

„Gigantische“ Energiegewinnung mittels Nanofluidik**

Li Zhang und Xiaodong Chen*

Nanofluidik · Nanoröhren · Osmotische Energie ·
Salinitätsgradient

Befinden sich Süßwasser und Meerwasser über eine Membran in Kontakt, so kommt es zu einem osmotischen Fluss aufgrund des unterschiedlichen Salzgehalts in beiden Reservoiren. Theoretisch ergäbe sich damit die Möglichkeit, eine elektrische Leistung von rund 2 Terawatt an einer Flussmündung ins Meer zu erzeugen, was dem weltweiten Elektrizitätsverbrauch aus dem Jahr 2008 entspricht. Diese Form von erneuerbarer Energie, die auf dem natürlichen Phänomen der Osmose basiert, wäre nachhaltig, da weder CO₂ noch andere Schadstoffe freigesetzt werden.

Momentan gibt es zwei membranbasierte Ansätze für die Gewinnung von Energie: die druckverzögerte Osmose und die Umkehrelektrodialyse.^[1] Bei der druckverzögerten Osmose wird eine spezielle semipermeable Membran eingesetzt, die nur den Durchfluss von Süßwasser erlaubt. Die resultierende osmotische Druckdifferenz zwischen Süß- und Meerwasserseite kann eine mechanische Turbine antreiben und Elektrizität erzeugen. Bei der Umkehrelektrodialyse wird ebenfalls eine semipermeable Membran verwendet, die ausschließlich Ionen transportiert; Elektrizität wird direkt aus dem Ionenfluss infolge des Konzentrationsgefälles erzeugt. Mit beiden Technologien lassen sich jedoch nur 1–3 Watt pro Quadratmeter Membran erzeugen.^[1] Darüber hinaus schränken verschiedene praktische Gründe die Anwendbarkeit dieser Membranen ein (Prozesseffizienz, Kosten, Verkrustung, Lebensdauer).

Jüngste Entwicklungen im Bereich der Nanofluidik können eine Lösung für das Problem der Energiegewinnung auf der Basis von Konzentrationsgradienten liefern. Die Nanofluidik befasst sich mit räumlich eingeschränkten Fluidbewegungen auf der Nanoskala.^[2,3] Die eingesetzten Nanokanäle haben charakteristische Abmessungen in der Größenordnung der Debye-Länge (λ_D ; die Länge, auf der Ladungsträger elektrische Felder abschirmen), die umgekehrt proportional ist zur Quadratwurzel der Ionenkonzentration. Somit variiert λ_D zwischen 1 und 10 nm bei einem monovalenten Elektrolyten mit einer Ionenkonzentration zwischen

0.1 M und 1 M. Elektrolyte zeigen in Nanokanälen neuartige Transporteigenschaften, z. B. elektroosmotische Strömung, die sich von den Eigenschaften normaler Lösungen unterscheiden und für die eine höhere Energieausbeute zu erwarten ist.^[4,5] Auch wenn bereits in den 60er Jahren theoretisch die Möglichkeit erforscht wurde,^[6,7] elektrische Energie alleine aufgrund der Strömung eines Lösungsmittels in einem Nanokanal zu erzeugen, fand diese Methode erst in jüngster Zeit größere Beachtung, einhergehend mit den Fortschritten in der Nanotechnologie. Die Erschließung neuer Methoden zur Synthese anorganischer, eindimensionaler Nanomaterialien ermöglicht die Regulierung der Porengröße im Nanometerbereich sowie die Herstellung verschiedener Arten von Nanoporen und Nanokanälen.^[8] So gelang z. B. die Stromerzeugung mittels druckgetriebenem Ionentransport in nanofluidischen Strukturelementen aus Silica-Nanoröhren und -Nanokanälen^[4,9] mit Abmessungen (rechteckiger Querschnitt) bis hinab in Bereiche der Debye-Länge. Unter diesen Bedingungen kann ein auf einem Druckgefälle basierender Fluss Elektrizität erzeugen, allerdings ist die Energieausbeute mit etwa 3 % sehr gering. Somit besteht nach wie vor eine wichtige Herausforderung in der Konstruktion von charakteristischen und gut regulierten Nanokanälen für nanofluidische Strukturelemente. Über mehrere theoretische Analysen des Stofftransports und der Ionendynamik in Nanokanälen wurde berichtet; hierfür wurden z. B. die Poisson-Boltzmann-Theorie für Ionendoppelschichten und die Navier-Stokes-Gleichungen für Flüssigkeitsströmungen angewendet.^[10]

