



**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH**  
Institut für Festkörperforschung

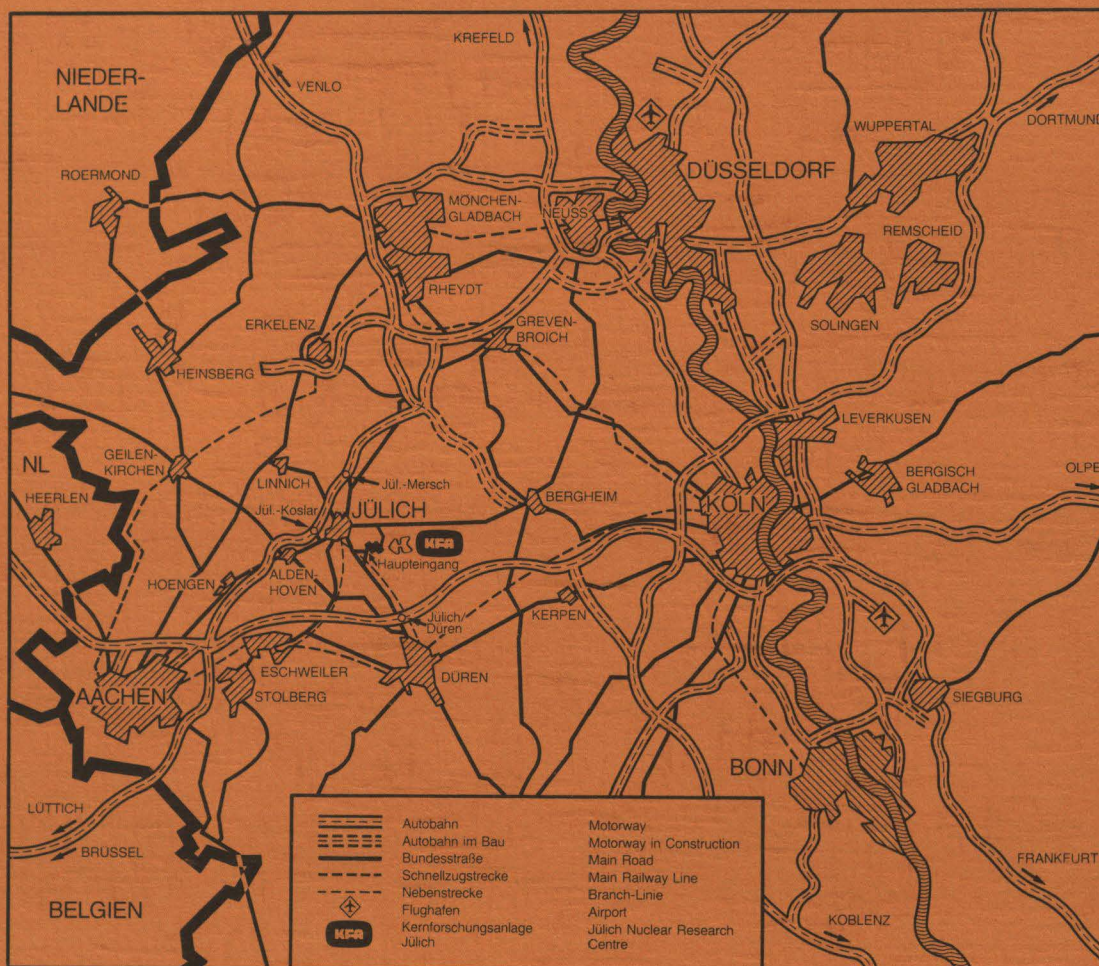
**Elektrisch aktive Sonden für die Anzeige  
von molekularen Transportvorgängen in  
porösen Festkörpern**

von

R. Stockmeyer

**Jül - Spez - 165**  
**August 1982**  
ISSN 0343 - 7639





Als Manuskript gedruckt

## Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 165

Institut für Festkörperforschung Jül – Spez – 165

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 024 61/610 · Telex: 833 556 kfa d



**Elektrisch aktive Sonden für die Anzeige  
von molekularen Transportvorgängen in  
porösen Festkörpern**

von

R. Stockmeyer

## Summary

Microcrystalline samples of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NaCl}$ , clay minerals and zeolites have been compacted between conducting electrodes. The porous solids under mechanical stress create an electrical power (EMF) of the order of magnitude  $\mu\text{W}/\text{cm}^3$  if polar, dissociating molecules as e.g.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  are adsorbed. The EMF of electrochemically symmetric solid cells with a large internal surface under stress was measured as a function of time after changes of the partial pressure of water in the surroundings and after variation of the temperature. The oscillating reaction of the EMF indicates a nonlinear, coupled system of heat-, mass- and electrical charge transport processes. The time averaged EMF in the stationary state is proposed to be used for the indication of the internal surface coverage with polar, dissociated molecules.

## Zusammenfassung

Feinkörnige Proben von ionischen Festkörpern (Aluminiumoxyd, Siliziumoxyd, Silikate, Aluminosilikate) wurden zwischen porösen oder kompakten Elektroden (Messing, Kupfer, nichtrostender Stahl, Graphit) in zylindrischer oder ebener Anordnung zusammengepreßt. Die so gebildeten symmetrischen oder unsymmetrischen Festkörperzellen geben eine elektrische Leistung ab, die von der Adsorption (Desorption) polarer Moleküle abhängt. Im quasi-stationären Betrieb kann diese Leistung als Maß für den Gehalt des porösen Festkörpers an polaren Flüssigkeiten (Wasser, Alkohol, Azeton) dienen. Für Anwendungen in Trocknungsprozessen, bei denen das Trocknungsgut und das Sondenmaterial verschieden sind, kann die von der Sonde abgegebene elektrische Leistung in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Trocknungsgutes an kleinen Proben gemessen werden und die so geeichten Sonden können für in-situ Messungen in große Trocknungsanlagen eingebaut werden.

## Inhaltsverzeichnis

1. Aufgabenstellung
  - 1.1 Exergetische Kontrolle von Trocknungsprozessen
  - 1.2 Änderung des Wassergehaltes im Boden im Zusammenhang mit der Energiewirtschaft
2. Bisherige Methoden zur Messung des Wassergehaltes.
3. Messung der elektrischen Leistung von symmetrischen und unsymmetrischen Festkörperelektrolyten mit porösen oder geschlossenen Elektroden in Zylinder- und Plattengeometrie
  - 3.1 Unsymmetrische, zylindrische Sonde (Nr.1) in einem Vakuumsystem mit veränderlichem  $H_2O$  Partialdruck
  - 3.2 Symmetrische Zelle (Sonde Nr. 2) mit zwei porösen CuBe-Scheiben als Elektroden
  - 3.3 Die EMK eines Zeolith-Zylinders bei  $H_2O$  Aufnahme (Abgabe) aus der umgebenden Luft. (Sonde Nr. 3)
4. Messungen mit anderen Stoffkombinationen in einer Festkörperzelle
5. Zeolith NaX Körper unter mechanischer Spannung mit BNC Anschluß
  - 5.1 Herstellung der Meßfühler
  - 5.2 Versuchsaufbau für die Messung der EMK in Abhängigkeit vom Wassergehalt
  - 5.3 Meßkurven von NaX Sonden
6. Folgerungen

## 1. Aufgabenstellung

### 1.1 Exergetische Kontrolle von Trocknungsprozessen

Bei Trocknungsprozessen muß die Wärme  $Q \approx 10 \text{ kcal/mol} = 430 \text{ meV} = k_B \cdot 5000^\circ\text{K}$  für die Verdampfung der Moleküle zugeführt werden. Wenn man nach dem Verbrauch an nutzbarer Arbeit bzw. Exergie fragt, kommt es sehr darauf an, bei welcher Temperatur diese Wärme verbraucht wird. Wenn man zwei Prozesse vergleicht; einer bei  $T_1$  (niedrig), der andere bei  $T_2$  (hoch) durchgeführt; so unterscheiden sie sich durch die Menge der produzierten Entropie

$$\Delta S = Q \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1)$$

$$E_x = Q \frac{(T_2 - T_u)}{T_2} - Q \frac{(T_1 - T_u)}{T_1}$$

$E_x = T_u \cdot \Delta S \quad (T_u = \text{Umgebungstemperatur})$

und man muß sich fragen, wofür die Exergie  $E_x$  geopfert wurde.

Die Wahl einer hohen Temperatur erfolgt im Hinblick auf die Trocknungsgeschwindigkeit, die - in einfacher Betrachtungsweise - exponentiell von der Temperatur abhängt:

$$\dot{a} \sim \exp(-Q/k_B T_i) \quad (2)$$

Die Wärmeverluste,  $V_0$ , während der Trocknung sind proportional zur Trocknungsdauer und zur Temperaturdifferenz gegenüber der Umgebung,

$$V_0 \sim (T_i - T_u) \cdot \exp(Q/k_B T_i) \quad (3)$$

Durch das Aufheizen und Abkühlen des Trocknungsgutes fällt außerdem ein Wärmeverlust an, der - bei konstanter spezifischer Wärme - proportional zu  $(T_i - T_u)$  ist. Diesen Teil versucht man durch Wärmerückgewinnung klein zu halten /1/. Da die Temperatur  $T_i$  in (3) exponentiell eingeht, scheint eine möglichst hohe Temperatur angemessen zu sein.

Die bisherige Betrachtung ist jedoch unvollständig. In (2) müßte mit einer Funktion  $f(a)$  als Faktor berücksichtigt werden, daß der Abtransport der aus ihrer Bindung an den Festkörper befreiten Moleküle begrenzt ist durch die Aufnahmefähigkeit des Trägergases (bzw. die Kondensationsgeschwindigkeit beim Vakuumtrocknen) und im Inneren des zu trocknenden porösen Körpers die Transportgeschwindigkeit des Wassers nicht mit wachsendem Konzentrationsgradienten beliebig groß wird.

Um den Trocknungsprozess experimentell im Hinblick auf eine Einsparung von nutzbarer Arbeit zu optimieren durch Variation der Temperatur- und Druckprofile

$T(r,t)$ ;  $P(r,t)$ , müßte man eine Sonde zur Verfügung haben, die es ermöglicht, die Konzentration der Flüssigkeit  $a(r,t)$  messend zu verfolgen.

