

KfK 5365
September 1994

Untersuchungen zur Wechselwirkung von Lithiumorthosilikat mit Wasserdampf und Wasserstoff

S. Huber
Institut für Radiochemie
Projekt Kernfusion

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Institut für Radiochemie

Projekt Kernfusion

KfK 5365

UNTERSUCHUNGEN ZUR WECHSELWIRKUNG VON

LITHIUMORTHOSILIKAT MIT WASSERDAMPF UND WASSERSTOFF

Siegbert Huber

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe
genehmigte Dissertation

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003

UNTERSUCHUNGEN ZUR WECHSELWIRKUNG VON LITHIUMORTHOSILIKAT MIT WASSERDAMPF UND WASSERSTOFF

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Adsorption von $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ sowie die Reaktionen von $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ und $\text{D}_2(\text{g})$ mit Lithiumorthosilikat (Li_4SiO_4), einer potentiellen Tritium-Brutkeramik für zukünftige Fusionsreaktoren.

Eine Apparatur wurde entwickelt, in der H_2O -Partialdrücke bis herab zu $1 \mu\text{bar}$ erzeugt und mit hoher Genauigkeit und Präzision gemessen werden können. Unter Verwendung der Frontalanalyse der Gaschromatographie wurden Adsorptionsisothermen bei Temperaturen von 653 bis 1093 K und Wasserdampfpartialdrücken zwischen 1 und $10 \mu\text{bar}$ ermittelt. Die Daten ermöglichen eine Abschätzung des von der Adsorption an der Keramikoberfläche herrührenden Tritiuminventars als Funktion von Temperatur und Wasserdampfkonzentration im Spülgas eines Feststoffblankets.

Unter Verwendung der Massenspektrometrie mit Knudsenzelle wurden die Reaktionen von Lithiumorthosilikat mit Deuteriumoxid und Deuterium bei hohen Temperaturen (1160 - 1420 K) untersucht. In beiden Fällen wurde die Bildung von Lithiumhydroxid und die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen $\text{LiOD}(\text{g})$ und $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ beobachtet; Deuterium wird hierbei, wahrscheinlich unter Bildung einer sauerstoffdefizienten Oberflächenschicht, zu D_2O oxidiert. Für die Reaktion von $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{cr})$ mit $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ wurden Gleichgewichtskonstanten und Reaktionsenthalpien berechnet. Ferner wurde der Dampfdruck von $\text{LiOD}(\text{g})$ über $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{cr})$ in Abhängigkeit vom D_2O -Partialdruck und der Temperatur ermittelt.

Weitere Experimente mit Lithiumorthosilikat und Wasserstoff wurden unter dynamischen Bedingungen durchgeführt, um die Einflüsse von Temperatur, H_2 -Konzentration, Volumenstrom sowie Probenmenge und -vorbehandlung auf die Bildung von Wasserdampf zu untersuchen. Die Ergebnisse bestätigen die oben aufgeführten massenspektrometrischen Beobachtungen.

**STUDY ON THE INTERACTION OF
LITHIUM ORTHOSILICATE WITH WATER VAPOR AND HYDROGEN**

Abstract

The present work discusses the adsorption of $H_2O(g)$ as well as the reactions of $D_2O(g)$ and $D_2(g)$ with lithium orthosilicate (Li_4SiO_4), a potential tritium breeding ceramic for future fusion reactors.

An apparatus was constructed which permits H_2O partial pressures as low as $1 \mu\text{bar}$ to be generated and subsequently measured with high accuracy and precision. Using the frontal analysis of gas chromatography, adsorption isotherms were determined at temperatures and water vapor pressures ranging from 653 to 1093 K and 1 to $10 \mu\text{bar}$, respectively. Based upon the data, the tritium inventory at the surface of $Li_4SiO_4(cr)$ can be estimated as function of temperature and water vapor concentration in the purge gas of a solid breeder blanket.

The reactions of lithium orthosilicate with deuterium oxide and deuterium were studied at high temperature (1160 - 1420K) by means of Knudsen effusion mass spectrometry. In both cases the production of lithium hydroxide and the establishment of an equilibrium between $LiOD(g)$ and $D_2O(g)$ were observed; D_2O is derived from oxidation of deuterium, presumably under formation of a reduced surface layer. Equilibrium constants and reaction enthalpies were computed for the reaction of $Li_4SiO_4(cr)$ with $D_2O(g)$. In addition, the vapor pressure of $LiOD(g)$ above $Li_4SiO_4(cr)$ was determined as function of temperature and deuterium oxide pressure.

Further experiments with lithium orthosilicate were carried out under flowing hydrogen in order to analyze the effects of temperature, H_2 -concentration, gas flow, sample size and sample pretreatment on the formation of water vapor. The results confirm the mass spectrometric findings mentioned above.

INHALTSVERZEICHNIS

I. EINLEITUNG	1
II. ZIELSETZUNG	4
III. CHARAKTERISIERUNG DES LITHIUMORTHOSILIKATS	5
1. Chemische Zusammensetzung	5
2. Überprüfung der Phasenreinheit	7
3. Bestimmung der Dichte und Porosität	9
3.1. Quecksilber-Porosimetrie	9
3.2. Helium-Pyknometrie	11
4. Ermittlung der spezifischen Oberfläche	12
5. Thermoanalytische Untersuchungen	14
IV. DIE ADSORPTION VON WASSERDAMPF AN LITHIUMORTHOSILIKAT	16
1. Grundlagen	16
1.1. Adsorptionsisothermen	16
1.2. Frontalanalyse der Gaschromatographie	18
2. Aufbau der experimentellen Anlage	20
2.1. Befeuchtung des Trägergases	22
2.2. Messung von Taupunkt und Wasserdampfpartialdruck	25
2.3. Regelung des Gasdurchflusses und Messung des Gesamtdrucks	28
2.4. Probenträger und Regelung der Probentemperatur	29
3. Durchführung der Experimente	32
4. Analyse der Daten	36
5. Ergebnisse und Diskussion	44
5.1. Isothermen zur Adsorption von H ₂ O(g)	44
5.2. Isobaren zur Adsorption von H ₂ O(g)	49
5.3. Isosteren zur Adsorption von H ₂ O(g)	51
5.4. Erkenntnisse zur Desorption von H ₂ O	53
5.5. Vergleich verschiedener Brutkeramiken hinsichtlich der Adsorption von Wasserdampf	58

V. DIE REAKTIONEN VON LITHIUMORTHOSILIKAT MIT WASSERDAMPF UND WASSERSTOFF	61
A. MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN	61
1. Grundlagen der Massenspektrometrie mit Knudsenzelle	61
1.1. Allgemeine instrumentelle Aspekte	61
1.2. Ermittlung thermodynamischer Funktionen	64
2. Beschreibung der experimentellen Anordnung	65
2.1. Aufbau der Knudsenzelle	65
2.2. Beschreibung des Massenspektrometers	67
2.3. Herstellung von Proben für Experimente zur freien Verdampfung	70
3. Datennahme und Analyse	74
3.1. Eichmessungen	74
3.2. Experimente mit $D_2O(g)$ und $D_2(g)$	74
4. Ergebnisse und Diskussion	76
4.1. Die Reaktion von $Li_4SiO_4(cr)$ mit $D_2O(g)$	76
4.2. Die Reaktion von $Li_4SiO_4(cr)$ mit $D_2(g)$	82
4.3. Die freie Verdampfung von einer Lithiumorthosilikatooberfläche	84
B. UNTERSUCHUNGEN IN EINER STRÖMUNGSAPPARATUR	87
1. Aufbau der Versuchsanordnung	87
2. Datennahme und erste Ergebnisse	89
2.1. Experimente unter Verwendung von Gold als Gefäßmaterial	90
2.2. Experimente unter Verwendung von Aluminiumoxid als Gefäßmaterial	92
VI. ZUSAMMENFASSUNG	96
VII. ANHANG	99
1. Allgemeine Bemerkungen zur Datenanalyse	99
VIII. LITERATURVERZEICHNIS	103
IX. TABELLEN	111

I. EINLEITUNG

In einem zukünftigen Fusionsreaktor soll die beim Verschmelzen leichter Atomkerne freigesetzte Energie zur Stromerzeugung genutzt werden. Von den verschiedenen Fusionsreaktionen [1] ist dafür vor allem die DT-Reaktion aufgrund des hohen Wirkungsquerschnitts bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und der hohen Energieausbeute geeignet. Hierbei verschmelzen ein Deuterium- und ein Tritium-Kern unter Freisetzung eines Neutrons zu einem Helium-Kern:



Bei einem Reaktor vom Typ Tokamak [2] werden die geladenen Teilchen mit Hilfe von Magnetfeldern in einem torusförmigen Vakuumgefäß eingeschlossen. Das Plasma wird von einem Brutmantel (Blanket) umgeben, in welchem die kinetische Energie der entweichenden Neutronen in Wärme umgewandelt und gleichzeitig das für Reaktion (1) benötigte Tritium durch Kernreaktionen mit Lithium erbrütet wird (s. Abb. 1).

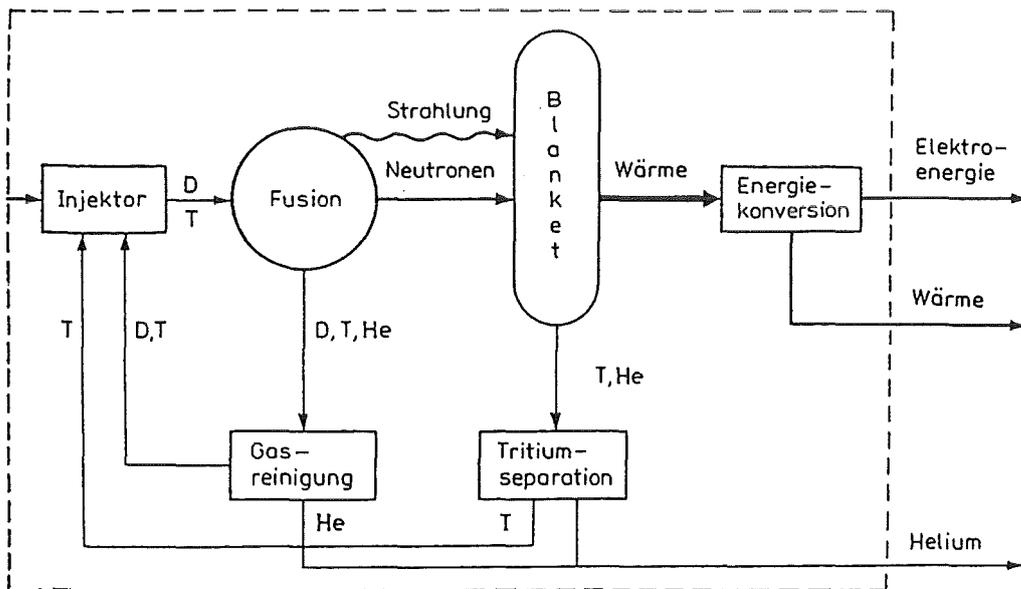


Abb. 1: Funktionsschema eines Fusionsreaktors [1].

Von den zur Zeit diskutierten Blanketkonzepten [3] wird hier nur auf das Feststoffblanket eingegangen, bei dem zur Tritiumerzeugung eine keramische Lithiumverbindung eingesetzt werden soll. Potentielle Brutmaterialien sind Lithiumoxid (Li_2O), -aluminat (LiAlO_2), -orthosilikat (Li_4SiO_4) und -zirkonat (Li_2ZrO_3). Wichtige Entscheidungskriterien für die Auswahl einer geeigneten Keramik sind ein möglichst hoher Lithiumgehalt [4], hohe mechanische Stabilität [5,6] und thermische Beständigkeit [7], geringe chemische Wechselwirkung mit Strukturmaterialien [8] sowie eine schnelle Tritiumfreisetzung [9] im betriebsmäßig relevanten Temperaturbereich.

Für jede Brutkeramik läßt sich demnach eine untere und eine obere Einsatztemperatur abschätzen [4]. Bei niedriger Temperatur sind durch Sublimation auftretende Störungen klein und Reaktionen mit Strukturmaterialien von geringem Ausmaß; die Tritiumfreisetzung erfolgt jedoch langsam. Bei hoher Temperatur spielen Verdampfungseffekte eine größere Rolle, und die Korrosion der Strukturmaterialien nimmt zu; das erbrütete Tritium wird aber schneller freigesetzt [10].

Für das am Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK) konzipierte Feststoffblanket [11] wird Lithiumorthosilikat als Brutstoff vorgeschlagen. Dieses zeichnet sich durch eine relativ hohe Lithiumdichte [4] sowie hohe thermische Beständigkeit [12], insbesondere aber durch schnelle Tritiumdiffusion [13] und somit geringe Tritiumverweilzeit aus; durch Verwendung von Li_4SiO_4 kann das Tritiuminventar im Brutmaterial gering gehalten werden.

Im Karlsruher Blanket liegt die Keramik in Form einer Schüttung aus kleinen, hochdichten Kugeln vor. Daneben wird metallisches Beryllium zur Neutronenvervielfachung eingesetzt, um einen Tritium-Brutfaktor (Verhältnis von im Reaktor erzeugtem zu verbrauchtem Tritium) größer als eins zu erzielen [14]. Das im Lithiumorthosilikat gebildete Tritium

diffundiert an die Oberfläche und desorbiert in ein vorbeiströmendes Helium-Spülgas, welchem zur Erhöhung der Freisetzungsgeschwindigkeit [15] geringe Mengen Wasserstoff beigemischt werden sollen. Außerhalb des Blankets werden die Wasserstoffisotope aus dem Spülgas abgetrennt [16] und das Tritium dem Reaktor zusammen mit Deuterium zugeführt.

Das erbrütete Tritium wird von der Keramikoberfläche größtenteils in Form von Wasserdampf freigesetzt [17,18]. Bei konstanter Bildungs- und Desorptionsgeschwindigkeit kann eine stationäre Konzentration an der Oberfläche der Li_4SiO_4 -Kugeln angenommen werden, durch welche das Tritiuminventar an der Keramikoberfläche bestimmt wird. Wegen des Wassers muß bei hoher Temperatur auch mit der Entstehung von gasförmigem Lithiumhydroxid gerechnet werden. Dieses kann verschleppt werden und somit zur Korrosion von Strukturmaterialien [19] und zur Ausbreitung des Tritiums auf Bereiche außerhalb des Brutmantels beitragen.

Für die Auslegung und den Betrieb des Blankets ist es deswegen wichtig, die Masse des am Li_4SiO_4 adsorbierten Wasserdampfs und den Partialdruck von Lithiumhydroxid über der Brutkeramik in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck und der Temperatur zu kennen. Auch ist der Einfluß von Wasserstoff auf das Verdampfungsverhalten von Lithiumorthosilikat bisher unerforscht geblieben.

II. ZIELSETZUNG

Im Rahmen dieser Arbeit soll das Verhalten von Lithiumorthosilikat gegenüber Wasserdampf und Wasserstoff untersucht und Li_4SiO_4 diesbezüglich mit weiteren potentiellen Tritium-Brutkeramiken (insb. Li_2O , LiAlO_2) verglichen werden, für die entsprechende Daten bereits teilweise vorliegen.

Eine experimentelle Anordnung soll entwickelt werden, die es gestattet, die Adsorption von Wasserdampf an Lithiumorthosilikat erstmals bei blanketrelevanten Wasserdampfpartialdrücken (1 - 10 μbar) und Temperaturen (653 - 1093 K) [11] zu untersuchen. In diesem Bereich sollen Adsorptionsisothermen und -isobaren ermittelt werden, anhand welcher das Tritiuminventar an der Keramikoberfläche als Funktion von Temperatur und Wasserdampfkonzentration im Spülgas abgeschätzt werden kann (s. Kap. IV).