Kürzlich entwickelten Bocquet und Mitarbeiter ein elegantes und effizientes nanofluides Strukturelement, das mit seinen speziellen Konstruktionsmerkmalen und Materialien für die Energiegewinnung aufgrund eines Salzkonzentrationsgefälles (Salinitätsgradient) besonders geeignet ist.^[11] Die Autoren konstruierten eine neue Klasse von hierarchischen, nanofluidischen Strukturelementen bestehend aus einer einzelnen Bornitrid-Nanoröhre (BNNT), die zwei Reservoire über eine undurchlässige, elektrisch isolierende Siliciumnitrid (SiN)-Membran verbindet (Abbildung 1a). Bornitrid wurde deshalb als Material gewählt, weil die BNNTs eine ähnliche Kristallstruktur wie Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) haben und gezeigt wurde, dass der Transport von Wasser in solchen Kohlenstoff-Nanokanälen nahezu reibungslos erfolgt.^[12] Des Weiteren unterscheiden sich die elektronischen Eigenschaften der BNNTs grundlegend von denen der CNTs, wobei die chemische Reaktivität der BNNT-Oberfläche nach dem chemischen Gleichgewicht (1) vom pH-

[*] Dr. L. Zhang, Prof. X. Chen
School of Materials Science and Engineering
Nanyang Technological University
50 Nanyang Avenue, Singapore 639798 (Singapore)
E-Mail: chenxd@ntu.edu.sg
Homepage: <http://www.ntu.edu.sg/home/chenxd/>

[**] Wir danken der Singapore National Research Foundation (NRF-RF2009-04 und CREATE Programme of Nanomaterials for Energy and Water Management) für die Unterstützung.

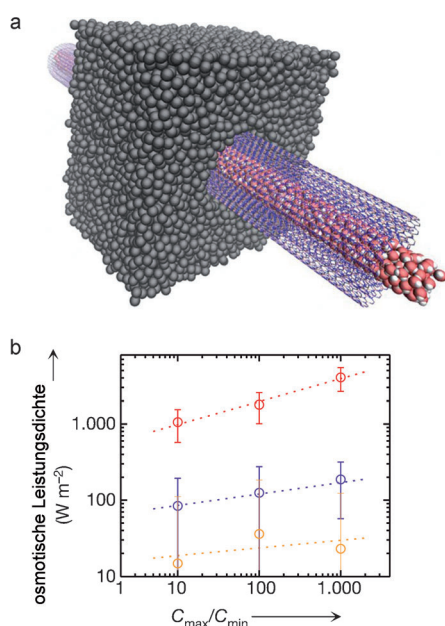


Abbildung 1. a) Prinzipieller Aufbau der Transmembran-BNNT für nanofluidische Messungen. b) Osmotische Stromerzeugung (pro Flächeneinheit der BNNT) als Funktion der Konzentrationsdifferenz für die BNNT mit einem inneren Radius von 40 nm und einer Länge von 1.250 nm bei drei pH-Werten (gelb 5.5, lila 9.5, rot 11). Die gepunkteten Linien dienen als Orientierungshilfe. In diesem Diagramm ist die Mindestkonzentration bei $C_{\min} = 10^{-3}$ M festgehalten. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [11].

Wert abhängt. (In dieser Reaktionsgleichung wird die ideale stöchiometrische Zusammensetzung des Bornitrids „BN₃“ verwendet.)