## 1.2 Änderung des Wassergehaltes im Boden im Zusammenhang mit der Energiewirtschaft.

Wasserbewegungen im Boden sind in mehrfacher Hinsicht von Bedeutung für Energiesysteme. Man sollte sie deshalb kontinuierlich, in-situ messen können. Beim Kohlebergbau (insbesondere Tagebau) wird das Grundwasser weiträumig abgepumpt und es gibt Auseinandersetzungen wegen der Folgen. Aber es gibt keine Messungen, die zeigen, in welchem Umfang die Feuchtigkeit im Erdreich in der Tiefe von Baumwurzeln z.B. oder unter Gebäuden davon betroffen ist, bzw. inwieweit der Einfluß der Witterung auf die Bodenfeuchte noch dominant ist. Dabei kommt es auf Wasserkonzentrationen an, die Schichtmineralien (Lehm) quellen und schrumpfen lassen und auf geringe Wasserdampfdichten im Boden, die für die Vegetation in der trockenen Jahreszeit wichtig sind.

Ein anderer Problembereich liegt bei der Nutzung des Bodens als Wärmespeicher. Wärmetransport und Wassertransport sind miteinander gekoppelt. Physikalisch-mathematische Modelle für Erdwärmespeicher und Erdwärmepumpen bedürfen zu ihrer experimentellen Verifizierung einer einfachen, kontinuierlichen, in-situ Meßmethode /2/.



Im Bereich der Kernenergienutzung liegt das Problem an, die Wärmetransportprozesse über Endlagerstätten zu prognostizieren. Die Aufheizung der Sedimentschichten über Endlagerstätten verringert den Wassergehalt. Dadurch nimmt die Wärmeleitfähigkeit ab und der Temperaturgradient steigt infolgedessen weiter an /3/.

Ergebnisse von Modellversuchen, bei denen die Temperaturverteilung bei vorgegebenen Wärmequellen gemessen wird, kann man schwer verallgemeinern, weil man in den Experimenten nur einen der zwei gekoppelten nichtlinearen Prozesse (Wärme-Wassertransport)verfolgt.

## 2. Bisherige Methoden zur Messung des Wassergehaltes

Wenn man dem Trocknungsgut Proben entnimmt, kann man den Flüssigkeitsgehalt durch Wiegen bestimmen oder auch anspruchsvollere Untersuchungsmethoden anwenden /4/ (NMR, Lichtspektroskopie, Neutronenspektroskopie, Mikrowellenabsorption)

Für kontinuierliche in-situ Messungen kann man im Prinzip offene Kondensatoren als Sonden einbauen, deren Kapazität und Verlustfaktor abhängen von dem Wassergehalt und von der Temperatur des Dielektrikums über dessen dielektrische Funktion  $\epsilon(\omega) = \epsilon' + \epsilon''$  /5,6/.

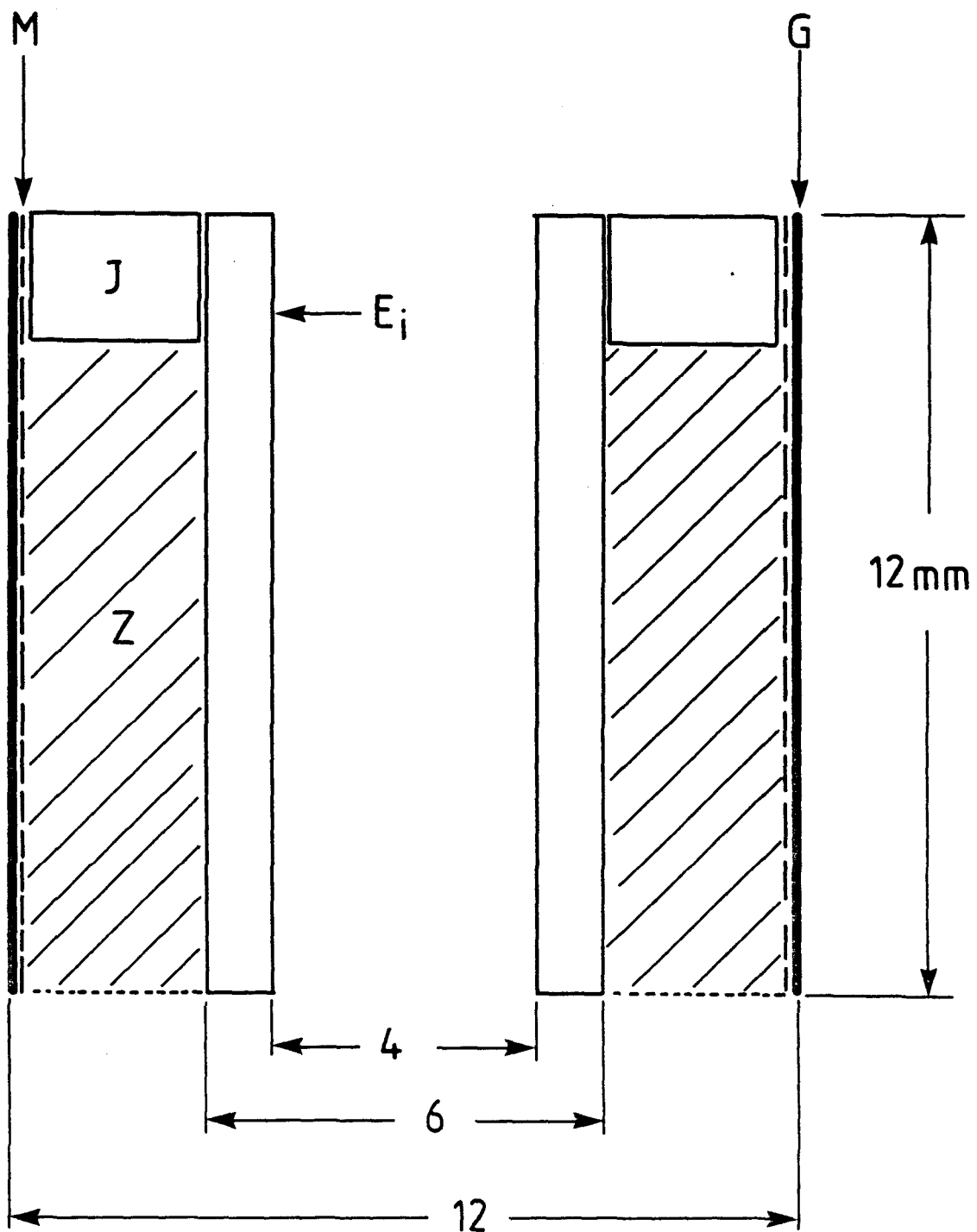
Diese Methode ist jedoch meßtechnisch sehr anspruchsvoll und nur bei kleineren Entfernungen ( 1 m) zwischen der Sonde und der Kapazitätsmeßbrücke anwendbar.

Bei Trocknungsanlagen verwendet man meist eine indirekte Meßmethode, indem der Wasserdampfdruck gemessen wird (Druckmessung im Vakuumsystem, Feuchtefühler im Trägergasstrom).

# Zylindrische Sonde (Nr.1)

$E_i$  = Innenelektrode    J = Isolator

M = Metallnetz    G = Graphitfolie    Z = Zeolith NaX



3.1 Unsymmetrische, zylindrische Sonde in einem Vakuum-  
system mit veränderlichem H<sub>2</sub>O Partialdruck

3.1.1 Herstellung der zylindrischen Sonde Nr. 1  
(Siehe Bezeichnungen in der Abb. 1)

Es wurde eine zylindrische Zelle hergestellt, die als Innenelektrode (E<sub>i</sub>) eine halbierte Kupplung für Bananenstecker enthält (Messing), deren Isolationsmantel bis auf ein Ende (J) entfernt wurde.

Als Außenelektrode dient ein Siebgewebe (M) aus rostfreiem Stahldraht von 0.1 mm Stärke (Reichelt Labor-katalog Nr. 94 875). Als Dielektrikum ist Zeolith NaX eingepreßt worden mit einem Druck von einigen kbar. Eine Graphitfolie (G) als äußerer Zylindermantel erleichterte den Preßvorgang.

3.1.2 Messungen mit der zylindrischen Sonde Nr. 1

Die Sonde wurde zusammen mit einem Pt 100 Temperaturfühler für die Sondentemperatur T in ein Vakuumgefäß eingebaut.

Über Ventile zur Vakuumpumpe und zu einem Wasserbehälter konnte der H<sub>2</sub>O Gasdruck P eingestellt werden, der von einem Druckmeßgerät (Combitron CM 330) angezeigt wurde. Die Elektroden der Sonde waren mit einem 100 kΩ Widerstand verbunden, an dem eine Spannung U (t) mit einem Multimeter (Keithley 160 B, R<sub>i</sub> = 10 MΩ) gemessen wurde.

Die nach dem Preßvorgang von der Sonde abgegebene elektrische Leistung  $L = U^2/R \approx (10 \text{ mV})^2 / 100 \text{ k}\Omega = 1 \text{ nW}$  hängt in komplizierter Weise von der Adsorption-Desorption von Wasser ab.

Wird der Dampfdruck über der trockenen Sonde plötzlich stark erhöht,  $P_1 = 0.1 \rightarrow P \rightarrow P_2 = 30 \text{ mbar}$ , so strebt die Sonde unter Abgabe einer pendelnden Spannung V (t), u.U. mit Richtungswechsel der Polarisation, von einem quasi-stationären Zustand  $Z [V_1, a (P_1, T)]$  zu einem anderen Zustand  $Z [V_2, a (P_2, T)]$ .





Qualitativ kann dieses Verhalten gedeutet werden als das Ergebnis der Kopplung irreversibler, nichtlinearer Prozesse (Wärmetransport, H<sub>2</sub>O Transport) in einem System, dem ein Nichtgleichgewichtszustand (mittels Druck erzeugte elastische Verzerrung und Polarisierung) aufgezungen ist.

Als quantitative Anzeige für den Wassergehalt kann der sich langsam ändernde, über ca. 20 Minuten gemittelte Wert  $\bar{U}$  der von der Sonde abgegebenen elektrischen Spannung genommen werden, bzw. der, nach Abklingen von „Einschaltvorgängen“, sich mit dem Wassergehalt langsam ändernde Wert  $U(t)$ .

Mit der hier beschriebenen Anordnung konnte allerdings nur die Abhängigkeit der Spannung von der Zeit bei vorgegebenem Druck  $P$  ( $T$ =Raumtemperatur) registriert werden, nicht aber die Masse der Sonde als Maß für den Wassergehalt. Über einen Zeitraum von 2 Monaten wurden Adsorptions-Desorptionszyklen verfolgt, um die Reproduzierbarkeit der abgegebenen elektrischen Leistung festzustellen.

