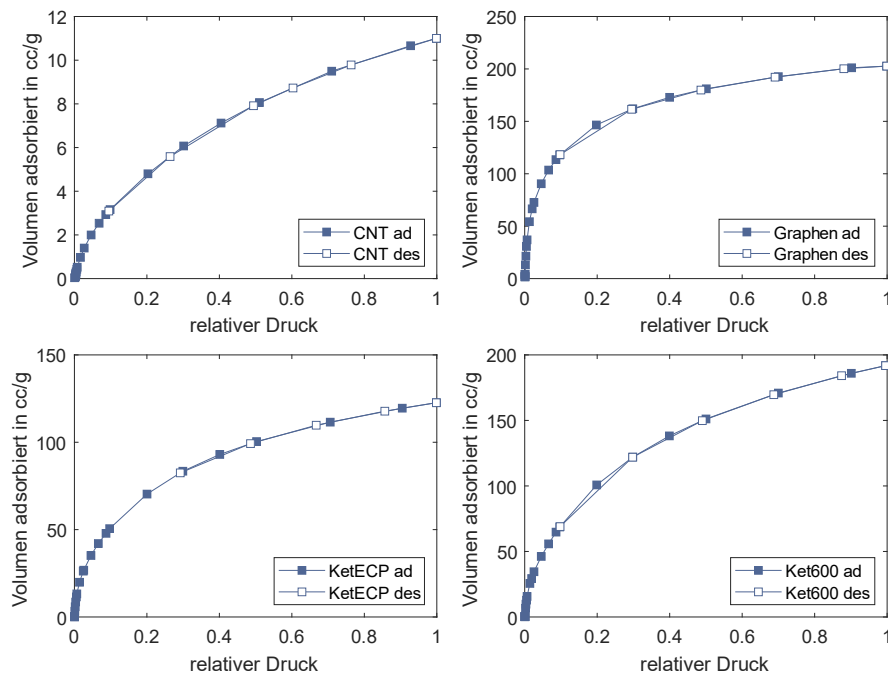


Abbildung A4: Adsorptionsisothermen der Materialien CNT, Graphen, Ketjenblack ECP und Ketjenblack 600

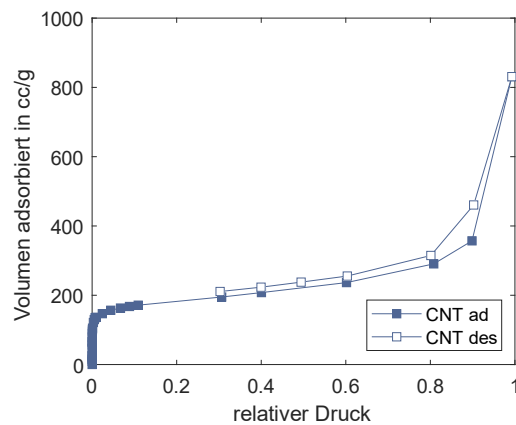


Abbildung A5: Adsorptionsisotherme des Materials Carbon Aerogel

A.13 Reproduzierbarkeit des NIF-Plots

In Abbildung A6 sind der Nyquist-Plot und der NIF-Plot von drei verschiedenen EIS-Experimenten mit dem Material ACC20 dargestellt. Dies zeigt die Reproduzierbarkeit der Versuche und insbesondere des NIF-Plots. Es ist zu erkennen, dass im Nyquist-Plot Änderungen im Versuchsaufbau deutlicher zu sehen sind, da sich je nach Versuch

unterschiedliche Kontaktwiderstände ergeben. Dies ist nicht der Fall im NIF-Plot, der eine sehr hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aufweist.

