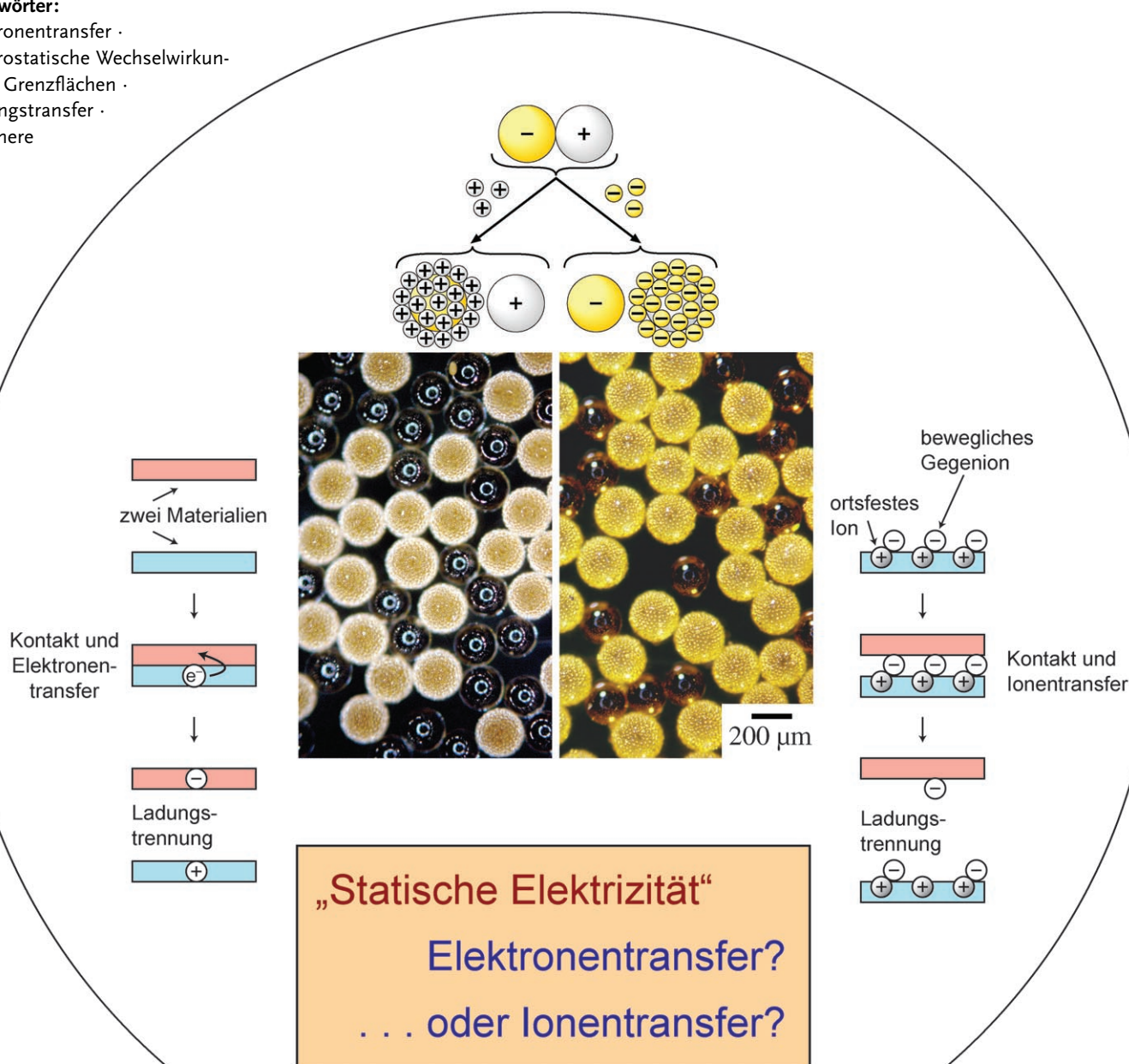


Elektrostatische Aufladung durch Separierung von Ionen an Grenzflächen: Kontaktelektrisierung von ionischen Elektreten

Logan S. McCarty und George M. Whitesides*

Stichwörter:

Elektronentransfer ·
Elektrostatische Wechselwirkungen · Grenzflächen ·
Ladungstransfer ·
Polymere



Gegenstand dieses Aufsatz sind ionische Elektrete: ihre Herstellung, ihr Bildungsmechanismus, Methoden zu ihrer Charakterisierung und ihre Anwendungen. Ein Elektret ist ein Material, das an seiner Oberfläche ein permanentes makroskopisches elektrisches Feld aufweist; dieses Feld kann aus einer Nettoausrichtung von polaren Gruppen im Material oder aus einer makroskopischen elektrostatischen Nettoladung auf dem Material resultieren. Ein ionisches Elektret ist ein Material, das aufgrund einer unterschiedlichen Zahl von kationischen und anionischen Ladungen eine elektrostatische Nettoladung aufbaut. Jedes Material, das Ionen auf seiner Oberfläche trägt oder verfügbare Ionen in der Volumenphase enthält, ist ein potenzielles ionisches Elektret. Wird ein derartiges Material mit einem anderen Material in Kontakt gebracht, können zwischen ihnen Ionen übertragen werden. Falls Anionen und Kationen unterschiedliche Transferneigungen haben, kann dies dazu führen, dass zwischen den beiden Materialien eine Nettoladung übertragen wird. Ionische Elektrete, deren Bildung auf diesem Ionenmechanismus basiert, sind das Thema dieses Aufsatzes, der sowohl experimentelle Nachweise als auch theoretische Modelle diskutiert; außerdem wird eine noch unbewiesene Hypothese vorgeschlagen, wonach dieser Ionenmechanismus auch die allgegenwärtige Kontaktelektrisierung („statische Elektrizität“) von Materialien, z. B. organischen Polymeren, erklären könnte, die nicht explizit Ionen auf ihrer Oberfläche haben.

1. Einführung

Ein Elektret ist ein Material, das auf seiner Oberfläche ein permanentes makroskopisches elektrisches Feld aufweist. Es gibt zwei Arten solcher Materialien, die beide als Elektrete bezeichnet werden: 1) Dipolelektrete, die insgesamt elektrisch neutral sind, aber ein makroskopisches elektrisches Dipolmoment haben, und 2) Raumladungselektrete, die eine makroskopische elektrostatische Nettoladung haben. Ein Raumladungselektret, das seine elektrostatische Nettoladung aufgrund einer unterschiedlichen Zahl von kationischen und anionischen Ladungen erhält, bezeichnen wir als ionisches Elektret. Ein Beispiel sind die unten diskutierten Polystyrolkugeln, die eine bestimmte Zahl von kovalent gebundenen Sulfonationen und eine kleinere Zahl von Natriumgegenionen enthalten. Obwohl die Differenz der Ladungszahlen gering ist (ca. 0.5% der Ionen an der Oberfläche der Kugeln), können aus dieser Ladungsdifferenz erhebliche elektrische Felder resultieren: Die Feldstärke kann den Wert von 30 kV cm^{-1} und damit die Durchschlagsfestigkeit von Luft überschreiten. Diese ionischen Elektrete widersprechen der in der Chemie üblichen Annahme, wonach die Volumenphase eines Materials elektrisch neutral ist und ionische Materialien stets eine gleichgroße Zahl von kationischen und anionischen Ladungen aufweisen müssen.

Dieser Aufsatz gibt zunächst eine kurze Übersicht über die Chemie von Ionen an Grenzflächen und erklärt, wie der durch adsorbiertes Wasser vermittelte Transfer beweglicher Ionen zu makroskopisch geladenen, ionischen Elektreten

Aus dem Inhalt

1. Einführung	2219
2. Hintergrund	2219
3. Kontaktelektrisierung von Materialien mit beweglichen Ionen	2224
4. Die Rolle von Wasser bei der Kontaktelektrisierung	2231
5. Zusammenfassung und Ausblick	2238

führen kann. Wir diskutieren dann Anwendungen ionischer Elektrete in der Xerographie (Elektrophotographie) und der Selbstorganisation. Schließlich stellen wir eine noch unbewiesene Hypothese vor, wonach das bekannte Phänomen der Kontaktelektrisierung (der Ladungstransfer zwischen zwei Materialien bei Kontakt) in vielen Fällen auf einer ungleichen Verteilung von wässrigen Ionen (insbesondere H^+ und OH^-) an den Grenzflächen beruht.

2. Hintergrund

2.1. Eigenschaften und Anwendungen von Elektreten

Eine umfassende Behandlung der Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen von Elektreten aus dem Blickwinkel der Ingenieurwissenschaften und der Physik der kondensierten Materie findet man in der zweibändigen Reihe *Electrets*, herausgegeben von Sessler und Gerhard-Mulhaupt;^[1] wir geben hier nur eine kurze Einführung. Die beiden Grundtypen von Elektreten – Dipol- und Raumladungselektrete – werden mit völlig unterschiedlichen Methoden hergestellt. Dipolelektrete erhält man, indem ein Dielektrikum in Gegenwart eines starken elektrischen Feldes (in der Regel mehrere hundert kV cm^{-1}) langsam unter seine Glasübergangstemperatur gekühlt wird. Bei der Bildung der festen Phase werden die individuellen molekularen Dipole mit einer Nettoorientierung entlang des angelegten Feldes „eingefroren“. Die seit dem 19. Jahrhundert bekannten klas-

[*] Dr. L. S. McCarty, Prof. G. M. Whitesides
Department of Chemistry and Chemical Biology
Harvard University, 12 Oxford St., Cambridge, MA 02138 (USA)
Fax: (+1) 617-495-9857
E-Mail: gwhitesides@gmwgroup.harvard.edu
Homepage: <http://gmwgroup.harvard.edu>

sischen Wachselektrete sind Beispiele für Dipolelektrete. (Die Bezeichnung „Elektret“ wurde 1885 von Oliver Heaviside zur Beschreibung eines Materials eingeführt, das das elektrostatische Analogon eines Permanentmagneten darstellt.)^[2] Heutzutage werden viele Dipolelektrete aus Poly(vinylidendifluorid) (PVDF) hergestellt. Die CF_2 -Gruppen in diesem Material haben ein hohes elektrisches Dipolmoment, und das Polymer weist eine Struktur auf, in der sich die polaren Gruppen kooperativ in kristallinen Domänen ausrichten.^[3]

Zur Herstellung von Raumladungselektreten werden Ladungen auf die Oberfläche oder in die Volumenphase eines Materials gebracht, indem man es Elektronen- oder Ionenstrahlen aussetzt, es mit Ionen aus einer Koronaentladung einer Hochspannungselektrode besprüht, es direkt mit einer geladenen Elektrode in Kontakt bringt oder indem man Ionen mit anderen Methoden (von denen wir einige in diesem Aufsatz diskutieren werden) in das Material einbringt (oder aus dem Material entfernt). Elektronische oder ionische Ladungen in Raumladungselektreten können sich an der Oberfläche oder in der Volumenphase des Materials befinden. Die meisten nichtleitenden Materialien, insbesondere organische Verbindungen, enthalten wahrscheinlich ionische Ladungen, wenn sie die Eigenschaften von Raumladungselektreten aufweisen; dies gilt unabhängig vom Mechanismus ihrer Aufladung: Ein Elektron, das in ein nichtleitendes organisches Material injiziert wird, wird sich an eine funktionelle Gruppe mit einer hohen Elektronenaffinität (z. B. $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{Cl}$ oder aromatische Gruppen) oder an Verunreinigungen wie O_2 oder CO_2 anlagern. Bei derartigen Elektroneninjektionen können auch Bindungen im Material zerstört werden.

Zelluläre polymere Ferroelektrete haben Eigenschaften sowohl von Raumladungs- als auch von Dipolelektreten.^[4] Diese Materialien entstehen beim Anlegen eines starken elektrischen Feldes an ein zelluläres Schaumpolymer. In jeder Polymerzelle führt das elektrische Feld zu einem elektrischen Durchschlag (Koronaentladung), wodurch gleichgroße positive und negative Ladungen an den gegenüberliegenden inneren Oberflächen der Zelle angelagert werden. Jede Zelle in einem zellulären Ferroelektret trägt also Raumladungen auf ihren Wänden, aber insgesamt ist das Ferroelektret elektrisch neutral und verhält sich wie ein Dipolelektret mit einem hohen Dipolmoment.

Bei vielen Anwendungen von Elektreten wird ein Objekt mit einem elektrisch geladenen Pulver beschichtet. In der

Elektrophotographie wird durch selektive Entladung der photoleitenden Oberfläche einer Bildtrommel ein Ladungsmuster erzeugt, mit dem dann entgegengesetzt geladene Tonerpartikel auf der Trommel angeordnet werden;^[5] sowohl die Trommel als auch die Tonerpartikel sind Elektrete. Mit elektrostatischer Pulver- oder Sprühbeschichtung, bei der geladene Polymer- oder Farbpartikel verwendet werden, können große Objekte mit einem einheitlichen Film dieser Materialien beschichtet werden.^[6] Weitere Anwendungen von Elektreten, z. B. elektrostatische Filter, Elektretmikrophone und Strahlungsdosimeter (die die strahlungsinduzierte Entladung eines Elektrets registrieren), werden in Lit. [1] diskutiert. Elektrostatische Aufladung kann auch ein unerwünschter Effekt sein: Elektrische Entladungen können empfindliche elektronische Geräte zerstören,^[7] und Entladungen zwischen Oberflächen, die durch Reibung oder Flüssigkeitsströmung aufgeladen wurden, können zu Funkenbildung und Explosionen führen, wenn brennbare Flüssigkeiten oder Dämpfe anwesend sind.^[8]

Elektrete müssen nicht unbedingt Festkörper sein: Jede Flüssigkeit mit einer elektrostatischen Nettoladung kann als flüssiges Elektret angesehen werden. Entsprechende Beispiele sind die geladenen Tröpfchen, die bei der Elektrosprayionisierung gebildet werden. Die meisten Elektrospray-Massenspektrometer produzieren geladene Tröpfchen durch den direkten Kontakt des flüssigen Analyten mit einer Metallelektrode;^[9] ein starkes elektrisches Feld kann auch dazu führen, dass ein Tropfen in kleine geladene Tröpfchen zerfällt.^[10]

2.2. Kontaktelektrisierung (Reibungselektrizität)

Wenn zwei feste Oberflächen in Kontakt gebracht und wieder getrennt werden (mit oder ohne absichtliches Reiben oder Reibungskontakt), wird oft Ladung von einer Oberfläche zur anderen übertragen; dieses Phänomen wird als „Kontaktelektrisierung“ oder „Reibungselektrizität“ bezeichnet.^[11,12] Kontaktelektrisierung war bereits im antiken Griechenland bekannt; das Wort „Elektrizität“ ist aus dem griechischen Wort $\epsilon\lambda\epsilon\kappa\tau\rho\nu$ abgeleitet, das eigentlich „Bernstein“ bedeutet; Bernstein lädt sich negativ auf, wenn man es an einem Fell reibt. Eine Liste von Materialien, die empirisch nach ihrer Neigung zu positiver oder negativer



Logan S. McCarty studierte Chemie an der Harvard University und erwarb seinen Abschluss (A.B.) in der Arbeitsgruppe von Prof. Richard H. Holm. Er promovierte ebenfalls in Harvard unter der Anleitung von Prof. George M. Whitesides mit einer Arbeit über die Synthese und Charakterisierung von ionischen Elektreten, Materialien also, die aufgrund einer unterschiedlichen Zahl von kationischen und anionischen Ladungen eine elektrostatische Nettoladung aufweisen. Gegenwärtig ist er Tutor am Chemieinstitut an der Harvard.



George M. Whitesides erhielt 1960 seinen A.B.-Abschluss von der Harvard University und promovierte 1964 am California Institute of Technology. Von 1982 bis 2004 war er Mallinckrodt-Professor für Chemie an der Harvard, seither ist er Woodford L. and Ann A. Flowers-Professor. Bevor er 1982 seine Tätigkeit an der Harvard aufnahm, war er Professor am Chemieinstitut des Massachusetts Institute of Technology. Zu seinen Forschungsinteressen gehören die physikalische und organische Chemie, Materialwissenschaften, Biophysik, komplexe Systeme, Oberflächen, Mikrofluidik, Selbstorganisation, Mikro- und Nanotechnologie und Biochemie der Zelloberfläche.

Aufladung durch Kontaktelektrisierung geordnet ist, wird als „triboelektrische Reihe“ bezeichnet (Abbildung 1 a): Das Material weiter oben auf der Liste lädt sich normalerweise positiv auf, dasjenige weiter unten negativ. In den letzten 150

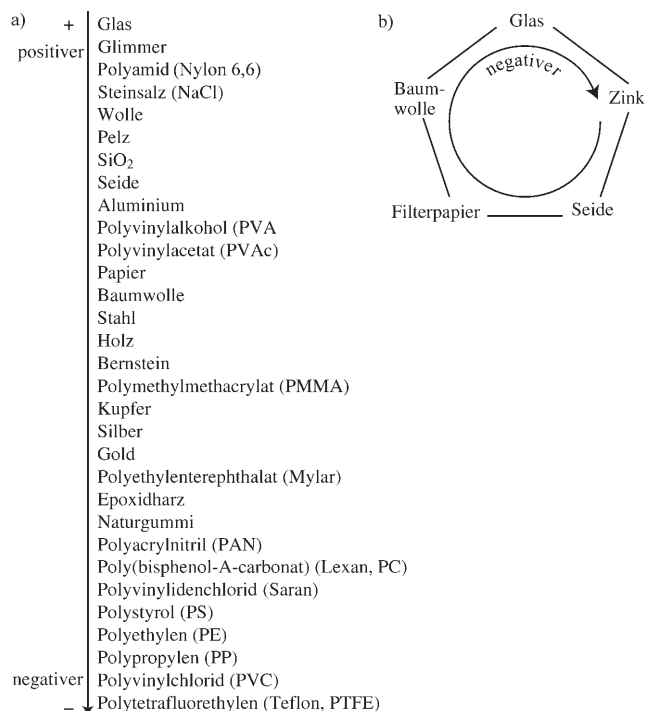


Abbildung 1. a) Eine triboelektrische Reihe, die aus mehreren in der Literatur veröffentlichten Reihen zusammengeführt wurde. Die Reihe wurde Lit. [13] entnommen, wo man auch eine umfangreichere Liste und Hinweise auf Abweichungen findet; beispielsweise variieren die Positionen von Polymethylmethacrylat, Polystyrol und Polyvinylchlorid in veröffentlichten Reihen. b) Ein Beispiel für eine Gruppe von fünf Materialien, die eine zyklische triboelektrische Reihe bilden (nach Lit. [11]).