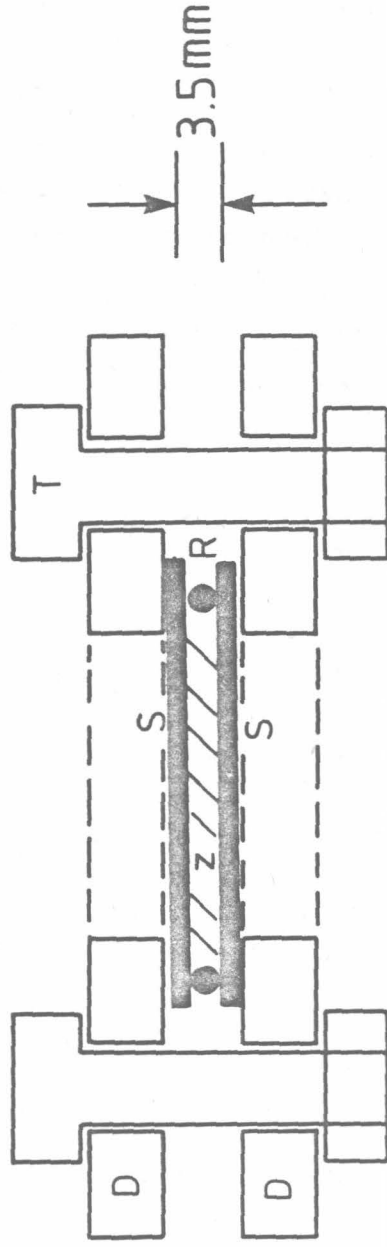
Wenn über der trockenen Sonde eine Druckerhöhung 2 mbar  $\rightarrow$   $P \rightarrow 15$  mbar eingestellt wird, folgt innerhalb 10 Stunden ein Spannungsanstieg  $0 \rightarrow \bar{U} \rightarrow 24$  mV. Nach einigen Tagen im Gleichgewicht mit dem Wasservorrat erreicht die Sonde  $U = 30$  mV. Beim Abpumpen des H<sub>2</sub>O sinkt  $\bar{U}$  nach 10 Stunden unter 1 mV.

### 3.2 Symmetrische Zelle mit zwei porösen CuBe-Scheiben als Elektroden

#### 3.2.1 Aufbau der symmetrischen Zelle in Plattengeometrie (Sonde Nr. 2)

Zwei Druckplatten (D in Abb. 2) sind mit Kunststoffschrauben (T) verschraubt und drücken dadurch die innen liegenden Sinterscheiben (S) gegeneinander. Zwischen den Sinterscheiben ist Zeolith NaX (Z) eingefüllt und ein O-Ring R umschließt das Zeolith.

# Symmetrische Zelle (Nr.2)



$\phi = 40$

$\phi = 60\text{ mm}$

Z = Zeolith, NaX

S = Sinterscheibe, CuBe

D = Druckscheibe, Messing

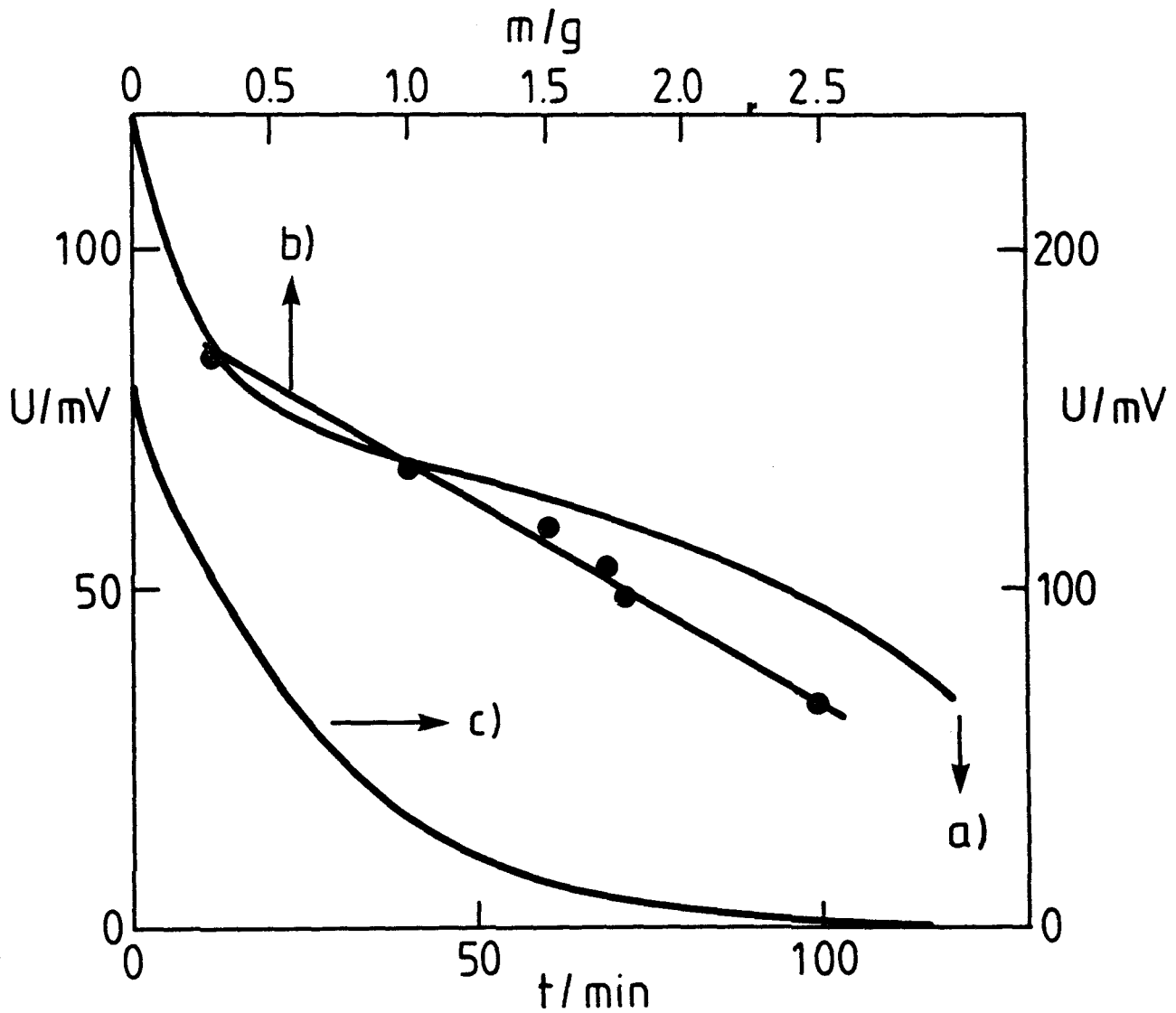
T = Teflonschraube



3.2.2 Messung der elektrischen Leistung der Zelle bei Umgebungsbedingungen in Abhängigkeit von Gehalt an Flüssigkeit (Äthanol, Aceton, Wasser)

Um bei Umgebungsbedingungen den Zusammenhang zwischen der von der Sonde Nr. 2 abgegebenen Spannung und dem Flüssigkeitsgehalt zu beobachten, wurden 3.5 g einer polare, leicht verdunstenden Flüssigkeit (Äthanol, Aceton) auf eine Sinterplatte gegeben. Die elektrische Spannung zwischen den Elektroden ( $U$ ) wurde mit einem hochohmigen Multimeter ( $R_i = 10 \text{ M}\Omega$ ) gemessen, der Eingang jedoch mit einem Lstwiderstand  $R_a = 10 \text{ k}\Omega$  überbrückt.

Abb. 3



Abnahme der mit  $10\text{ k}\Omega$  Lastwiderstand gemessenen Spannung von Sonde Nr. 2 beim Trocknen an Luft bei Raumtemperatur.

a) Nach Befeuchten mit Äthanol, Skalen links und unten.

b) Äthanol, Skalen links und oben.

c) Azeton, Skalen rechts und unten.

Dadurch fließen influenzierte Ladungen genügend schnell ab.

Nach Abklingen der mit dem Befeuchten der Sonde verbundenen „Einschaltvorgänge“ nimmt die gemessene Spannung kontinuierlich mit der Zeit ( $t$ ) ab (Kurven a.) und c.) in Abb. 3). Beim Verdunsten des Äthanoles wurde zwischendurch die Sonde gewogen. Kurve b.) in Abb. 2 zeigt, daß die Zellspannung ungefähr proportional dem Flüssigkeitsgehalt  $M = 3.5 \text{ g} - m$  ist. Während dieser Messungen enthielt das Zeolith in der Sonde Wasser entsprechend der Luftfeuchte und der Raumtemperatur. Nach Verdunsten der in obigen Versuchen aufgebrauchten Flüssigkeiten wurde der Wassergehalt der Sonde durch Zugabe von  $4 \text{ g H}_2\text{O}$  stark erhöht. Die gemessene Spannung  $U(t)$  stieg innerhalb 3 Minuten auf 200 mV an und fiel während einer Stunde auf 16 mV ab. In dieser Zeit verdunsteten  $0.3 \text{ g H}_2\text{O}$ .

### 3.2.3 Sonde Nr. 2 im Vakuumgefäß mit variablem Dampfdruck.

Mit der Sonde Nr. 2 wurden Adsorptions-Desorptionszyklen gefahren mit langsamer Änderung des  $\text{H}_2\text{O}$  Partialdruckes  $1 < P < 30 \text{ mbar}$ . Die gemessene Spannung variierte dabei im Bereich  $1 < U < 36 \text{ mV}$ , wobei die stärkste Änderung im Bereich  $P > 20 \text{ mbar}$  auftrat und gegenüber der Druckänderung verzögert war.

### 3.3 Die EMK eines Zeolith-Zylinders bei $\text{H}_2\text{O}$ Aufnahme (Abgabe) aus der umgebenden Luft (Sonde Nr. 3)

#### 3.3.1 Bau der Sonde Nr. 3 und Meßplatz

Es wurde ein zylindrischer Körper (Durchmesser 28 mm, Höhe 20 mm) gepreßt aus 5g Zeolith NaX (Bayer W 894) mit einer Bananenstecker-Kupplung (Messing) als Innenelektrode und einem Netz aus nichtrostendem Stahl sowie einer Graphitfolie als poröser Außenelektrode. Die zwischen den Elektroden auftretende Spannung  $U$  wurde mit einem hochohmigen Multimeter gemessen, zu dessen Eingang ein  $100 \text{ k}\Omega$  Widerstand parallel geschaltet war.





Die Sonde wurde auf eine Laborwaage gestellt (Sartorius 1364 MP) und die 0.1 mm starken Meßdrähte wurden so aufgehängt, daß die durch sie bedingten Fehler bei der Messung der Masse der Sonde etwa  $\pm 0.02$  g betragen.