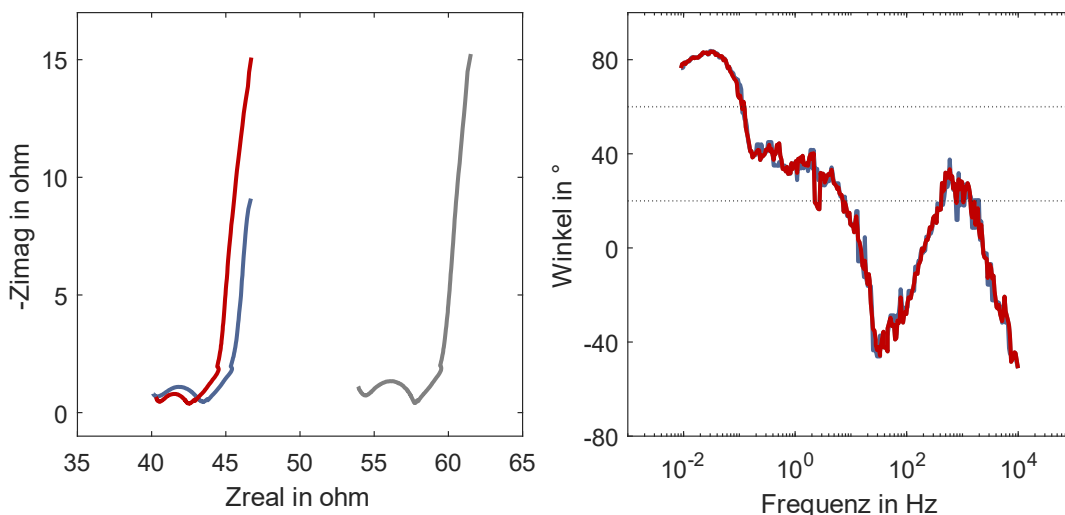


Abbildung A6: Darstellung des Nyquist-Plots und NIF-Plot für das Material ACC20 in Dreifachbestimmung zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit von EIS-Experimenten

A.14 Modellparameter COMSOL

Tabelle 19: Liste der verwendeten Parameter in COMSOL zur Abbildung experimenteller Ergebnisse

Parameter		Bezeichnung	
<u>Definition der Betriebsparameter</u>		<u>Definition der Geometrie</u>	
Volumenstrom	2 ml/min	$h_{\text{Elektrode}}$	0.254 mm
Zellspannung	1.2 V	h_{Kanal}	0.2 mm
Adsorptionszeit	3600 s	$B_{\text{Elektrode}}$	100 mm
Desorptionszeit	2400 s	$L_{\text{Elektrode}}$	100 mm
Bulkkonzentration	10 mM		
<u>Materialeigenschaften der Elektrode</u>		<u>Definition der ionischen Substanzen</u>	
Spezifische Oberfläche	1692 m ² /g	Diffusionskoeffizient	0.45 · 10 ⁻⁹ m ² /s
Spezifische Kapazität	51.7 F/g	Ladungszahl positive Ionen	+ 1
Elektrische Leitfähigkeit	100 S/m	Ladungszahl negativer Ionen	-1
Korrekturfaktor der Tortuosität	0.2		
Gesamtmasse Elektrode	3.32 g	<u>Parameter der Strömungssimulation</u>	
Porosität der Elektrode	0.6	Dichte Wasser	1000 kg/m ³
Filmwiderstand	2.5 ohm·mol/m	Viskosität	0,001 Pas
Chemischer Attraktion	2 kT	Permeabilität des Spacers	10 ⁻¹² m ²
Vorbeladung der Elektroden	76.8 mM	Permeabilität der Elektrode	10 ⁻¹⁸ m ²
		Porosität des Spacers	0.6

A.15 Vergleich des COMSOL-Modells mit Literaturdaten

Neben der Validierung mit experimentell ermittelten Daten wurde das COMSOL-Modell auch mit Literaturdaten verglichen. Wie für das Modelica-Modell wurden auch hier Daten von Biesheuvel et al verwendet [21]. Die Ergebnisse sind in Abbildung A7 dargestellt. Zu erkennen ist, dass sowohl die simulierte Ladungseffizienz als auch der SAC-Wert eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten liefern.