Jahren wurden viele triboelektrische Reihen veröffentlicht, nicht wenige davon von Hobbyforschern; die in Abbildung 1a gezeigte Reihe ist ein Auszug aus einer Zusammenstellung von vier bekannten Reihen nach Diaz.^[13] Trotz der unvermeidbaren Abweichungen in der Zusammensetzung der Materialien, der Präparation der Proben und den Laboratoriumsbedingungen stimmen die veröffentlichten Reihen weitgehend miteinander überein. Die Liste enthält viele Besonderheiten, eine davon ist die ganz offensichtliche Tendenz, dass sich Materialien, die wir normalerweise als unipolar ansehen (z.B. Polyethylen oder PTFE), durch Reibung stark negativ aufladen. Wir müssen uns fragen, wie ein derartiges Verhalten möglich sein kann. Ein weiteres, damit zusammenhängendes Merkmal der Liste ist die anscheinende Korrelation zwischen Polarität und Aufladung: Offenbar laden sich polare Materialien positiv und unpolare Materialien negativ auf.

Wenn nur eine einzelne physikalische Eigenschaft, z.B. die Austrittsarbeit der Elektronen, das Ausmaß der Kontaktelektrisierung bestimmen würde, könnte man anhand der relativen Werte dieser Eigenschaft alle Materialien in eine

einzig triboelektrische Reihe einordnen. Allerdings gibt es einige Gruppen von Materialien, die eine *zyklische* triboelektrische Reihe bilden (Abbildung 1b).^[11] Die Existenz derartiger zyklischer Reihen legt nahe, dass eine einzelne physikalische Eigenschaft allein nicht genügt, um alle Fälle von Kontaktelektrisierung zu erklären; es ist vielmehr wahrscheinlich, dass an der Kontaktelektrisierung mehrere Mechanismen beteiligt sind.

Bei den meisten quantitativen Messungen von Kontaktelektrisierungen wurde der Kontakt zwischen einem nichtleitenden Material und einer Metallsonde untersucht. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, müssen die experimentellen Details exakt kontrolliert werden: Kontaktfläche, Gleit- oder Rollkontakt, Betrag der Normalkraft usw. Wir haben einen einfachen Aufbau entwickelt, mit dem sich die Kontaktelektrisierung zwischen Metallen und Polymeren reproduzierbar messen lässt (Abbildung 2a).^[14] Ein rotierender Stabmagnet lässt eine magnetische Stahlkugel in einem kreisförmigen Pfad auf der Oberfläche eines Polymers rollen; der Kontakt zwischen der Kugel und dem Polymer führt zur Kontaktelektrisierung. Die geladene Kugel passiert periodisch eine Metallelektrode, die mit einem Elektrometer

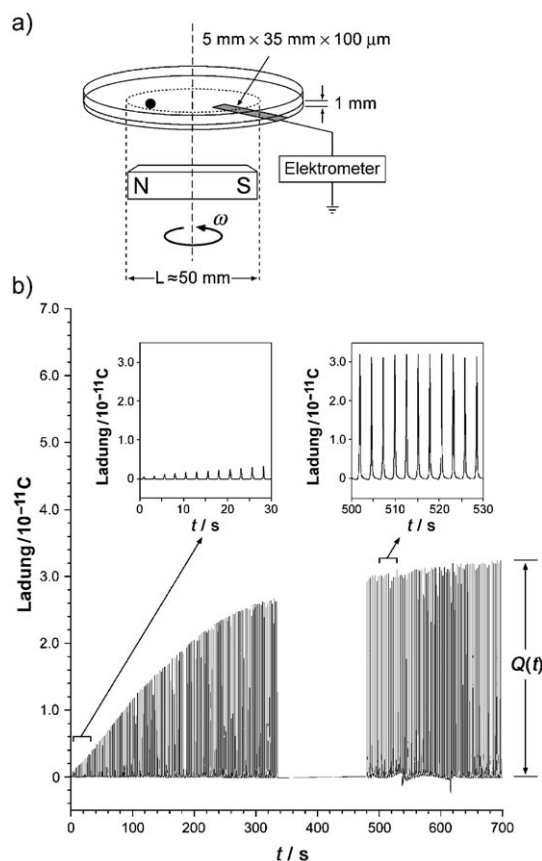


Abbildung 2. a) Apparatur zur Messung der Kontaktelektrisierung zwischen einer rollenden Metallkugel und einem Polymer. b) Ein Beispiel für eine Elektromettermesskurve eines einzelnen Experiments. Jeder Ausschlag entspricht der Ladung der Kugel, wenn sie die Metallelektrode passiert. (Die Lücke in der Messkurve zwischen 340 und 480 Sekunden ist durch Konsolidierung und Datentransfer des Elektrometers aufgrund einer begrenzten Speicherkapazität bedingt.) (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [14].)

verbunden ist, das über Induktion die Ladung auf der Kugel misst. Diese induzierte Ladung wird als „Ausschlag“ auf dem Elektrometer registriert; Abbildung 2b zeigt, dass sich auf diese Weise sowohl die Kinetik der Kontaktelektrisierung als auch die stationäre Ladung der Kugel bestimmen lässt.

Vor kurzem haben wir einen weiteren Aufbau entwickelt, mit dem sich die Kontaktelektrisierung von Mikrokugeln aus nichtleitenden Materialien wie Polystyrol oder Glas messen lässt (Abbildung 3a).^[15] Der Aufbau besteht aus einem Poly-

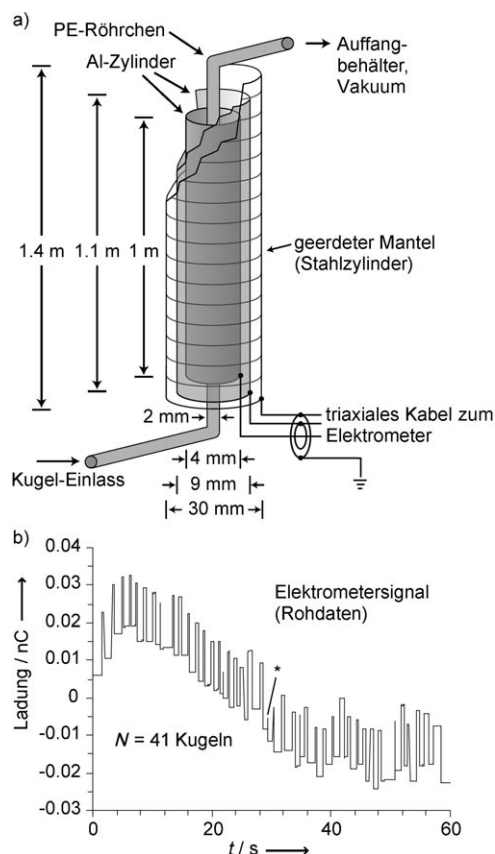


Abbildung 3. a) Apparatur zur Messung der Ladung von einzelnen Mikrokugeln. b) Elektrometersignale der Messung von 41 positiv geladenen Kugeln mit einem Durchmesser von 200 μm . Der mit dem Stern (*) gekennzeichnete Peak wurde von der Datenanalyse ausgeschlossen (siehe Erklärung im Text). (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [15].)

ethylenröhrchen, das sich im Zentrum zweier konzentrischer Aluminiumzylinder befindet. An einem Ende des Röhrchens wird ein Unterdruck erzeugt, sodass ein ständiger Luftstrom (oder ein anderer Gasstrom) durch das Röhrchen entsteht. Durch Kontakt mit Materialien (Metallen, Polymeren oder Glas) wird eine Anzahl von Mikrokugeln aufgeladen, die dann einzeln mithilfe des Luftstroms durch das Polyethylenröhrchen geleitet werden (Kontakt zwischen der Kugel und dem Röhrchen kann zu einer zusätzlichen Kontaktelektrisierung führen und so Messung und Interpretation erschweren). Wenn sich eine geladene Kugel durch den Aufbau bewegt, induziert ihre Ladung eine entgegengesetzte Ladung auf dem inneren und eine gleiche Ladung auf dem äußeren

Zylinder. Der gesamte Ladungsfluss (der integrierte Strom) zwischen den beiden konzentrischen Zylindern wird von einem Elektrometer registriert. Jede Passage einer Kugel erzeugt einen einzelnen Peak auf dem Elektrometer, wobei die Höhe des Peaks der Ladung auf der Kugel entspricht. Abbildung 3b zeigt eine Elektrometersmesskurve, die von 41 positiv geladenen Kugeln erzeugt wurde. Jeder Peak entspricht einer einzelnen Kugel; die Höhe der Peaks ist ungefähr gleich für alle Kugeln. (Ein Peak, der mit einem Stern markiert ist, war ungewöhnlich klein; die Ursachen dafür sowie für die unterschiedliche Breite der Peaks und der Drift der Grundlinie werden in Lit. [15] diskutiert.)

Aufbauend auf unseren Erkenntnissen zur Kontaktelektrisierung, die wir aus Messungen wie in Abbildung 2 gewinnen konnten, entwarfen wir Systeme, in denen sich millimetergroße Kugeln durch Kontaktelektrisierung selbstorganisieren und geordnete Strukturen bilden. Polymerkugeln, die durch Kontaktelektrisierung an einem Goldsubstrat aufgeladen wurden (Abbildung 4a), bildeten in Selbstorganisation zweidimensionale Coulomb-Kristalle (Abbildung 4b);^[16] erstaunlicherweise wiesen einige dieser Kristalle insgesamt eine elektrostatische Nettoladung auf (Abbildung 4c). Das Wechselspiel zwischen magnetischen und elektrostatischen Kräften, die auf Stahlkugeln wirkten, die durch Kontakt mit einer Polystyroloberfläche aufgeladen wurden, resultierte in einer dynamischen Selbstorganisation zu geordneten Ringstrukturen (Abbildung 4d,e).^[17] Die Bildung dieser Strukturen ist das Ergebnis der rotierenden (dynamischen) magnetischen Kraft auf die Kugeln, der elektrostatischen Anziehung zwischen den Kugeln und den entgegengesetzt geladenen „Spuren“ auf der Polystyroloberfläche und der elektrostatischen Abstoßung zwischen den gleich geladenen Kugeln.

2.3. Mechanismen der Kontaktelektrisierung: Elektronentransfer oder Ionentransfer

Trotz der technologischen Bedeutung der Kontaktelektrisierung ist bisher kaum geklärt, wie Ladungen bei einem Kontakt von einem Material auf ein anderes übertragen werden. Der Elementarschritt eines Ladungstransfers könnte in der Übertragung eines Elektrons oder eines Ions bestehen (Abbildung 5); Material aus der Volumenphase könnte auch übertragen werden, aber dieser Prozess ist nur dann relevant, wenn dabei auch Ladungen übertragen werden. Bei der Kontaktelektrisierung zwischen unterschiedlichen Metallen spielt nahezu sicher die Übertragung von Elektronen eine Rolle (entsprechend der unterschiedlichen Austrittsarbeit der Elektronen in den Metallen).^[11,18] Für diesen Mechanismus spricht die beobachtete Korrelation zwischen der Austrittsarbeit und der Kontaktelektrisierung bei Metall-Metall-Kontakten.^[11]

In den meisten Fällen wurde angenommen, dass auch bei der Kontaktelektrisierung von Nichtleitern der Transfer von Elektronen eine Rolle spielt,^[18,19] allerdings scheinen experimentelle Beobachtungen eher gegen diese Ansicht zu sprechen. Bei Nichtleitern ist die Kontaktelektrisierung weder mit den elektronischen Eigenschaften der Volumenphase, z. B. der Dielektrizitätskonstante, noch mit atomaren Eigenschaf-

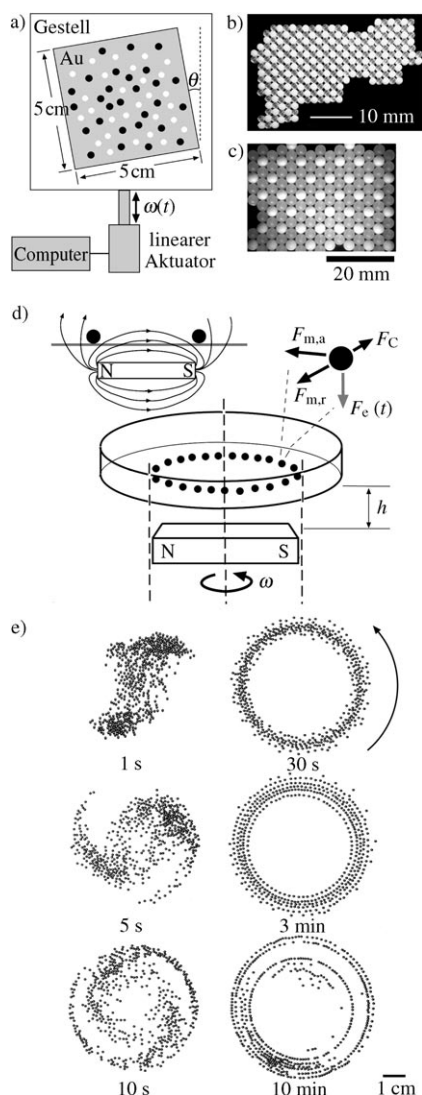


Abbildung 4. a) Apparatur für die elektrostatistische Selbstorganisation zweidimensionaler Coulomb-Kristalle durch Kontaktelektroskopie. b) Ein Beispiel für einen durch Kontaktelektroskopie und Selbstorganisation gebildeten Kristall, der aus positiv geladenen PMMA-Kugeln (transparent) und negativ geladenen PTFE-Kugeln (weiß) im Verhältnis 1:1 besteht. c) Ein Beispiel für einen durch Kontaktelektroskopie und Selbstorganisation gebildeten Kristall, der aus positiv geladenen Nylonkugeln (grau) und negativ geladenen PTFE-Kugeln (weiß) im Verhältnis 2:1 besteht. Der Kristall hat eine positive Nettoladung, da jede Kugel eine etwa gleichgroße Ladungsmenge trägt. (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [16].) d) Apparatur für die dynamische Selbstorganisation von Metallkugeln auf einer Polystyrol-Oberfläche. Folgende Kräfte wirken auf jede Kugel ein: die magnetische Drehkraft ($F_{m,a}$), die radiale magnetische Kraft ($F_{m,r}$), die Zentrifugalkraft (F_c) und die zeitabhängige elektrostatische Anziehungskraft ($F_e(t)$) zwischen der Kugel und der geladenen „Spur“, die durch Kontaktelektroskopie auf der Polystyrol-Oberfläche gebildet wird. e) Momentaufnahmen der dynamischen Selbstorganisation von Edelmetallkugeln, die durch Kontaktelektroskopie aufgeladen wurden. (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [17].)

ten, z.B. der Ionisierungsenergie, der Elektronenaffinität oder der Elektronegativität korreliert.^[14] Auch theoretische Überlegungen sprechen gegen einen Mechanismus, der auf einem Elektronentransfer beruht.^[20] Als Beispiel betrachten

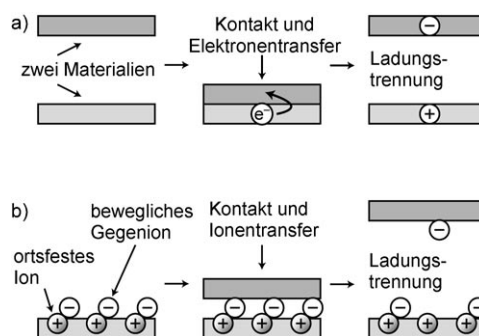


Abbildung 5. Mögliche Mechanismen des Ladungstransfers. a) Übertragung eines Elektrons. b) Übertragung eines Ions.

wir die Kontaktelektroskopie zwischen Nylon und Polyethylen: Entsprechend der Position in der triboelektrischen Reihe lädt sich Nylon positiv und Polyethylen negativ auf. Ein Elektronentransfer zwischen diesen Materialien würde zunächst die Trennung eines Elektrons vom Nylon (Energieaufwand mehrere eV), dann den Transport der Ladung über die Grenzfläche (Energieaufwand < 1 eV, abhängig vom Abstand) und schließlich die Anlagerung des Elektrons an das Polyethylen erfordern. Auch für den letzten Schritt müsste bei diesen Materialien Energie aufgewendet werden: Experimentelle und theoretische Ergebnisse belegen, dass die Anlagerung eines Elektrons an ein Alkan (oder an festes Polyethylen) ein endothermer Prozess ist.^[21] (Vermutlich wäre in der Praxis an einer Elektronenübertragung auf Polyethylen eine polare Gruppe beteiligt, z.B. ein zufällig anwesendes Na^+ -Ion, eine Carbonylgruppe oder eine Hydroperoxidgruppe.) Insgesamt müsste man für den Elektronentransfer einen Energiebetrag von etwa 5 bis 10 eV aufwenden; dieser Wert liegt weit über der thermischen Energie ($kT \approx 0.026$ eV bei Raumtemperatur). Im Allgemeinen erfordert die Übertragung eines Elektrons aus einem gefüllten Orbital (oder Valenzband) eines nichtleitenden Materials in ein leeres Orbital (oder Leitungsband) eines anderen Nichtleiters einen endothermen Energieaufwand, der etwa dem typischen HOMO-LUMO-Abstand (oder der Bandlücke) dieser Materialien entspricht und in der Größenordnung von mehreren eV liegt. Das Elektronentransfermodell ist daher nur für Materialien energetisch plausibel, die entweder keinen Bandabstand (Metalle) oder nur einen geringen Bandabstand (Halbleiter) aufweisen.