Ein weiteres Ziel ist es, den Einfluß von Wasserdampf und Wasserstoff auf das Verdampfungsverhalten von Lithiumorthosilikat zu untersuchen und die unter Gleichgewichtsbedingungen bei hohen Temperaturen gebildeten, gasförmigen Reaktionsprodukte massenspektrometrisch zu analysieren. Insbesondere soll der Partialdruck von Lithiumhydroxid in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck bestimmt werden, um hinsichtlich dieses Aspekts eine obere Temperatur für den Einsatz von Li_4SiO_4 in einem Blanket festlegen zu können (s. Kap. V, Teil A). Die Untersuchungen machen Gebrauch von bereits vorhandenen apparativen Einrichtungen [12].

Als Ergänzung dieser Studie sollen Experimente mit Lithiumorthosilikat und Wasserstoff unter dynamischen Bedingungen bei blanketrelevanten Temperaturen und Wasserstoffpartialdrücken (ca. 1000 μbar) in einer zu errichtenden Strömungsapparatur durchgeführt und die Einflüsse von Temperatur, Volumenstrom sowie Probenmenge und -vorbehandlung auf die Bildung von Wasserdampf untersucht werden (s. Kap. V, Teil B).

III. CHARAKTERISIERUNG DES LITHIUMORTHOSILIKATS

Eine Kugelschüttung aus Lithiumorthosilikat (mit stöchiometrischer Zusammensetzung) wurde von Schott Glaswerke, Mainz bezogen. Die Kugeln (Durchmesser: 0.35 - 0.50 mm) waren durch Versprühen einer Li_4SiO_4 -Schmelze und schnelles Abkühlen der Tröpfchen hergestellt worden [20]. Dabei fiel ein geringer Anteil unrunder Teilchen und Plättchen an, der durch eine Vorsiebung bei Schott nicht vollständig entfernt werden konnte. Das Material wurde deswegen nach Erhalt gesiebt, und die Kugeln wurden selektiert. Da Lithiumorthosilikat hygroskopisch ist und auch Kohlendioxid aus der Atmosphäre aufnimmt, wurde es in dicht verschlossenen Glasbehältern gelagert.

Die Li_4SiO_4 -Kugeln wurden vor ihrer Verwendung am KfK charakterisiert. Ergänzend zu ersten, eigenen Messungen wurden die Phasenreinheit überprüft und die chemische Zusammensetzung analysiert (Dr. Skokan bzw. Dr. Adelhelm, IMF-I); weiterhin wurden Dichte und Porosität der Kugeln bestimmt sowie thermanalytische Untersuchungen durchgeführt (Dr. Knitter, IMF-III). Die spezifische Oberfläche wurde, aufgrund apparativer Einschränkungen, außerhalb des KfK ermittelt (Micromeritics, Neuss). Die verwendeten Methoden und die Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

1. Chemische Zusammensetzung

Durch chemische Analyse wurden der Gehalt an Lithium und Silizium sowie die im Probenmaterial enthaltenen Verunreinigungen ermittelt. Es ergaben sich die in Tabelle 1 (s. Kap. IX) aufgeführten Werte.

Silizium, Platin, Zirkonium, Chlor, Schwefel und Phosphor wurden durch Röntgenfluoreszenzanalyse [21] nachgewiesen. Dafür wird die pulverisierte Probe mit Natriumtetraborat

vermischt und das Gemisch anschließend geschmolzen. Die erstarrte Schmelze wird mit Röntgenstrahlung beschossen, wobei Elektronen aus den inneren Schalen der Atome herausgeschlagen werden. Beim Besetzen dieser Lücken durch Elektronen der äußeren Schalen entstehen sekundäre Röntgenstrahlen mit diskreten Wellenlängen, die für das jeweilige Element charakteristisch sind. Durch Vergleich der Strahlungsintensität mit solcher von Eichproben konnte der Siliziumanteil quantitativ bestimmt werden.

Die Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium wurden durch Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) [21], Kalzium, Magnesium, Eisen und Aluminium mittels Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICPOES) [21] nachgewiesen. Hierzu wird die Probe zunächst in Säure (Gemisch aus HF, HNO₃ und HClO₄) aufgelöst. Dabei werden die Silikate zersetzt, und der Siliziumanteil kann als Siliziumtetrafluorid verdampft werden [22]. Die in der Lösung enthaltenen Elemente werden anschließend spektroskopisch analysiert. Bei der AAS wird das Emissionsspektrum des zu bestimmenden Elements durch den Probendampf geschickt und die aufgrund der Absorption eintretende Schwächung der Linien registriert. Die ICPOES beruht auf der Emission charakteristischer Strahlung (im sichtbaren und ultravioletten Bereich) nach elektronischer Anregung der Atome und Ionen im Hochtemperatur-Gas-Plasma. Da unter diesen Bedingungen praktisch alle Moleküle in den atomaren Zustand überführt werden, lassen sich Matrixeffekte weitgehend eliminieren. Die hohe Temperatur (ca. 8000 K) führt außerdem zu einer großen Anzahl angeregter Atome, wodurch eine hohe Sensitivität gegeben ist. Die quantitative Analyse erfolgte bei beiden Methoden durch Vergleich mit Eichlösungen.

Vorhandener Kohlenstoff wurde im Sauerstoffstrom bei hoher Temperatur zu Kohlendioxid oxidiert und dieses anschließend durch Infrarotspektrometrie [21] und Vergleich mit einem Standard (Lithiumcarbonat) quantitativ nachgewiesen.

2. Überprüfung der Phasenreinheit

Abbildung 2 zeigt das Phasendiagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Es existieren vier stabile Verbindungen: Li_8SiO_6 , Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 (Lithiummetasilikat) und $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Lithiumdisilikat). Li_4SiO_4 (Schmelzpunkt: 1528 K) weist nach Li_8SiO_6 , welches sich bereits bei 1103 K zersetzt, den höchsten Lithiumgehalt auf. Die Kristallstruktur von Lithiumorthosilikat [24] besteht aus isolierten SiO_4 -Tetraedern, die durch LiO_n -Polyeder ($n=4,5,6$) verknüpft sind. Die Elementarzelle ist monoklin und enthält zwei Formeleinheiten Li_4SiO_4 .

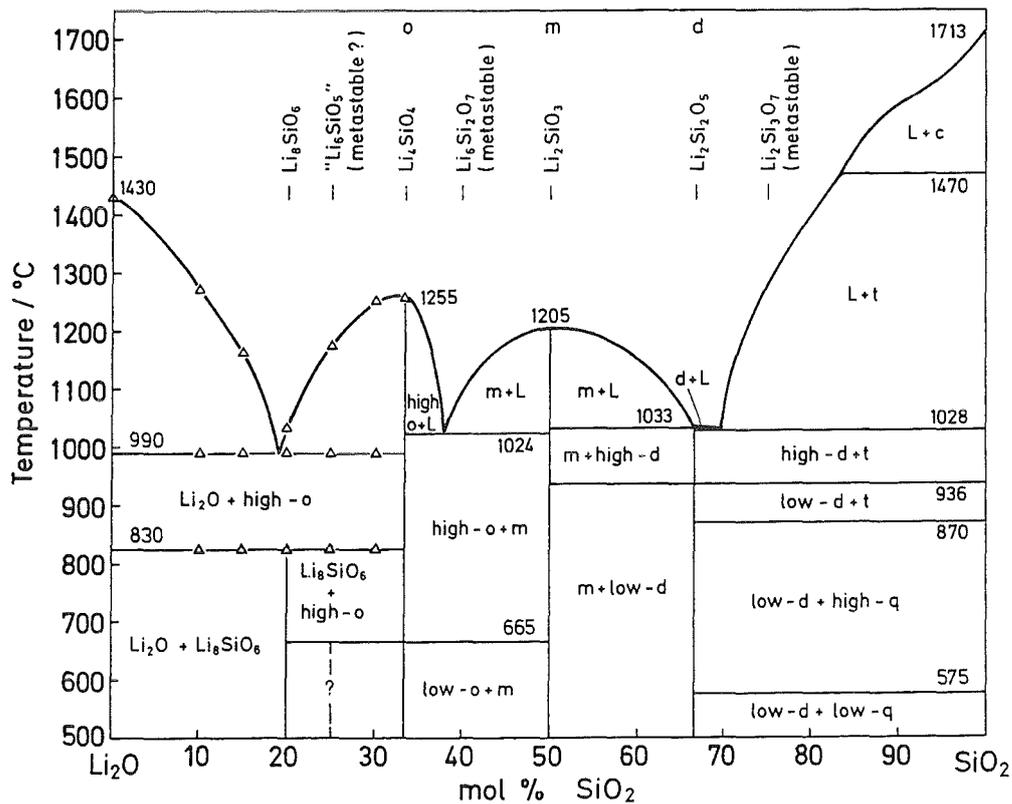


Abb. 2: Phasendiagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (o: Lithiumorthosilikat, m: Lithiummetasilikat, d: Lithiumdisilikat, q: Quarz, t: Tridymit, c: Cristobalit) [23].

Das von Schott gelieferte Lithiumorthosilikat wurde mit einem Röntgendiffraktometer (Typ PAD2, Seifert, Ahrensburg) auf Phasenreinheit überprüft. Es wurde die Intensität der bei Erfüllung der Braggschen Interferenzbedingung an der ebenen, pulverförmigen Probe quasi-reflektierten Röntgenstrahlung (Cu K_{α}) gemessen. Das resultierende Beugungsspektrum ist in Abbildung 3 dargestellt. Das theoretische Linienspektrum von Li_4SiO_4 und die Spektren der potentiellen Fremdphasen Li_2SiO_3 und LiOH sind zum Vergleich aufgeführt. Da im Spektrum der Probe nur die charakteristischen Linien von Li_4SiO_4 zu erkennen sind, kann das Material als phasenrein betrachtet werden. Etwaige Anteile an Li_2SiO_3 und LiOH liegen unterhalb der Nachweisgrenze, welche im vorliegenden Fall 1 bis 2 Molprozent beträgt.

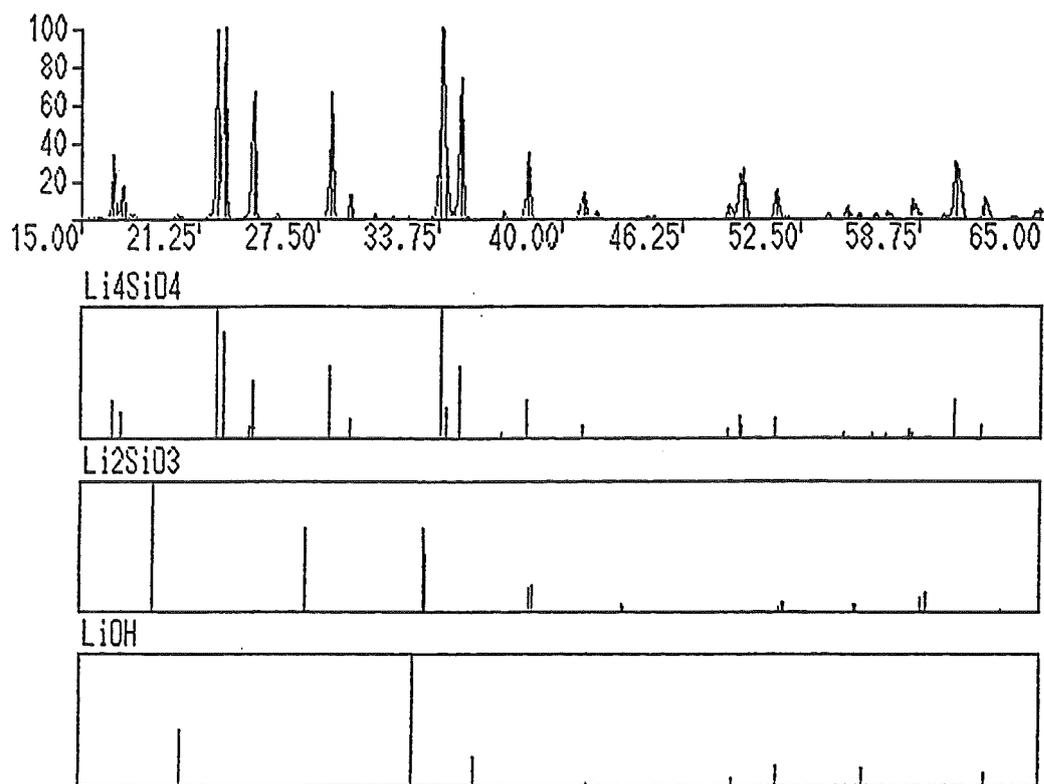


Abb. 3: Untergrundbereinigtes Beugungsspektrum der pulverförmigen Probe und theoretische Linienspektren [25] von Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 und LiOH . Die relative Intensität (I/I_0) der Linien ist gegen den doppelten Glanzwinkel ($2\theta/^\circ$) aufgetragen.

3. Bestimmung der Dichte und Porosität

Dichte und Porosität der Li_4SiO_4 -Kugeln wurden mittels Quecksilber-Porosimetrie und Helium-Pyknometrie bestimmt.

3.1. Quecksilber-Porosimetrie

Diese Meßmethode [26] beruht auf der Tatsache, daß nicht benetzende Flüssigkeiten in poröse Körper nur bei einem anliegenden Druck eindringen. Der Druck p , welcher benötigt wird, um eine bestimmte Menge Quecksilber in die Poren zu drängen, ist von deren Geometrie abhängig. Nimmt man eine zylindrische Form an, so ist der Radius r der sich füllenden Kapillaren umgekehrt proportional p und kann aus der Washburn Gleichung [27] berechnet werden:

$$r = - \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{p} . \quad (2)$$

θ ist der Kontaktwinkel (130°) und γ die Oberflächenspannung (473 mN/m) von Hg [28]; sie werden als konstant angenommen. Durch Messung des in die Poren eindringenden Quecksilbervolumens als Funktion des Drucks kann die Verteilung des offenen Porenvolumens auf die Radien ermittelt werden.

Für die Untersuchung wurde ein Porosimeter von Carlo Erba, Hofheim (Typ 4000) verwendet, mit welchem Änderungen im Quecksilbervolumen bis herab zu 0.1 mm^3 erfaßt werden können. Auf die sich in einem Autoklaven befindende Probe können Drücke bis 4000 bar ausgeübt und somit Porenradien bis ca. 4 nm bestimmt werden. Öffnungen mit kleineren Radien werden als geschlossen angesehen. Anhand des bei Atmosphärendruck (d.h. unter Einbeziehung der offenen und geschlossenen Poren) von der Probe verdrängten Volumens wurde eine Dichte von 2.21 g/cm^3 ermittelt. Dieser Wert entspricht 92.5 Prozent der

theoretischen Dichte von Li_4SiO_4 (2.39 g/cm^3 [29]). Die gesamte Porosität beträgt demnach 7.5 %. Der Anteil der offenen Porosität (bis $r = 4 \text{ nm}$) wurde mittels des bei Maximaldruck in die Probe eingedrungenen Quecksilbers zu 6.1 % bestimmt.