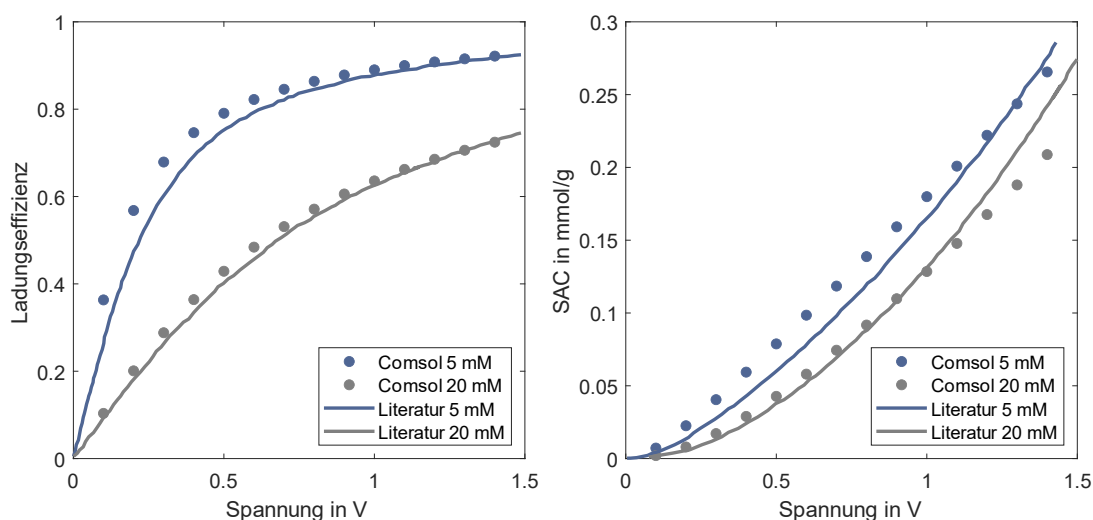


Abbildung A7: Vergleich der simulierten Ladungseffizienz und des SAC-Wertes mit Literaturdaten von Biesheuvel et al [21]

Tabelle 20: Liste der zur Simulation verwendeten Parameter

Parameter		Parameter	
CDL	120 F/m ³	ρ_{Wasser}	1000 kg/m ³
α	17.3 F m ³ /mol ²	η	1 mPas
$m_{Elektrode}$	8.5 g	K_{Spacer}	10 ⁻¹² m ²
$\epsilon_{Elektrode}$	0.67	$K_{Elektrode}$	10 ⁻¹⁸ m ²
$\rho_{Elektrode}$	0.58 g/cm ³	$t_{Adsorptionsphase}$	15 h
$h_{Elektrode}$	0.27 mm	D_{eff}	1.63 · 10 ⁻⁹ m ² /s
h_{Kanal}	1 mm	R	jeweils 5 Ω
$L_{Elektrode}$	16.47 cm	$\sigma_{Elektrode}$	100 S/m
$B_{Elektrode}$	16.47 cm	$R_{Film}(A_{spez} \cdot V_{Elektrode})$	10 Ω mol/m ³
ϵ_{micro}	0.37	V_{ein}	10 ml/min
$\mu_{attract}$	2 kT		
C_{ein}	5 oder 20 mM		

Publikationen

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Lenz M, Wagner R, Hack E and Franzreb M (2020) Object-Oriented Modeling of a Capacitive Deionization Process. Front. Chem. Eng. 2:3.doi: 10.3389/fceng.2020.00003

Lenz M, Zabel J and Franzreb M (2020) New Approach for Investigating Diffusion Kinetics Within Capacitive Deionization Electrodes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. Front. Mater. 7:229.doi: 10.3389/fmats.2020

Vorträge

Lenz M, Franzreb M, DNA-Separation based on a capacitive deionization process (Virtual Materials Design Retreat, Les Houches, France, 2018)

Lenz M, Zabel J and Franzreb M, Electrochemical impedance spectroscopy for investigating the kinetic behavior of capacitive deionization electrodes (Mediterranean Congress of Chemical Engineering, Barcelona, Spain, 2020)

Poster

Lenz M, Franzreb M, Simulation based design and first experimental validations of carbon materials for a potential-controlled separation of large biomolecules (Material Science and Engineering Congress, Darmstadt, Germany, 2018)

Lenz M, Franzreb M, Simulationsbasierte Materialentwicklung für die Separation von DNA (KIT im Rathaus, Neue Technologien für die Materialien für morgen, Karlsruhe, Detuschland, 2019)