Um  $H_2O$  zu adsorbieren wurde eine Haube über der Waage aufgehängt, die innen mit einem nassen Tuch ausgekleidet ist und die Waage, die Sonde sowie die Meßdrähte nicht berührt.

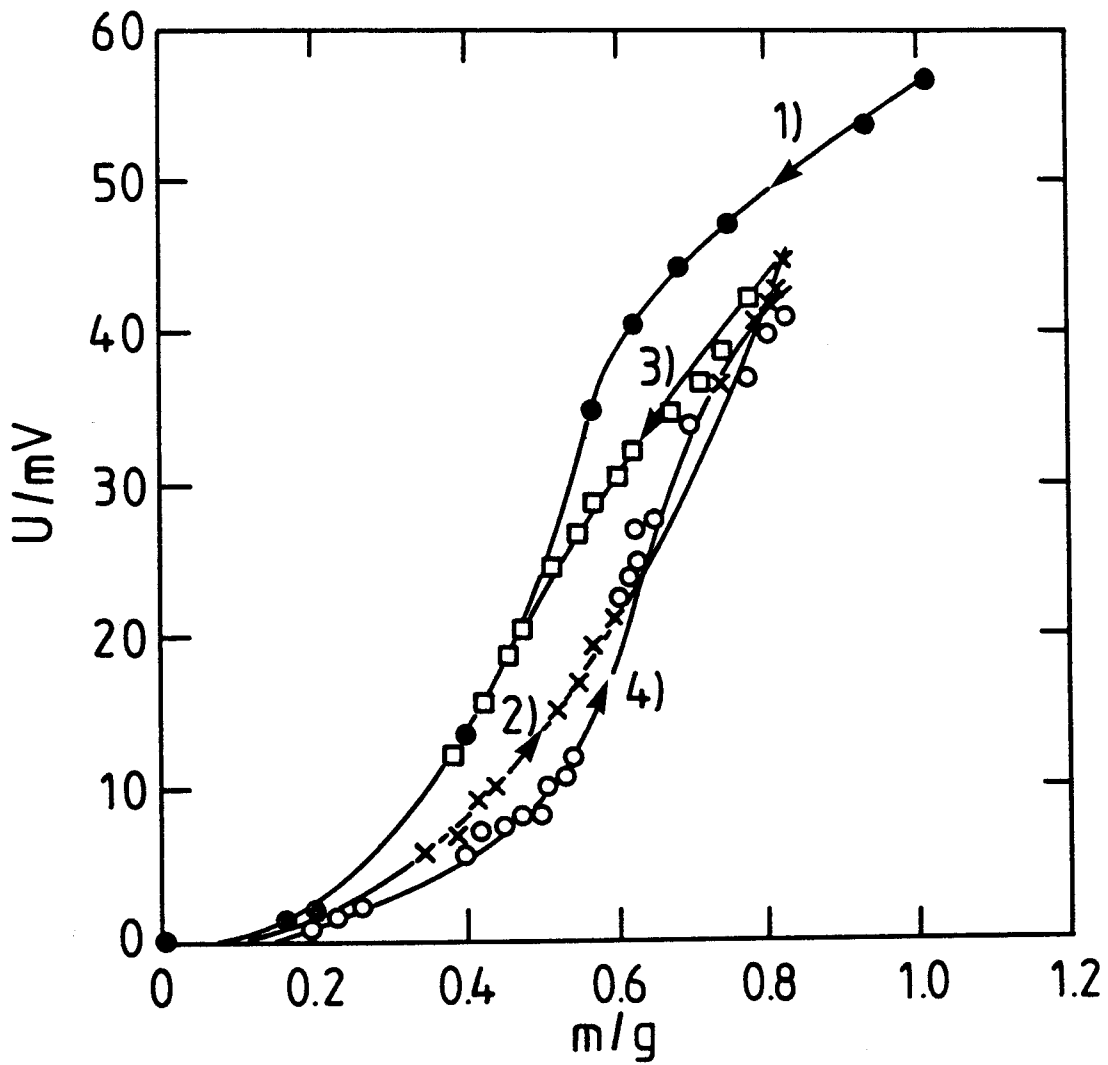
### 3.3.2 Meßwerte von der Sonde Nr. 3 (Abb. 4)

Auf der Waage stehend hat die Sonde innerhalb von 2 Tagen 1 g Wasser an die Raumluft abgegeben. Kurve 1.) in Abb. 4 zeigt, wie dabei die gemessene elektrische Spannung der Sonde gegen Null geht.

Nach Aufsetzen der feuchten Haube schwankte die Spannung im Bereich  $\pm 0.1$  mV während der folgenden 5 Stunden und stieg dann mit zunehmendem Gewicht der Sonde wieder an entsprechend der Kurve 2.) in Abb. 4. Nach 4 Tagen war das Gewicht konstant, die Zeolithfeuchte also im Gleichgewicht mit der Luftfeuchte.

Die folgenden Adsorptions-Desorptionszyklen zeigten nicht genau den gleichen Zusammenhang zwischen Spannung und Gewicht. Da die Raumtemperatur und die Luftfeuchte im Raum bzw. in der feuchten Haube nicht konstant sind, waren auch die Geschwindigkeiten der Wasseraufnahme bzw. Abgabe nicht identisch. Es entstehen Hysterese-Erscheinungen: Bei gleichem Wassergehalt der Zeolithprobe ist die Wasserverteilung bzw. die räumliche Verteilung der beweglichen Ionen verschieden, je nachdem bei welcher Temperatur, wie lange und in welcher Größe ein  $H_2O$  Partialdruckunterschied an der äußeren Oberfläche der Zeolithprobe vorgelegen hat. Ähnlich wie bei kleinem Wassergehalt (0.2 g in Abb. 4 entspricht etwa 4 Gew. %) ist auch bei großem Wassergehalt die elektrische Spannung kein brauchbares Maß für Adsorptions-Desorptionsvorgänge. Für  $1 \leq m \leq 2$  g erzeugt die Sonde 3 eine konstante Spannung.

Abb. 4



Die mit  $100\text{ k}\Omega$  Lastwiderstand gemessene Spannung  $U$  von der Sonde 3 in Abhängigkeit von der Masse  $m$  des Wassers im Zeolith bei aufeinander folgenden Adsorptions (Kurven 2. und 4.) - und Desorptionszyklen (Kurven 1. und 3.)

4. Messungen mit anderen Stoffkombinationen in einer Festkörperzelle

Es wurden 12 weitere Sonden gebaut und getestet, um damit Erfahrungen zu sammeln in dem Feld der Möglichkeiten (60) das sich ergibt aus der Wahl des Dielektrikums (Zeolith NaX, Zeolith NaA,  $Al_2O_3$  mikrokristallin,  $SiO_2$  mikrokörnig-amorph, Schichtsilikat); der Zellenform (Zylinderkondensator, Plattenkondensator); und den Paarungsmöglichkeiten von offenen Elektroden (Drahtnetz, Drahtlitze, Graphitfolie) mit geschlossenen Elektroden (Messing, Kupfer, nichtrostender Stahl).

Systematische Untersuchungen konnten nicht durchgeführt werden, aber kurze Messungen der elektrischen Leistung der Zellen in trockenem und feuchtem Zustand zeigten einen praktisch brauchbaren Meßeffect.

Die unter 3.) beschriebenen Vorgänge sind nicht auf Zeolith beschränkt.

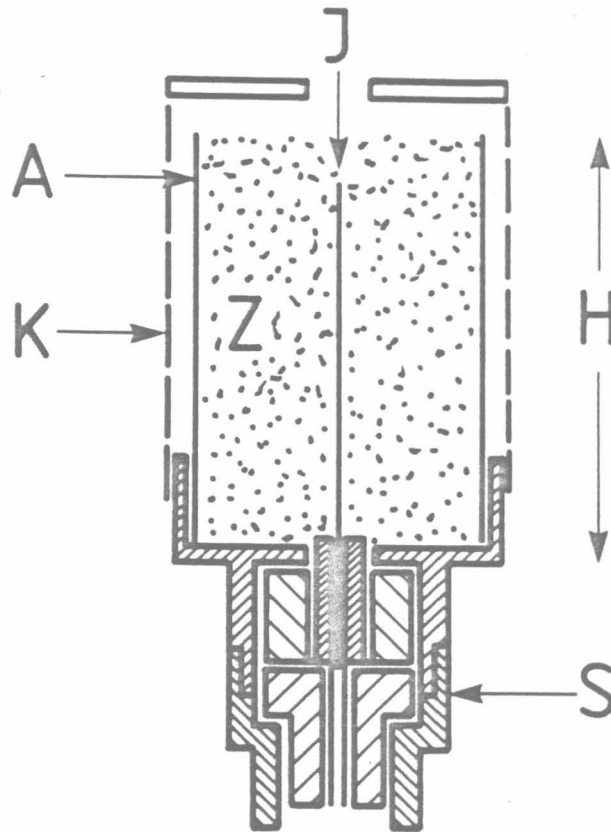


Abb. 5 : Sonde auf BNC Sockel

S = BNC Sockel; Suhner 21H4 50 - 4 - 1 / 133

I = Innenleiter eines abisolierten BNC Kabels; mit feinmaschigem Drahtgewebe aus rostfreiem Stahl umhüllt.

A = Außenelektrode aus feinmaschigem Drahtgewebe wie I; Maschenweite  $100\ \mu$ , Öffnung 44 %, Reichelt Kat. Nr. 94875

Z = Zeolith NaX (oder andere Dielektrika mit großer spezifischer Oberfläche)

H = Höhe des Zylinders; vor dem Pressen ca. 40 mm; nach dem Pressen, je nach Druck und Einfüllichte, ca. 10 bis 30 mm.

5. Zeolith NaX Körper unter mechanischer Spannung mit BNC Anschluß

5.1 Herstellung der Meßfühler (Abb. 5)

Zeolith NaX Pulver (Z) wurde eingefüllt in den Zwischenraum zwischen einem zylindrischen Drahtgewebe ( $\emptyset=10$  mm,  $H=400$  mm), A, und einem koaxialen, mit Drahtgewebe umwickelten ( $\emptyset=2$  mm) Innenleiter (I). Der Innenleiter (I) und der zylindrische Außenmantel (A) wurden an einem Ende durch eine Koaxialkabelbuchse auf Distanz gehalten. In einer Presse wurde das Zeolith NaX Pulver zusammengedrückt. Dabei verformten sich die Teile A und I ohne sich gegenseitig zu berühren.