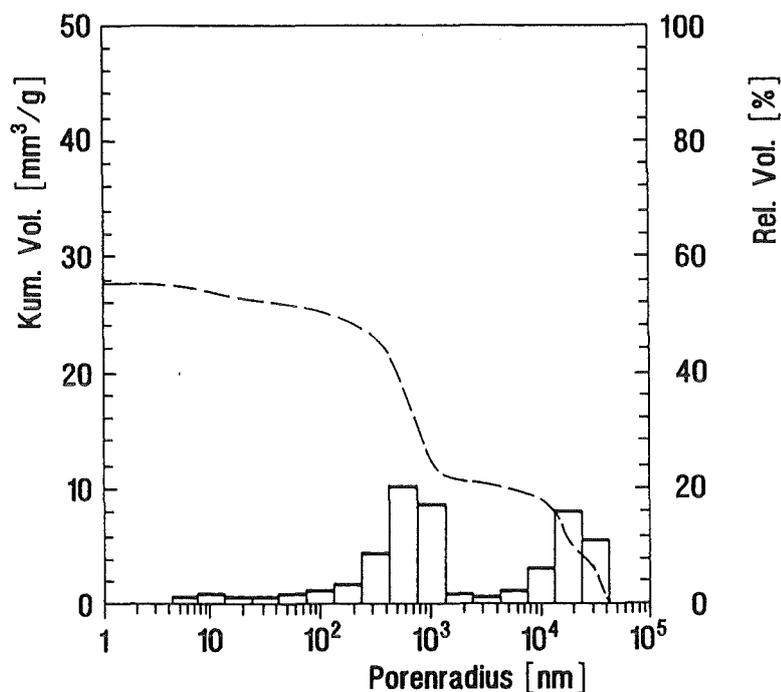


Abb. 4: Spezifisches kumulatives Volumen als Funktion des Porenradius (unterbrochene Kurve) und Verteilung des offenen Porenvolumens auf die Radien.

Das spezifische kumulative Volumen (d.i. das Volumen des bei gegebenem Druck in die Poren eingedrungenen Quecksilbers bezogen auf ein Gramm der Substanz) ist in Abbildung 4 als Funktion des Porenradius dargestellt. Die Verteilung des offenen Porenvolumens auf die Radien ist histogrammartig aufgeführt. Es sind zwei Gruppen von Poren zu erkennen: Eine mit sehr großen Radien (ca. 8000 bis 40000 nm) und eine mit relativ kleinen Radien (ca. 250 bis 1500 nm). Der jeweilige Anteil am Volumen der offenen Porosität beträgt 35 bzw. 50 Prozent. Das restliche Porenvolumen ist relativ gleichmäßig

auf die Radien verteilt, welche sich bis zur Auflösungsgrenze (4 nm) erstrecken. Da H₂O-Moleküle in Kapillaren mit Durchmessern größer als ca. 1.5 nm eindringen [30], kann in allen diesen Poren Wasser adsorbiert werden.

3.2. Helium-Pyknometrie

Mit dem Helium-Pyknometer lassen sich Volumina fester Materialien bestimmen. Die Funktionsweise basiert auf dem Prinzip der Gasverdrängung. Eine die Probe enthaltende Zelle des Volumens V_C wird mit Helium bis zu einem Druck p_1 gefüllt. Anschließend läßt man das Gas in eine Zelle des Volumens V_a expandieren, woraus eine Druckabnahme auf p_2 resultiert. Aus den bekannten Volumina und den gemessenen Drücken kann das Volumen V_p der Probe berechnet werden [31]:

$$V_p = V_C - \frac{V_a}{p_1/p_2 - 1} . \quad (3)$$

Da das Meßgas in bis 0.1 nm breite Öffnungen eindringt, ist es mit dieser Methode möglich, die "wahre" Dichte (d.i. die nach Ausschluß aller offenen Poren resultierende Dichte) des Festkörpers zu ermitteln und zu entscheiden, ob der mit Hilfe des Quecksilber-Porosimeters nicht mehr erfaßbare Porositätsanteil (1.4 %, vgl. Abschn. 3.1) offen oder geschlossen ist.

Für die Untersuchung wurde ein Pyknometer von Quantachrome, Eurasburg (Genauigkeit: ± 0.2 % vom Meßwert) eingesetzt. Anhand der Zellvolumina ($V_C = 34.53 \text{ cm}^3$, $V_a = 85.58 \text{ cm}^3$), der gemessenen Drücke ($p_1 = 19.028 \text{ bar}$, $p_2 = 4.939 \text{ bar}$) und der Masse der Li₄SiO₄-Kugeln ($m = 10.813 \text{ g}$) wurde eine "wahre" Dichte von $(2.387 \pm 0.005) \text{ g/cm}^3$ ermittelt, welche 99.9 % der theoretischen Dichte von Lithiumorthosilikat entspricht. Die Porosität der untersuchten Kugeln ist somit praktisch vollkommen offen; innere Flächen können ausgeschlossen werden.

4. Ermittlung der spezifischen Oberfläche

Die spezifische Oberfläche der Li_4SiO_4 -Kugeln wurde nach dem Mehrpunkt-BET-Verfahren [26] ermittelt. Dieses basiert auf der von Brunauer, Emmett und Teller eingeführten BET-Isotherme [32], mit welcher die Mehrschichten-Adsorption von Gasen an festen Oberflächen beschrieben werden kann:

$$\frac{1}{V \cdot (p_0/p - 1)} = \frac{C - 1}{V_M \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{V_M \cdot C} . \quad (4)$$

V und V_M sind die Gasvolumina (bezogen auf 1 bar und 273 K), welche bei einem Druck p adsorbiert werden beziehungsweise eine Monoschicht auf dem Substrat bilden, p_0 ist der Dampfdruck des flüssigen Adsorbats (1.015 bar für Stickstoff bei 77 K), und C ist eine Konstante. Mißt man das Volumen des an der Probe adsorbierten Gases in Abhängigkeit vom relativen Druck p/p_0 und trägt $[V \cdot (p_0/p - 1)]^{-1}$ gegen p/p_0 auf, so kann aus der Steigung $b_1 = (C-1)/(V_M \cdot C)$ und dem Ordinatenabschnitt $b_0 = (V_M \cdot C)^{-1}$ der Geraden V_M berechnet werden:

$$V_M = \frac{1}{b_0 + b_1} . \quad (5)$$

Die Oberfläche A_M der Probe, welche von einer Monoschicht des Adsorbats bedeckt wird, ergibt sich aus

$$A_M = \frac{V_M \cdot N_A \cdot a}{V_m} . \quad (6)$$

N_A ist die Avogadro-Konstante, V_m das molare Volumen und a die Querschnittsfläche eines adsorbierten Moleküls [33] ($1.62 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ für Stickstoff).

Für die Untersuchung wurde das Gerät Gemini 2360 (Micro-meritics, Neuss) eingesetzt, mit welchem spezifische Oberflächen bis herab zu $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ ermittelt werden können. Bei diesem Meßgerät wird das Analysengas Stickstoff gleichzeitig in die Probenzelle und in eine identische Referenzzelle eingeleitet, welche sich in einem Bad aus flüssigem Stickstoff befinden. Der Fluß in die Probenzelle wird automatisch der Adsorptionsgeschwindigkeit angepaßt, und der Fluß in die Referenzzelle wird so geregelt, daß dort immer der gleiche Druck wie in der Probenzelle herrscht. Durch Differenzmessung können das Volumen des an der Probe adsorbierten Gases mit hoher Genauigkeit bestimmt und Meßfehler (z.B. aufgrund von Totraumvolumina oder thermischen Gradienten) minimiert werden.

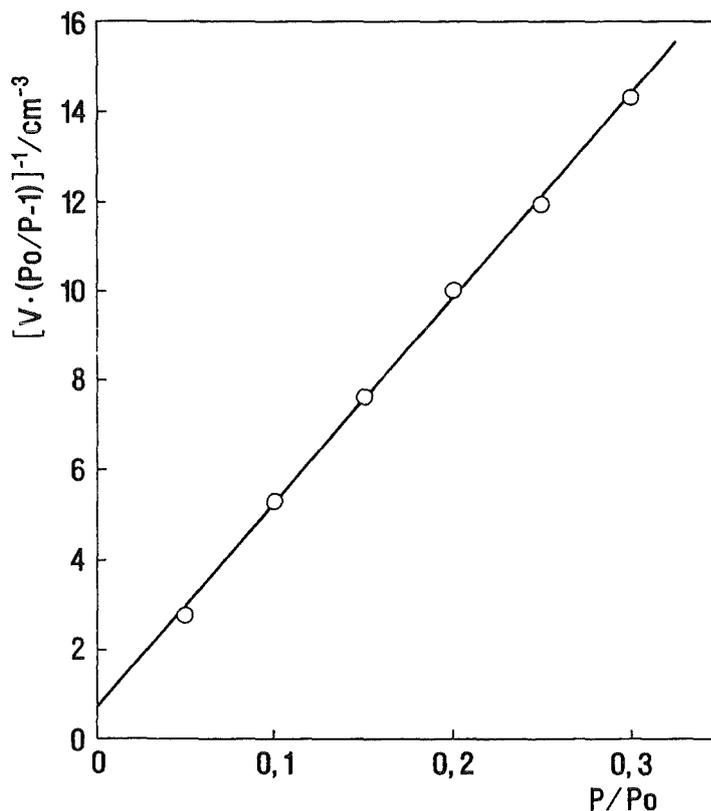


Abb. 5: $[V \cdot (p_0/p - 1)]^{-1}$ als Funktion des relativen Drucks p/p_0 , bezogen auf 1 g Li_4SiO_4 .

Es wurden sechs Messungen mit 2.695 g Lithiumorthosilikat durchgeführt, welches zuvor über einen Zeitraum von 24 Stunden bei einer Temperatur von 673 K ausgeheizt worden war (s. Abb. 5). Durch einfache lineare Regression wurden folgende Werte für die Steigung, den Ordinatenabschnitt und den Korrelationskoeffizienten berechnet: $b_1 = 45.5 \text{ cm}^{-3}$, $b_0 = 0.6 \text{ cm}^{-3}$, $r^2 = 0.998$. Daraus ergab sich mittels der Gleichungen (5) und (6) eine spezifische Oberfläche von $(0.095 \pm 0.010) \text{ m}^2/\text{g}$.

5. Thermoanalytische Untersuchungen

Mit Hilfe der Thermogravimetrie (TG) [21] und der Differentiellen Scanning Kalorimetrie (DSC) [21] konnten der Massenverlust der Li_4SiO_4 -Kugeln als Funktion der Temperatur ermittelt und Freisetzungsprozesse erkannt werden. Die Messungen wurden mit einer Thermoanalysenapparatur (Typ STA 409, Netzsch, Selb) simultan durchgeführt. Die Probe ($m = 100 \text{ mg}$) und die Referenzsubstanz (Kaolin) wurden mit einer Geschwindigkeit von 10 K pro Minute von Raumtemperatur auf 1323 K erwärmt; die Endtemperatur wurde 10 Minuten beibehalten, und anschließend wurde mit der gleichen Geschwindigkeit wieder auf 298 K abgekühlt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 6 aufgeführt. Beim Erwärmen der Probe bis 1000 K nimmt ihre Masse um ca. 0.5 Prozent ab; oberhalb dieser Temperatur ist kein Massenverlust feststellbar. In der DSC-Kurve sind drei Peaks (bei 370, 560 und 660 K) zu erkennen, die mit endothermen Prozessen verbunden sind. Da Schumacher et al. [34] berichten, daß von Schott hergestellte Li_4SiO_4 -Kugeln an der Luft (nach etwa 40 Tagen) bis zu 0.5 Massenprozent Wasser aufnehmen, und Schauer et al. [35] beim Erwärmen von mit Wasser gesättigtem Lithiumorthosilikat H_2O -Desorptionsmaxima bei 393, 563 und 693 K beobachteten, kann davon ausgegangen werden, daß das Material (wahrscheinlich bereits bei Lieferung) mit

Wasser gesättigt war, und dieses durch Temperaturerhöhung freigesetzt wurde. In der DSC-Kurve ist auch die endotherme reversible Phasentransformation bei 938 K zu erkennen. Nach Hollenberg [36] ist diese lediglich mit kleinen Änderungen in den Seitenlängen und dem Volumen der Elementarzelle verbunden. West und Glaser [37] hingegen vermuten, daß eine Änderung der Kristallstruktur stattfindet. Auffallend sind zwei kleine Peaks bei 890 und 1000 K, welche auch von West und Glaser (bei 881 und 997 K), aber nicht von Hollenberg beobachtet wurden.

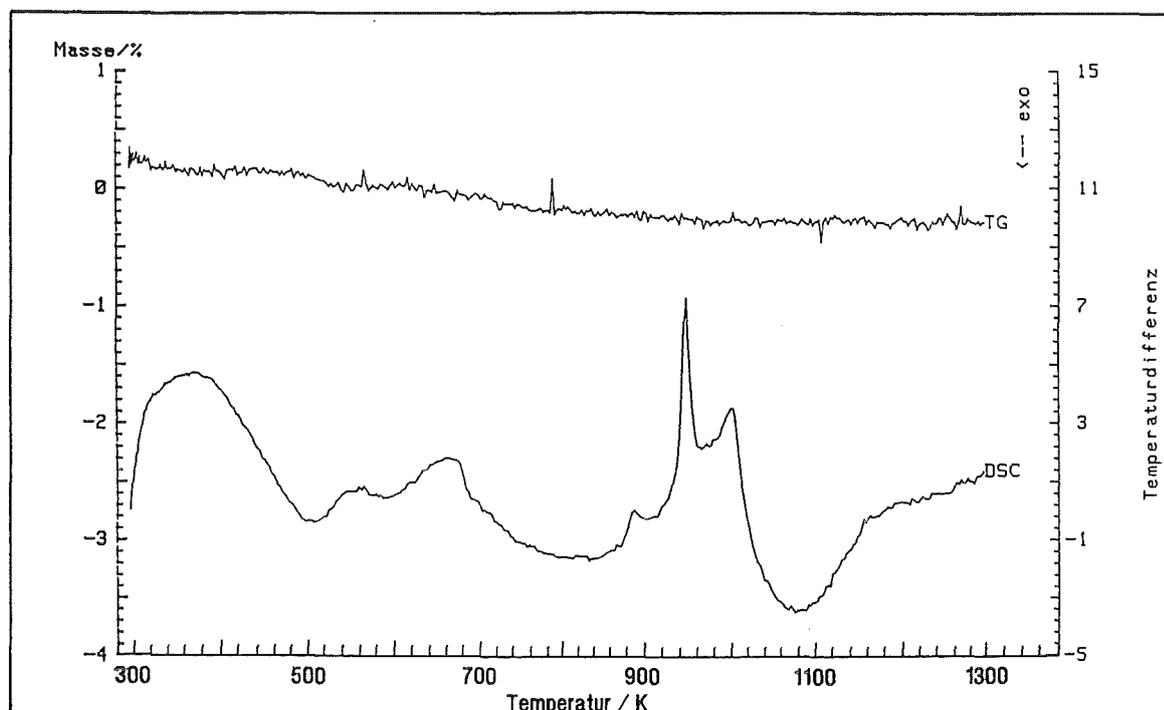


Abb. 6: Relativer Massenverlust der Li_4SiO_4 -Kugeln (oben) bzw. Temperaturdifferenz (in willkürlichen Einheiten) zwischen Probe und Referenzsubstanz (unten) als Funktion der Temperatur.

IV. DIE ADSORPTION VON WASSERDAMPF AN LITHIUMORTHOSILIKAT

1. Grundlagen

1.1. Adsorptionsisothermen

Die Adsorption von Gasen an festen Oberflächen kann anhand von Adsorptionsisothermen [38] beschrieben werden. Diese stellen bei konstanter Temperatur T eine Beziehung zwischen der Oberflächenbelegung θ (oder einer ihr proportionalen Größe) und dem Partialdruck p des Gases her. Dabei wird vorausgesetzt, daß ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den in der Gasphase vorhandenen und den am Substrat adsorbierten Teilchen besteht. Eine weitere Voraussetzung für die Anwendbarkeit der in diesem Abschnitt diskutierten Isothermen ist eine Oberflächenbelegung, welche kleiner als eine Monoschicht ist.