Zwischen neutralen organischen Molekülen kommt es normalerweise nur dann zu einem Elektronentransfer, wenn zueinander passende Donor- und Akzeptororbitale vorhanden sind. Es gibt zwar viele wichtige Beispiele für organische Ladungstransferkomplexe, aber in allen diesen Komplexen sind Donoren mit elektronenreichen funktionellen Gruppen (z.B. Perylene, Tetrathiofulvalene) und Akzeptoren mit elektronenarmen funktionellen Gruppen (z.B. Tetracyanethylen, Chinone) vorhanden.^[22] Dagegen haben in den meisten organischen Polymeren die funktionellen Gruppen kein ausgeprägtes Elektronendonator- oder Elektronenakzeptorvermögen. Ebenso wie man keinen Elektronentransfer zwischen ϵ -Caprolactam und Hexan erwarten würde, sollte man auch keinen Elektronentransfer zwischen Nylon und

Polyethylen annehmen. Auch die Dotierung von organischen Polymeren mit elektronenreichen Molekülen (Perylene) hat keinen Einfluss auf die Kontaktelektrisierung dieser Polymere.^[20]

Bei Nichtleitern besteht keine Korrelation zwischen der Kontaktelektrisierung und ihren elektronischen Eigenschaften in der Volumenphase, in mehreren Fällen wurde aber eine Korrelation mit der Acidität oder Basizität festgestellt. Knoblauch beobachtete 1902, dass sich feste organische Säuren negativ und feste organische Basen positiv aufladen können, wenn sie als Pulver auf Filterpapier geschüttelt werden;^[23] er schlug einen Protonentransfermechanismus für die Kontaktelektrisierung vor. Medley machte 1953 ähnliche Beobachtungen bei sauren und basischen Ionenaustauscherharzen,^[24] und Diaz schlug vor, dass ein Protonentransfermechanismus die Kontaktelektrisierung vieler Nichtleitermaterialien erklären könnte.^[13] Der Protonentransfer ist ein spezielles Beispiel für den allgemeineren Mechanismus des Ionentransfers. Im Allgemeinen korreliert die Fähigkeit zum Protonen- oder Ionentransfer nicht mit der Fähigkeit zum Elektronentransfer: Es ist keineswegs so, dass alle Säuren oxidierende und alle Basen reduzierende Reagentien sind. Die Beobachtung, dass die sauren oder basischen Eigenschaften von Verbindungen mit ihrer Kontaktelektrisierung korrelieren, ist daher nur schwer mit einem Mechanismus zu vereinbaren, der auf dem Transfer von Elektronen beruht.

Eine Korrelation zwischen der Lewis-Acidität und/oder -Basizität einer Nichtleiteroberfläche und ihrem Verhalten bei Kontaktelektrisierung ist unabhängig voneinander von zwei Arbeitsgruppen beobachtet worden, allerdings wurde diese Korrelation als Beweis für einen Elektronentransfermechanismus interpretiert.^[25–27] Beide Gruppen beobachteten, dass sich feste Oberflächen, die einen ausgeprägten Lewis-basischen Charakter haben (bestimmt durch Kontaktwinkelmessungen oder mit inverser Gaschromatographie), bei Kontaktelektrisierung eher positiv aufladen, während Oberflächen mit ausgeprägtem Lewis-sauren Charakter zu einer negativen Aufladung neigen. Die Autoren interpretierten diese Korrelation als Hinweis auf einen Mechanismus, in dem *Elektronen* von einer Lewis-Base-Gruppe in dem einen Material auf eine Lewis-Säure-Gruppe in dem anderen Material übertragen werden, da Lewis-Basen als „Elektronendonoren“ und Lewis-Säuren als „Elektronenakzeptoren“ gelten. Es scheint allerdings, dass hier das Lewis-Säure-Base-Konzept, demzufolge eine Lewis-Base ein Elektronenpaar mit einer Lewis-Säure *teilt*, mit dem Konzept des Elektronentransfers (Oxidation-Reduktion) verwechselt wurde, bei dem ein Elektron von einem Elektronendonator (Reduktant) auf einen Elektronenakzeptor (Oxidant) *übertragen* wird. Dies sind zwei völlig unterschiedliche Konzepte: Beispielsweise sind Lewis-Basen nicht notwendigerweise auch gute Elektronendonoren. Wasser ist eine starke Lewis-Base, aber ein schwacher Reduktant; das Cr^{2+} -Ion ist ein starker Reduktant, aber keine Lewis-Base (sondern stattdessen eine Lewis-Säure). Diaz beobachtete, dass die Oxidations-Reduktions-Eigenschaften (Elektronentransfereigenschaften) von verschiedenen organischen Dotierstoffen nicht mit der Kontaktelektrisierung von Materialien korreliert sind, die diese Dotierstoffe enthalten.^[20] Die beobachtete Korrelation

zwischen dem Lewis-Säure/Base-Verhalten und der Kontaktelektrisierung legt eher einen Mechanismus nahe, in dem Ionen (Protonen, Hydroxidionen, Alkalimetallkationen, Halogenidanionen usw.) von Lewis-Säure/Base-Gruppen der einen Oberfläche auf Lewis-Säure/Base-Gruppen der anderen Oberfläche übertragen werden. Zum Beispiel weisen die von Veregin und Mitarbeitern untersuchten Metalloxide sicher Protonen, Hydroxidionen und Metallkationen an ihrer Oberfläche auf.

Harper diskutiert in seiner Monographie zur Kontaktelektrisierung die Beweise für Elektronentransfermechanismen und kommt zur Schlussfolgerung: „Ich bin der Meinung, dass sich nun definitiv feststellen lässt, dass die [Ladungs]träger *in keinem Fall* Elektronen sind – wenn das aufgeladene Material ein strikter Nichtleiter ist.“^[11] Er präsentiert überzeugende Argumente gegen den Elektronentransfermechanismus, allerdings sind seine mechanistischen Betrachtungen zur Alternative (dem Ionentransfermechanismus) weniger überzeugend. Besonders der Ursprung der beweglichen Ionen (die für einen Ionentransfermechanismus erforderlich sind) auf der Oberfläche von nichtionischen und nichtleitenden Polymeren wird nicht überzeugend erklärt. Während beispielsweise Glas auf seiner Oberfläche bewegliche Protonen und Alkalimetallkationen aufweist, besitzen organische Polymere wie Polyethylen keine offensichtliche Quelle von Ionen auf ihrer Oberfläche. Harper schlägt vor, dass Ionen aus der Umgebung adsorbiert werden könnten, aber die Übereinstimmung der verschiedenen triboelektrischen Reihen, die von verschiedenen Experimentatoren unter verschiedenen Bedingungen bestimmt wurden, spricht dagegen, dass eine zufällige Kontaminierung der Polymeroberfläche für diese postulierten Ionen verantwortlich ist (es sei denn, der kontaminierende Stoff ist allgegenwärtig, wie z.B. H_2O , CO_2 oder O_2 ; wir werden auf diesen Punkt noch zurückkommen).^[13] Harpers Buch aus dem Jahr 1967 (Neuaufgabe 1998) überzeugte andere Wissenschaftler nicht davon, dass die Kontaktelektrisierung von Nichtleitern durch die Übertragung von Ionen anstelle von Elektronen zustande kommt: Obwohl Harpers Arbeiten ausführlich zitiert wurden, kamen Lowell und Rose-Innes in ihrem einflussreichen Aufsatz aus dem Jahr 1980 zur entgegengesetzten Schlussfolgerung.^[18] Vierzig Jahre nach dem Erscheinen von Harpers Monographie bleibt die Frage des Ionen- oder Elektronentransfers für *nichtionische* Nichtleiter noch immer unbeantwortet. Wir werden zunächst den einfacheren Fall von ionenhaltigen Materialien behandeln, bevor wir auf die Kontaktelektrisierung von nichtionischen Nichtleitern am Ende dieses Aufsatzes zurückkommen.

3. Kontaktelektrisierung von Materialien mit beweglichen Ionen

3.1. Experimenteller Nachweis der Übertragung von beweglichen Ionen bei Kontakt

Bei der Elektrophotographie werden im Allgemeinen zwei Methoden für die Aufladung der Materialien verwendet: 1) Plasma- oder Koronaentladung, mit der eine photoleitende

Bildtrommel aufgeladen wird, und 2) Kontaktelektrisierung, mit der ein Tonerpulver aufgeladen wird. Das Tonerpulver wird dabei entweder mit geladenen Trägerkugeln gemischt oder zwischen eine zylindrische Walze und ein Metallblatt gepresst.^[5] Toner werden meist durch Schmelzmischen von Polymeren mit Pigmenten und weiteren Zusatzstoffen hergestellt. Empirisch wurden zahlreiche „Ladungskontrollreagentien“ (charge-control agents) gefunden, die einem Toner zugesetzt werden können und für eine zuverlässige Aufladung sorgen.^[28] Bestimmte Zusatzstoffe sorgen für eine negative Aufladung, während andere Zusätze eine positive Aufladung bei Kontaktelektrisierung bewirken. Interessanterweise sind typische Elektronendonoren und -akzeptoren, z.B. elektronenreiche aromatische Verbindungen oder elektronenarme Chinone, keine effektiven Ladungskontrollreagentien; offenbar beruht die Kontaktelektrisierung des Toners nicht auf dem Transfer von Elektronen. Dagegen sind ionische organische Farbstoffe häufig wirksame Ladungskontrollreagentien. Ein Blick auf eine Liste dieser Ladungskontrollreagentien zeigt eine offensichtliche Korrelation, die von Diaz beschrieben wurde:^[20] Farbstoffe mit einem großen organischen Kation und einem kleinen anorganischen Anion (z.B. Kristallviolett) bewirken eine positive Aufladung des Toners, während Farbstoffe mit einem großen organischen Anion und einem kleinen anorganischen Kation (z.B. sulfonierte Azofarbstoffe) eine negative Aufladung bewirken. Nichtionische organische Farbstoffe wie Perylene haben keinen Einfluss auf die Kontaktelektrisierung von Tonern. Bei einem Vergleich des Oxidationspotentials dieser Farbstoffe mit ihrem Einfluss auf die Kontaktelektrisierung findet man keine Korrelation, was abermals nahelegt, dass kein Elektronentransfer beteiligt ist. Die einfachste Erklärung dieser Beobachtungen ist die Annahme, dass der Toner durch einen Ionentransfer aufgeladen wird: Bei einem Kontakt werden, wie in Abbildung 5b skizziert, bevorzugt die kleinen Gegenionen der organischen Farbstoffe aus dem Toner auf das Kontaktmedium übertragen. Die großen organischen Ionen scheinen mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit bei einem Kontakt übertragen zu werden, obwohl sie nicht kovalent an die Tonerpartikel gebunden sind; Diaz schlug vor, dass die großen organischen Ionen eine geringere Beweglichkeit als die kleinen Gegenionen aufweisen könnten.^[20]

Der Ionentransfermechanismus wird durch mehrere experimentelle Ergebnisse gestützt. Mizes und Mitarbeiter untersuchten die Kontaktelektrisierung von Polystyrol, das mit Deuterium-markiertem Cetylpyridiniumbromid dotiert wurde.^[29] Bei Kontakt mit Indium lud sich das dotierte Polymer positiv auf, was im Einklang mit der Annahme ist, dass das Bromidion leichter übertragen wird als das große Cetylpyridiniumion. Mithilfe der Sekundärionenmassenspektrometrie (secondary-ion mass spectrometry, SIMS) wurde gezeigt, dass auf der Indiumoberfläche, unter Berücksichtigung von Oberflächenverunreinigungen und Ionisierungsartefakten, ca. 20 Bromidionen auf ein Cetylpyridiniumion kommen. Zwar erschwert die Oxidation der Indiumoberfläche die Interpretation dieser Ergebnisse, der leichtere Transfer der Bromidionen ist aber mit der beobachteten Aufladung konsistent. Law und Mitarbeiter untersuchten die Kontaktelektrisierung von Poly(styrol-co-butadien), das mit Caesium-3,5-

di-*tert*-butylsalicylat dotiert wurde,^[30] wie für den Fall eines Ionentransfermechanismus erwartet, lud sich dieses Polymer negativ auf, wenn es in Kontakt mit Metallkugeln kam, die mit einer Mischung aus PVDF und PMMA beschichtet waren. Sowohl Untersuchungen mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) als auch SIMS-Messungen ergaben, dass sich das Caesiumkation und nicht das organische Anion nach dem Kontakt auf der Kugeloberfläche befand. Law beobachtete auch einen linearen Zusammenhang zwischen dem Betrag der übertragenen Ladung und der Menge des Caesiums auf den Trägerkugeln.

Den eindeutigsten Beweis für die Kontaktübertragung beweglicher Ionen liefert die Untersuchung von Polymeren mit kovalent gebundenen Ionen und beweglichen Gegenionen. Da in diesen Polymeren eine Ionenart kovalent verankert und somit unbeweglich ist, muss man in diesem Fall keine unterschiedlichen Beweglichkeiten der Kationen und Anionen postulieren. Abbildung 5b zeigt für diese Materialien den vorgeschlagenen Mechanismus für die Kontaktelektrisierung. In diesem Beispiel sind die Kationen kovalent an das Polymer gebunden, während die Anionen beweglich sind und bei Kontakt auf eine andere Oberfläche übertragen werden. Eine Korrelation zwischen dem Vorzeichen der kovalent gebundenen Ionen und der Aufladung bei Kontaktelektrisierung wurde zuerst von Medley in seiner Untersuchung der Kontaktelektrisierung von Ionenaustauscherharzen beobachtet.^[24] Diaz und Mitarbeiter führten detaillierte Untersuchungen der Kontaktelektrisierung von ionenhaltigen Polymeren durch.^[31] Sie beobachteten in diesen Materialien stets das gleiche Vorzeichen für die kovalent gebundenen Ionen und die Aufladung bei Kontaktelektrisierung. Eine Erhöhung der Ionenkonzentration im Polymer führte zu einer stärkeren Aufladung, und mit XPS wurde nachgewiesen, dass die beweglichen und nicht die kovalent gebundenen Ionen übertragen wurden.^[32] Wie wir im Folgenden diskutieren werden, setzt die elektrische Durchschlagsfestigkeit von Luft (oder einem anderen umgebenden Gas) eine oberste Grenze für die Ladungsmenge, die ein Elektret ansammeln kann; die von Diaz beobachteten Ladungen lagen aber unterhalb dieser Grenze.

Wir haben vor kurzem nachgewiesen, dass die Voraussagen des Ionentransfermodells für viele Materialien mit verschiedenen kovalent gebundenen Ionen und beweglichen Gegenionen zutreffen, dass der Betrag der Aufladung in diesen Materialien direkt proportional zur Größe ihrer Oberfläche ist und dass eine Strukturierung der Oberfläche durch ionische funktionelle Gruppen zu einer Strukturierung der elektrostatischen Ladungsverteilung führt.^[15] Abbildung 6 zeigt die Ladung auf funktionalisierten Polystyrol- oder Glasmikrokugeln, die bei Kontakt mit einer Aluminiumoberfläche aufgenommen wird. (Die Ladung der Kugeln wurde mit dem in Abbildung 3a gezeigten Aufbau gemessen.)

3.2. Der Ionentransfermechanismus der Kontaktelektrisierung

Eine schematische Darstellung des Ionentransfermechanismus wird in Abbildung 7a (nach Harper)^[11] gezeigt. Wir nehmen an, dass sich die potentielle Energie eines bewegli-

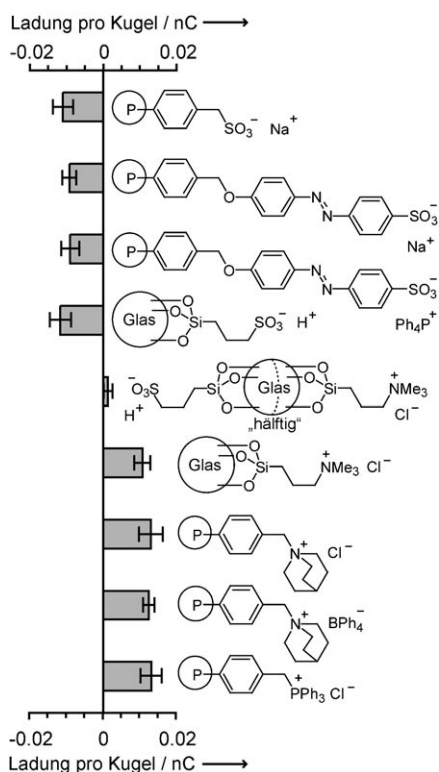


Abbildung 6. Ladungsmengen auf funktionalisierten Polystyrol- oder Glasmikrokugeln (Durchmesser 200 μm) nach der Kontaktelektrisierung mit Aluminium. In allen Fällen wiesen die Kugeln die gleichen Ladungsvorzeichen auf wie das kovalent gebundene Ion. Bei den „hälftigen“ Glasmikrokugeln wurde eine Hälfte der Oberfläche mit gebundenen Kationen und die andere Hälfte mit gebundenen Anionen funktionalisiert; diese Kugeln besaßen nahezu keine Nettoladung. Die Werte der Kontaktelektrisierung wurden Lit. [15] entnommen. Dort wird auch diskutiert, dass der Betrag der Gesamtladung (ca. 0.010–0.015 nC pro Kugel) wahrscheinlich von der Durchschlagsfestigkeit der Luft bestimmt wird; Kugeln mit einer größeren Ladung werden sich spontan gegen Erde entladen.

chen Anions (oder Kations) zwischen zwei Oberflächen mit unterschiedlichen elektrischen Potentialen aus drei Anteilen zusammensetzt: zwei kurzreichweitigen Wechselwirkungen (jeweils eine für jede Oberfläche, wobei die Potentialform einem Lennard-Jones- oder einem Morse-Potential entspricht) und einer langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung. Wenn sich die beiden Oberflächen im Van-der-Waals-Kontakt befinden, wirkt auf das Ion ein Potential mit einem einzelnen Minimum. Wird der Abstand zwischen den beiden Oberflächen größer, entwickelt die Potentialoberfläche eine asymmetrische Form mit zwei Minima. Wenn sich das bewegliche Ion in der Nähe seines kovalent gebundenen Gegenions befindet, wird seine Energie aufgrund der günstigen Coulomb-Wechselwirkung an dieser Position meist niedriger sein.