Der Preßling wurde mit einem äußeren Schutzgitter (K) versehen, der Innenleiter an die Kontakthülse eines BNC Kupplungsstückes angelötet und eine BNC Buchse für den Anschluß von Koaxialkabeln wurde aufgeschraubt.

5.2 Versuchsaufbau für die Messung der EMK in Abhängigkeit vom Wassergehalt (Abb. 6)

Eine systematische Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Wärme-, Wasser- und Ladungstransport in porösen Festkörpern unter mechanischem Druck zwischen Elektroden würde eine Apparatur erfordern, mit welcher der Wassergehalt  $a$ , der Wasserdampfdruck  $p$ , die Temperatur  $T$  und der mechanische Druck gemessen und geregelt werden können. Hier kann nur über einfache Versuche berichtet werden (Abb. 6), bei denen die folgenden Größen mit einem Schreiber registriert wurden:

- 1.) die Masse eines Zeolithkörpers Z (über den Analogausgang der Waage W);
- 2.) die EMK einer Sonde S, die parallel zu einem  $200\text{ K } \Omega$  Widerstand an den mV Meßeingang eines Schreibers angeschlossen ist;
- 3.) die Temperatur an dem Zeolithkörper bzw. an der Sonde.

Der Wassergehalt im Zeolithkörper kann dadurch geändert werden, daß

- 1.) die Innenwand des Gehäuses G mit Wasser befeuchtet wird;
- 2.) ein minimaler Luftzug erzeugt wird durch Anschluß des Stutzens A an die Abluftleitung;



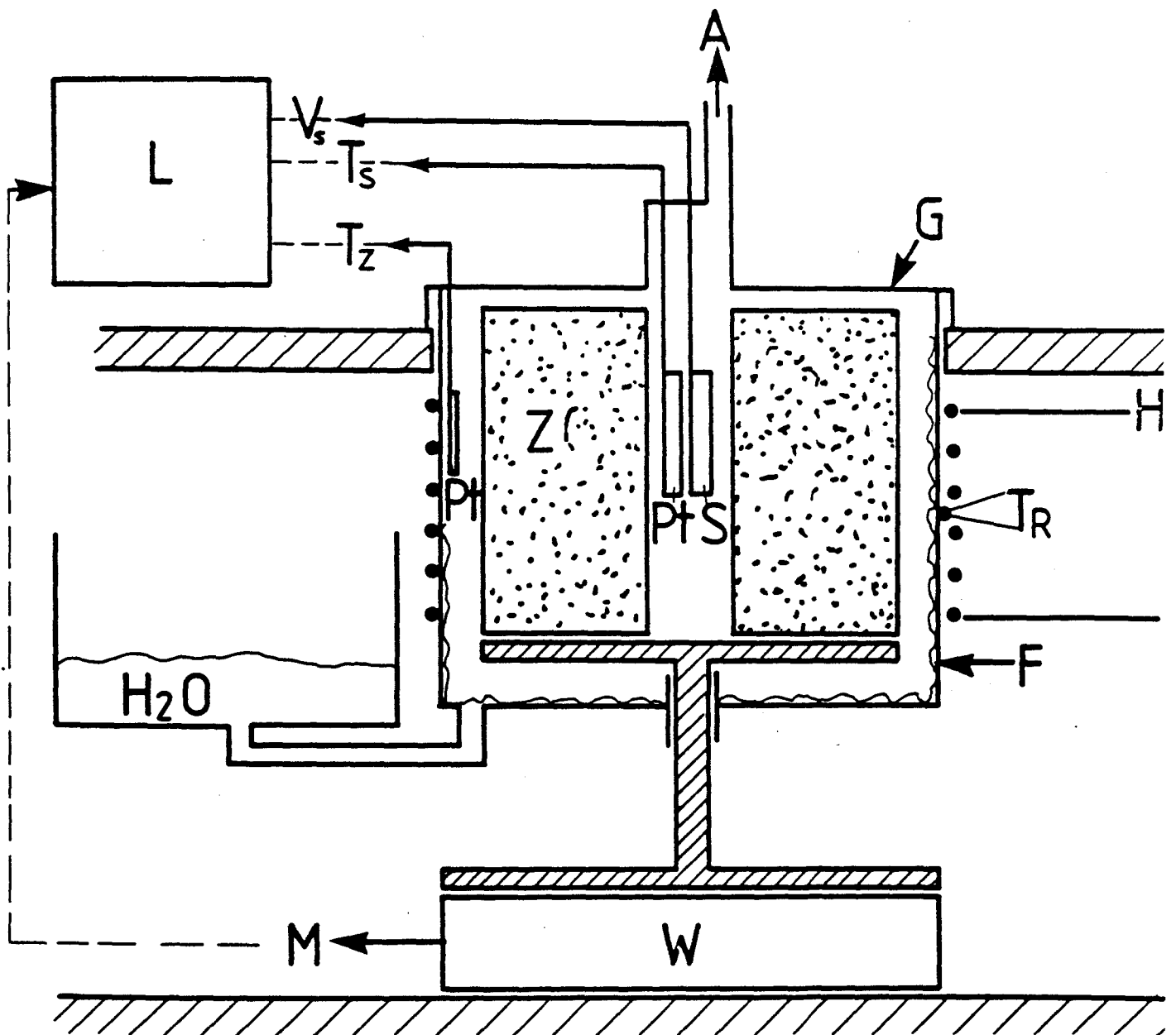


Abb. 6 : Versuchsaufbau für Eichmessungen

- Z = Zeolithkörper; zylindrisch gegossener NaX Brei; 850 cm<sup>3</sup>.
- W = Laborwaage Sartorius 1364 MP mit Analogausgang 7087
- G = Blechgehäuse; von Wärmeisulationsmaterial eingehüllt.
- H = Heizung; geregelt von Temperaturfühler T<sub>R</sub>.
- F = Filzauskleidung von G
- A = Entlüftungsrrohr, an Abluft beim Trocknen von Z.
- T<sub>Z</sub> = Gehäusetemperatur innen.
- T<sub>S</sub> = Temperatur an der Sonde S.
- V<sub>S</sub> = Elektrische Spannung von der Sonde S, gemessen mit 200 kΩ Belastungswiderstand.
- L = Linseis Drucker LD 12

3.) die Temperatur  $T_R$  des Gehäuses G mittels der geregelten Heizung H verändert wird.

Aus der Gewichtsanzeige der Waage kann auf den Wassergehalt a des Zeolithkörpers geschlossen werden. Es kann nicht gesagt werden, wie groß in dem Moment der Wassergehalt in der Sonde ist. Aber der gemessene Zusammenhang zwischen der Spannung  $V_S$  und dem Wassergehalt a kann als Eichkurve für ähnliche Situationen benutzt werden. Dabei ist im allgemeinen nicht eine eindeutige, quantitative Zuordnung  $V_S(t) = f(a(t))$  zu erwarten, weil der momentane Wert von  $V_S$  auch von der Wasserverteilung in der vorangegangenen Zeit abhängt.

Im Hinblick auf die Aufgabe, in-situ Anzeigen von Wassertransportvorgängen in einem größeren ( $m^3$ ), porösen Gebilde zu erhalten, wurden langsame Adsorptions-Desorptionsmessungen im Bereich  $0.2 \leq a \leq 12\%$ ;  $300 \leq T \leq 370$  K mit der in Abb. 6 dargestellten Apparatur durchgeführt.

### 5.3 Meßkurven von NaX Sonden auf BNC Sockel

Der Zeolithblock (Abb. 6) und die Sonden wurden in einen trockenen, stationären Zustand gebracht, indem eine Woche lang die Gehäusetemperatur auf  $95 \leq T \leq 100^\circ\text{C}$  gehalten und das Gehäuse durchlüftet wurde. Die von 4 Sonden (Bauart Abb. 5) abgegebene elektrische Leistung ging dabei auf sehr kleine Werte (pW) zurück. Dann wurde Wasser in den Vorratsbehälter gegeben, von wo es über ein dünnes Rohr zu dem Filztuch fließt, mit dem das Gehäuse ausgekleidet ist. In Abb. 7 ist ein Abschnitt von dem Registrierpapier des Schreibers wiedergegeben, der den Verlauf des Zeolith Gewichtes und die gleichzeitige Änderung der Sondenspannung zeigt. Die Sonden verhalten sich sehr verschieden. An den Kurven ist der zugehörige Skalenfaktor  $e_i$  angegeben, mit dem die auf der mV Skala abgelesenen Werte zu multiplizieren sind.

Nach Absenken der Temperatur auf  $70^\circ\text{C}$  steigt das Gewicht des Zeolithkörpers weiter an,  $a = 7\%$ , und die Sondenspannungen fluktuieren um höhere Werte, z.B.  $-40 \leq V_S \leq -25$  mV. Wird der Wasservorrat entleert und der Trocknungsprozess