Die Langmuirsche Isotherme [39] basiert auf der Annahme, daß das Substrat eine definierte Anzahl energetisch äquivalenter Plätze aufweist, und jedes adsorbierte Molekül nur mit einer solchen Stelle wechselwirkt; Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen werden vernachlässigt. Bei konstanter Temperatur ist die Belegung durch

$$\theta(p) = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (7)$$

gegeben [40]. Dissoziiert das Molekül (atomare Adsorption), so ergibt sich folgende Isotherme:

$$\theta(p) = \frac{(K \cdot p)^{1/2}}{1 + (K \cdot p)^{1/2}} \quad (8)$$

$K = k_{ads}/k_{des}$ ist die jeweilige Gleichgewichtskonstante, k_{ads} und k_{des} sind die Geschwindigkeitskonstanten für Adsorption bzw. Desorption.

Im Langmuirschen Modell wird eine ideale, energetisch homogene Oberfläche und demzufolge konstante Adsorptionsenthalpie angenommen. Diese Enthalpie ist aber im allgemeinen über größere Bereiche von θ nicht konstant, sondern wird, da Moleküle auf reellen, uneinheitlichen Oberflächen gewöhnlich zuerst die energetisch günstigsten Plätze besetzen, mit wachsender Belegung weniger negativ. Die Freundlichsche Isotherme [41]

$$\theta(p) = a \cdot p^{1/n} \quad a, n = \text{const. und } n > 1 \quad (9)$$

berücksichtigt diese Tatsache. Sie wurde ursprünglich empirisch abgeleitet. Es konnte aber gezeigt werden [42,43,44,45], daß sie konsistent mit der Adsorption auf einer energetisch heterogenen Oberfläche ist, bei der die Adsorptionsenthalpie mit dem Logarithmus von θ abnimmt; die vorhandenen Plätze demnach hinsichtlich der Enthalpie exponentiell verteilt sind. Aufgrund dieser eher der Wirklichkeit entsprechenden Annahme hat sich die Freundlichsche Isotherme in vielen Fällen für die Beschreibung experimenteller Ergebnisse bewährt. Sie berücksichtigt jedoch kein Sättigungsverhalten bei hohen Drücken ($\theta = \infty$ für $p = \infty$). Im Bereich niedriger Drücke bleibt die Freundlichsche Isotherme hinsichtlich der Abszisse konvex, die Langmuirsche nimmt dagegen eine lineare Form an. Gleichung (9) gilt sowohl für molekulare als auch für atomare Adsorption.

Anhand von Isothermen können Isobaren, die bei konstantem Druck eine Beziehung zwischen der Oberflächenbelegung und der Temperatur herstellen, und Isosteren, welche bei konstanter Belegung den Gleichgewichtsdruck des gasförmigen Adsorbats mit der Temperatur verbinden, ermittelt werden. Aus der

Steigung der Isosteren läßt sich die isostere Adsorptionsenthalpie $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ berechnen [40]:

$$\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} = \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}}{R} \quad \theta = \text{const.} \quad (10)$$

1.2. Frontalanalyse der Gaschromatographie

Adsorptionsisothermen können mittels der Frontalanalyse der Gaschromatographie [46,47] bestimmt werden. Bei dieser dynamischen Methode strömt ein inertes Gas über die Probe (z.B. Li_4SiO_4), welche in Form einer Säule angeordnet ist. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird auf einen kontinuierlichen Gasstrom (Volumendurchfluß $F = \text{const.}$) umgeschaltet, in dem das Adsorbat (z.B. Wasserdampf) in der konstanten Konzentration C_0 vorliegt. Die zwischen den Bereichen unterschiedlicher Konzentration gebildete Front durchquert die Säule, innerhalb welcher überall ein Adsorptionsgleichgewicht angenommen wird (ideale Chromatographie). Aus der resultierenden Verzögerung des Durchbruchs der Front am Säulenende läßt sich die Masse des adsorbierten Wasserdampfs berechnen.

Eine typische Durchbruchskurve ist in Abbildung 7 dargestellt. In Anlehnung an die von Tanaka et al. [48] verwendeten Bezeichnungen beziehen sich im weiteren I und II auf die vor bzw. nach dem Durchbruchzeitpunkt gemessenen H_2O -Mengen. Fischer und Johnson [49] interpretieren den Anteil I als Menge des an der Oberfläche adsorbierten Wasserdampfs und II als ein Maß für die Löslichkeit von Hydroxid in der Substanz. Eine derartige, lediglich auf der Annahme unterschiedlicher Geschwindigkeiten basierende Interpretation ist jedoch strittig [48] und wird in dieser Arbeit nicht vorgenommen. Die für beide Anteile zu erzielenden Daten werden aber getrennt aufgeführt, um sie Ergebnissen der zitierten

Veröffentlichungen gegenüberstellen zu können. Die Masse des insgesamt an der Probe adsorbierten (oder auch zum Teil in ihr gelösten) Wassers wird mit folgender Gleichung berechnet:

$$\begin{aligned}
 m(\text{H}_2\text{O}, \text{I+II}) &= m(\text{H}_2\text{O}, \text{I}) + m(\text{H}_2\text{O}, \text{II}) \\
 &= C_0 \cdot t_b \cdot F + \int_{t_b}^{t_f} [C_0 - C(t)] dt \cdot F. \quad (11)
 \end{aligned}$$

$C(t)$ ist die zeitliche Änderung der Wasserdampfkonzentration nach der Probe, t_b die Zeit bis zum Durchbruch der Front am Säulenende und t_f die Zeit bis zum Erreichen der Konzentration C_0 .

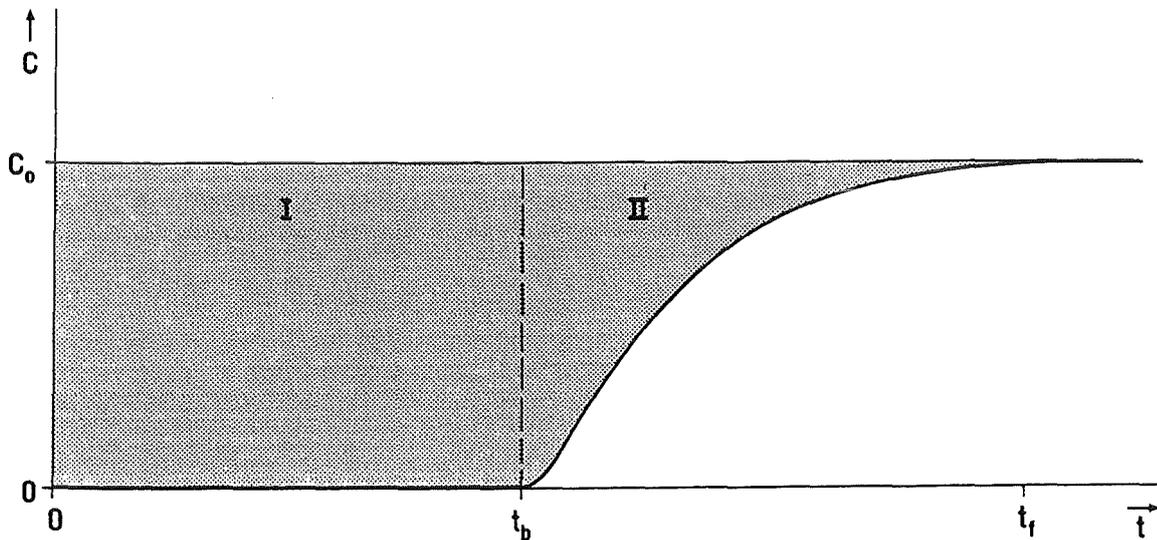


Abb. 7: Typische Durchbruchkurve.

2. Aufbau der experimentellen Anlage

Für die Untersuchung der Adsorption von Wasserdampf an Lithiumorthosilikat wurde eine Strömungsanlage konzipiert und nach Wahl der geeigneten Komponenten unter Optimierung der Systemparameter aufgebaut. In der Anlage (Abb. 8a,b) werden einem inerten Trägergas sehr kleine Wasserdampfmengen durch Sublimation von Eis zugeführt. H_2O -Partialdrücke bis herab zu $1 \mu\text{bar}$ können zeitlich konstant hergestellt und mit einer für diesen niedrigen Feuchtegehalt hohen Genauigkeit gemessen werden. Die Probe, deren Adsorptionsverhalten untersucht werden soll, kann in situ unter Vakuum oder im trockenen Gasstrom bis 1300 K erwärmt und an ihr gebundenes Wasser dabei nahezu vollständig entfernt werden.

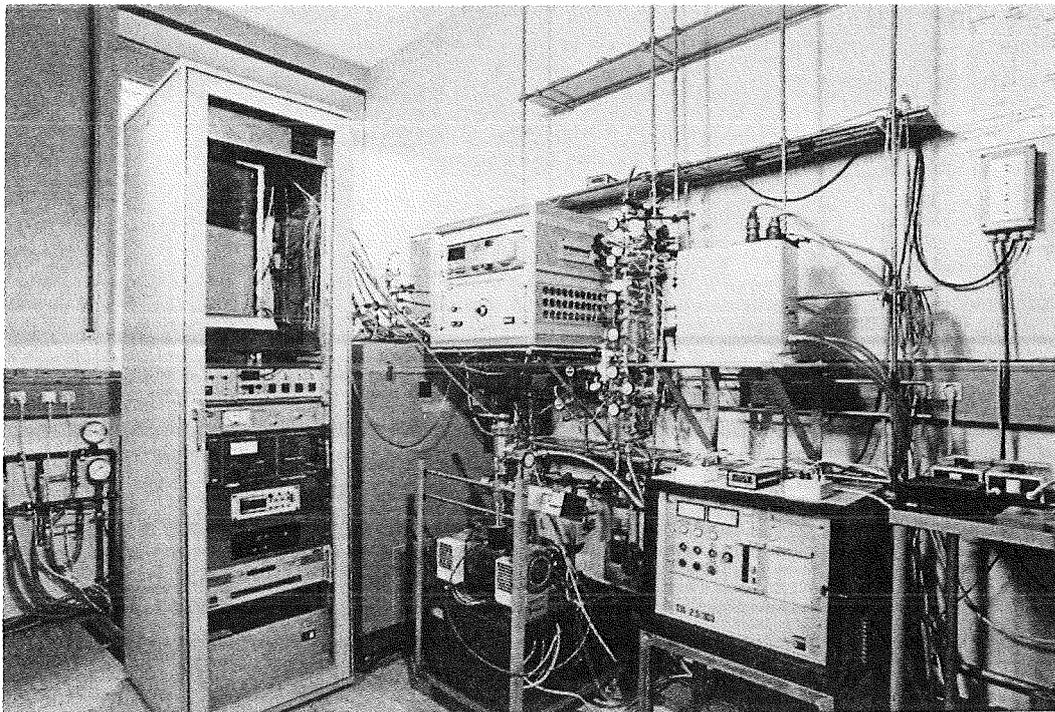


Abb. 8a: Strömungsanlage zur Untersuchung der Adsorption von Wasserdampf an Lithiumorthosilikat.

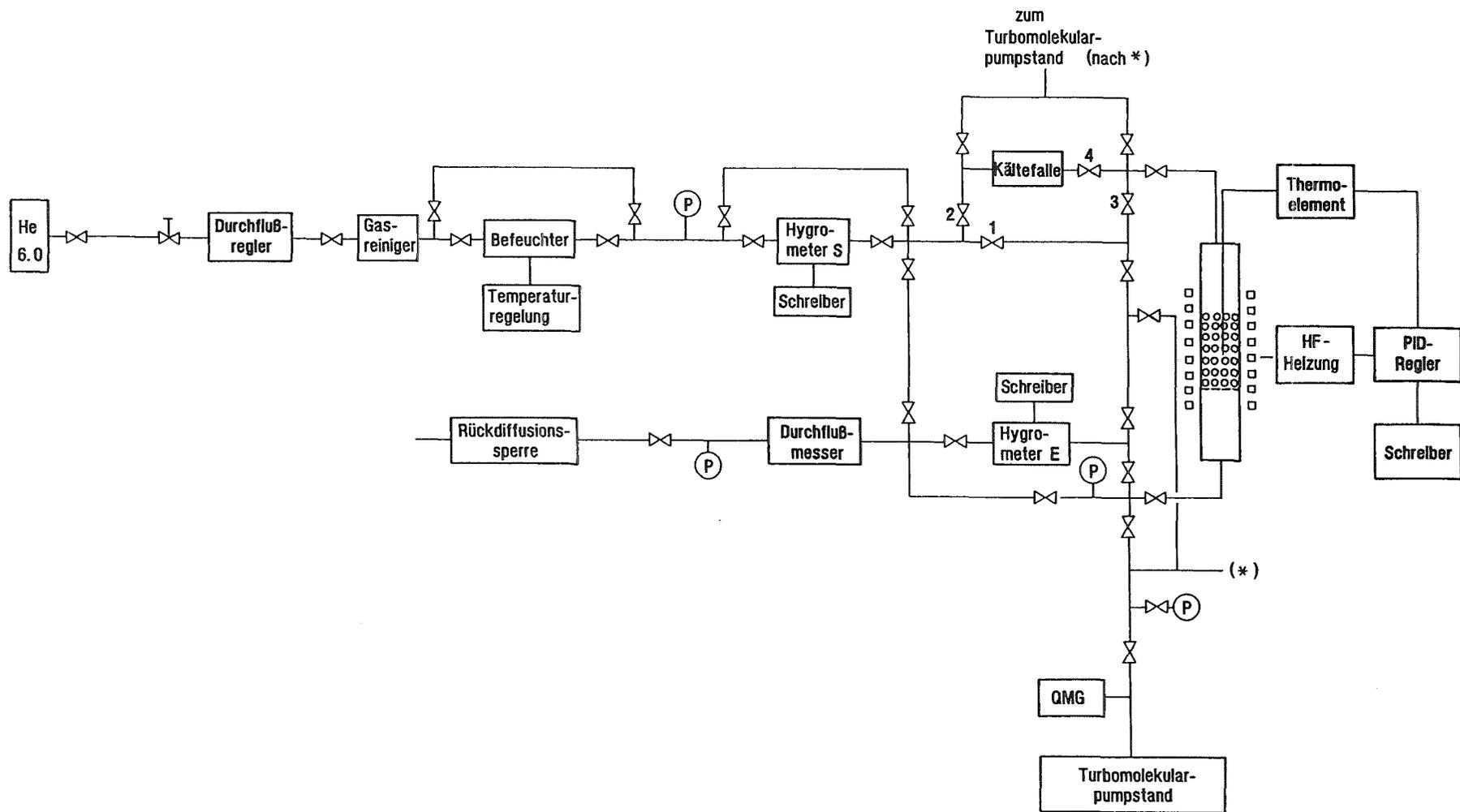


Abb. 8b: Strömungsanlage zur Untersuchung der Adsorption von $H_2O(g)$ an $Li_4SiO_4(cr)$ (S: Spiegelhygrometer, E: elektrolytisches Hygrometer, P: Druckaufnehmer, QMG: Quadrupol-Massenfilter).