Wir wollen das Verhalten eines einzelnen Anions während der Trennung der beiden Materialien betrachten. Solange die beiden Oberflächen in Kontakt sind, bewegt sich das Ion in seinem einzelnen Potentialminimum. Wenn die beiden Oberflächen nur einen geringen Abstand haben und die Schwelle zwischen den beiden Minima, die das Potential nun

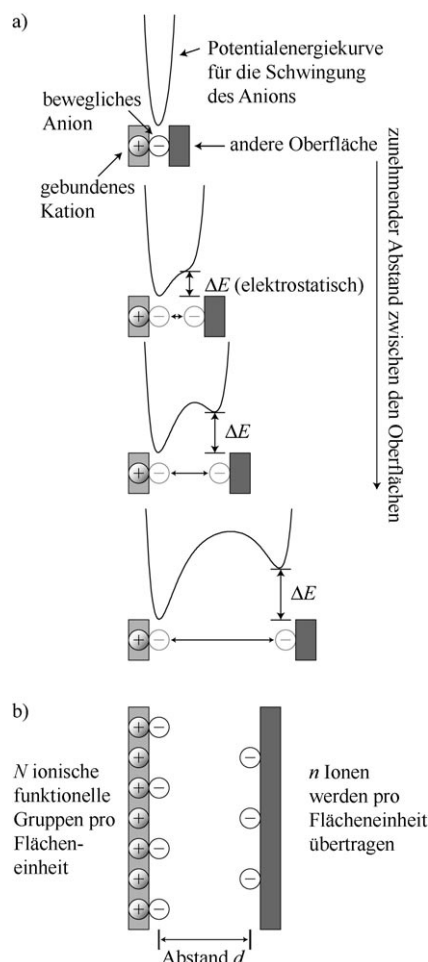


Abbildung 7. a) Schema des Ionenübertragemechanismus (nach Lit. [11]). b) Modell zur Abschätzung des Ausmaßes der Ladungstrennung, die bei einem Ionenübertrag auftreten kann.

aufweist, niedrig genug ist, kann sich das Ion frei zwischen den beiden Oberflächen bewegen. (Das Ion muss diese Schwelle durch thermische Aktivierung überwinden, denn ein Tunneln ist für jedes Ion, das schwerer als H^+ ist, äußerst unwahrscheinlich.) Wenn sich das Ion zwischen den beiden Oberflächen im thermischen Gleichgewicht befindet, dann wird bei diesem mittleren Abstand die relative Wahrscheinlichkeit, das Ion an einer der Oberflächen zu finden, durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben. (In der Abbildung 7 schreiben wir die Energiedifferenz ΔE allein der elektrostatischen Wechselwirkung zu; tatsächlich tragen auch lokale Wechselwirkungen zwischen dem Ion und der nahen Oberfläche dazu bei.) Bei einem bestimmten Abstand wird die Potentialschwelle dann so hoch, dass das Ion entweder an der einen oder der anderen Oberfläche kinetisch gefangen bleibt. Die so entstandene Ladungsverteilung bleibt normalerweise bestehen, auch wenn sich der Abstand zwischen den beiden Oberflächen weiter vergrößert; wir werden allerdings unten verschiedene Prozesse diskutieren, die zu einer partiellen Entladung an einer oder an beiden Oberflächen führen können. Die endgültige Ladungsverteilung, die bei einer Kontaktelektrisierung entsteht, ist also keine Gleichgewichtsverteilung. Wenn die beiden geladenen Oberflächen

einen großen Abstand voneinander einnehmen, übertrifft die elektrostatische Energie ΔE die thermische Energie kT um mehrere Größenordnungen; könnten sich die Ionen zwischen den Oberflächen frei bewegen, würden sich nahezu alle auf der Oberfläche an den gebundenen Gegenionen aufhalten, und es würde zu keiner Ladungstrennung kommen. Die Energie für die Trennung der beiden Oberflächen und für die entsprechende Vergrößerung des elektrostatischen Potentials wird von der mechanischen Arbeit geliefert, mit der die beiden Materialien getrennt werden: Man darf nicht vergessen, dass die Kontaktelektrisierung sowohl den Kontakt *als auch die makroskopische Trennung* von zwei Materialien umfasst. (Als Kontakt zwischen den beiden Materialien verstehen wir hier einen Zustand, in dem der Abstand zwischen den beiden Oberflächen so gering ist, dass ein Ladungstransfer zwischen ihnen möglich ist.)

Das Ausmaß des Ladungstransfers (als Ladung pro Flächeneinheit), das aus dem Ionentransfermechanismus resultiert, können wir mit einer einfachen Berechnung abschätzen. Wir gehen von einer planaren Oberfläche aus, die N ionische funktionelle Gruppen pro Flächeneinheit enthält und sich in einem Abstand d von einer nichtfunktionalisierten planaren Oberfläche befindet (Abbildung 7b). Wenn pro Flächeneinheit n bewegliche Anionen von der einen auf die andere Oberfläche übertragen werden, dann betragen die Ladungsdichten auf den Oberflächen $+ne$ bzw. $-ne$, wobei e die Ladung eines einzelnen Ions bezeichnet. Die elektrostatische Arbeit für die Übertragung eines weiteren Anions beträgt dann nde^2/ϵ_0 (für diesen Ausdruck setzen wir eine gleichmäßige Verteilung der Ladung auf jeder Oberfläche voraus; ϵ_0 bezeichnet die Permittivität des Vakuums, die etwa der von Luft entspricht). Im Gleichgewicht ist das Verhältnis der Zahl der Ionen pro Flächeneinheit auf den beiden Oberflächen durch die Boltzmann-Verteilung [Gl. (1)] gegeben.

$$\frac{n}{N-n} = \exp\left(-\frac{nde^2}{\epsilon_0 kT}\right) \quad (1)$$

Wenn wir realistische Abschätzungen für die Zahl N der ionischen funktionellen Gruppen pro Flächeneinheit und für den Abstand d vornehmen, an dem die kinetische Hinderung des Ionentransfers einsetzt, dann können wir aus dieser Gleichung numerisch die Zahl n der Ionen bestimmen, die im Gleichgewicht übertragen werden, und so die ungefähre Ladungsdichte voraussagen, die mit diesem Mechanismus erreicht werden kann. Diese Verteilung entspricht einem Gleichgewicht zwischen zwei gegenläufigen Kräften: den elektrostatischen Wechselwirkungen, die bewirken wollen, dass alle Anionen in der Nähe ihrer Kationen (für die wir angenommen haben, dass sie auf der Oberfläche verankert sind) bleiben, und der Entropie, die danach strebt, gleichgroße Konzentrationen der Anionen auf beiden Oberflächen einzustellen. Für eine ungefähre Abschätzung setzen wir die Temperatur auf 298 K und nehmen für N an, dass sich in jedem 10 nm^2 großen Abschnitt der Oberfläche eine einwertige ionische funktionelle Gruppe befindet. Der Abstand d , an dem die kinetische Hinderung des Ionentransfers einsetzt, hat keinen großen Einfluss auf die Berechnung; wir setzen d auf einen Wert von 2 nm, aber jeder Wert zwischen 1 und

5 nm führt zu ähnlichen Ergebnissen. Mit diesen Parametern liefert unsere Rechnung einen Wert von ca. 3% für den Anteil der Ionen, der auf die nichtfunktionalisierte Oberfläche übertragen wird. Die daraus resultierende Ladungsdichte (ca. 3000 Elementarladungen pro Quadratmikrometer) ist größer als die Ladungsdichten, die bei Kontaktelektrisierung meist beobachtet werden (ca. 300 Elementarladungen pro Quadratmikrometer nach Harper;^[11] wir beobachten ca. 500 Ladungen pro Quadratmikrometer^[15]). Unser einfaches Modell einer entropisch getriebenen Ladungstrennung liefert also die typische Größenordnung der Aufladung bei Kontaktelektrisierung. Wir werden später diskutieren, wie aus der elektrischen Durchschlagsfestigkeit von Luft oder dem umgebenden Medium eine obere Grenze für die mögliche stabile Ladungsdichte in diesen Materialien folgt. Das einfache Modell legt nahe, dass die Aufladung bei niedrigeren Temperaturen geringer ist, allerdings haben wir keine Untersuchungen der Kontaktelektrisierung von ionenhaltigen Materialien bei niedrigen Temperaturen gefunden. Derartige Untersuchungen könnten weitere Bestätigungen für den Ionentransfermechanismus liefern, denn der Tunneleffekt der Elektronen, der für den Elektronentransfermechanismus vorgeschlagen wurde,^[18,19] wird von der Temperatur nicht beeinflusst (allerdings könnte ein Elektronentransfer auch thermisch aktiviert werden).

3.3. Einschränkungen der Ladungsdichte in ionischen Elektreten

Neben dem Ionentransfermechanismus, der eine Ladungstrennung bewirkt, laufen konkurrierende Prozesse ab, die zu einer Ladungsrekombination und somit zu einer elektrischen Entladung in ionischen Elektreten führen. Zu diesen Mechanismen gehören der Tunneleffekt und die Feldemission von Elektronen und der elektrische Durchschlag des umgebenden Gases.^[1,11] Die endgültige Ladung eines ionischen Elektrets nach Kontakt und makroskopischer Trennung hängt sowohl von den Aufladungs- als auch von den Entladungsprozessen ab, wobei die Entladungsprozesse nicht nur bei ionischen Elektreten, sondern auch bei allen anderen geladenen Objekten auftreten können. Normalerweise beruht die Entladung – selbst bei ionischen Elektreten – auf einem Elektronentransfer; es gibt zwar über die Prozesse des Tunneleffekts, der Plasmabildung sowie der Freisetzung und des Einfangs von Elektronen nur wenig detaillierte Informationen, wir können uns aber ein allgemeines Bild von diesen Prozessen machen.

Wir betrachten die Trennung zweier flacher paralleler Oberflächen, von denen die eine eine positive Ladung und die andere eine gleichgroße negative Ladung trägt. (Die Arbeit für die Trennung der Oberflächen muss von einem externen Agens geliefert werden.) Wenn keine Ladungsrelaxationsprozesse auftreten, wird die Ladungsdichte auf diesen Oberflächen konstant bleiben: Zwischen den Oberflächen existiert dann ein konstantes elektrisches Feld E , dessen Betrag zur Ladungsdichte proportional ist. Für den Betrag dieses konstanten elektrischen Feldes gilt $E = \Delta V/\Delta x$, wobei ΔV die elektrostatische Potentialdifferenz und Δx den Abstand der Oberflächen bezeichnet; da das elektrische Feld konstant ist,

muss auch der Quotient $\Delta V/\Delta x$ konstant bleiben. Bei einer Zunahme des Abstands Δx muss daher auch die elektrische Potentialdifferenz ΔV proportional zunehmen.

Abbildung 8a zeigt schematisch den Tunneleffekt von Elektronen an einer idealisierten Potentialbarriere zwischen zwei Oberflächen bei elektrischen Feldstärken unter etwa

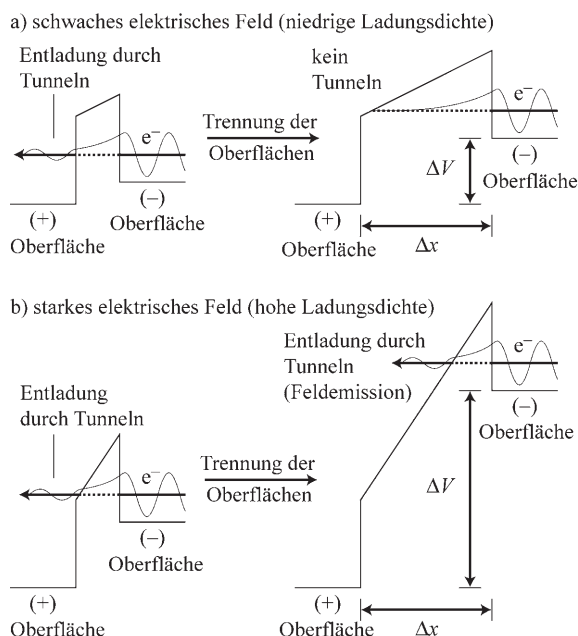


Abbildung 8. a) Tunnelverhalten von Elektronen zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Oberflächen bei relativ niedriger elektrischer Feldstärke (kleiner als 10^4 kV cm^{-1}). Sobald der Abstand zwischen den Oberflächen größer als wenige nm wird, wird die Wahrscheinlichkeit für ein Tunnelereignis sehr klein. b) Tunnelverhalten von Elektronen zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Oberflächen bei hoher elektrischer Feldstärke (größer als 10^4 kV cm^{-1}). Aufgrund der hohen Feldstärke (großer Potentialgradient) können Elektronen die negativ geladene Oberfläche durch Feldemission selbst dann verlassen, wenn der Abstand zwischen den Oberflächen groß ist.

10^4 kV cm^{-1} . Ein klassisches Teilchen könnte diese Barriere zwar nicht passieren, ein Elektron kann aber über den quantenmechanischen Tunneleffekt die Barriere durchschreiten, wenn die Oberflächen einen geringen Abstand haben (Δx darf nur wenige nm betragen). Die Tunnelwahrscheinlichkeit verschwindet nahezu, wenn der Abstand diesen Wert überschreitet. Bei einer typischen Elektronenbindungsenergie von etwa 5 eV liegt die Wahrscheinlichkeit, dass ein einzelnes Elektron durch eine Lücke von 2 nm tunnelt, bei ungefähr 1 zu 10^{20} .^[11] Diese Tunnelwahrscheinlichkeit entspricht einem elektrischen Widerstand von ca. $10^{24} \Omega$, sodass trotz des elektrischen Potentialgefälles an der Lücke kein nennenswerter Tunnelstrom vorhanden ist. Solange die Oberflächen einen geringen Abstand haben, treten Entladung durch den Tunneleffekt der Elektronen und Ladungstrennung durch Ionentransfer wahrscheinlich gleichzeitig auf, aber beide Prozesse kommen zum Stillstand, wenn der Abstand zwischen den Oberflächen größer als wenige nm wird.

Wenn die elektrische Feldstärke hoch genug ist (größer als etwa 10^4 kV cm^{-1}), können Elektronen unabhängig vom Abstand der beiden Oberflächen von der negativ geladenen Oberfläche ins Vakuum emittiert werden; dieser Vorgang wird als Feldemission bezeichnet. Eine hohe elektrische Feldstärke entspricht einer hohen Steigung des Potentialgradienten ($\Delta V/\Delta x$) (siehe Abbildung 8b). Bei einer Elektronenbindungsenergie von ca. 5 eV würde ein elektrisches Feld von $5 \times 10^9 \text{ V m}^{-1}$ ($5 \times 10^4 \text{ kV cm}^{-1}$) zu einer Breite der Potentialbarriere von nur etwa 1 nm führen, die ein Elektron leicht durchtunneln könnte. Ein elektrisches Feld dieser Größenordnung würde durch eine Oberflächenladungsdichte von ungefähr einer Elementarladung pro 4 nm^2 erzeugt werden. Es ist zwar kaum wahrscheinlich, dass der oben diskutierte Ionentransfermechanismus derartig hohe Ladungsdichten erzeugen kann, aber es ist möglich, dass andere Mechanismen, z. B. bei der Spaltung eines Kristalls, hierzu in der Lage wären. Als ein extremes Beispiel denke man an die Spaltung eines NaCl-Kristalls zwischen den Ebenen der Na^+ - und Cl^- -Ionen. Die Ladungstrennung bei der Spaltung eines Kristalls und die anschließende elektrische Entladung können Tribolumineszenz erzeugen;^[33] ein bekanntes Beispiel sind die Leuchterscheinungen beim Zerkauen von LifeSavers-Bonbons mit Wintergrüneschmack.^[34] In diesem Fall verstärkt das Methylsalicylat des Wintergrünaromas die normalerweise nur schwach blaue Fluoreszenz von ionisierten Stickstoffgasmolekülen. Die molekularen Details der Tribolumineszenz sind nicht geklärt, aber die bei der Spaltung freiwerdende Energie reicht offenbar aus, um Gasphasenreaktionen zu initiieren.^[35]

Unter den meisten Bedingungen bestimmt die elektrische Durchschlagsfestigkeit des umgebenden Gases die oberste Grenze für die stabile Oberflächenladungsdichte eines Elektrets. Ein elektrischer Durchschlag setzt ein, wenn ein zufällig anwesendes Elektron oder Ion in der Gasphase durch ein elektrisches Feld so beschleunigt wird, dass dessen Energie bei einer Kollision mit einem neutralen Gasmolekül ausreicht, um dieses Molekül zu ionisieren. In einer raschen Folge von Kollisionen und Ionisationen bilden sich dann so viele geladene Teilchen, dass ein leitfähiger Pfad durch das Gas entsteht.^[36] Zwar sind geladene Spezies in der Gasphase selten (die kosmische Strahlung erzeugt etwa 2 Ionenpaare pro $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$ in der Atmosphäre),^[11] aber wenn ein Ion in der Nähe eines geladenen Objekts erzeugt wird, kann es durch das elektrische Feld von diesem Objekt angezogen werden. Zu einem elektrischen Durchschlag in Luft kommt es bei einer elektrischen Feldstärke von ca. 30 kV cm^{-1} ; eine derartige Feldstärke würde von einer einheitlichen planaren Oberfläche mit einer Ladungsdichte von etwa 300 Elementarladungen pro Quadratmikrometer erzeugt werden, was auch die typische Grenze für die Aufladung einer ebenen Oberfläche ist. Diese Oberflächenladungsdichte entspricht einer Elementarladung pro 10^4 funktionellen Gruppen, wenn man die projizierte Fläche einer Methylgruppe auf der Oberfläche zugrundelegt. Wenn die hohe elektrische Feldstärke auf ein kleines Volumen begrenzt ist, z. B. im Fall einer kleinen geladenen Kugel, dann erhöht sich nach Harper die Schwelle für einen elektrischen Durchschlag.^[11] Es ist zu beachten, dass die elektrische Feldstärke und nicht die La-

dungsmenge bestimmt, ob es zu einem elektrischen Durchschlag kommt. Bei einer einheitlich geladenen Kugel muss nach dem Satz von Gauß das elektrische Feld an der Oberfläche proportional zur Gesamtladung der Kugel sein; die Dielektrizitätskonstante einer isolierten, einheitlich geladenen Kugel hat daher keinen Einfluss auf die Schwelle für einen elektrischen Durchschlag. Für den Fall einer uneinheitlichen Ladungsverteilung oder bei anderen Geometrien kann die Dielektrizitätskonstante des Substrats aber einen erheblichen Effekt haben. Als Beispiel können wir den Fall einer Ladung betrachten, die in einer bestimmten Region auf einem planaren dielektrischen Substrat lokalisiert ist. Wenn das Substrat eine hohe Dielektrizitätskonstante hat, wird das elektrische Feld in der Umgebung dieser geladenen Region reduziert, denn die im dielektrischen Substrat induzierten Dipole kompensieren einen Teil des elektrischen Feldes der Oberflächenladung. Ein Substrat mit einer hohen Dielektrizitätskonstante kann daher eine größere Oberflächenladungsdichte aufweisen als ein Substrat mit einer geringen Dielektrizitätskonstante.