Zur Herstellung des Strukturelements wurde mithilfe eines fokussierten Ionenstrahl zunächst eine Nanopore mit einem Durchmesser zwischen 100 und 200 nm in eine SiN-Membran gebohrt. Anschließend wurde ein Rasterelektronenmikroskop verwendet, um eine Nanoröhre mit einem inneren Radius zwischen 15 und 40 nm in die SiN-Membran einzuschieben. Sobald die Nanoröhre in die SiN-Membran eingesetzt war, wurde die Bohrung durch lokales elektronenstrahlinduziertes Abscheiden von Naphthalin versiegelt. Zum Schluss wurde die mit der BNNT versehene Membran mit zwei makroskopischen Reservoirs verbunden, die jeweils eine wässrige Lösung von Kaliumchlorid (KCl) enthielten. Zwei Ag/AgCl-Elektroden wurden auf beiden Seiten der BNNT in die Lösungen eingetaucht, um den elektrischen Stromfluss durch die BNNT zu messen. Mit dieser Konstruktion gelang den Autoren die Charakterisierung des Flüssigkeitstransports in einem einzelnen Nanokanal unter der Wirkung von elektrischen, chemischen und Druckkräften sowie Kombinationen davon.

Diese völlig neuartige experimentelle Methode ermöglichte zum ersten Mal eine Untersuchung des elektrischen Stromflusses auf Basis eines Salinitätsgradienten in einzelnen

BNNTs. Dieser als Diffusionsosmose bezeichnete Vorgang kommt aufgrund einer anziehenden Wechselwirkung des Kaliumchlorids mit der Wandung der Nanoröhre zustande, wodurch eine lokal hohe KCl-Konzentration entsteht, die wiederum einen osmotischen Druckgradienten an der Kanalwandung erzeugt. Dieser osmotische Druckgradient weist in die gleiche Richtung wie der Salinitätsgradient.^[2] Die Autoren bestätigten die Existenz einer sehr großen, pH-abhängigen Oberflächenladung, die aus der Dissoziation von Wasser an der BNNT-Oberfläche resultiert [siehe Gl. (1)] und entlang der inneren Wandung der BNNT transportiert wird. Die „gigantische“ Oberflächenladungsdichte in der Größenordnung von 1 C m^{-2} spielt eine entscheidende Rolle beim osmotischen Transport durch die Nanoröhre, wobei ein elektrischer Strom aufgrund der unterschiedlichen Salzkonzentrationen in beiden Reservoirs erzeugt wird. Wenn unterschiedliche KCl-Konzentrationen in den beiden Reservoirs verwendet wurden (im Bereich 10^{-3} M bis 1 M), wurde ein sehr großer, osmotisch getriebener Strom im Bereich einiger Nanoampere beobachtet. Im Vergleich dazu liegen druckgetriebene Ströme bei einigen Pikoampere. Die Möglichkeit der Stromerzeugung durch Umkehrelektrodialyse (auf Basis einer ionenselektiven Umwandlung des Salinitätsgradienten in elektrische Energie) wurde ausgeschlossen, da die Debye-Schichten in der verwendeten Konfiguration nicht überlappen. Vielmehr wurde vorgeschlagen, dass der osmotische Strom ein Resultat der Diffusionsosmose ist, ausgelöst durch unterschiedliche Salzkonzentrationen an der inneren Oberfläche der BNNTs. Dies ist wiederum eine Folge der stark erhöhten negativen Oberflächenladung der BNNTs und der entsprechenden Anziehung von Kaliumionen aus der wässrigen Salzlösung. Basierend auf den Messungen und Berechnungen der Autoren kann eine einzelne BNNT eine maximale Leistungsdichte von 4 kW m^{-2} erreichen (Abbildung 1b). Extrapolation dieses Ergebnisses auf eine Fläche von 1 m^2 der BNNT-Membran ergibt eine Leistungsdichte von ungefähr 4 kW, was um etwa drei Größenordnungen höher ist als die Leistungsdichte aktueller Osmosekraftwerke.