In der Anlage werden ausschließlich hochvakuumdichte Bauteile und Meßgeräte eingesetzt. Um die Adsorption von Wasserdampf an den Innenwänden zu minimieren, wurden elektropolierte Edelstahl-Rohrleitungen (Marke Ultron, Dockweiler, Oststeinbek; Innendurchmesser: 4.5 mm) verwendet und die Meßgeräte in möglichst kurzen Abständen zueinander installiert. Die Rohrleitungen wurden mit Cajon-Anschlüssen verbunden, und es wurden ganzmetallische Faltenbalgventile (Typ SS-4BK-V51, Nupro, Willoughby, Ohio, USA) integriert. Rohrleitungen und Ventile wurden mit flexiblen Heizschnüren (Serie SP, Heraeus Wittmann, Heidelberg) spiralförmig umwickelt und werden auf ca. 450 K gehalten. Die Dichtheit und das fehlerfreie Funktionieren sämtlicher Komponenten wurde vor Durchführung der einzelnen Experimente überprüft.

2.1. Befeuchtung des Trägergases

Als Trägergas wird Helium (Air Liquide, Düsseldorf; Reinheit: 99.9999%; maximale Restgaskonzentrationen in ppm_v: H₂O=0.6, O₂,N₂=0.1, H₂,CO,CO₂,CH₄,Ne=0.01) verwendet. Aufgrund des niedrigen Siedepunktes und der verhältnismäßig hohen Wärmeleitfähigkeit wurde es anderen inerten Gasen vorgezogen. Zur Gasentnahme dient ein ganzmetallischer, zweistufiger Druckminderer (Typ HBSI 315/1, Air Liquide; Regelbereich: 0.05 - 1 bar). Ein Gasreiniger (Typ Sorbal, Air Liquide), der die H₂O- und O₂-Konzentrationen auf Werte kleiner als 0.2 bzw. 0.05 ppm_v erniedrigt, wurde zusätzlich eingebaut.

Für die Erzeugung von Wasserdampfkonzentrationen zwischen 1 und 10 ppm_v wird ein aus Edelstahl bestehender Befeuchter (KfA Jülich, Eigenbau; Abmessungen: 15·15·26 cm³) verwendet, der sich in einem Kältebad aus Ethanol befindet (s. Abb. 9). Das Helium (p_{He} = 1 bar) wird im Befeuchter über zwölf mit Eis benetzte Böden geleitet, deren Gesamtfläche etwa 1800 cm² beträgt. Von der Eisoberfläche sublimieren Wassermoleküle in

die Gasphase, und im Gleichgewicht, welches bei niedrigem Volumenstrom nicht nennenswert gestört wird, ist das Trägergas mit Wasserdampf gesättigt. Der sich einstellende H_2O -Partialdruck ist lediglich eine Funktion der Temperatur und kann durch deren Änderung variiert werden. Die dem jeweiligen Sättigungsdampfdruck entsprechende Temperatur wird als Taupunkt bezeichnet.

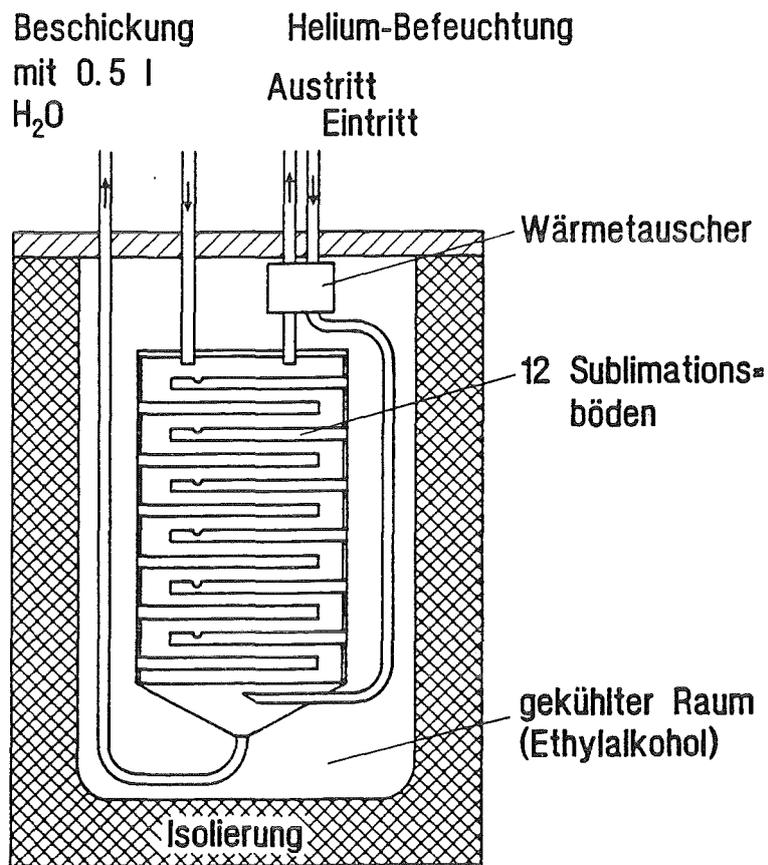


Abb. 9: Schematische Darstellung des Helium-Befeuchters.

Zur Kühlung des Alkohols (bis 190 K) wird ein Kryostat (Typ LK 45/80 DU, Weiss, Reiskirchen) eingesetzt. Dessen Innenraum ($30 \cdot 30 \cdot 50 \text{ cm}^3$) wird durch einen thermisch isolierten Deckel

abgeschlossen, der die Rohrdurchführungen des Befeuchters enthält; eine umlaufende Gummidichtung verhindert weitgehend das Eindringen von Luftfeuchtigkeit. Die Temperierung des Alkoholbades erfolgt über einen elektronischen Regler in Verbindung mit einem im unteren Teil des Innenraums eingebauten Temperatursensor (Pt-100). Im Bereich niedriger Feuchte beträgt die regelungsbedingte Schwankungsbreite der Badtemperatur maximal ± 0.5 K und hat eine Periode von ca. 30 Minuten. Daraus resultiert eine periodische Schwankung der Wasserdampfkonzentration im ausströmenden Helium, deren Amplitude maximal ± 5 Prozent des Sollwerts beträgt.

Infolge der Wärmeaufnahme durch die Deckelseite besteht ein Temperaturgradient im Kältebad. Die Temperatur des Ethanol wird deswegen mit einem weiteren Pt-100-Widerstandsthermometer (Burster, Gernsbach) gemessen, welches 15 cm tief in die Flüssigkeit eintaucht und die Badtemperatur im oberen Teil erfaßt. Diese stimmt relativ gut mit dem Taupunkt und Wasserdampfpartialdruck des ausströmenden Gases überein (s. Abschn. 4).

Zur Herstellung eines trockenen Gasstroms kann der Wasserdampf in einer mit flüssigem Stickstoff (Siedepunkt: 77 K) gekühlten Kältefalle ausgefroren werden. Der flüssige Stickstoff wird einem Druckgasbehälter (Typ Saturn 100, Messer-Griesheim, Karlsruhe) entnommen und über eine thermisch isolierte Rohrleitung einem großen Dewar zugeführt, in dem sich die Kältefalle befindet. Zum Konstanthalten der Füllstandshöhe wurde ein automatisches Nachfüllsystem (Typ AFP, Messer-Griesheim) installiert. Durch zwei Temperatursensoren (Pt-100) werden der minimale und maximale Füllstand voneinander unabhängig gemessen und geregelt. Bei eventueller Unterbrechung einer Fühlerleitung oder bei Unterschreiten des minimalen Niveaus werden optische beziehungsweise akustische Warneinrichtungen aktiviert.

2.2. Messung von Taupunkt und Wasserdampfpartialdruck

Für die kontinuierliche Erfassung der Wasserdampfkonzentration wird ein Taupunktmeßgerät (Typ K-1806, MBW Elektronik, Wettingen, Schweiz) eingesetzt. Dieses besteht aus einem Spiegelhygrometer [50] (Modell DP3-D/SH) und einem Freonkühler. Mit dem Hygrometer (Meßgenauigkeit: ± 0.4 K) können Taupunkte von 293 bis 193 K ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5 \mu\text{bar}$) weitgehend unabhängig vom Volumendurchfluß des Gases erfaßt werden. Das Gerät wurde speziell für Messungen im niedrigen Feuchtebereich angefertigt: Es wurden ausschließlich elektropolierte Rohrleitungen eingebaut und mit Swagelok-Verschraubungen verbunden. Das befeuchtete Helium wird nur über den Meßkopf des Hygrometers geleitet; zusätzliche geräteinterne Instrumente, die nicht hochvakuumdicht ausgelegt werden konnten, wurden vom Gasstrom ausgeschlossen.

Der Meßkopf besteht im wesentlichen aus einer Peltierbatterie, auf deren kalter Seite ein kleiner Goldspiegel mit eingesetztem Temperatursensor (Pt-100) angebracht ist. Die Abwärme der Peltierkühlung wird vom Freonkühler aufgenommen. Bei Inbetriebnahme wird der Spiegel solange abgekühlt bis sich ein Tau- oder Reifniederschlag bildet. Die dadurch verminderte Lichtreflexion wird mittels einer Foto-Optik kontrolliert und die Kühlleistung so geregelt, daß sich auf dem Spiegel ein gleichbleibender Belag einstellt. Die unter dieser Bedingung gemessene Temperatur entspricht dem Taupunkt. Die Methode hat den Vorteil, daß das Wasser nicht zersetzt und die H_2O -Konzentration im Trägergas beim Durchströmen des Hygrometers praktisch nicht verändert wird. Durch Umkehrung des Peltierstroms kann der Goldspiegel erwärmt und abgetaut werden, wodurch eine mögliche Akkumulation von kondensierbaren Verunreinigungen verhindert wird.

Mit einem elektrolytischen Hygrometer [51,52,53] (Typ HM104, Interatom, Bergisch Gladbach), welches Wasserdampfpartialdrücke zwischen 100 und $0.01 \mu\text{bar}$ (Nachweisgrenze) erfaßt,

wird die H_2O -Konzentration nach der Probe gemessen. Das Gerät kann bei Volumenströmen von 60 bis $180 \text{ cm}^3/\text{min}$ betrieben werden und weist eine relativ kurze Ansprechzeit auf: Änderungen der Feuchte werden nach wenigen Sekunden wiedergegeben und 90 Prozent des Endwerts innerhalb von fünf Minuten erreicht [54]. Die gesamte Systemansprechzeit ist aber vom Wasserdampfpartialdruck und Volumendurchfluß des Gases sowie von Länge und Temperatur der Rohrleitungen abhängig. Sie dominiert, insbesondere im Bereich niedriger Feuchte, über die vom Hersteller angegebene Ansprechzeit des Meßgeräts. Bei H_2O -Partialdrücken zwischen 1 und $10 \mu\text{bar}$ und dem in den Experimenten verwendeten Volumenstrom von $80 \text{ cm}^3/\text{min}$ beträgt die Genauigkeit ± 15 Prozent vom Meßwert.

Das Hygrometer setzt sich zusammen aus einer Elektronik-einheit und einer Elektrolysezelle, die in einem Edelstahlgehäuse untergebracht ist. Das Gehäuse ist von der Elektroneinheit getrennt und konnte direkt in die Anlage integriert werden. Es wurde thermisch isoliert, um eine möglichst konstante Temperatur im Innenraum zu gewährleisten. Die Elektrolysezelle besteht aus zwei sehr dünnen Platin-drähten, die auf einem zylindrischen Körper aus Quarzglas gegenläufig aufgewickelt sind. Vor Inbetriebnahme des Hygrometers wurden diese Drähte mit 10-prozentiger Orthophosphorsäure beschichtet, und die Zelle wurde anschließend im Heliumstrom getrocknet. Bei Betrieb wird der im Gasstrom enthaltene Wasserdampf am Phosphorpentoxid absorbiert, und es wird Phosphorsäure gebildet. Durch eine anliegende Gleichspannung wird diese zersetzt und dabei Phosphorpentoxid regeneriert. Die Elektrolyseprodukte Wasserstoff und Sauerstoff werden mit dem Trägergas mitgeführt. Der Elektrolysestrom ist nach dem Faradayschen Gesetz ein Maß für die zersetzte Wassermenge und bei konstantem Volumendurchfluß auch ein Maß für den Wasserdampfpartialdruck. Um ein vorzeitiges Altern des Elektrolytfilms zu vermeiden, ist es zweckmäßig, die betriebsfertige Zelle immer unter Spannung zu halten und im Bereich der Anzeige zu betreiben. Die Lebensdauer einer

Beschichtung, die nur geringen H_2O -Konzentrationen ausgesetzt wird, beträgt etwa ein Jahr.

Der Erfassung des Wasserdampfpartialdrucks kommt bei den Experimenten eine zentrale Bedeutung zu. Hierfür wurden zwei "absolute" Hygrometer mit auf unterschiedlichen physikalischen Gegebenheiten beruhenden Meßprinzipien gewählt. Im Gegensatz zu "relativen" Hygrometern (z.B. kapazitives oder Quarz-Hygrometer), bei denen geräteintern Änderungen physikalischer Größen mit Kalibrierdaten verglichen werden, benötigen diese Meßgeräte keine derartigen Bezugsgrößen [55,56].

Die Sensoren kapazitiver Hygrometer enthalten zwischen zwei metallischen Elektroden, an die eine Wechselspannung angelegt ist, ein poröses Metalloxid (z.B. Al_2O_3). Die Einlagerung von H_2O -Molekülen führt zu einer Änderung der Impedanz des Systems, welche ein Maß für die Wasserdampfkonzentration im Gasstrom ist. Diese Sensoren sprechen zwar relativ schnell auf feuchte Gase an, das Trocknen auf niedrige Restwasserkonzentrationen kann aber lange Zeiträume in Anspruch nehmen. Untersuchungen mit kapazitiven und elektrolytischen Hygrometern haben außerdem ergeben, daß die elektrolytischen Meßgeräte (Typ HTMP-100, Interatom, Bergisch Gladbach) eine bessere Langzeitstabilität aufweisen und, insbesondere im Bereich niedriger Feuchte, genauere Werte liefern [57,58].

Beim Quarz-Hygrometer wird der Gasstrom geräteintern in einen zu analysierenden (feuchten) Fluß und einen (mit einem Molekularsieb getrockneten) Bezugsfluß aufgeteilt. Ein hygroskopisch sensibilisierter Quarzkristall wird abwechselnd beiden Gasproben ausgesetzt, und aus der Änderung der Schwingungsfrequenz wird die Wasserdampfkonzentration ermittelt. Diese Meßmethode wurde nicht gewählt, da sie ein trockenes Bezugsgas voraussetzt, und die Richtigkeit der Messungen demzufolge abhängig von der Qualität des Molekularsiebs ist, welche nicht auf einfache Weise überprüft werden kann.

2.3. Regelung des Gasdurchflusses und Messung des Gesamtdrucks

Für die Messung und Regelung des Gasdurchflusses werden Geräte von Hastings (Hampton, WVa, USA) eingesetzt, welche werkseitig auf Helium geeicht wurden. Der Volumenstrom muß möglichst genau bekannt sein, da er sowohl bei der Messung des Wasserdampfpartialdrucks als auch für die Berechnung der am Lithiumorthosilikat adsorbierten H₂O-Menge (s. Gl. 11) benötigt wird. Zur Regelung dient das Modell HFC-202 (Meßbereich: 1-300 cm³/min, Genauigkeit: ±3 cm³/min), welches an ein Netzgerät des Typs ECPR-4J angeschlossen ist. In dessen Meßkopf wird der Gasstrom so aufgeteilt, daß durch eine in ihrer Mitte erwärmte, metallische Kapillare ein definierter Anteil des Gesamtstroms fließt. Zwei in gleichen Abständen vom Mittelpunkt angebrachte Thermoelemente messen infolge des Wärmetransports eine asymmetrische Temperaturverteilung. Die Differenz ihrer Ausgangsspannungen, welche bei konstanter Heizleistung nur vom Volumendurchfluß und der spezifischen Wärmekapazität des Gases abhängt [59], wird elektronisch verarbeitet und zur Steuerung eines Magnetventils verwendet. Das System muß frei von elektromagnetischen Einstreuungen sein, da ansonsten der Regelkreis gestört wird.