Wir haben kürzlich die Kontaktelektisierung von Polymikrokugeln untersucht, die mit gebundenen Ionen und beweglichen Gegenionen funktionalisiert waren. Die maximale Aufladung, die wir bei diesen Kugeln beobachtet haben, entsprach genau Harpers Abschätzung der elektrischen Durchschlagsfestigkeit von Luft.^[15] Abbildung 9 zeigt die von uns beobachtete Aufladung von funktionalisierten Polystyrolmikrokugeln unterschiedlicher Durchmesser; die gestrichelte Linie entspricht der von Harper berechneten maximalen Aufladung. Wir konnten außerdem die elektrische Entladung einzelner Kugeln direkt beobachten. Wenn die Aufladung in einem Gas mit einer niedrigen elektrischen

Durchschlagsfestigkeit (A_r) erfolgte, war die Ladung der Mikrokugeln kleiner als bei einer Aufladung in Luft, dagegen war die Aufladung in einem Gas mit einer hohen elektrischen Durchschlagsfestigkeit (SF_6) größer.^[36] Diese Beobachtungen stützen unsere Hypothese, nach der bei diesen ionischen Elektreten die Kontaktelektisierung zunächst zu Ladungsdichten führt, die oberhalb der elektrischen Durchschlagsfestigkeit liegen; nachfolgende Durchschläge verkleinern dann die Ladung auf einen Betrag, der unterhalb dieser Grenze liegt.^[15]

Matsuyama und Yamamoto beobachteten, dass auch bei der Kontaktelektisierung von nichtionischen Nichtleitern an einer Metalloberfläche die Aufladung von der elektrischen Durchschlagsfestigkeit begrenzt wird.^[37,38] In ihren Experimenten hing die elektrische Feldstärke zwischen dem geladenen Teilchen und der Metalloberfläche auch von den im Metall induzierten Ladungen ab. Die Autoren beobachteten eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den gemessenen Ladungen und den maximalen Ladungen, die von einem Modell ohne anpassbare Parameter vorhergesagt wurden.

Es ist bekannt, dass die Entladung von Elektreten von der Luftfeuchtigkeit beeinflusst wird; eine sehr hohe Luftfeuchtigkeit verringert im Allgemeinen die Gefahren der „statischen Elektrizität“. Die Anwesenheit von Wasserdampf in der Atmosphäre *erhöht* die elektrische Durchschlagsfestigkeit von Luft: Bei Raumtemperatur ist sie bei 95 % relativer Luftfeuchtigkeit ca. 2 % höher als bei 40 % Luftfeuchtigkeit.^[36] Allerdings erhöht sich bei hoher Luftfeuchtigkeit die Oberflächenleitfähigkeit von Nichtleitern erheblich, da sich auf festen Oberflächen leitfähige Wasserfilme bilden.^[11] Unter feuchten Bedingungen kann Ladung auf der Oberfläche von Elektreten fließen, sodass eine Entladung gegen ein anderes Material oder gegen Erde stattfinden kann.

Horn, Smith und Grabbe beobachteten einen elektrischen Durchschlag zwischen zwei geladenen Nichtleiteroberflächen, als diese nach einer Kontaktelektisierung getrennt wurden.^[39] Sie brachten eine unbeschichtete Siliciumdioxidoberfläche in Kontakt mit einer zweiten Siliciumdioxidoberfläche, die mit einem Amin-terminierten Silan funktionalisiert worden war. Bei der Kontaktelektisierung, die wahrscheinlich auf einem Protonentransfer beruht, lud sich die unbeschichtete Oberfläche negativ und die Amin-beschichtete Oberfläche positiv auf. Die Oberflächen wurden getrennt, wobei mit einem Oberflächenkraftapparat die elektrostatische Kraft zwischen ihnen gemessen wurde. Im Abstandsbereich zwischen 1 und 3 μm beobachteten die Autoren mehrere abrupte diskontinuierliche Abnahmen der elektrostatischen Kraft; als Ursache schlugen sie elektrostatische Entladungen vor, die die geladenen Oberflächen teilweise neutralisierten. (Wahrscheinlich sind die endgültigen Oberflächenladungsdichten, die in der Arbeit angegeben wurden, nicht korrekt: Sie sind ca. zwei Größenordnungen höher als man nach der elektrischen Durchschlagsfestigkeit erwarten würde. Die Autoren berücksichtigten nicht, dass sich die Ladungen auf den Oberflächen nach einer Kontaktelektisierung seitlich ausbreiten;^[11] die anfängliche Kontaktfläche – 0.01 mm^2 – war daher wahrscheinlich deutlich kleiner als die Fläche, über die die Ladungen schließlich verteilt waren.)

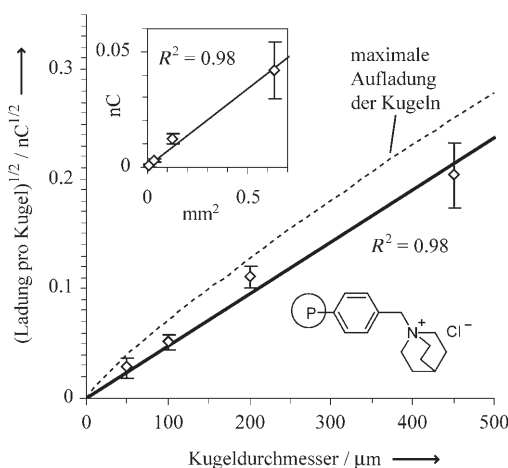


Abbildung 9. Korrelation zwischen der elektrostatischen Ladung auf einzelnen Mikrokugeln und der Kugelgröße. Der Einschub zeigt die lineare Beziehung der Ladung einer einzelnen Mikrokugel und der Größe ihrer Oberfläche; das Hauptdiagramm zeigt die lineare Beziehung zwischen der Quadratwurzel der Kugelladung und dem Durchmesser der Kugel. (Alle Kugeln waren mit den abgebildeten, kovalent gebundenen Tetraalkylammoniumkationen funktionalisiert und wurden durch Kontakt mit einer Aluminiumoberfläche aufgeladen, die einen nativen Aluminiumoxidfilm aufwies.) Die gestrichelte Linie entspricht der maximalen Aufladung, die sich aus der Durchschlagsfestigkeit von trockener Luft ergibt. (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [15].)

3.4. Anwendungen von ionischen Elektreten

Als ionisches Elektret betrachten wir jedes Material mit einer elektrostatischen Nettoladung, die aus einer unterschiedlichen Zahl von kationischen und anionischen Ladungseinheiten resultiert. Ionische Elektrete können durch die Kontaktelektrisierung von Materialien, die bewegliche Ionen und gebundene Gegenionen enthalten, über einen Ionentransfermechanismus gebildet werden. Auch andere Methoden der Aufladung, z. B. Koronaentladung oder Bestrahlung mit Elektronen, können letztlich zur Bildung ionischer Ladungen führen, wenn Elektronen durch Atome oder funktionelle Gruppen eingefangen werden;^[1] wir wollen unsere Definition aber auf Materialien begrenzen, die ausdrücklich bewegliche Ionen enthalten und durch Kontaktelektrisierung aufgeladen werden. Beispiele für ionische Elektrete sind Polymere mit kovalent gebundenen Ionen und beweglichen Gegenionen, Polymere, die mit organischen Salzen (Ladungskontrollreagentien) dotiert sind, und anorganische Materialien wie Glas, die bewegliche Ionen auf ihrer Oberfläche aufweisen. Das Vorzeichen der Aufladung dieser Materialien bei Kontaktelektrisierung erhält man aus dem Ionentransfermodell. Die Aufladung durch Kontaktelektrisierung kann berechnet werden und ist reproduzierbar, und sie bietet eine einfache und kostengünstige Alternative zu anderen Methoden der Elektretaufladung. Da letztlich die Durchschlagsfestigkeit der Luft die auf einem Elektret stabile Ladungsmenge bestimmt, sind die Ladungsdichten, die durch den physikalischen Ionentransfer zwischen zwei Oberflächen erhalten werden (mehrere hundert Elementarladungen pro Quadratmikrometer), vergleichbar mit den Ladungsdichten, die man mit anderen Aufladungsmethoden erhält.^[1] Die zuverlässige Aufladung von Tonerpartikeln, bei denen es sich meist um ionische Elektrete handelt, ist eine wesentliche Voraussetzung für elektrophotographische Anwendungen.^[20] Die Kontaktelektrisierung ist zwar auch Bestandteil einiger Methoden der elektrostatischen Pulverbeschichtung und der elektrostatischen Spritzlackierung, aber bei diesen Anwendungen ist die Verwendung von ionischen Ladungskontrollreagentien bisher eingeschränkt.^[40] Die Aufladung der Pulver- oder Farbpartikel erfolgt normalerweise an einem Metallgitter, das auf einem hohen elektrostatischen Potential gehalten wird; der Mechanismus besteht aus einer Kombination von direktem Elektronentransfer und Koronaentladung (worauf vermutlich die Immobilisierung von Elektronen im Lack oder im Polymermedium folgt).^[6]

Wir haben vor kurzem damit begonnen, weitere potentielle Anwendungen von ionischen Elektreten zu untersuchen. Eine mögliche Anwendung ist der Einsatz in selbstorganisierenden Systemen. Wir haben Polystyrolmikrokugeln synthetisiert, die bewegliche Ionen und kovalent gebundene Gegenionen enthielten (siehe Abbildung 6). Entsprechend dem Ionentransfermechanismus luden sich diese Materialien positiv oder negativ auf. Derartige Mikrokugeln mit Durchmessern zwischen 5 und 50 μm zeigten nach ihrer Kontaktelektrisierung eine elektrostatische Selbstorganisation, indem sie sich mit einer Ausbeute von 99,9% an entgegengesetzt geladene größere Kugeln anlagerten. Die Mikrostrukturen kamen durch die elektrostatische Anziehung zwischen ent-

gegengesetzt geladenen Kugeln zustande, wobei die Abstoßung zwischen den gleichgeladenen Kugeln eine Adhäsion verhinderte (Abbildung 10).^[41] Mithilfe des Ionentransfermodells der Kontaktelektrisierung haben wir auch Materialien hergestellt, die ein Ladungsmuster im Mikrometerbereich aufweisen; mit diesem Ladungsmuster lässt sich die elektrostatische Selbstorganisation von geladenen Mikropartikeln steuern (Abbildung 11).^[15] Glasmikrokugeln, deren Oberfläche auf der einen Hälfte mit beweglichen Kationen und auf der anderen Hälfte mit beweglichen Anionen funk-

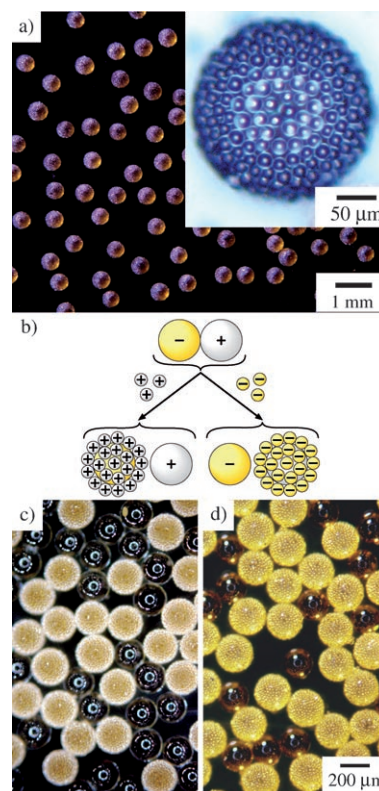


Abbildung 10. Selbstorganisation von Polystyrolmikrokugeln, die kovalent gebundene Ionen und bewegliche Gegenionen enthalten (siehe Abbildung 6). a) Optische Mikrophotographien der Aggregatstrukturen, die sich aus einer Kombination von negativ geladenen Kugeln mit einem Durchmesser von 200 μm (gelb) und positiv geladenen Kugeln mit einem Durchmesser von 20 μm (farblos) ergeben. b) Schema der elektrostatischen Selbstorganisation von funktionalisierten Polystyrolmikrokugeln, die durch Kontaktelektrisierung aufgeladen wurden. Das Experiment demonstriert sowohl die Anziehung zwischen entgegengesetzt geladenen Kugeln als auch die Abstoßung zwischen gleichgeladenen Kugeln. c) Optische Mikrophotographie der Aggregatstruktur einer Mischung von positiv geladenen Kugeln mit einem Durchmesser von 200 μm (farblos), negativ geladenen Kugeln mit einem Durchmesser von 20 μm (gelb) und positiv geladenen Kugeln mit einem Durchmesser von 20 μm (farblos). Die gelben Kugeln sind vollständig mit einer Monoschicht der kleinen Kugeln bedeckt, während die farblosen Kugeln unbedeckt bleiben. d) Optische Mikrophotographie (gleicher Maßstab) der Aggregatstruktur einer Mischung von positiv geladenen Kugeln mit einem Durchmesser von 200 μm (farblos), negativ geladenen Kugeln mit einem Durchmesser von 200 μm (gelb) und negativ geladenen Kugeln mit einem Durchmesser von 20 μm (gelb). Nun sind die farblosen Kugeln mit einer Monoschicht der kleinen gelben Kugeln bedeckt, während die großen gelben Kugeln unbedeckt bleiben. (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [41].)

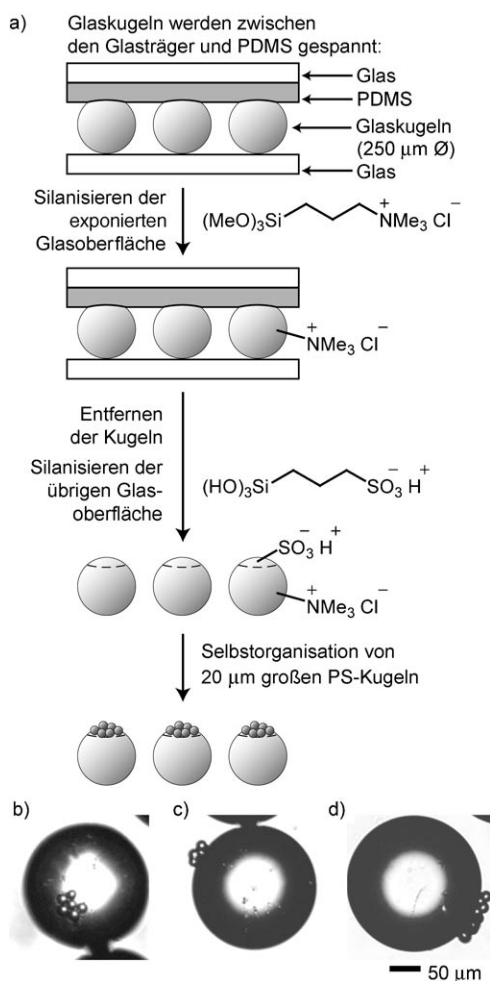


Abbildung 11. a) Prozedur zur Strukturierung der Oberfläche von Glaskugeln (Durchmesser 250 µm) mit ionisch funktionalisierten Silanen. Die PDMS-Blöcke verhindern eine Anbindung des Tetraalkylammoniumsilans in der Umgebung des „Nordpols“ jeder Kugel. Das resultierende Strukturmuster aus kovalent gebundenen Ionen erzeugt ein Ladungsmuster, das die Selbstorganisation von positiv geladenen Mikrokugeln (Durchmesser 20 µm) steuert. b–d) Optische Mikrophotographien (alle im gleichen Maßstab) von drei selbstorganisierten Strukturen. Die selektive Adhäsion der kleinen negativ geladenen Kugeln in einem kleinen Bereich auf der Oberfläche der großen Kugeln zeigt, dass die negative Ladung der großen Kugeln auf diesen Bereich beschränkt ist. (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [15].)

tionalisiert wurden (die „hälftigen“ Kugeln in Abbildung 6), haben nach einer Kontaktelektroskopie nur eine sehr geringe Nettoladung.^[15] Dieser Ansatz könnte zu Materialien führen, die bei einer Kontaktelektroskopie keine Nettoladung aufbauen.

4. Die Rolle von Wasser bei der Kontaktelektroskopie

In vielen aktuellen Untersuchungen der Kontaktelektroskopie wurden saubere, gut charakterisierte Oberflächen im Vakuum oder in einem Inertgas wie Stickstoff eingesetzt.^[11,18] Wie Harper im Vorwort seiner Monographie allerdings er-

klärt, „sollte man nicht vergessen, dass für die Technologie im Bereich der statischen Aufladung beispielsweise das Verhalten von Hundefutter interessanter sein könnte als das von hochreinem Germanium.“^[11] Durch die Feuchtigkeit der Luft scheidet sich auf nahezu allen Oberflächen ein dünner Wasserfilm ab. Selbst hydrophobe Fluorkohlenstoffoberflächen adsorbieren Wasser aus der Luft, wie gravimetrische Messungen an PTFE (bei 80 % rel. Luftfeuchtigkeit wurde die Adsorption von ungefähr 2 Wasser-Monoschichten beobachtet)^[42] und Infrarotabsorptionsmessungen an Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) (FEP) (ca. 1.5 Wasser-Monoschichten bei 80 % rel. Luftfeuchtigkeit)^[43] ergeben haben. Auch wenn sich das Wasser auf diesen hydrophoben Substraten eher in lokalen „Inseln“ sammelt anstatt einen kontinuierlichen Film zu bilden, beeinflusst die Gegenwart von Wasser in jedem Fall die Oberflächenleitfähigkeit^[42] und wahrscheinlich auch die Kontaktelektroskopie unter Normalbedingungen.

4.1. Ionen an der Festkörper/Wasser-Grenzfläche: die elektrische Doppelschicht

Elektrostatische Wechselwirkungen in Wasser unterscheiden sich recht deutlich von elektrostatischen Wechselwirkungen in Luft oder im Vakuum. Wasser hat drei wichtige elektrische Eigenschaften: 1) In der Volumenphase hat Wasser eine hohe Dielektrizitätskonstante ($\epsilon = 78$ bei 298 K), die die Stärke aller elektrostatischen Wechselwirkungen um diesen Faktor reduziert. (An einer Grenzfläche kann die Dielektrizitätskonstante von Wasser allerdings erheblich kleiner sein.)^[44] 2) Wässrige Lösungen enthalten bewegliche Ionen (H^+ , OH^- und andere Elektrolytionen), die eine zusätzliche Abschirmung elektrostatischer Ladungen bewirken. 3) Die Dielektrizitätskonstante von Wasser ist stark temperaturabhängig, was die Bedeutung der Entropie bei der Solvatisierung von Ionen widerspiegelt.^[45] (Tatsächlich scheint sowohl die Anziehung entgegengesetzter Ladungen als auch die Abstoßung gleicher Ladungen in Wasser zum größten Teil ein entropischer und weniger ein enthalpischer Effekt zu sein.)^[45] Abbildung 12a zeigt schematisch die Grenzfläche zwischen einer geladenen Festkörperoberfläche und einer wässrigen Lösung; diese Grenzflächenstruktur wird meist als „elektrische Doppelschicht“ bezeichnet, obwohl sie häufig in mehr als zwei Schichten unterteilt wird. In der Abbildung nehmen wir an, dass die feste Phase eine positive elektrostatische Ladung aufgrund von kovalent gebundenen Kationen an der Oberfläche aufweist. Einige der Gegenionen (Anionen) sammeln sich auf der Festkörperoberfläche und bilden eine immobilisierte Schicht (die Stern-Schicht). Die übrigen Anionen bilden zusammen mit anderen Elektrolytionen eine diffuse „Ionenatmosphäre“ (die Gouy-Chapman-Schicht), die sich in die Elektrolytlösung ausdehnt. Die ganze Grenzflächenregion (die positiv geladene Oberfläche und die Gegenionen und Elektrolytionen in der Stern- und Gouy-Chapman-Schicht) ist elektrisch neutral.