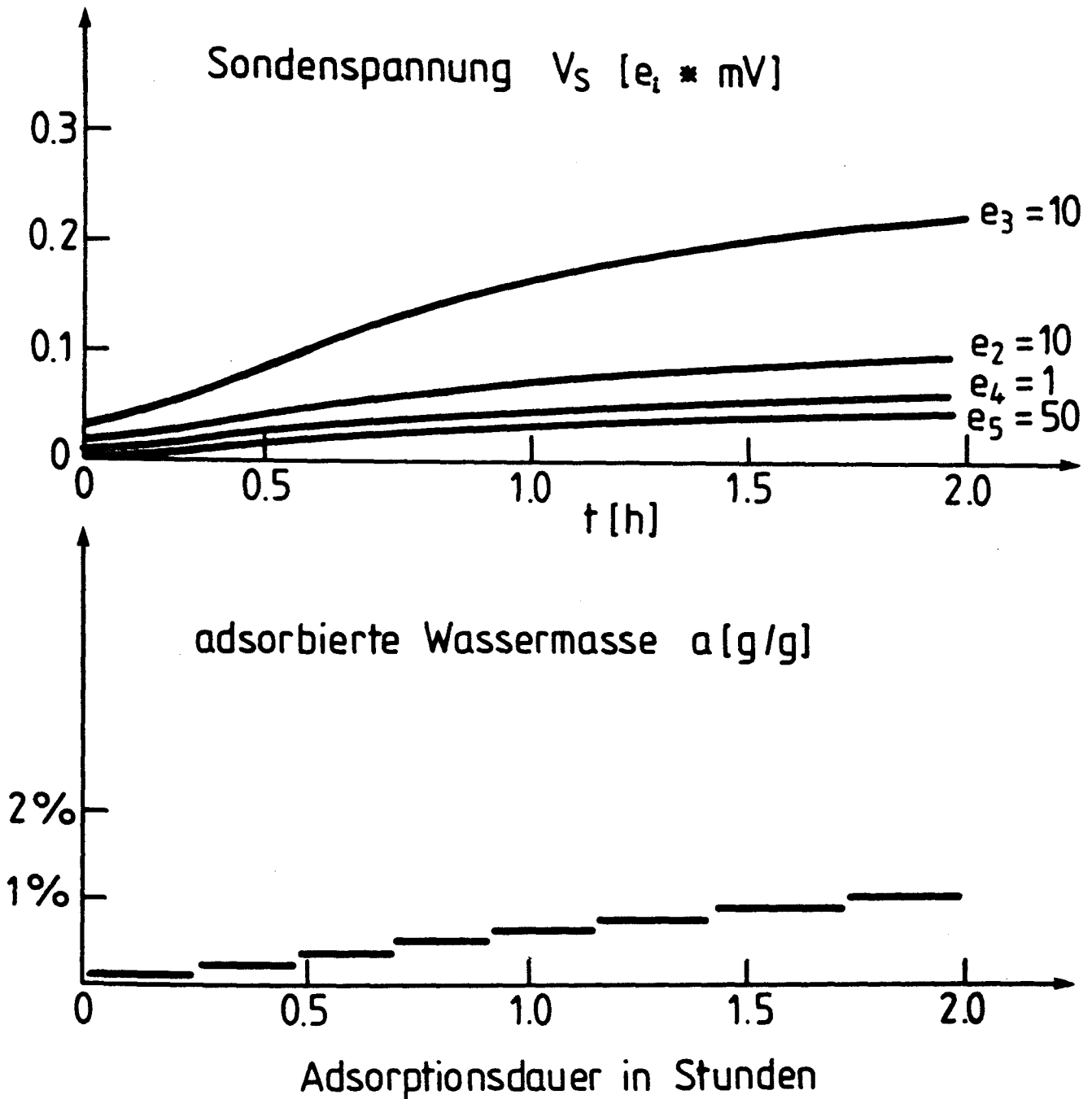


Abb. 7 : Adsorption von  $H_2O$  in NaX bei  $97^\circ C$

Der obere Teil des Bildes zeigt die Zunahme der Sondenspannung (gemessen an  $200\ k\Omega$  Lastwiderstand) von vier Sonden, die entsprechend Abb. 5 hergestellt wurden.

Die unten dargestellte Zunahme des Gewichtes des Zeolithblockes ist umgerechnet auf die spezifische Wasseraufnahme  $a$  [g / g] .

Bei der empfindlichsten Sonde ( $e_5 = 50$ ) beträgt die Spannungsänderung etwa 2 mV pro 1 % Wasseraufnahme.

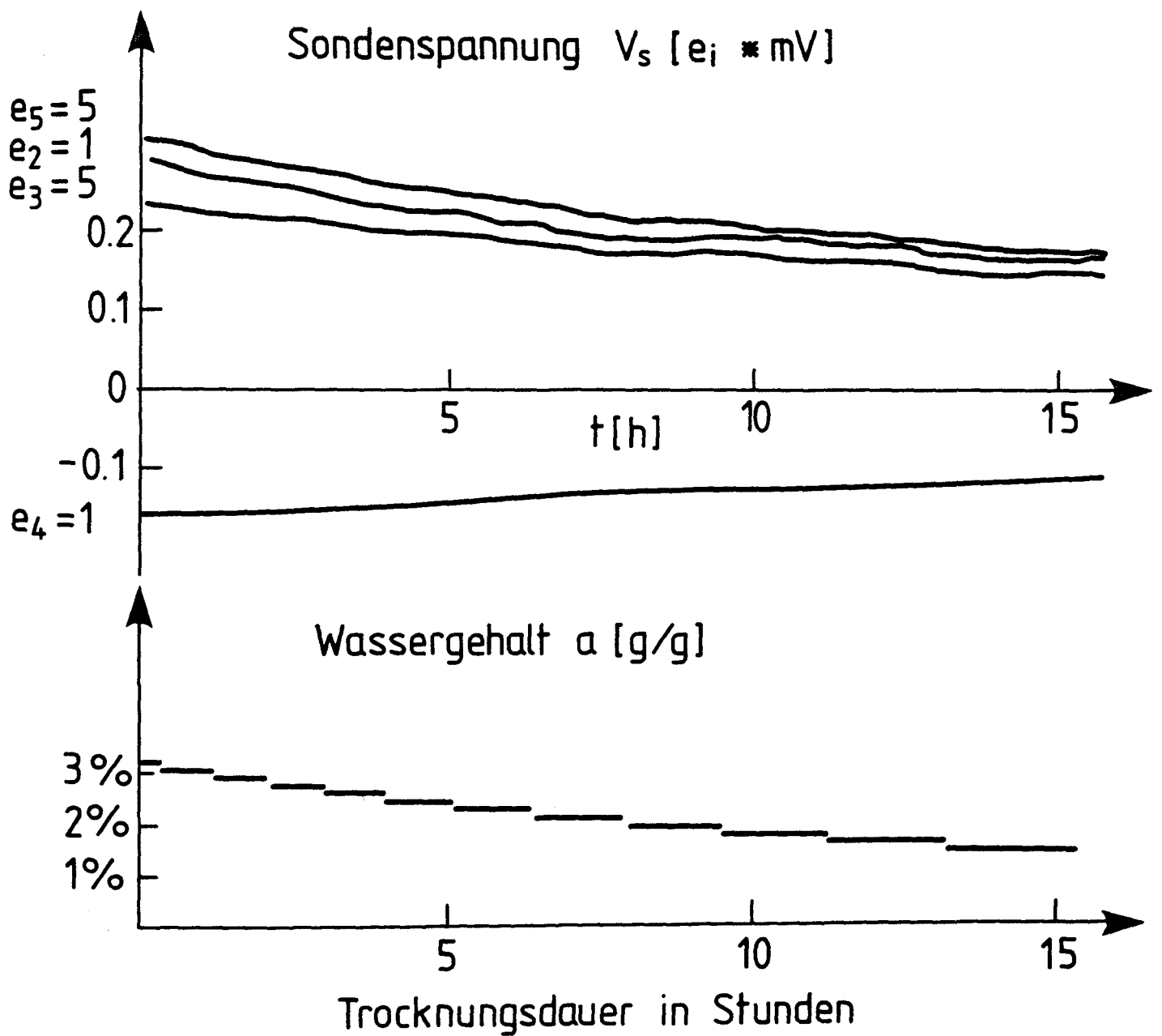


Abb. 8: Trocknung von Zeolith NaX bei  $75^\circ\text{C}$ .  
 Nach Einschalten des Trocknungsprozesses bei  $a = 7\%$  treten Oszillationen in der Sondenspannung  $V_s$  auf. In diesem Bild ist die anschließend mit dem Wassergehalt synchron abnehmende Sondenspannung dargestellt. Die empfindlichste Sonde ( $e_5 = 5$ ) zeigt in diesem ( $a, T$ ) Bereich eine Spannungsänderung von  $1 \text{ mV}$  pro  $1\%$  Wasserabgabe.

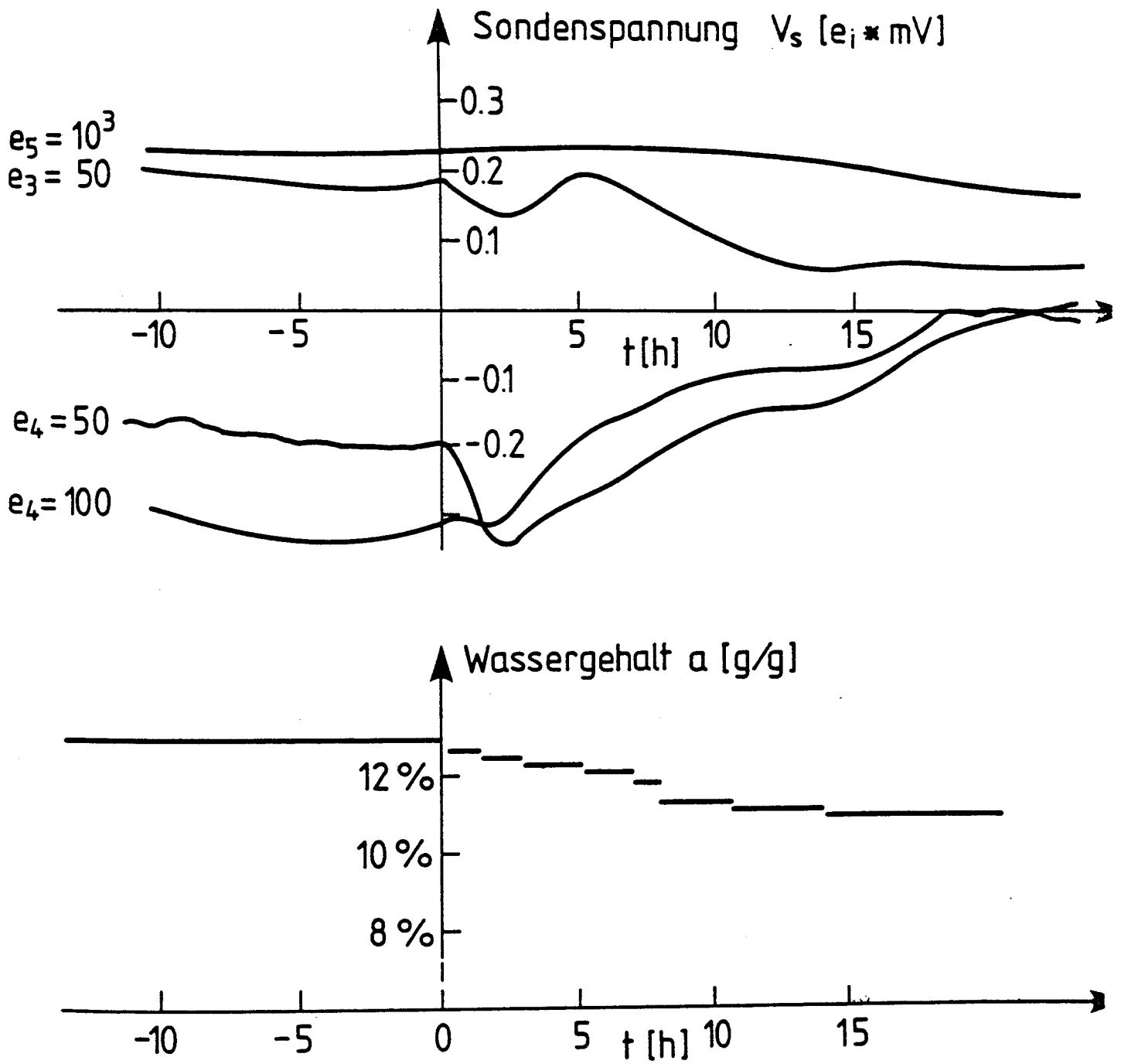


Abb. 9: Oszillationen der elektrischen Leistung von Zeolith NaX Festkörperzellen auf BNC Sockel nach Beginn der Trocknung bei  $t = 0$  ( $T_z = 24^\circ\text{C}$ ) durch Einschalten der Lüftung (A in Abb. 6).

durch Luftabführung unterstützt, so treten stärkere Spannungsschwankungen (mit Vorzeichenwechsel) auf. Abb. 8 zeigt, wie 8 Stunden später, nach Erreichen eines geringeren Wassergehaltes, die Signalspannungen synchron mit dem Wassergehalt abnehmen.