Mit einem Durchflußmeßgerät (Typ HFM 200), welches die gleichen technischen Spezifikationen wie der Regler aufweist, wird der Volumendurchfluß des aus der Anlage strömenden Heliums kontinuierlich erfaßt. Die Anzeigen beider Geräte stimmten während der Experimente auf ± 1 cm³/min überein. Des weiteren wurde der Volumenstrom öfters mit einem Seifenblasenzähler kontrolliert; dabei wurden Abweichungen von maximal drei Prozent des Sollwerts festgestellt.

Der in der Anlage herrschende Druck wird mit Absolutdruckaufnehmern von Kulite, Hofheim (Typ XTM-X-190M) und MKS, München (Typ Baratron 221) gemessen; letztere sind an ein Betriebsgerät des Typs PDR-C-2C/SP angeschlossen. Bei beiden

Modellen sind die Elektronikeinheiten von den Sensoren getrennt, so daß diese bis 473 K ausgeheizt und bei Temperaturen bis 423 K betrieben werden können. Die kapazitiven Druckaufnehmer von MKS (Meßbereich: 0.5 - 5000 mbar, Genauigkeit: ± 0.5 % vom Meßwert), welche ein relativ großes Totraumvolumen aufweisen, wurden nach dem Durchflußmeßgerät und an der Rohrleitung zum Turbomolekularpumpstand (Typ TPU 510, Balzers, Liechtenstein) installiert. Die piezoresistiven [60] Miniatur-Druckaufnehmer von Kulite (Meßbereich: 1- 3400 mbar) wurden in Cajon-Anschlüsse integriert und vor bzw. nach der Probe montiert. Das Totraumvolumen konnte dadurch minimiert werden. Die Meßgenauigkeit und Langzeitstabilität dieser Druckaufnehmer sind zwar geringer als bei den Geräten von MKS (mit denen die Kulite-Sensoren nachkalibriert wurden), sie reichen für die Anwendung aber völlig aus.

Mit einem Quadrupol-Massenfilter [61] (Typ QMG 064, Balzers), welches an den Turbomolekularpumpstand angeschlossen wurde, lassen sich beim Evakuieren der Anlage Partialdrücke von H_2 , He, H_2O , $N_2 + CO$, O_2 und $Ar + CO_2$ im Bereich von 10 bis 10^{-7} μ bar erfassen.

2.4. Probenträger und Regelung der Probentemperatur

Um die Probenmenge variieren zu können, wurden zwei Reaktionsrohre (im weiteren auch als Reaktoren bezeichnet) unterschiedlicher Größe konstruiert. Sie wurden von Heraeus, Hanau hergestellt. Als Werkstoff wurde eine Legierung aus 90 Massenprozent Platin und 10 Massenprozent Rhodium gewählt (Reinheit: 99.9%; maximale Konzentrationen an Verunreinigungen in ppm_w: Pd=350, Fe=200, Ir,Cu=100, Au=80, Ni=40, Ag=30, Cr,Mn,Si,Sn=20, Pb,Zn,Bi,Cd=10). Durch den Rhodiumanteil werden die mechanische Stabilität der Rohre und die thermische Beständigkeit des Gefäßmaterials erhöht; in oxidierender Atmosphäre tritt beim Erhitzen auf hohe Temperaturen

(ca. 1200 K) ein kleinerer Massenverlust auf als bei Verwendung von Platin oder einer Legierung aus Platin und Iridium [62,63]. Um flüchtige Verunreinigungen zu verdampfen, wurden die Reaktoren im Heliumstrom bis 1273 K ausgeheizt.

Das kleine Reaktionsrohr hat eine Länge von 150 mm und einen Innendurchmesser von 7 mm. 35 mm vom unteren Ende entfernt befindet sich ein Drahtgewebe (Pt/Rh 90/10, Maschenweite: 0.25 mm), das der Halterung der Li_4SiO_4 -Kugeln dient. Der große Reaktor, welcher die zehnfache Probenmenge aufnehmen kann, ist 280 mm lang und hat einen Innendurchmesser von 16 mm. Das Drahtgewebe wurde aus Stabilitätsgründen durch ein Sieb (Lochdurchmesser: 0.2 mm) ersetzt, welches 85 mm über dem unteren Ende angebracht ist.

Die Reaktionsrohre werden über Cajon-Anschlüsse und Conflat-Flansche in die Anlage eingebaut. Da diese Edelstahlteile aufgrund von Materialeigenschaften nicht hochtemperaturbeständig mit den Pt/Rh-Reaktoren verschweißt werden konnten, wurden kurze Rohrstücke aus Inconel 690 eingefügt. Dieser Werkstoff wurde anstelle von Nickel gewählt, da er bei hoher Temperatur (ca. 700 K) durch Verunreinigungen (z.B. schwefelhaltige Verbindungen) weniger geschädigt wird und eine hohe mechanische Stabilität sowie hohe Beständigkeit gegen heiße oxidierende Gase aufweist [64].

Mit einem Hochfrequenzgenerator (Typ TIG, Hüttinger, Freiburg; Leistung: 2.5 kW, Frequenz: 300 kHz) kann die Probe auf Temperaturen bis 1300 K erwärmt werden. Die Leistung des Generators wird mit einem PID-Regler (Typ 822, Eurotherm, Limburg) gesteuert, dessen Parameter optimal an die jeweilige Experimentieranordnung angepaßt wurden. Als Meßfühler wurde ein Thermoelement (Pt/Rh-Pt, Heraeus Sensor, Hanau) angeschlossen, welches von oben in die Li_4SiO_4 -Kugelschüttung hineinragt. Durch diese Anordnung kann die Proben temperatur gemessen und gleichzeitig zur Regelung der Leistungszufuhr verwendet werden. Der Temperatursollwert wird dem Regler über

einen Zeitplangeber vorgegeben; als Programmschritte stehen Temperaturrampen und -haltezeiten zur Verfügung. Bei letzteren wird eine Regelgenauigkeit von ± 2 K erreicht. Um das Lithiumorthosilikat möglichst gleichförmig zu erhitzen und das Helium vor dem Auftreffen auf die Reaktionstemperatur zu erwärmen, wurden die Induktorspulen so angefertigt, daß sie mehrere Zentimeter über die Probe hinausreichen.

Zur elektromagnetischen Abschirmung wurden die Spulen mit einem zylindrischen Gehäuse aus Kupferblech (Wandstärke: 1 mm) umgeben, auf welches eine 0.15 mm dicke Schicht Vitrovac 6025 aufgeklebt wurde. Diese Legierung weist eine hohe relative Permeabilität auf, die auch bei Verformung des Materials und Erwärmung bis 373 K weitgehend erhalten bleibt [65]. Durchflußmesser und -regler wurden mit Kupferfolie umwickelt und die zur Spannungsversorgung führenden Kabel mit flexiblen Abschirmschläuchen aus Kupfer versehen. Sämtliche Meßgeräte wurden elektrisch geerdet.

Die Probertemperatur, der Taupunkt und der Wasserdampfpartialdruck werden mit einem Schreiber (Typ SE 130, Metrawatt, Nürnberg) kontinuierlich aufgezeichnet. Dieser ist zusammen mit den Elektronikeinheiten der Meßgeräte in einem kühlbaren Geräteschrank untergebracht. Der zur Entfernung der Abwärme eingesetzte Wasserkühler (Typ FC 5600, Julabo, Seelbach) wurde in einem benachbarten Raum installiert, um eine möglichst konstante Temperatur im Meßraum zu gewährleisten.

3. Durchführung der Experimente

Für die Experimente zur Adsorption von Wasserdampf an Lithiumorthosilikat wurden beide Reaktionsrohre eingesetzt. Der kleine Reaktor wurde mit 2.412 g Li_4SiO_4 (Füllhöhe: 45mm) und der große mit 18.090 g Li_4SiO_4 (Füllhöhe: 65 mm) beladen. Die Proben wurden zunächst über einen Zeitraum von mehreren Tagen bei Temperaturen bis 1223 K (großer Reaktor) bzw. 1273 K (kleiner Reaktor) ausgeheizt, um an der Keramik gebundenes Wasser (ca. 0.5 Massenprozent; vgl. Kap. III, Abschn. 5) zu entfernen.

Dem Meßverfahren wurde ein "Zwei-Faktoren-Design" (two-factor factorial design [66]) zugrundegelegt, gemäß welchem die adsorbierte H_2O -Menge anhand von Durchbruchskurven in Abhängigkeit von den Faktoren Wasserdampfpartialdruck und Temperatur bestimmt werden sollte. Hierzu wurden in den Experimenten mit 2.4 g Lithiumorthosilikat (erste Meßreihe) vier und in denen mit 18 g (zweite Meßreihe) fünf unterschiedliche Wasserdampfpartialdrücke zwischen 1 und 10 μbar eingestellt und Durchbruchskurven bei 623, 823 und 1023 K ermittelt; bei jeder Kombination von $p(\text{H}_2\text{O})$ und T wurden zwei Messungen gemacht. Dadurch war es u.a. auch möglich, die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen. In einer dritten, ebenfalls mit 18 g Li_4SiO_4 durchgeführten Meßreihe wurden sieben verschiedene Wasserdampfpartialdrücke gewählt und Durchbruchskurven bei 723, 923 und 1123 K bestimmt. Typische Ergebnisse sind in den Abbildungen 10a und 10b dargestellt.

Nach Abschluß der ersten Meßreihe wurde die Zelle des elektrolytischen Hygrometers ausgetauscht, um etwaige, die Zelleneigenschaften beeinflussende Faktoren (z.B. Alterung oder Beschädigung des Elektrolytfilms) weitgehend auszuschließen. Während der zweiten Meßreihe konnte das Spiegelhygrometer nicht eingesetzt und infolgedessen die zeitliche Konstanz des Wasserdampfpartialdrucks nicht überprüft werden.

Nach jeder Messung wurde das adsorbierte Wasser wieder von der Probe entfernt. Hierfür wurde, durch Schließen der Ventile 1 und 3 sowie Öffnen der Ventile 2 und 4 (vgl. Abb. 8b), von feuchtem auf trockenes Helium ($F = 80 \text{ cm}^3/\text{min}$) umgeschaltet. Die kurze Rohrleitung zwischen den Ventilen 1 und 3 wurde evakuiert, um darin enthaltene Restfeuchte zu entfernen. Nachdem der Wasserdampfpartialdruck in den Bereich weniger Zehntel Mikrobar gefallen war, wurde die Temperatur der Probe auf 298 K erniedrigt und nachfolgend mit einer Geschwindigkeit von 10 K pro Minute auf 1223 K erhöht (s. hierzu auch Abb. 19a,b in Abschn. 5.4); die Endtemperatur wurde eine Stunde konstant gehalten. Längere Ausheizzeiten und höhere Temperaturen wurden vermieden, um Ermüdungen des Gefäßmaterials sowie das Ausmaß der zur Bildung von Li_2SiO_3 führenden Verdampfung von Li_4SiO_4 [12] zu minimieren und die Beschaffenheit der Probenoberfläche möglichst wenig zu ändern. Anschließend wurde auf die nächste Meßtemperatur abgekühlt und diese über mehrere Stunden beibehalten. Die sich einstellende Restwasserkonzentration (einige hundertstel ppm_v) war vernachlässigbar klein gegenüber dem in der Adsorptionsmessung vorgesehenen H_2O -Partialdruck, und die Durchbruchkurve konnte praktisch in ihrer ganzen Amplitude erfaßt werden.

Der Partialdruck des durch Reaktion von Lithiumorthosilikat mit Wasserdampf gebildeten, gasförmigen Lithiumhydroxids lag bei den gewählten Temperaturen und H_2O -Drücken unterhalb $0.01 \mu\text{bar}$ (vgl. Abb. 29 in Kap. V.A, Abschn. 4.1) und konnte ebenfalls als vernachlässigbar klein angesehen werden.

Um für an den Innenwänden der Rohrleitungen adsorbierte H_2O -Mengen, Totraumvolumina und auf das Ansprechverhalten des Feuchtemeßgeräts zurückzuführende Zeitverzögerungen (im weiteren global als Untergrund bezeichnet) korrigieren zu können, wurden entsprechende Experimente mit den leeren Reaktionsrohren bei 623, 823 und 1023 K durchgeführt. Bei 723, 923 und 1123 K wurde der Untergrund nicht bestimmt, da ein Einfluß der Temperatur nicht beobachtet worden war.

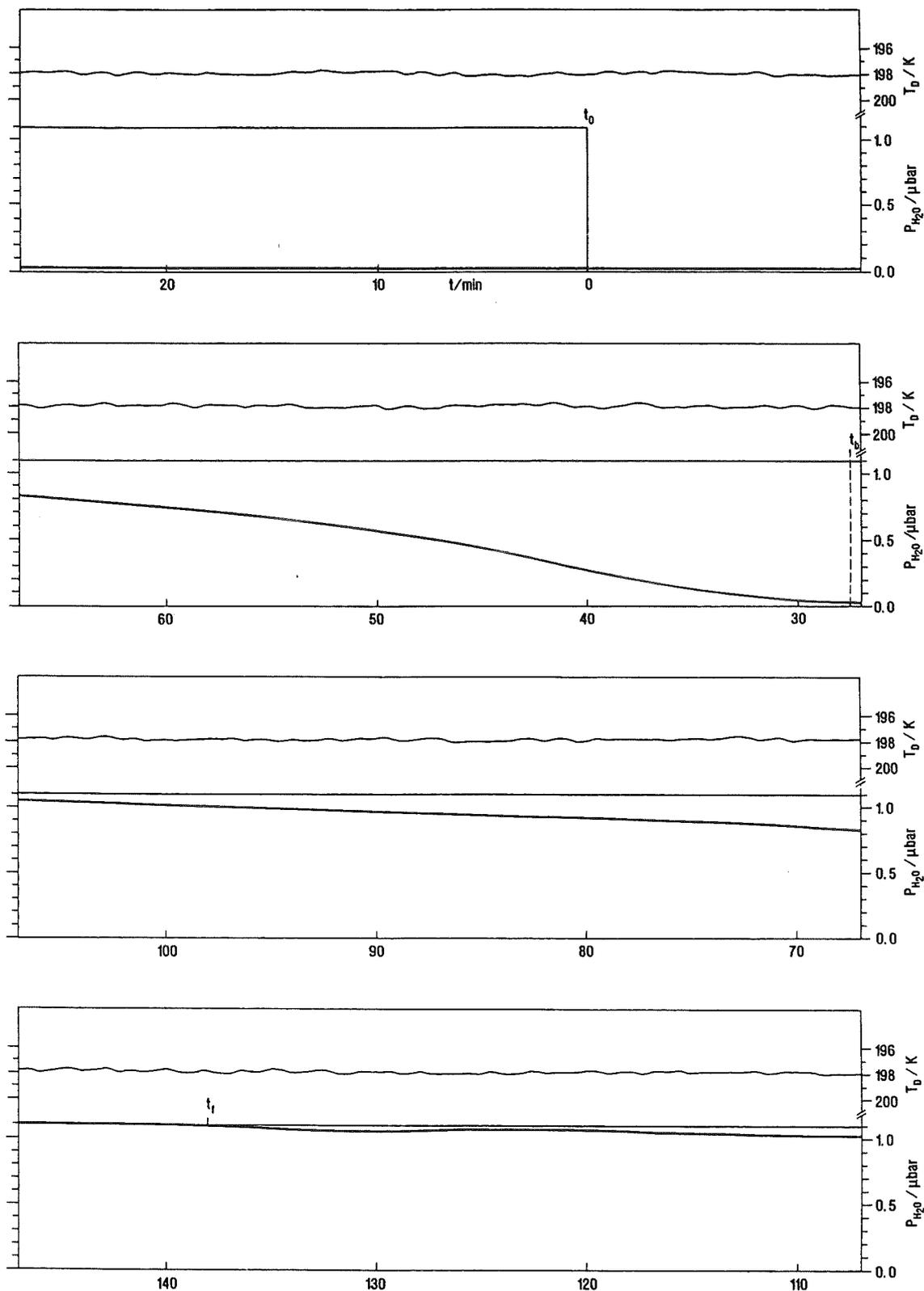


Abb. 10a: Durchbruchkurve bei einem Wasserdampfpartialdruck von 1.1 μbar und einer Proben­temperatur von 923 K. Die obere Kurve zeigt den gleichzeitig mit dem Spiegelhygrometer gemessenen Taupunkt $T_D = 198 \pm 0.3 \text{ K}$ ($1.2 \pm 0.05 \mu\text{bar}$).