Zusammenfassend stellten Bocquet et al. ein hierarchisches nanofluidisches Strukturelement her, das osmotische Energie etwa 1000-fach effizienter als aktuelle Prototypsysteme erzeugt und das einen neuen Zugang zur Erforschung erneuerbarer Energiequellen bieten könnte. Diese sehr effiziente und „gigantische“ Stromerzeugung auf der Basis eines Salinitätsgradienten hängt unmittelbar mit dem verwendeten Material Bornitrid zusammen, dessen hohe Oberflächenladung einen sehr viel größeren osmotischen Strom erzeugt als alternative Materialien. Der zugrundeliegende Mechanismus deutet ferner auf Anwendungsmöglichkeiten in der Ultrafiltration, der Entsalzung und der Bioanalyse hin.

Eingegangen am 2. April 2013

Online veröffentlicht am 17. Juni 2013

[1] B. E. Logan, M. Elimelech, *Nature* **2012**, 488, 313.

[2] W. Sparreboom, A. van den Berg, J. C. T. Eijkel, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4, 713.

[3] H. Daiguji, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 901.

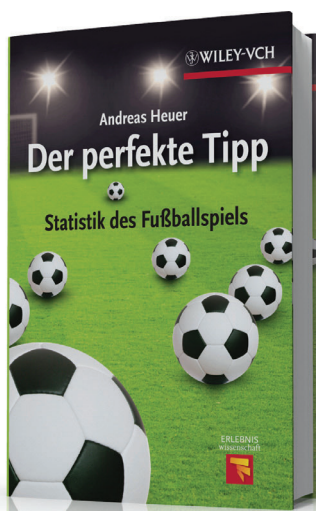
[4] H. Daiguji, P. Yang, A. Majumdar, *Nano Lett.* **2004**, 4, 134.

- [5] F. H. J. van der Heyden, D. J. Bonthuis, D. Stein, C. Meyer, C. Dekker, *Nano Lett.* **2006**, 6, 2232.
 [6] J. F. Osterle, *Appl. Sci. Res. Sect. A* **1964**, 12, 425.
 [7] D. Burgreen, F. R. Nakache, *J. Appl. Mech.* **1965**, 32, 675.
 [8] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 353.
 [9] F. H. J. van der Heyden, D. J. Bonthuis, D. Stein, C. Meyer, C. Dekker, *Nano Lett.* **2007**, 7, 1022.
 [10] D. Gillespie, *Nano Lett.* **2012**, 12, 1410.
 [11] A. Siria, P. Poncharal, A.-L. Biance, R. Fulcrand, X. Blase, S. T. Purcell, L. Bocquet, *Nature* **2013**, 494, 455.
 [12] K. Falk, F. Sedlmeier, L. Joly, R. R. Netz, L. Bocquet, *Nano Lett.* **2010**, 10, 4067.

Neugierig?



Sachbücher von  WILEY-VCH



ANDREAS HEUER

Der perfekte Tipp
Statistik des Fußballspiels

ISBN: 978-3-527-33103-1
September 2012 327 S. mit 101 Abb.
Gebunden € 24,90



Gibt es »Angstgegner«? Lässt sich der »Heimvorteil« messen? Welchen Einfluss hat der Trainer? Höchste Zeit, dass ein Spezialist einmal Licht ins Dunkel bringt: Andreas Heuer ist nicht nur Professor für Physikalische Chemie, sondern beschäftigt sich seit Jahren mit Fußballstatistiken und ist Sportfans wegen seines Nebenjobs als Fußballkolumnist auf *Spiegel Online* bekannt.

Sein Buch ist außerordentlich aufschlussreich für jene, die wissen wollen, was dran ist an den Statistiken, die Fußballfans tagtäglich zugemutet werden und es tröstet all diejenigen, die schon immer gewusst haben, dass der »wahre Meister« nicht unbedingt an der Tabellenspitze zu finden sein muss. Kurz: Dieses Buch gibt wissenschaftliche Antworten, wo sonst nur Kommentatoren im Kaffeesatz lesen.



 WILEY-VCH

Wiley-VCH • Tel. +49 (0) 62 01-606-400
Fax +49 (0) 62 01-606-184
E-Mail: service@wiley-vch.de

www.wiley-vch.de/sachbuch

Irrtum und Preisänderungen vorbehalten. Stand der Daten: August 2012