Eine exzellente Darstellung der elektrischen Doppelschicht findet man in dem klassischen Buch von Adamson;^[46] wir geben hier eine kurze Zusammenfassung. Im Gleichge-

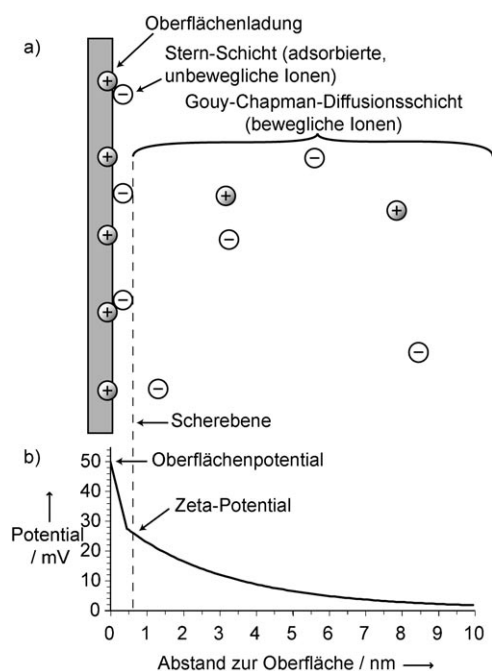


Abbildung 12. a) Modell der Grenzfläche zwischen einem geladenen Festkörper und einer wässrigen Elektrolytlösung. b) Berechnetes mittleres elektrostatisches Potential für das in (a) gezeigte Modell. Die Diskontinuität in der Ableitung des Potentials in der Stern-Schicht ist physikalisch nicht realistisch, sondern ein Artefakt, der aus der Behandlung der Ionen in der Stern-Schicht als unbewegliche Punktladungen folgt, die alle in einer Ebene lokalisiert sind. In einem geringen Abstand von dieser Diskontinuität, an der äußeren Kante der Schicht der unbeweglichen Ionen, wird die Position der Scherebene erwartet.

wicht muss das elektrochemische Potential $\bar{\mu}_i$ jeder Ionenspezies überall den gleichen Wert haben [Gl. (2)].

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^\circ + RT \ln c_i + z_i F \psi \quad (2)$$

Hier bezeichnet c_i die lokale Konzentration der Ionenspezies i , z_i (mit Vorzeichen) ist die Valenz dieser Spezies, F ist die Faraday-Konstante und ψ das mittlere lokale elektrische Potential. Die Gleichung kombiniert die beiden thermodynamischen Faktoren, die auf ein Elektrolytion einwirken: die elektrostatische Energie, repräsentiert durch den Term $z_i F \psi$, und die Verdünnungsentropie, repräsentiert durch $RT \ln c_i$. (Da die Ionen als Punktladungen in einem kontinuierlichen dielektrischen Medium betrachtet werden, ist die Verdünnungsentropie in dieser Näherung die einzige Entropieart, die betrachtet wird.) Mit der Voraussetzung, dass $\bar{\mu}_i$ überall den gleichen Wert aufweisen muss, können wir die Boltzmann-Verteilungen für die beiden Ionen eines symmetrischen Elektrolyts mit der (vorzeichenfreien) Valenz z ableiten [Gl. (3); $F/R = e/k$].

$$\frac{c_+}{c} = \exp\left(-\frac{z e \psi}{k T}\right) \quad \frac{c_-}{c} = \exp\left(\frac{z e \psi}{k T}\right) \quad (3)$$

Hier ist c_+ die lokale Konzentration der Kationen, c_- die Konzentration der Anionen und c die Elektrolytkonzentration in der Volumenphase im unendlichen Abstand von der

Grenzfläche (wo definitionsgemäß $\psi = 0$ gilt). Die Poisson-Gleichung der klassischen Elektrostatik verknüpft die Anwendung des Laplace-Operators auf das elektrische Potential ψ mit der lokalen Ladungsdichte, die der Differenz $z e (c_+ - c_-)$ entspricht, und mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ [Gl. (4)].

$$\nabla^2 \psi = -\frac{z e (c_+ - c_-)}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (4)$$

Die Kombination der Gleichungen (3) und (4) ergibt die Poisson-Boltzmann-Gleichung [Gl. (5)].

$$\nabla^2 \psi = \frac{2 c z e}{\epsilon_0 \epsilon} \sinh \frac{z e \psi}{k T} \quad (5)$$

Mithilfe dieser Gleichung können wir an jedem Ort in einer Elektrolytlösung den Gleichgewichtswert des elektrischen Potentials berechnen; nach Gleichung (3) bestimmt das elektrische Potential die Konzentration der Ionen. Die Poisson-Boltzmann-Gleichung ermöglicht die näherungsweise Berechnung der Ionenkonzentrationen in der diffusen Gouy-Chapman-Schicht. Insbesondere können wir die Ausdehnung dieser diffusen Ionenatmosphäre abschätzen. Für den Fall $z e \psi / k T \ll 1$ können wir die lineare Näherung $\sinh x \approx x$ einsetzen und so die Debye-Hückel-Gleichung [Gl. (6)] erhalten.

$$\nabla^2 \psi = \frac{2 c z^2 e^2 \psi}{\epsilon_0 \epsilon k T} = \kappa^2 \psi \quad (6)$$

Die Größe κ , die die Dimension einer inversen Länge besitzt, wird als Debye-Parameter bezeichnet. Die Lösung der Debye-Hückel-Gleichung für eine geladene planare Oberfläche mit dem Potential ψ_0 an der Grenzfläche wird durch Gleichung (7) gegeben, wobei x der Abstand von der Oberfläche ist.

$$\psi = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad (7)$$

Die Debye-Länge $1/\kappa$ entspricht dem Abstand, an dem das Potential nur noch $1/e$ seines ursprünglichen Wertes an der Oberfläche beträgt; bei einer Lösung eines univalenten Elektrolyten mit einer Konzentration von 0.01M weist die Debye-Länge bei einer Temperatur von 25°C einen Wert von 3 nm auf. Wenn die lineare Näherung von Debye nicht anwendbar ist, fällt das Potential mit dem Abstand noch schneller ab.

Die Ionen in der Stern-Schicht werden durch elektrostatische Kräfte und spezifische Wechselwirkungen mit der Oberfläche beeinflusst. Stern beschrieb diese Ionen mit einer Langmuir-Adsorptionsisotherme, die einen zusätzlichen Term für die elektrostatischen Wechselwirkungen besaß;^[46] eine Beschreibung dieses quantitativen Modells der Adsorption in der Stern-Schicht würde den Rahmen dieses Aufsatzes übersteigen.

Abbildung 12b zeigt den berechneten Verlauf des elektrostatischen Potentials an einer typischen Grenzfläche zwischen einer wässrigen Lösung und einem Festkörper. Die Parameterwerte wurden so gewählt, dass sie der schematischen, ungefähr maßstabsgetreuen Darstellung in Abbil-

dung 12a entsprechen: In jedem Oberflächenabschnitt von 10 nm^2 befindet sich ein gebundenes Kation, 3/5 dieser Kationen werden durch die Anionen in der Stern-Schicht neutralisiert, die Elektrolytkonzentration in der Volumenphase beträgt 0.01 M und die Temperatur ist 298 K . Unter diesen Bedingungen ergibt sich für die Debye-Länge ein Wert von ca. 3 nm .

Es gibt einen wichtigen Unterschied zwischen den Ionen in der Gouy-Chapman-Schicht und den Ionen, die kovalent gebunden oder in der Stern-Schicht adsorbiert sind. Wenn die wässrige Lösung aufgrund einer externen Kraft eine Fließbewegung relativ zur festen Oberfläche eingeht, bewegen sich die Ionen in der Gouy-Chapman-Schicht zusammen mit der Flüssigkeit, während die Ionen in der Stern-Schicht (zusammen mit der ersten adsorbierten Schicht von Solvensmolekülen) unbeweglich auf der Oberfläche verharren. Die hypothetische Ebene, die die unbewegliche Stern-Schicht von der beweglichen Gouy-Chapman-Schicht trennt, wird als Scherebene bezeichnet (siehe Abbildung 12); man definiert das elektrische Potential an dieser Ebene als Zeta-Potential. Die Unterteilung in bewegliche und unbewegliche Ionen führt zu einer Reihe von Effekten, die zusammen als elektrokinetische Phänomene bekannt sind: Elektrophorese, Elektroosmose, Strömungspotential, Strömungsstrom, Sedimentationspotential, Sedimentationsstrom.^[44,47] Diese experimentellen Phänomene lassen sich zusammen mit geeigneten theoretischen Modellen dazu einsetzen, das Zeta-Potential an der Grenzfläche zwischen einem geladenen Festkörper und einer wässrigen Elektrolytlösung zu bestimmen. Eine besondere Bedeutung kommt dem Vorzeichen des Zeta-Potentials zu: Es gibt die Nettoladung der immobilisierten Ionen auf einer Festkörperoberfläche an.

4.2. Die Rolle von Wasser bei der Kontaktelektrisierung von Materialien mit beweglichen Ionen

Bei der Kontaktelektrisierung von Feststoffen spielt Wasser, das aus der Atmosphäre adsorbiert wird, eine komplexe Rolle. Ein Effekt des adsorbierten Wassers besteht darin, die (ionische) Oberflächenleitfähigkeit von nichtleitenden Feststoffen zu erhöhen.^[11] Aufgrund dieser Leitfähigkeitserhöhung können sich Ladungen, die zunächst in bestimmten Regionen lokalisiert sind, auf der Oberfläche ausbreiten, sodass schließlich eine Entladung gegen Erde stattfinden kann. Da sich jede Ladungsanreicherung durch laterale Bewegungen der Ionen auf der Oberfläche schnell verteilt, beobachtet man normalerweise keine statische Elektrizität bei hoher Luftfeuchtigkeit.

Diaz untersuchte den Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit (RH) auf die Kontaktelektrisierung von Polymeren, die gebundene Ionen und bewegliche Gegenionen enthielten.^[48] Bei 0% RH beobachtete er fast keine Kontaktelektrisierung, im Bereich von 30% RH war die Kontaktelektrisierung maximal, und über 40% RH nahm sie wieder ab. Diaz und Mitarbeiter beobachteten auch, dass die Dicke des adsorbierten Wasserfilms (ellipsometrisch gemessen) auf den ionenhaltigen Polymeren nahezu linear mit der relativen Luftfeuchtigkeit anstieg; die mittlere Dicke der Wasser-

schicht betrug bei 90% RH ca. 0.4 nm , dieser Wert entspricht etwa 1.5 Wassermoleküllschichten. Die Abnahme der Kontaktelektrisierung bei hoher Luftfeuchtigkeit ist nicht überraschend, die Ursache liegt wahrscheinlich in der oben beschriebenen höheren Oberflächenleitfähigkeit. Der Rückgang der Kontaktelektrisierung auf nahezu null bei 0% RH legt nahe, dass Wasser ein notwendiger Faktor für den Ionentransfer während der Kontaktelektrisierung ist.

Diaz schlug vor, dass sich beim Kontakt von zwei Oberflächen, die jeweils einen adsorbierten Wasserfilm haben, eine „Wasserbrücke“ zwischen den Oberflächen bildet. Abbildung 13 zeigt den Ionentransfermechanismus der Kontaktelektrisierung und verdeutlicht diesen Effekt des Wassers. Sobald sich die Wasserbrücke bildet, können bewegliche Ionen in dem entstandenen dünnen Wasserfilm diffundieren.

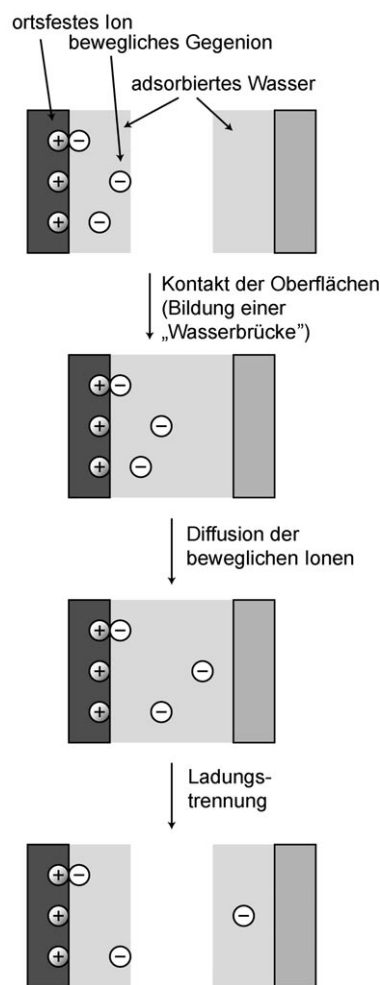


Abbildung 13. Rolle des Wassers beim Ionentransfermechanismus der Kontaktelektrisierung von Polymeren, die kovalent gebundene Ionen und bewegliche Gegenionen enthalten. (Die Abbildung ist nicht maßstabsgetreu; die Dicke einer einzelnen Wassermoleküllschicht beträgt ca. 0.3 nm .) Bei den beweglichen Ionen kann es sich um Gegenionen aus dem Polymer oder um andere Ionen aus der wässrigen Phase, z. B. H^+ oder OH^- , handeln. Wie im Fall der Gouy-Chapman-Doppelschicht wirken elektrostatische Kräfte auf eine Anreicherung der beweglichen Ionen an der geladenen Oberfläche hin, während entropische Wechselwirkungen auf die Diffusion dieser Ionen hinwirken; die Lage des Gleichgewichts zwischen Elektrostatik und Entropie wird durch die Temperatur der Umgebung (kT) bestimmt.

Wenn die Dicke der Wasserbrücke im Bereich von 1 bis 2 nm liegt, ist sie kleiner als die Debye-Länge in einer typischen wässrigen Lösung. Bei diesem geringen Abstand sind die entropischen Einflüsse (Ausbreitung durch Diffusion) auf die Ionen mit den elektrostatischen Kräften vergleichbar, sodass sich die beweglichen Ionen über die gesamte Breite der Wasserbrücke verteilen werden. Die hohe Dielektrizitätskonstante von Wasser reduziert die elektrostatische Energie, die für die Trennung der beweglichen Ionen von ihren Gegenionen aufgewendet werden muss. Wenn sich die Wasserbrücke wieder in zwei einzelne adsorbierte Wasserfilme aufteilt, kommt es schließlich zur Ladungstrennung. Wie schon anhand des Ionentransfermechanismus diskutiert, werden die Ionen kinetisch gefangen, sobald der Abstand zwischen den beiden Wasserschichten groß genug ist. Dieser Mechanismus der Kontaktelektrisierung erfordert wahrscheinlich sehr dünne Wasserschichten. (Wenn ein Wasserfilm dicker als ca. 2 nm ist, weist der zentrale Teil des Films bereits Eigenschaften der Volumenphase von Wasser auf.)^[49] Wenn dicke Wasserfilme vorhanden wären, würde die ionische Leitfähigkeit in diesen Wasserfilmen zu einer Entladung bei der Trennung der Materialien führen, da die für den Ionentransfermechanismus erforderliche kinetische Immobilisierung der Ionen auf den Oberflächen nicht gewährleistet ist. Ein extremes Beispiel ist die Trennung von zwei entgegengesetzt geladenen Kolloidpartikeln in einer wässrigen Lösung; dabei wird es zu keiner makroskopischen Ladungstrennung kommen, denn jedes geladene Kolloidteilchen wird eine Gleichgewichtsionenatmosphäre aus gleichen und entgegengesetzten Ladungen mit sich führen.

Nach dem Ionentransfermodell der Kontaktelektrisierung würde man einen direkten Zusammenhang zwischen dem Zeta-Potential eines ionenhaltigen Materials und der Kontaktelektrisierung dieses Materials erwarten. Ein Material mit kovalent gebundenen Kationen und beweglichen Anionen hat ein positives Zeta-Potential und wird sich bei einer Kontaktelektrisierung positiv aufladen; die entgegengesetzte Aufladung wird in einem Material mit kovalent gebundenen Anionen und beweglichen Kationen erhalten. Sowohl bei elektrokinetischen Phänomenen als auch bei der Kontaktelektrisierung unterscheidet man zwischen ortsfesten und beweglichen Ionen: In der Elektrokinetik bewegen sich die beweglichen Ionen mit dem Solvens, während die ortsfesten auf der Oberfläche bleiben; in der Kontaktelektrisierung werden die beweglichen Ionen auf die andere Oberfläche übertragen, während die ortsfesten Ionen an ihrem Platz bleiben. Neben der offensichtlichen Korrelation zwischen dem Zeta-Potential und der Kontaktelektrisierung bei Polymeren, die gebundene Ionen und bewegliche Gegenionen enthalten, beobachteten Forssberg und Mitarbeiter eine Korrelation zwischen den Zeta-Potentialen von verschiedenen anorganischen Mineralien und der Kontaktelektrisierung dieser Mineralien.^[50] Die Zeta-Potentiale von anorganischen Feststoffen hängen von der Gegenwart dissozierbarer ionischer funktioneller Gruppen (häufig Oxide) auf ihrer Oberfläche ab;^[47] nach dem Ionentransfermodell gibt es einen ähnlichen Zusammenhang zwischen der Kontaktelektrisierung dieser Feststoffe und der Anwesenheit von beweglichen Ionen auf ihrer Oberfläche.^[11]

Baur und Mitarbeiter beobachteten eine ähnliche Korrelation zwischen dem elektrokinetischen Verhalten und der Kontaktelektrisierung bei Polymeren, die mit organischen Salzen (Ladungskontrollreagentien) dotiert wurden.^[51] Viele dieser organischen Salze sind Tenside (z. B. Cetylpyridiniumbromid, verwendet von Mizes und Mitarbeitern).^[29] Die großen organischen Ionen reichern sich an der Wasser-Luft- oder Wasser-Festkörper-Grenzfläche an, während die kleinen anorganischen Gegenionen in der wässrigen Volumenphase bleiben. Diese Salze haben häufig auch hygroskopische Eigenschaften und erleichtern so die Adsorption von Wasser auf der Oberfläche von eigentlich hydrophoben organischen Polymeren. Aus der bevorzugten Adsorption von hydrophoben organischen Ionen in der Stern-Schicht resultiert ein Zeta-Potential, das das gleiche Ladungsvorzeichen wie die organischen Ionen aufweist.^[47] Auch die Beobachtung, dass die kleinen Gegenionen (deren Adsorption in der Stern-Schicht weniger wahrscheinlich ist) bei der Kontaktelektrisierung von Polymeren, die mit organischen Salzen dotiert sind, bevorzugt übertragen werden, lässt sich mit der Adsorption der organischen Ionen in der Stern-Schicht erklären. Diese Erklärung der unterschiedlichen Transferneigung von kleinen und großen Ionen ist einleuchtender als die übliche Annahme, dass kleine Ionen einfach beweglicher als große Ionen sind. Zwar sind große Ionen (z. B. Tetraalkylammoniumionen) im Allgemeinen etwas weniger beweglich als kleine Ionen (z. B. Halogenidionen), wie man an ihren Diffusionskoeffizienten in Wasser erkennt,^[52] aber die geringfügig langsamere Diffusion, die ein großes Ion im Vergleich zu einem kleinen Ion über eine Distanz von wenigen nm aufweist (ein Prozess in der Größenordnung von 10^{-9} Sekunden), kann die beobachteten Effekte, die diese ionischen Dotierstoffe bei der Kontaktelektrisierung ausüben, nicht erklären.