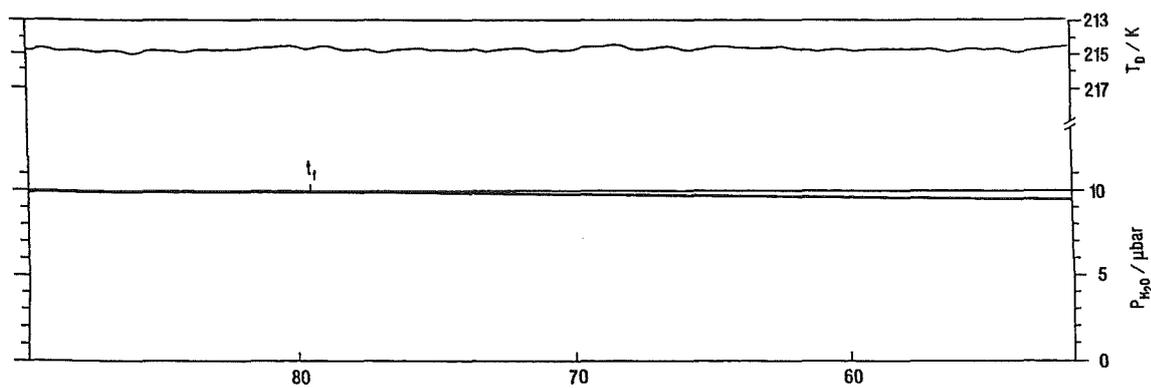
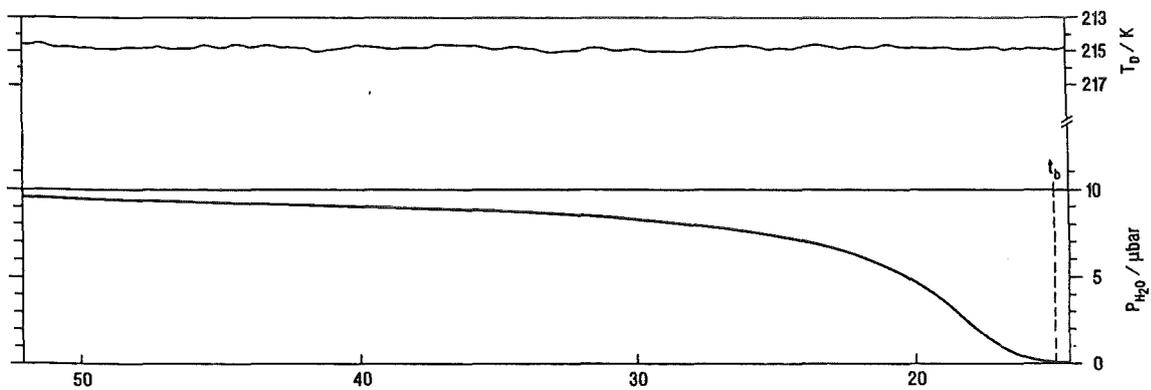
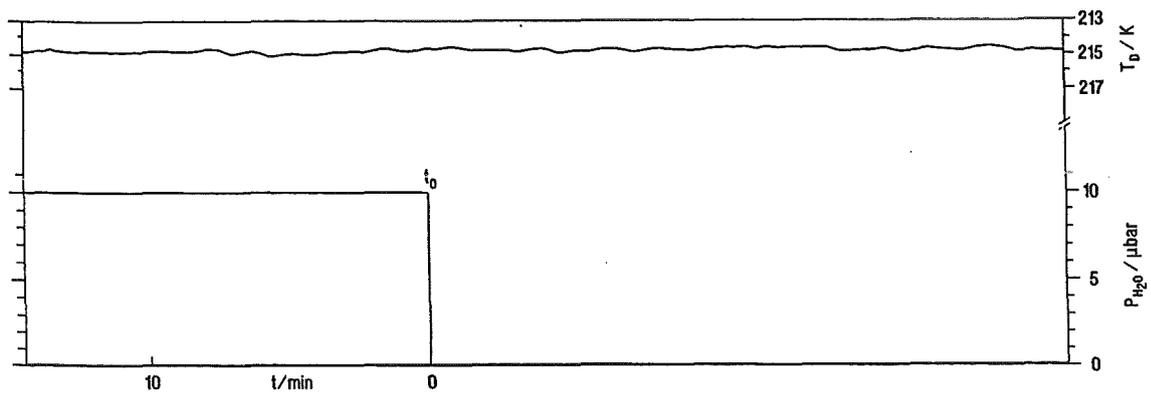


Abb. 10b: Durchbruchskurve bei einem Wasserdampfpartialdruck von $10 \mu\text{bar}$ und einer Probestemperatur von 723 K . Die obere Kurve zeigt den gleichzeitig mit dem Spiegelhygrometer gemessenen Taupunkt $T_D = 215 \pm 0.3 \text{ K}$ ($13.7 \pm 0.5 \mu\text{bar}$).

4. Analyse der Daten

Der Datenanalyse wurden die mit dem elektrolytischen Hygrometer gemessenen H₂O-Partialdrücke zugrundegelegt. Um einen Überblick über den möglichen systematischen Fehler bei der Messung des Wasserdampfpartialdrucks zu erhalten, wurden die dem gemessenen Taupunkt und der Temperatur des Befeuchters entsprechenden Wasserdampfpartialdrücke (Bez.: p_S bzw. p_B) gegen den mit dem elektrolytischen Hygrometer ermittelten H₂O-Partialdruck (p_E) aufgetragen. Die Koeffizienten b₁ und b₀ der Geraden

$$\lg p_X(\text{H}_2\text{O})/\mu\text{bar} = b_1 \cdot \lg p_E(\text{H}_2\text{O})/\mu\text{bar} + b_0 \quad (12)$$

(p_X = p_S bzw. p_B) wurden mittels einfacher linearer Regression berechnet (s. Abb. 11 und Tab. 2). Während bei niedrigen Wasserdampfkonzentrationen p_S ca. 10 Prozent oberhalb von p_E liegt, beträgt die Abweichung bei höheren Feuchten bis zu 35 Prozent; in diesem Bereich ist jedoch p_E praktisch identisch mit p_B. Innerhalb der mit den Hygrometern erreichbaren Genauigkeiten (s. Abschn. 2.2) stimmten die Meßwerte somit während der gesamten Versuchsdauer (ca. 6 Monate) verhältnismäßig gut überein.

Aus den Durchbruchkurven wurde, anhand von Gleichung (11), die Masse des adsorbierten Wassers berechnet; das Integral wurde dafür durch eine Summe von Trapezflächen approximiert. Ein Wasserdampfpartialdruck von 1 μbar wurde einer Konzentration von 1 ppm_v bzw. 0.75 ng/cm³ [67,68] gleichgesetzt. Die Masse des adsorbierten Wassers wurde gegen den H₂O-Partialdruck aufgetragen; dabei wurde zwischen den Anteilen I (s. Abb. 12a,b bzw. 13) und II sowie deren Summe I+II (s. Abb. 14a,b) unterschieden (hinsichtlich der verwendeten Bezeichnungen s. Abschn. 1.2). Die Koeffizienten der (nicht untergrundbereinigten) Isothermen

$$\lg m(\text{H}_2\text{O})/\mu\text{g} = (b_1 \pm \delta b_1) \cdot \lg p(\text{H}_2\text{O})/\mu\text{bar} + (b_0 \pm \delta b_0) \quad (13)$$

sind in den Tabellen 3 und 5 aufgeführt. Den zufälligen Fehlern δb_1 und δb_0 liegen, wie allen weiteren Fehlerangaben, 95-prozentige Konfidenzintervalle zugrunde. Die hohen F_0 -Werte [66] und verhältnismäßig nahe bei eins liegenden Korrelationskoeffizienten rechtfertigen die Annahme einer linearen Beziehung zwischen den Logarithmen von $m(\text{H}_2\text{O})$ und $p(\text{H}_2\text{O})$ (Freundlichsche Isotherme). Da die Wasserdampfpartialdrücke aufgrund von Schwankungen in der Befeuchter- und Umgebungstemperatur nicht exakt reproduzierbar waren, konnte nicht überprüft werden, inwieweit dieses lineare Modell zur Beschreibung des Datensatzes angemessen ist (s. Anhang).

Der Untergrund (unterbrochene Linie) wurde von den Datenpunkten subtrahiert und das Ergebnis auf ein Mol Lithiumorthosilikat bezogen; es wurden molare Massen von 18.015 g für H_2O [69] und 119.84 g für Li_4SiO_4 [29] zugrundegelegt. Bei den mit 2.4 g Li_4SiO_4 durchgeführten Experimenten war lediglich die Bestimmung des Anteils I möglich, da aufgrund der kleinen Probenmenge der Anteil II nicht signifikant vom Untergrund getrennt werden konnte. Bei den Experimenten mit 18 g Li_4SiO_4 konnte diese Trennung zwar durchgeführt, eine Abhängigkeit der adsorbierten H_2O -Menge vom Wasserdampfpartialdruck aber, außer bei 623 und 1123 K, nicht statistisch signifikant begründet werden (s. hierzu auch Tab. 4). Die Daten für den Anteil II wurden deswegen lediglich zu den Werten für den Anteil I addiert (Adsorption I+II, Gl. 11) und separat nicht weiter analysiert.

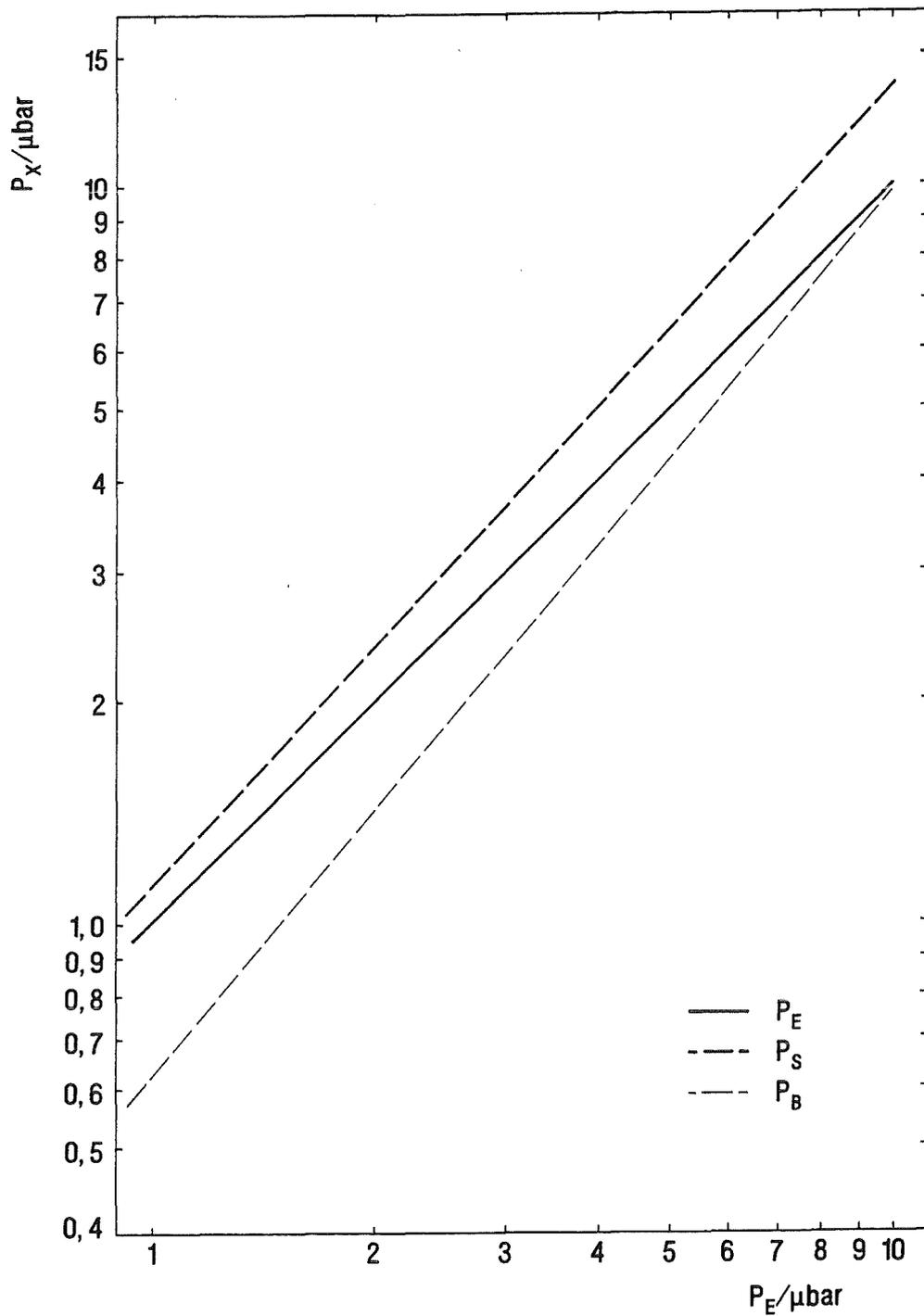


Abb. 11: Gegenüberstellung der mit dem elektrolytischen Hygrometer (E) und dem Spiegelhygrometer (S) gemessenen Wasserdampfpartialdrücke während der Experimente mit 18 g Li_4SiO_4 . p_B ist der Wasserdampfpartialdruck, welcher der Temperatur des Befeuchters entspricht.