Im stationären Zustand bei Raumtemperatur ist der Wassergehalt im Zeolith  $a=13\%$  und die Sondenspannungen fluktuieren um größere Werte (siehe Abb. 9 für  $t \leq 0$ ). Für  $t > 0$  zeigt Abb. 9 wie nach Beginn des Trocknungsprozesses die von den Sonden abgegebenen Leistungen schwanken und einige Sonden sich elektrisch umpolen. Im weiteren Verlaufe der Trocknung klingen die Schwankungen ab. In Abb. 10 ist der Zusammenhang zwischen einer Sondenspannung ( $V_5$ ) und dem Wassergehalt dargestellt, der den  $V(t)$  und  $M(t)$  Kurven entnommen wurde. Wenn das Gehäuse wieder auf eine höhere Temperatur gebracht wird, um den Wassergehalt weiter zu reduzieren, als es mittels Durchziehen von Raumluft allein möglich ist, so werden wieder Fluktuationen angeregt, die (Abb. 11) auch im Bereich geringen Wassergehaltes noch zum Umpolen einer Sonde führen können.



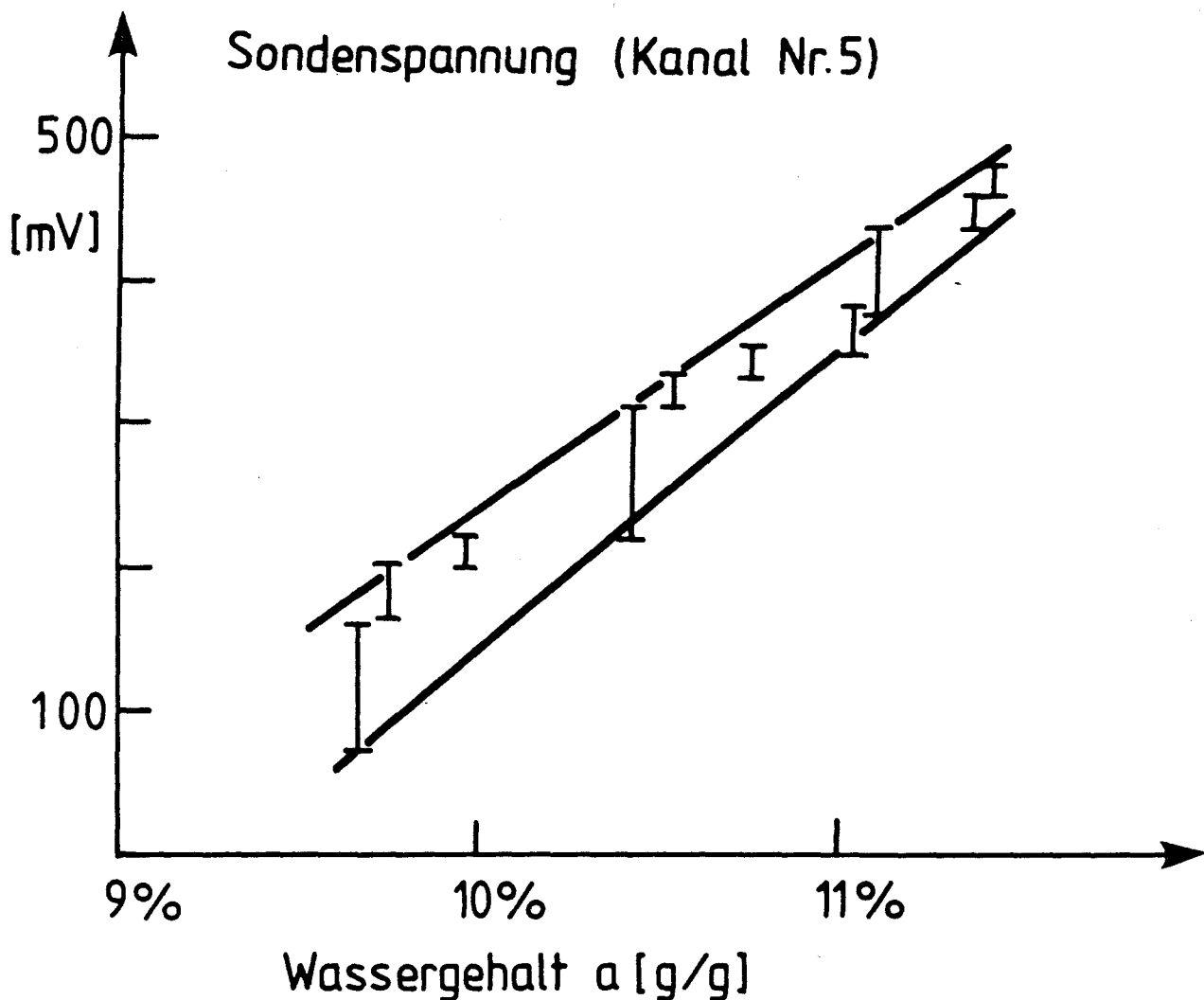


Abb. 10: Sondenspannung (Nr. 5) beim Trocknen von Zeolith NaX bei Raumtemperatur mit einer Trocknungsgeschwindigkeit  $a = 0.1 \%$  pro Tag. Die im stationären Zustand bei  $a = 12 \%$  auftretenden Fluktuationen  $\Delta V_s / V_s \approx 3 \%$  werden durch das Einschalten des Trocknungsvorganges verstärkt. Im Übergangsbereich zum neuen stationären Zustand bei  $a = 9.5 \%$  nimmt die mittlere Sondenspannung ab um  $|\Delta V_s| / |\Delta a| \approx 200 \text{ mV pro } 1 \%$  Wassergehaltsänderung. Die „Fehlerbalken“ repräsentieren den nicht-linearen Zusammenhang zwischen  $V_s$  and  $a$ .

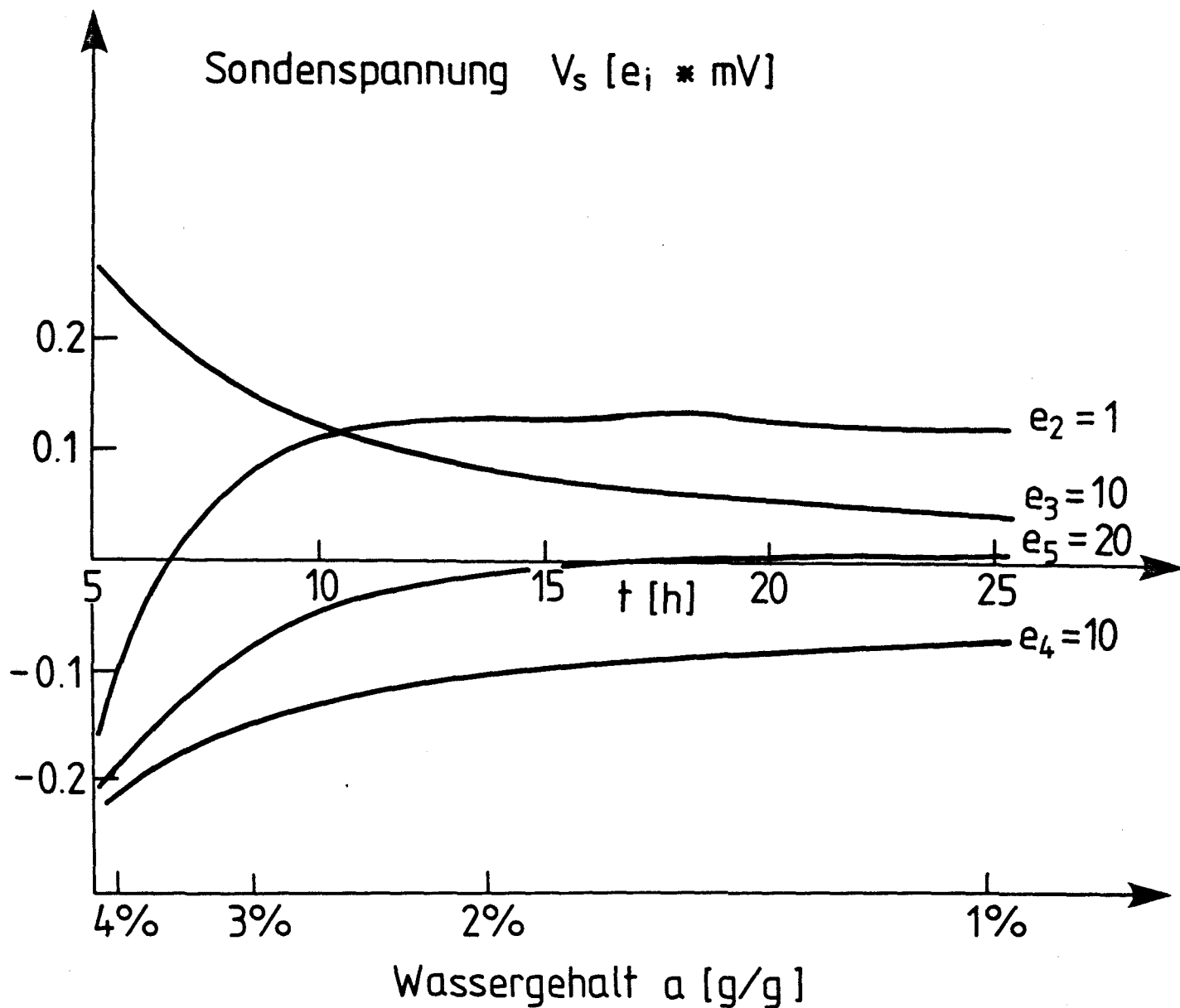


Abb. 11: Vorzeichenwechsel der EMK von NaX Festkörperzellen auf BNC Sockel 5 bis 20 Stunden nach Beginn der Wasserdesorption mittels Temperaturregelung auf  $T_z = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