Law und Mitarbeiter untersuchten in einer aufschlussreichen Arbeit die Kontaktelektrisierung von Poly(styrol-*co*-butadien), das mit verschiedenen Alkalimetall-di-*tert*-butylsalicylaten dotiert war; dabei beobachteten sie, dass die Größe der Aufladung in der Reihenfolge $\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ zunahm.^[53] Diese Beobachtung stützt die Hypothese, dass die Adsorption von Ionen in der Stern-Schicht eine wichtigere Rolle für die Kontaktelektrisierung spielt als die Beweglichkeit der Ionen. Das am wenigsten hydratisierte Kation dieser Alkalimetalle ist Caesium, es hat daher auch die größte Tendenz zur Adsorption in der Stern-Schicht; dagegen ist Lithium am stärksten hydratisiert und wird kaum in der Stern-Schicht adsorbiert werden.^[47] Die Coadsorption von Cs^+ -Kationen und den organischen Anionen in der Stern-Schicht würde zu einem geringeren Transfer dieser Kationen (relativ zu Li^+) und zu einer geringeren Kontaktelektrisierung führen, was auch mit den Beobachtungen von Law übereinstimmt. Das übliche, auf der unterschiedlichen Ionenbeweglichkeit basierende Argument würde dagegen zum entgegengesetzten Ergebnis führen, denn Caesium ist in Wasser das beweglichste Kation, während Lithium die kleinste Beweglichkeit aufweist,^[52] sodass der Transfer der Caesiumionen bevorzugt wäre.

4.3. Die Rolle von Wasser bei der Kontaktelektrisierung von nichtionischen Materialien

Eine Beziehung zwischen den elektrokinetischen Eigenschaften (z. B. dem Zeta-Potential) und der Kontaktelektrisierung könnte helfen, den Mechanismus oder die Mechanismen der Kontaktelektrisierung von nichtionischen Materialien unter Normalbedingungen zu verstehen. Ein Blick auf die triboelektrische Reihe (Abbildung 1a) zeigt, dass viele verbreitete Polymere, z. B. PMMA, Polyethylen, Polystyrol oder PTFE, eine Kontaktelektrisierung eingehen, obwohl sie keine beweglichen Ionen haben. Trotz der erheblichen Fortschritte, die von Diaz, Law und Mizes im Verständnis der Kontaktelektrisierung ionenhaltiger Materialien gemacht wurden, ist die allgemein beobachtete Kontaktelektrisierung zwischen nichtionischen organischen Polymeren bisher nicht geklärt. Damit kehren wir zu der Frage zurück, die auch Harper beschäftigte: Wenn die Kontaktelektrisierung von nichtleitenden Polymeren durch einen Transfer oder eine asymmetrische Verteilung von Ionen zwischen zwei Oberflächen verursacht wird, wie sind dann diese Ionen beschaffen und woher stammen sie?

Eine Betrachtung der Zeta-Potentiale organischer Polymere lässt auf eine mögliche Erklärung schließen. Eine Korrelation zwischen dem Zeta-Potential und der Aufladung mehrerer organischer Polymere durch Kontaktelektrisierung an einer goldbeschichteten Metallkugel ist in Abbildung 14 gezeigt. Die Werte des Zeta-Potentials stammen aus einer einzelnen Untersuchung von Jacobasch und Mitarbeitern;^[54] häufig weisen Zeta-Potentiale, die von verschiedenen Forschergruppen unter verschiedenen Bedingungen bestimmt wurden, eine erhebliche Streuung auf.^[55] Ebenso stammen die Daten der Kontaktelektrisierung aus einer einzelnen Untersuchung, die kürzlich von uns durchgeführt wurde.^[14] In Abbildung 14 ist jedes Polymer enthalten, dass in

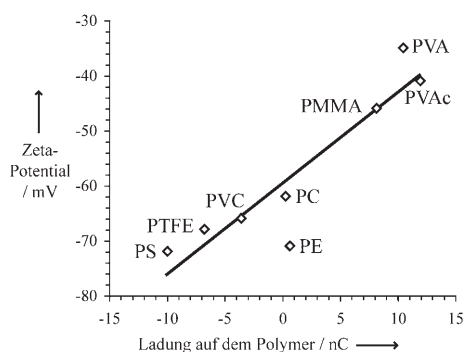


Abbildung 14. Korrelation ($R = 0.92$) zwischen der Kontaktelektrisierung und dem Zeta-Potential für acht Polymere. (Die Abkürzungen für die Polymere sind die gleichen wie in Abbildung 1.) Polyethylen (PE) und Polyvinylalkohol (PVA) zeigen deutliche Abweichungen von der linearen Korrelation. Die Daten der Kontaktelektrisierung wurden Lit. [14] entnommen, die Werte des Zeta-Potentials stammen aus Lit. [54]. Für den mit PVAc (Polyvinylacetat) gekennzeichneten Datenpunkt wurde zwar der Ladungswert von Polyvinylacetat eingesetzt, für den Wert des Zeta-Potentials wurde aber auf das verwandte Polymer Celluloseacetat zurückgegriffen, das nach Lit. [13] eine ähnliche Kontaktelektrisierung wie Polyvinylacetat aufweist.

beiden Arbeiten untersucht wurde. Jeder dieser Datensätze sollte in sich konsistent sein, aber natürlich waren die Polymerproben, an denen das Zeta-Potential bestimmt wurde, nicht identisch mit den Proben für die Kontaktelektrisierung. Es gibt zwei deutliche Ausreißer: Polyethylen und Polyvinylalkohol. In kommerziellen Polyethylenfilmen sind oft Weichmacher enthalten, und Polyethylen geht leicht eine Autoxidation ein; tatsächlich sollten nach der üblichen triboelektrischen Reihe (Abbildung 1a) Polyethylen und Polystyrol eine ähnliche Aufladung bei der Kontaktelektrisierung aufweisen; dieses Verhalten wäre dann auch zu den Zeta-Potentialen konsistent. Polyvinylalkohol ist hydrophil, und die Kontaktelektrisierung könnte durch den Wert der Luftfeuchtigkeit in der Umgebung beeinflusst werden (die Kontaktelektrisierung wurde bei 20–24 % RH gemessen, während das Zeta-Potential in Wasser bestimmt wurde). PVA neigt außerdem zur Adsorption von Kationen aus der Umgebung (z. B. befanden sich K^+ -Kationen in der Pufferlösung für die Messung der Zeta-Potentiale); möglicherweise werden daher positivere Werte für das Zeta-Potential gemessen als es ohne eine solche Adsorption von Kationen der Fall sein würde. Für eine Überprüfung der Korrelation wäre es wünschenswert, Zeta-Potential und Kontaktelektrisierung an einem einzelnen Probensatz von Polymerfilmen unter vergleichbaren Bedingungen zu bestimmen.

Von einem neutralen organischen Polymer, das keine ionischen funktionellen Gruppen enthält, würde man erwarten, dass es keine Oberflächenladung und somit ein Zeta-Potential von null aufweist. Tatsächlich zeigten aber alle Polymere ein negatives Zeta-Potential; diese Beobachtung legt nahe, dass sich bevorzugt Anionen aus der wässrigen Phase in der immobilen Stern-Schicht ansammeln. Jacobasch bestimmte die Zeta-Potentiale in wässriger KCl-Lösung, die Anionen in der Stern-Schicht könnten daher Chlorid- oder Hydroxidionen sein. Messungen der Zeta-Potentiale durch Werner und Mitarbeiter ergaben eine ausgeprägte Bevorzugung der Hydroxidadsorption an einer Wasser-Fluorpolymer-Grenzfläche, und zwar selbst dann, wenn Chloridionen in signifikanten Konzentrationen vorhanden waren.^[56] Die negativen Werte des Zeta-Potentials dieser organischen Polymere scheinen also aus der Adsorption von Hydroxidionen in der Stern-Schicht zu resultieren.

Die Anreicherung von Hydroxidionen an der Grenzfläche zwischen Wasser und einem organischen Polymer scheint ein spezielles Beispiel für ein allgemeineres Verhalten zu sein: Anionen, insbesondere Hydroxidionen, scheinen sich häufig an Wasser-Festkörper- und Wasser-Luft-Grenzflächen anzureichern.^[56–63] Um dieses Verhalten zu erklären, müssen wir zunächst kurz das allgemeine Verhalten von Ionen an wässrigen Grenzflächen beschreiben.

Bis weit in das 20. Jahrhundert glaubten Chemiker, dass sich an der Oberfläche einer wässrigen Elektrolytlösung keine Ionen befinden. Diese Annahme folgte aus der Beobachtung, dass die Oberflächenspannung einer Elektrolytlösung größer als die von reinem Wasser ist. Nach Gibbs führen gelöste Stoffe, die sich an der Oberfläche einer Flüssigkeit anreichern (z. B. Tenside), zu einer Verringerung der Oberflächenspannung, während die Abreicherung dieser Stoffe in der Oberflächenregion die Oberflächenspannung

erhöht.^[46] Allein aufgrund von elektrostatischen Argumenten schlugen Onsager und Samaras vor, dass Ionen, die sich in einem Medium mit einer hohen Dielektrizitätskonstante (Wasser) befinden, von einer Grenzfläche zu einem Medium mit niedriger Dielektrizitätskonstante (Luft) abgestoßen werden.^[64] Qualitativ lässt sich diese Abstoßung leicht verstehen: Das elektrische Feld eines Ions, das völlig von einem Medium mit einer hohen Dielektrizitätskonstante (Wasser) umgeben ist, befindet sich ebenfalls gänzlich in diesem Medium, während sich das elektrische Feld eines Ions in der Nähe der Grenzfläche teilweise auch in das Medium mit der niedrigen Dielektrizitätskonstante (Luft) erstreckt. Da die Energie eines elektrischen Feldes umso niedriger ist, je höher die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums ist, ist die elektrostatische Energie eines Ions am geringsten, wenn es vollständig von dem Medium mit der hohen Dielektrizitätskonstante umgeben ist. (Mithilfe der Spiegelladungsmethode lässt sich die elektrostatische Kraft, die auf ein Ion in der Nähe der Grenzfläche zwischen den beiden dielektrischen Medien wirkt, exakt berechnen.)^[65] Dieses klassische Modell war für viele Jahre maßgebend, hauptsächlich weil Messungen der Oberflächenspannung die einzige Möglichkeit darstellten, die *Gleichgewichtsstruktur* der Oberfläche von ionischen Lösungen zu untersuchen. Elektrokinetische Messungen an wässrigen Grenzflächen schienen allerdings diesem Modell einer ionenfreien wässrigen Oberfläche zu widersprechen. Experimente zu Beginn des 20. Jahrhunderts ergaben, dass die Wasser-Luft-Grenzfläche ein negatives Zeta-Potential hat; aktuelle Untersuchungen haben diese Beobachtung bestätigt.^[57,58] Die starke pH-Abhängigkeit des Zeta-Potentials von Gasblasen legt nahe, dass sich Hydroxidionen bevorzugt an der Wasser-Luft-Grenzfläche anreichern. Ein negatives, pH-abhängiges Zeta-Potential wurde auch an den ähnlichen Grenzflächen zwischen Wasser und hydrophoben Flüssigkeiten oder Festkörpern beobachtet.^[56,59] Tatsächlich ist diese offensichtliche Anreicherung von Hydroxidionen in der Stern-Schicht nicht auf hydrophobe Grenzflächen beschränkt. Eine hydrophile, Oligo(ethylenglycol)-terminierte selbstorganisierte Monoschicht wies ein ähnliches elektrokinetisches Verhalten auf,^[66] und selbst an der Wasser-Eis-Grenzfläche beobachtet man die Adsorption von Hydroxidionen: Die Grenzfläche zwischen D₂O-Eis (Gefrierpunkt 3.8°C) und flüssigem H₂O mit einer Temperatur von 3.5°C wies ein negatives Zeta-Potential auf, und auch die pH-Abhängigkeit des Potentials war der von Hexadecantröpfchen in Wasser bemerkenswert ähnlich.^[67]

Die beiden widersprüchlichen Modellvorstellungen der Wasseroberfläche, ionenfrei bzw. hydroxidangereichert, existierten nebeneinander für den größten Teil des vergangenen Jahrhunderts; dies lag zum Teil auch daran, dass die Wissenschaftler, die sich mit elektrokinetischen Phänomenen beschäftigten, etwas abseits der akademischen Hauptströmungen der physikalischen Chemie standen. Fortschritte bei numerischen Simulationen und bei oberflächenspezifischen nichtlinearen spektroskopischen Methoden, z.B. der IR-Summenfrequenzspektroskopie (vibrational sum-frequency generation, VSFG) und der Frequenzverdopplung (second harmonic generation, SHG), haben in den letzten zehn Jahren die Aufklärung der Grenzflächenstruktur von wässrigen

Elektrolytlösungen ermöglicht.^[60] Die Ergebnisse zeigen, dass sich *polarisierbare* Anionen wie Chlorid, Iodid oder Thiocyanat an der Wasseroberfläche in größeren Konzentrationen als in der Volumenphase anreichern. (In diesen Experimenten konnte nicht die Konzentration von Hydroxidionen an der Wasseroberfläche bestimmt werden.) Leider besteht nach wie vor eine Trennung zwischen den spektroskopisch und theoretisch arbeitenden Wissenschaftlern und solchen, die elektrokinetische Phänomene untersuchen: In einer aktuellen Sonderausgabe von *Chemical Reviews*, die dem Thema wässrige Grenzflächen gewidmet war, scheint die gesamte Literatur über elektrokinetische Phänomene ignoriert worden zu sein.^[61] Die Molekulardynamiksimulationen, die eine erhöhte Konzentration von polarisierbaren Anionen an der Wasseroberfläche ergeben, sagen auch voraus, dass die Konzentration der nichtpolarisierbaren Hydroxidionen an der Oberfläche abnehmen sollte.^[68] Elektrokinetische Experimente legen dagegen nahe, dass Hydroxidionen an einer Wasser-Fluorpolymer-Grenzfläche 10⁶-fach stärker adsorbiert werden als Chloridionen.^[56]

Eine aktuelle Untersuchung von Beattie und Djerdjev ergab, dass die *Gleichgewichtsstruktur* der Grenzfläche zwischen Wasser und hydrophoben organischen Flüssigkeiten durch eine Anreicherung von Hydroxidionen gekennzeichnet ist.^[62] Die Autoren stellten tensidfreie Emulsionen von verschiedenen hydrophoben organischen Flüssigkeiten in Wasser her; die Emulsionen wurden mehrmals durch einen Homogenisierer geschickt, der die Ölphase in immer kleinere Tröpfchen aufteilte. Nach jeder Homogenisierungsstufe musste den Emulsionen Hydroxid zugesetzt werden, um einen konstanten pH-Wert in der wässrigen Phase aufrechtzuerhalten. Offenbar wurden an der vergrößerten Grenzfläche zur organischen Phase messbare Mengen von Hydroxidionen aus der Lösung adsorbiert. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Anreicherung von Hydroxidionen an wässrigen Grenzflächen kein Artefakt der elektrokinetischen Methoden ist, mit denen diese Grenzflächen untersucht wurden: Sie ist vielmehr eine Gleichgewichtseigenschaft der Wasseroberfläche. Leider können Molekulardynamiksimulationen dieses Verhalten bisher nicht reproduzieren; die einzige Ausnahme stellt eine aktuelle Untersuchung von Zangi und Engberts dar.^[69] Diese Autoren schlugen vor, dass zwischen orientierten Wasserdipolen, die an der Grenzfläche zu einem hydrophoben organischen Festkörper vorhanden sind, und dipolaren Hydroxidionen eine Wechselwirkung besteht, die bei Ionen mit einer sphärischen Ladungsverteilung nicht existiert. Allerdings widersprechen neuere experimentelle Ergebnisse von Beattie und Mitarbeitern diesem Modell: Eine bevorzugte Adsorption von dipolaren Anionen (Thiocyanat, Iodat oder Acetat) gegenüber sphärischen Anionen (Halogenidionen) wurde in dieser Studie nicht beobachtet.^[70] Die Autoren schlugen vor, dass die spezifische Adsorption von Hydroxidionen auf eine besondere Rolle dieser Ionen in der Wasserstoffbrückenstruktur von wässrigen Grenzflächen zurückzuführen sein könnte. Ein grundlegendes Verständnis der Hydroxidadsorption an diesen Grenzflächen wird allerdings nur möglich sein, wenn wir die Grenzflächenstruktur auf einer atomaren Ebene kennen. Die negativen Werte des Zeta-Potentials, die für nahezu alle organischen Polymere

beobachtet werden, beruhen jedenfalls höchstwahrscheinlich auf der Adsorption von Hydroxidionen.

Unterschiedliche Polymere haben unterschiedliche Zeta-Potentiale (Abbildung 14). Aus bisher unbekannten Gründen adsorbieren offensichtlich einige Polymere mehr Hydroxidionen als andere. In Kombination mit dem von Diaz vorgeschlagenen Wasserstoffbrückenmodell legt diese Beobachtung einen möglichen Mechanismus für die Kontaktelektrisierung von nichtionischen Polymeren unter Normalbedingungen nahe (Abbildung 15). Jedes Polymer trägt auf seiner

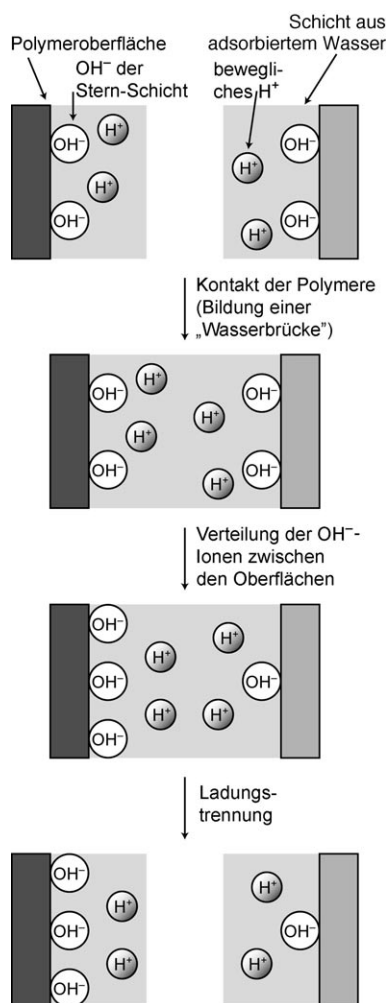


Abbildung 15. Vorgeschlagenes Modell für die Kontaktelektrisierung von nichtionischen Polymeren durch die Adsorption von Hydroxidionen. (Die Hydrathülle der H^+ - und OH^- -Ionen ist nicht dargestellt.)