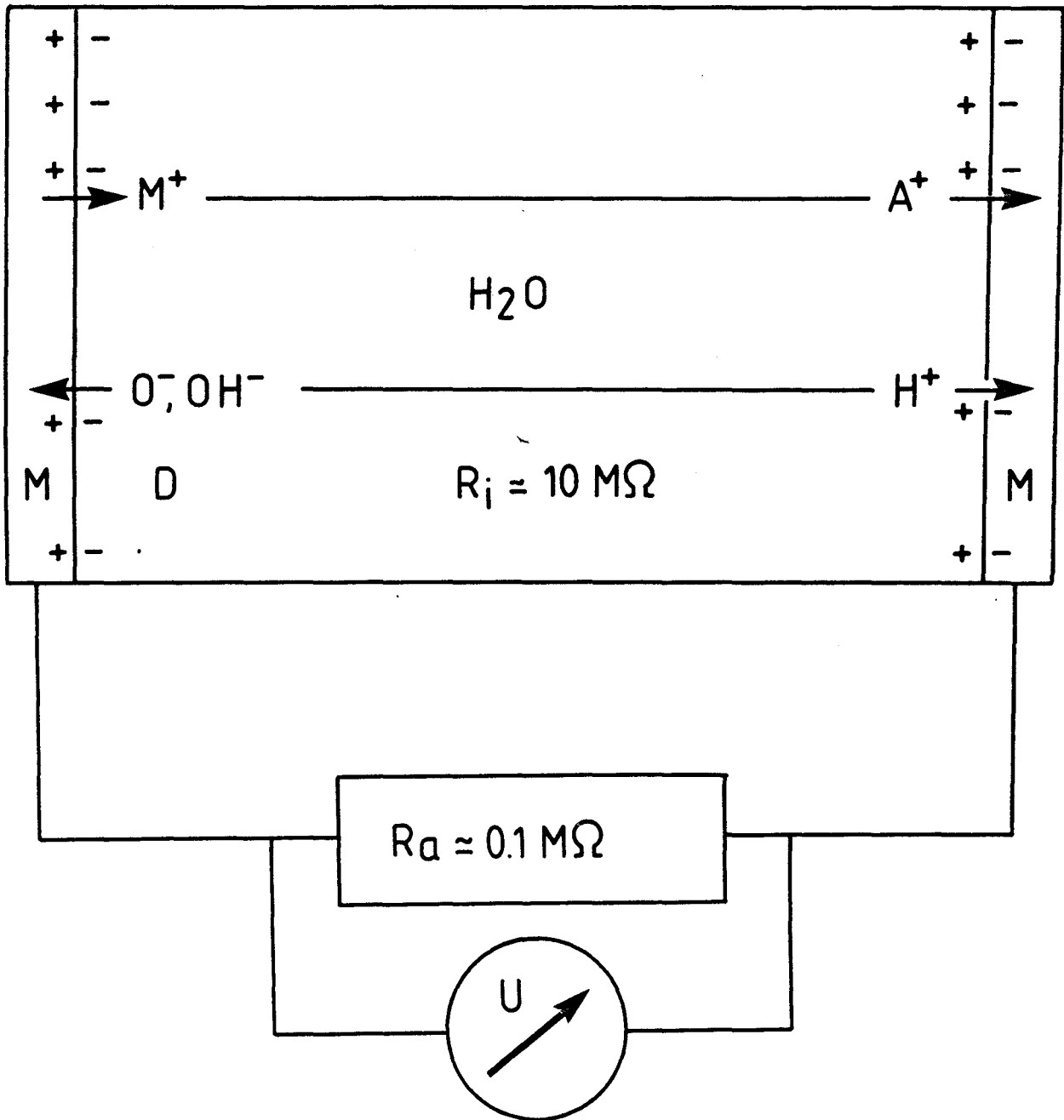
## 6. Folgerungen

Der Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Aufgabe, in einem großen Zeolithblock kontinuierlich und simultan an mehreren Stellen mit einfachen Mitteln den Wassergehalt  $a$  (neben  $P$  und  $T$ ) zu messen, um den Energieumwandlungs- und Speicherungsprozeß beim Trocknen und Befeuchten hinsichtlich der Entropieproduktion zu optimieren. Eine entsprechend den oben dargestellten Beispielen gebaute Sonde liefert bei genügend langsamer Adsorption-Desorption ein Maß für den Wassergehalt und zeigt - insbesondere bei schnellem Wasseraustausch - durch die Hystereseschleife der Spannung  $U [a(P(t), T(t))]$  die Entropieproduktion qualitativ an. Eine systematische Untersuchung der hier berichteten elektrischen Ladungsträgung in porösen, ionischen Festkörpern mit polaren Adsorbaten scheint nicht zu existieren. Für die Festkörperphysiker (Lit. 5 bis 10) sind die oben beschriebenen Spannungen Nebeneffekte, die bei der Messung der dielektrischen Funktion  $\epsilon(\omega) = \epsilon' + i\epsilon''$  keine Rolle spielen. Der Gleichstromwiderstand wird nicht in der üblichen Weise mit einer Konstant-Stromquelle gemessen (wegen der relaxierten Polarisation), sondern durch Extrapolation der  $\epsilon(\omega)$  Daten für  $\omega \rightarrow 0$  bestimmt. Für die Elektrochemie andererseits sind Zellen der hier beschriebenen Art uninteressant, weil die abgegebene Leistung zu klein ist. Trotzdem soll hier versucht werden, das physikalische Arbeitsprinzip der Sonde qualitativ darzustellen (Abb. 12).

Durch das Einpressen des feinkörnigen, aus Ionen aufgebauten Dielektrikums (D), wird eine Polarisation erzeugt, die an der rechten und linken Elektrode (M) elektrische Oberflächfelder mit entgegengesetzter Richtung bezüglich der Oberflächennormale aufbaut. An beiden Grenzschichten wird ein Ladungsdurchtritt für positive Ladungsträger von links nach rechts und für negative Ladungsträger von rechts nach links begünstigt. Im trockenen Zustand fließen kurzzeitig influenzierte Ladungen durch den äußeren Stromkreis und die an  $R_a$  gemessene Spannung  $U$  geht gegen Null.

In feuchtem Zustand fließt ein Dauerstrom. Die treibende Kraft ist der Ausgleich chemischer Potentiale.

Abb. 12



Schema zur qualitativen Darstellung des Prinzipes der Sonde

Wie bei elektrochemischen Zellen kann an der linken Elektrode Metall in Lösung gehen, während sich an der rechten Elektrode eine Oxydschicht auflöst (keine Platinelektroden). Dazu kommen - was für den Verwendungszweck der Sonde wichtig ist - Ionenbewegungen an der inneren Oberfläche des Dielektrikums, welche die Tendenz haben, die beim Preßvorgang gespeicherte elastische und elektrostatische Energie abzubauen. Mit zunehmendem Wassergehalt, solange die Mikroporen noch nicht gefüllt sind, werden positive Ionen ( $A^+$ ) beweglicher, deren Ladung durch Sauerstoff mit negativer Überschußladung kompensiert wird, welcher fester in die Struktur des Dielektrikums eingebaut ist. Außerdem nimmt mit dem Wassergehalt die Zahl der beweglichen  $H^+$  und  $OH^-$  Ionen zu. Die von der Sonde abgegebene elektrische Ladung steigt deswegen gerade in dem Bereich an, in dem der Wassergehalt (oder Gehalt an anderen polaren Molekülen, die dissoziieren) mit der Sonde gemessen werden soll. Sonden nach der hier vorgeschlagenen Art können mit langen Zuführungskabeln in größere Gebilde eingebaut werden, in denen die langsame räumlich - zeitliche Variation der Feuchte gemessen werden soll. Der bei den hier berichteten Messungen verwendete Lastwiderstand repräsentiert den Widerstand von Kabel und Meßinstrument. Sehr einfache Multimeter haben einen Innenwiderstand von  $0.1 M\Omega$ ; der Isolationswiderstand der üblichen Kabel ist so groß, daß der Anwendungsbereich der Sonde von daher nicht begrenzt ist. Aufwendiger ist die Eichung der Sonde im Hinblick auf den jeweiligen Anwendungszweck, bei dem das Material in der Sonde und das Material in der zu untersuchenden Umgebung nicht übereinstimmen. Da auch die Temperatur die elektrische Leistung der Sonde beeinflußt und Temperaturunterschiede zwischen Sondenort und Meßplatz Thermospannungen erzeugen können, wird man zusammen mit der Sonde einen Temperaturfühler einbauen und für Messungen von  $a(T,P)$  bei höheren Temperaturen Eichmessungen  $\bar{U}(a, T)$  durchführen müssen.

## L i t e r a t u r

- /1/ Tagungsbericht „Trocknen '81“  
VDI-Bericht Nr. 397 (1981)  
VDI-Verlag, Düsseldorf
  
- /2/ Dieser Problembereich wird z.B. behandelt in einer  
Tagungsreihe, deren letzter Bericht  
" Les Transferts de Chaleur et de Masse en Milieux  
Poreux", 1980 von  
S. Bories and C. Thirriot  
in Toulouse, C.N.R.S  
Inst. Nat. Polytechnique  
herausgegeben wurde.
  
- /3/ Allen R. Lappin  
"Thermal Conductivity of Silicic Tuffs"  
SAN 80 - 0769 ,(1980)  
Sandia National Lab., Albuquerque (USA)
  
- /4/ W. Meyer and W. Schilz  
J. Phys. D: Appl. Phys. 13 1823 (1980)
  
- /5/ Manfred Kächele  
Dissertation Hamburg 1971 (U 6310)  
"Dielektrische Untersuchungen an verschiedenen  
synthetischen Zeolithen in Abhängigkeit von der  
Belegung mit Wasser"
  
- /6/ Gerhard Schufmann,  
Dissertation Hamburg 1977  
"Die Auswertung niederfrequenter dielektrischer  
Relaxationen ... an NaCl- und Zeolith-Kristallen"
  
- /7/ R.D. Armstrong and K. Taylor  
J. Electroanal. Chem. 63, 9 (1975)
  
- /8/ J.R. Macdonald  
J. Chem. Phys. 61, 3977 (1974)



L i t e r a t u r e

- /9/ D. C. Freeman  
J. Chem. Phys. 35, 799 (1961)
- /10/ Robert L. Mc. Intosh  
"Dielectric Behavior of Physically Adsorbed Gases"