Oberfläche einen dünnen Wasserfilm, dessen Hydroxidionen sich in der Stern-Schicht anreichern, während die Hydroniumionen in der Lösung verbleiben. Diese Grenzflächenstruktur ist mit den beobachteten negativen Zeta-Potentiale aller Polymere konsistent. Bei einem Kontakt zwischen zwei Polymeren stellen sich in der Wasserbrücke schnell die Gleichgewichtskonzentrationen von Hydroxid- und Hydroniumionen ein; dabei wird sich an der Oberfläche des Polymers, das eine größere Affinität für Hydroxidionen hat, eine höhere Konzentration von Hydroxidionen in der Stern-

Schicht einstellen. Wenn die Wasserbrücke wieder in zwei separate Filme zerfällt, kommt es schließlich zur Ladungstrennung: Das Polymer mit der größeren Hydroxidkonzentration in der Stern-Schicht lädt sich negativ auf. Dieser Vorschlag für das Verhalten der Hydroxidionen bei der Kontaktelektrisierung nichtionischer Polymere würde die rätselhafte Tendenz von Polyethylen und Polypropylen erklären, sich bei Reibung negativ aufzuladen, obwohl keine Affinität für Elektronen vorhanden ist. Natürlich würden unter normalen Bedingungen Verunreinigungen auf der Oberfläche zur Anwesenheit von weiteren Ionen auf der Oberfläche dieser Materialien führen. Beispielsweise könnte Kohlendioxid mit Wasser und Hydroxidionen reagieren und Carbonat- oder Hydrogencarbonationen bilden, die eine Rolle bei der Kontaktelektrisierung spielen könnten; für Carbonationen würde man (ebenso wie für Nitrationen) eine ausgeprägte Anisotropie der Polarisierbarkeit und Hydrophobie erwarten.^[71]

Dieses Modell der Hydroxidadsorption könnte auch zur Erklärung einiger Ergebnisse beitragen, die wir kürzlich in unserer Arbeitsgruppe erhalten haben.^[72] Wir untersuchten die Kinetik der Kontaktelektrisierung von Polystyrol an Gold oder Edelstahl als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit und beobachteten eine schnellere Aufladung, wenn die Luftfeuchtigkeit erhöht wurde. Diese Tendenz ist in Einklang mit der Beobachtung von Diaz, wonach die Gegenwart von Wasser die Kontaktelektrisierung erleichtert, und passt auch zu der von uns vorgeschlagenen Rolle des adsorbierten Wassers bei der Kontaktelektrisierung nichtionischer Polymere. Wir haben zwar nicht die Kontaktelektrisierung bei 0 % RH untersucht, aber die Extrapolation unserer Daten legt nahe, dass ohne Feuchtigkeit nur eine sehr geringe oder gar keine Aufladung eintreten würde. Die Atmosphäre in der Kammer, in der wir die Kontaktelektrisierung durchführen, haben wir auch mit Dampf wässriger Ammoniak- oder Essigsäurelösungen von je 1 M gesättigt; dabei haben wir beobachtet, dass die Aufladung von Polystyrol (das sich wie erwartet negativ auflad) in der basischen Umgebung schneller und in saurer Umgebung langsamer wurde. Diese Beobachtung stützt das Hydroxidadsorptionsmodell der Kontaktelektrisierung: Unter basischen Bedingungen sollte Polystyrol mehr Hydroxidionen adsorbieren als unter sauren Bedingungen. Eine Hypothese von Jacobasch et al.,^[54] nach der Polymere, die über Dispersionskräfte stärkere Wechselwirkungen ausbilden können, zu einer stärkeren Adsorption von Hydroxidionen neigen, passt auch zu unserer verblüffenden Beobachtung einer schwachen Korrelation zwischen dem Brechungsindex und der Kontaktelektrisierung (Polymere mit einem höheren Brechungsindex tendierten zu einer negativen Aufladung).^[14]

Eine vollständige Aufklärung der Rolle der Hydroxidionen bei der Kontaktelektrisierung erfordert weitere Experimente. Vor allem werden bessere Messungen zur Beziehung zwischen Zeta-Potential und Kontaktelektrisierung für viele verschiedene Materialien und weitere Untersuchungen zum Einfluss von sauren und basischen Umgebungen benötigt. Auch Untersuchungen bei niedrigen Temperaturen könnten zur Aufklärung beitragen, da der Ionentransfermechanismus thermisch aktiviert ist. Das Hydroxidadsorptionsmodell der

Kontaktelektrisierung bietet zwar eine Antwort auf die Frage von Harper nach dem Ursprung der Ionen auf der Oberfläche nichtionischer Polymere, es bietet aber keine Erklärung für die grundsätzlichere Frage, warum sich Hydroxidionen überhaupt an derartigen Grenzflächen anreichern. Wir glauben, dass diese grundlegende Frage erst dann vollständig beantwortet werden kann, wenn sich unser Verständnis der bemerkenswerten Strukturen und Eigenschaften von flüssigem Wasser erheblich verbessert hat.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Materialien mit kovalent gebundenen Ionen und beweglichen Gegenionen entwickeln beim Kontakt mit anderen Materialien eine elektrostatische Nettoladung. Es gibt zahlreiche Belege dafür, dass der Ursprung dieser Ladung der Transfer von beweglichen Ionen auf die Oberfläche ist, die mit dem ionischen Material in Kontakt kommt. Über dieses Ionentransfermodell hat man einen rationalen Zugang zum Design von ionischen Elektreten – Materialien, die aufgrund einer Differenz in der Zahl der kationischen und anionischen Ladungen eine elektrostatische Nettoladung aufweisen. Neben ihrem Einsatz in der Selbstorganisation und der Elektrophotographie könnten ionische Elektrete in manchen Anwendungen auch polymere Elektrete ersetzen, die durch ein starkes elektrisches Feld oder die direkte Injektion von Elektronen aufgeladen werden.

Als Anhaltspunkt für zukünftige Arbeiten schlagen wir die Hypothese vor, dass das verbreitete Phänomen der Kontaktelektrisierung bei nichtionischen unpolaren Feststoffen auf die Anreicherung von Hydroxidionen an der Grenzfläche zwischen dem Feststoff und einem dünnen adsorbierten Wasserfilm basiert. Gestützt wird diese Hypothese durch die bekannte Anreicherung von Hydroxidionen an Wasser-Feststoff-Grenzflächen und durch eine Korrelation zwischen dem Zeta-Potential und der Kontaktelektrisierung bei zahlreichen verbreiteten Polymeren.

Wenn dieses Modell korrekt ist, gibt es mindestens drei Mechanismen der Kontaktelektrisierung unter Normalbedingungen: 1) Elektronentransfer beim Kontakt zwischen Metallen oder Halbleitern; 2) Ionentransfer beim Kontakt von Materialien, die bewegliche Ionen enthalten; 3) asymmetrische Verteilung von Hydroxidionen zwischen adsorbierten Wasserschichten beim Kontakt von nichtionischen und nichtleitenden Materialien. Eine Entladung dieser Materialien kann durch Tunneln von Elektronen, Feldemission, elektrischen Durchschlag im umgebenden Gas oder (ionische) Oberflächenleitfähigkeit, verursacht durch adsorbiertes Wasser, hervorgerufen werden.

Trotz einiger echter Fortschritte im Verständnis der Kontaktelektrisierung bleiben viele Fragen unbeantwortet. Der grundlegende Mechanismus der Kontaktelektrisierung von nichtleitenden Materialien ist bisher nicht geklärt, obwohl der vorgeschlagene Mechanismus der Hydroxidadsorption einige überprüfbare Voraussagen macht. Eine Kombination von klassischen Techniken (elektrokinetischen Phänomenen, Temperatureffekten, Isotopeneffekten), neuen oberflächenspezifischen spektroskopischen Methoden, die

unter Normalbedingungen eingesetzt werden können, und zunehmend verfeinerten Computersimulationen könnte die Überprüfung dieser Hypothese ermöglichen. Für den Chemiker wirft die Herstellung von ionischen Elektreten auch eine grundsätzliche Frage auf: Welche chemischen Eigenschaften haben Materialien mit einer elektrostatischen Nettoladung? Eine der grundlegenden Annahmen der chemischen Thermodynamik besteht darin, dass die Volumenphase eines Stoffes elektrisch neutral ist; wenn wir diese Annahme aufgeben würden, könnten wir über Konzepte nachdenken, die z.B. die freie Energie der Übertragung eines einzelnen Ions von einer Phase in eine andere Phase betreffen.

Es gibt auch eine Reihe von wichtigen technologischen Fragen. Eine davon ist, ob wir unser neues Verständnis der Kontaktelektrisierung zur Herstellung von Materialien nutzen können, die sich bei einem Kontakt nicht aufladen. Die zahlreichen Gefahren ungewollter Kontaktelektrisierung – Feuer, Explosionen, beschädigte elektronische Geräte – stellen immer noch eine ernste Herausforderung dar. Eine zweite Frage besteht darin, ob wir neue Arten der Anwendung für die Materialien finden, die wir nun gezielt mit einer elektrostatischen Nettoladung herstellen können. Elektrostatische Kräfte können sehr stark sein, auch wenn die stabile Ladungsmenge, die sich auf einem Elektret anreichern kann, letztlich durch die Durchschlagsfestigkeit von Luft oder dem umgebenden Medium begrenzt wird. Man könnte versuchen, permanente Elektrete anstelle von Permanentmagneten in elektromechanischen Einheiten wie Motoren, Generatoren, Aktuatoren oder Relays einzusetzen, zumal diese Einheiten zunehmend in den Mikro- und Nanobereich hinein miniaturisiert werden.

Diese Arbeit wurde durch das Army Research Office (W911NF-04-1-0170) finanziell unterstützt.

Eingegangen am 24. April 2007

Online veröffentlicht am 12. Februar 2008

Übersetzt von Dr. Christian Bahr, Schildow

- [1] *Electrets*, 3. Aufl. (Hrsg.: G. M. Sessler, R. Gerhard-Multhaupt), Laplacian, Morgan Hill, **1998**.
- [2] O. Heaviside, *Electrician* **1885**, *14*, 230.
- [3] V. V. Kochervinskii, *J. Polym. Sci. Part B* **2003**, *45*, 326.
- [4] S. Bauer, R. Gerhard-Multhaupt, G. M. Sessler, *Phys. Today* **2004**, *57*, 37.
- [5] D. M. Pai, B. E. Springett, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 163.
- [6] D. S. Richart in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 6, 4. Aufl. (Hrsg.: J. I. Kroschwitz, M. Howe-Grant), Wiley, New York, **1992**, S. 635–661.
- [7] W. D. Greason, *IEEE Trans. Ind. Appl.* **1987**, *23*, 205.
- [8] N. Gibson, *J. Electrostat.* **1997**, *40–41*, 21.
- [9] R. B. Cole, *Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation, and Applications*, Wiley, New York, **1997**.
- [10] R. L. Grimm, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14161.
- [11] W. R. Harper, *Contact and Frictional Electrification*, Laplacian, Morgan Hill, **1998**.
- [12] A. D. Moore, *Electrostatics: Exploring, Controlling, and Using Static Electricity, Including the Dirod Manual*, Laplacian, Morgan Hill, **1997**.

- [13] A. F. Diaz, R. M. Felix-Navarro, *J. Electrostat.* **2004**, 62, 277.
- [14] J. A. Wiles, B. A. Grzybowski, A. Winkleman, G. M. Whitesides, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 4859.
- [15] L. S. McCarty, A. Winkleman, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4075.
- [16] B. A. Grzybowski, A. Winkleman, J. A. Wiles, Y. Brumer, G. M. Whitesides, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 241.
- [17] B. A. Grzybowski, J. A. Wiles, G. M. Whitesides, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 083903.
- [18] J. Lowell, A. C. Rose-Innes, *Adv. Phys.* **1980**, 29, 947.
- [19] B. A. Grzybowski, M. Fialkowski, J. A. Wiles, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 20511.
- [20] A. F. Diaz, J. Guay, *IBM J. Res. Dev.* **1993**, 37, 249.
- [21] M. Meunier, N. Quirke, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 369.
- [22] H. S. Nalwa, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Wiley, New York, **1997**.
- [23] O. Knoblauch, *Z. Phys. Chem.* **1902**, 39, 225.
- [24] J. A. Medley, *Nature* **1953**, 171, 1077.
- [25] J. H. Clint, T. S. Dunstan, *Europhys. Lett.* **2001**, 54, 320.
- [26] R. P. N. Veregin, M. N. V. McDougall, M. S. Hawkins, C. Vong, V. Skorokhod, H. P. Schreiber, *J. Imaging Sci. Technol.* **2006**, 50, 282.
- [27] R. P. N. Veregin, M. N. V. McDougall, M. S. Hawkins, C. Vong, V. Skorokhod, H. P. Schreiber, *J. Imaging Sci. Technol.* **2006**, 50, 288.
- [28] H. T. Macholdt, A. Sieber, *J. Imaging Technol.* **1988**, 14, 89.
- [29] H. A. Mizes, E. M. Conwell, D. P. Salamida, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 56, 1597.
- [30] K. Y. Law, I. W. Tarnawskyj, D. Salamida, T. Debies, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2090.
- [31] A. F. Diaz, *J. Adhes.* **1998**, 67, 111.
- [32] A. F. Diaz, D. Wollmann, D. Dreblow, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 997.
- [33] J. I. Zink, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 289.
- [34] P. B. O'Hara, C. Engelson, W. St Peter, *J. Chem. Educ.* **2005**, 82, 49.
- [35] N. C. Eddingsaas, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6718.
- [36] J. M. Meek, J. D. Craggs, *Electrical Breakdown of Gases*, Clarendon, Oxford, **1953**.
- [37] T. Matsuyama, H. Yamamoto, *J. Phys. D* **1995**, 28, 2418.
- [38] T. Matsuyama, H. Yamamoto, *J. Phys. D* **1997**, 30, 2170.
- [39] R. G. Horn, D. T. Smith, A. Grabbe, *Nature* **1993**, 366, 442.
- [40] A. G. Bailey, *J. Electrostat.* **1998**, 45, 85.
- [41] L. S. McCarty, A. Winkleman, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 210; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 206.
- [42] Y. Awakuni, J. H. Calderwood, *J. Phys. D* **1972**, 5, 1038.
- [43] A. L. Sumner, E. J. Menke, Y. Dubowski, J. T. Newberg, R. M. Penner, J. C. Hemminger, L. M. Wingen, T. Brauers, B. J. Finlayson-Pitts, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 604.
- [44] R. D. Vold, M. J. Vold, *Colloid and Interface Chemistry*, Addison-Wesley, Reading, **1983**.
- [45] I. Gitlin, J. D. Carbeck, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3022.
- [46] A. W. Adamson, A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6. Aufl., Wiley, New York, **1997**.
- [47] R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press, New York, **1981**.
- [48] S. Pence, V. J. Novotny, A. F. Diaz, *Langmuir* **1994**, 10, 592.
- [49] I.-F. W. Kuo, C. J. Mundy, *Science* **2004**, 303, 658.
- [50] H. R. Manouchehri, K. H. Rao, K. S. E. Forssberg, *Part. Sci. Technol.* **2001**, 19, 23.
- [51] R. Baur, H. T. Macholdt, E. Michel, *Electrostatics 1999, Institute of Physics Conference Series, Vol. 163*, **1999**, S. 285–288.
- [52] *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Hrsg.: D. R. Lide), Taylor and Francis, Boca Raton, **2006**.
- [53] K. Y. Law, I. W. Tarnawskyj, D. Salamida, T. Debies, *J. Imaging Sci. Technol.* **1997**, 41, 618.
- [54] N. Kühn, H.-J. Jacobasch, K. Lunkenheimer, *Acta Polym.* **1986**, 37, 394.
- [55] B. J. Kirby, E. F. Hasselbrink, *Electrophoresis* **2004**, 25, 203.
- [56] R. Zimmermann, S. Dukhin, C. Werner, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 8544.
- [57] A. Graciaa, G. Morel, P. Saulner, J. Lachaise, R. S. Schechter, *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, 172, 131.
- [58] M. Takahashi, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 21858.
- [59] K. G. Marinova, R. G. Alargova, N. D. Denkov, O. D. Velez, D. N. Petsev, I. B. Ivanov, R. P. Borwankar, *Langmuir* **1996**, 12, 2045.
- [60] P. B. Petersen, R. J. Saykally, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2006**, 57, 333.
- [61] *Chem. Rev.* **2006**, 106, 1137 (Sonderheft über wässrige Grenzflächen).
- [62] J. K. Beattie, A. M. Djerdjev, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3652; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3568.
- [63] J. K. Beattie, *Lab Chip* **2006**, 6, 1409.
- [64] L. Onsager, N. N. T. Samaras, *J. Chem. Phys.* **1934**, 2, 528.
- [65] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, 3. Aufl., Prentice Hall, Upper Saddle River, **1999**.
- [66] Y. H. M. Chan, R. Schweiss, C. Werner, M. Grunze, *Langmuir* **2003**, 19, 7380.
- [67] J. Drzymala, Z. Sadowski, L. Holysz, E. Chibowski, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 220, 229.
- [68] M. Mucha, T. Frigato, L. M. Levering, H. C. Allen, D. J. Tobias, L. X. Dang, P. Jungwirth, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 7617.
- [69] R. Zangi, J. Engberts, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2272.
- [70] J. K. Beattie, A. M. Djerdjev, G. V. Franks, G. G. Warr, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 15675.
- [71] W. Kunz, L. Belloni, O. Bernard, B. W. Ninham, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 2398.
- [72] J. A. Wiles, M. Fialkowski, M. R. Radowski, G. M. Whitesides, B. A. Grzybowski, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 20296.