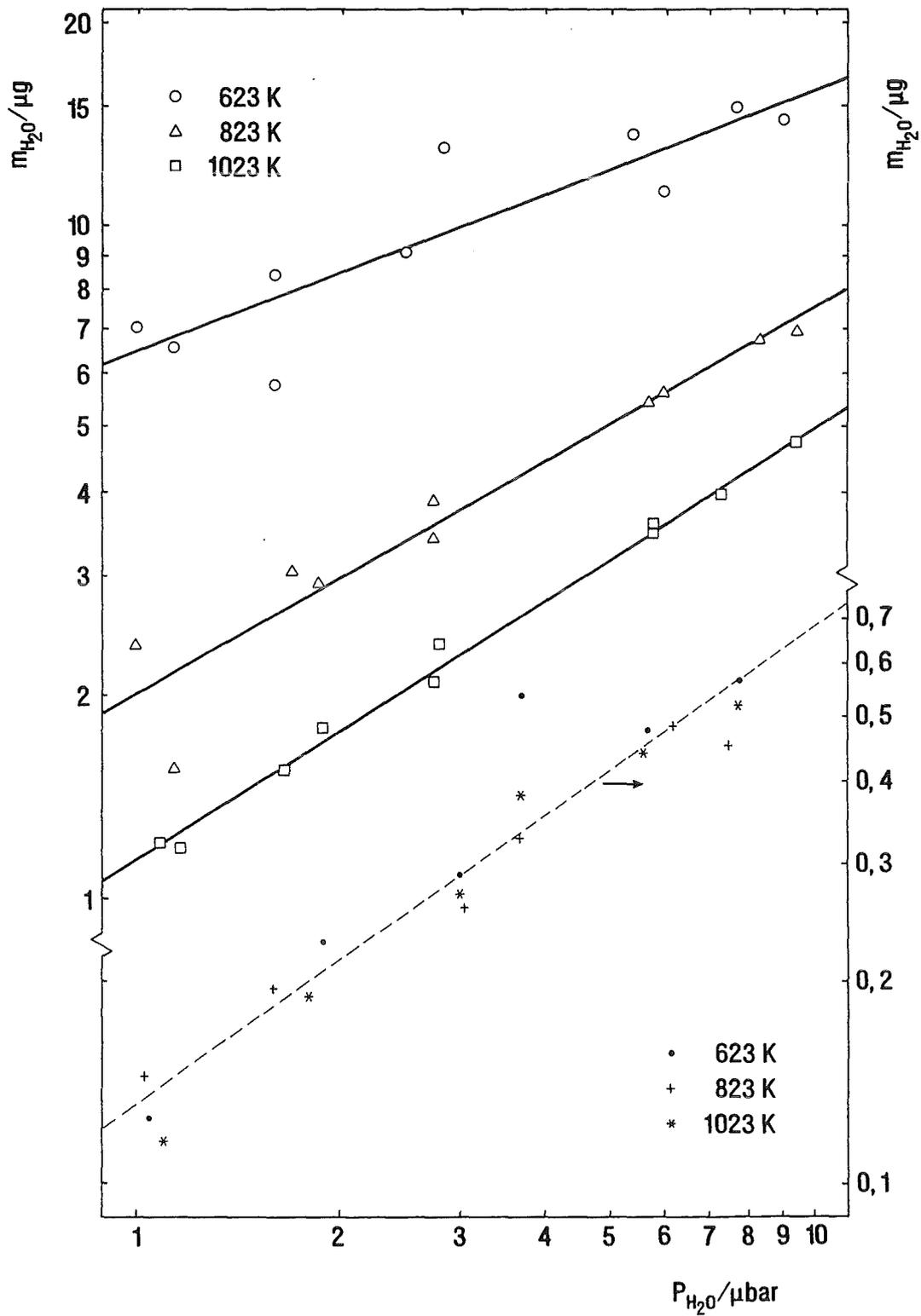


Abb. 12a: Isothermen (I) zur Adsorption von $H_2O(g)$ an 18 g $Li_4SiO_4(cr)$ bei Temperaturen von 623, 823 und 1023 K vor Subtraktion des Untergrunds (Bez.: \cdot + $*$, unterbrochene Linie).

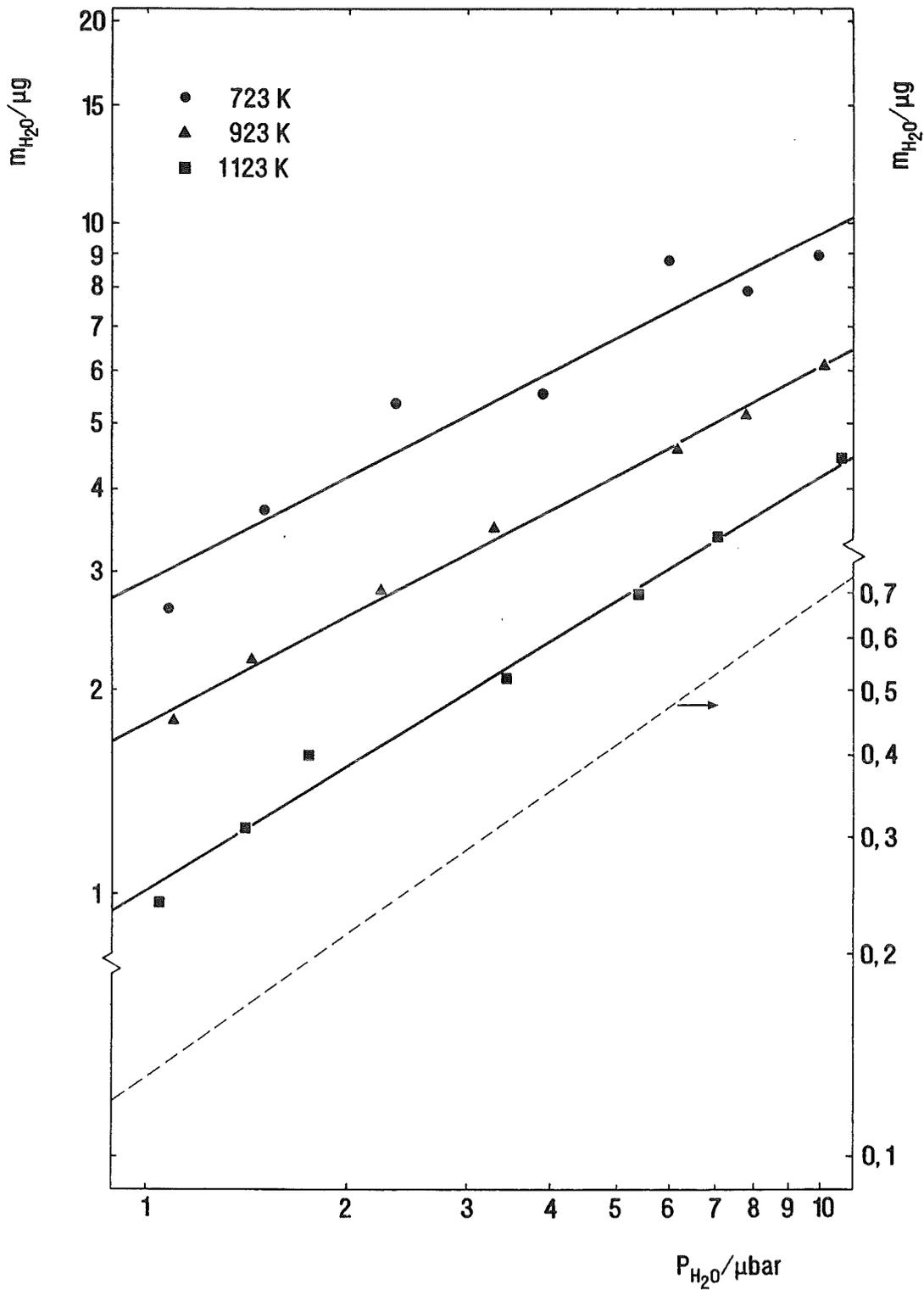


Abb. 12b: Isothermen (I) zur Adsorption von $H_2O(g)$ an 18 g $Li_4SiO_4(cr)$ bei Temperaturen von 723, 923 und 1123 K vor Subtraktion des Untergrunds (Bez.: unterbrochene Linie).

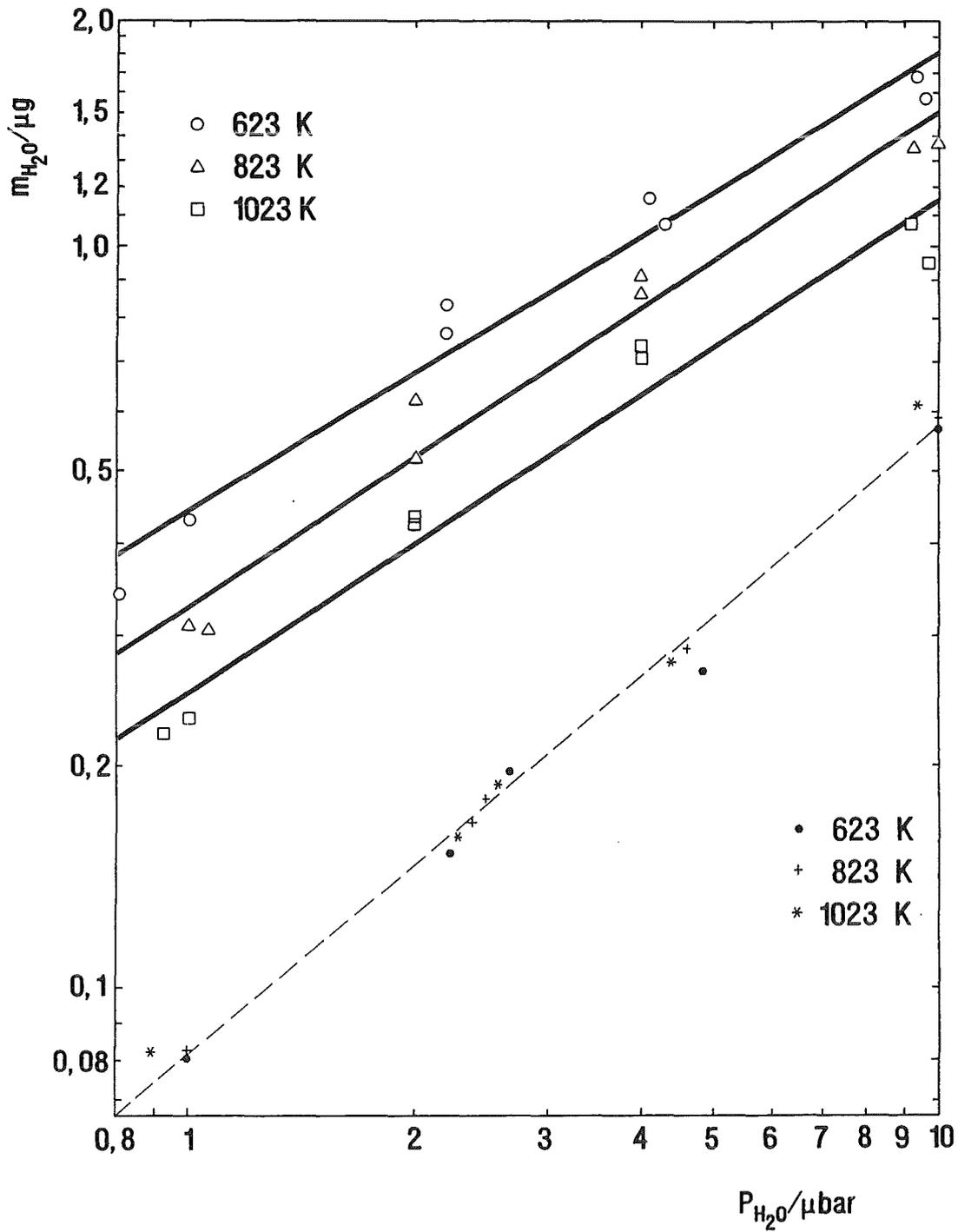


Abb. 13: Isothermen (I) zur Adsorption von $H_2O(g)$ an 2.4 g $Li_4SiO_4(cr)$ bei Temperaturen von 623, 823 und 1023 K vor Subtraktion des Untergrunds (Bez.: \cdot + *, unterbrochene Linie).

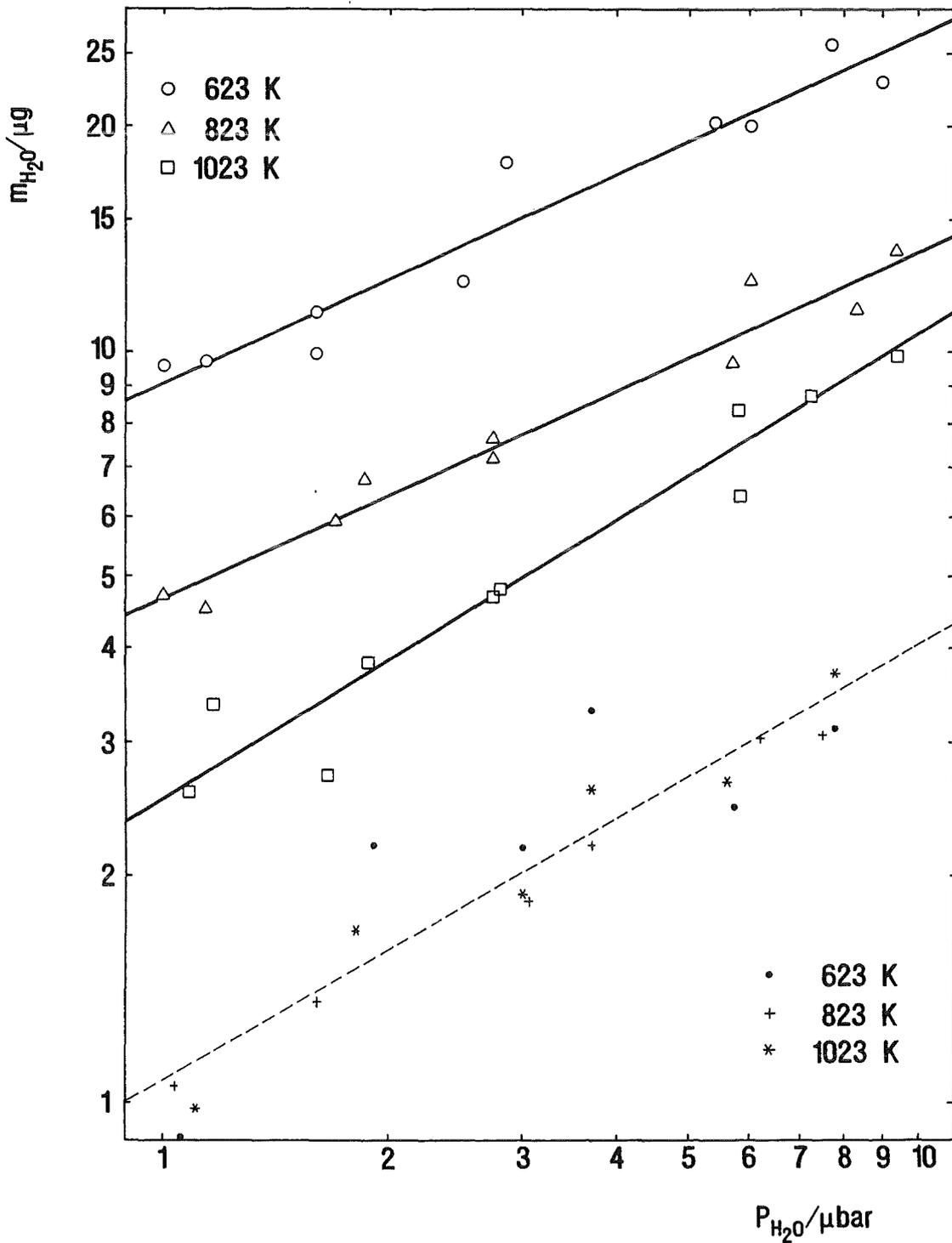


Abb. 14a: Isothermen (I+II) zur Adsorption von $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ an 18 g $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{cr})$ bei Temperaturen von 623, 823 und 1023 K vor Subtraktion des Untergrunds (Bez.: \cdot + *, unterbrochene Linie).

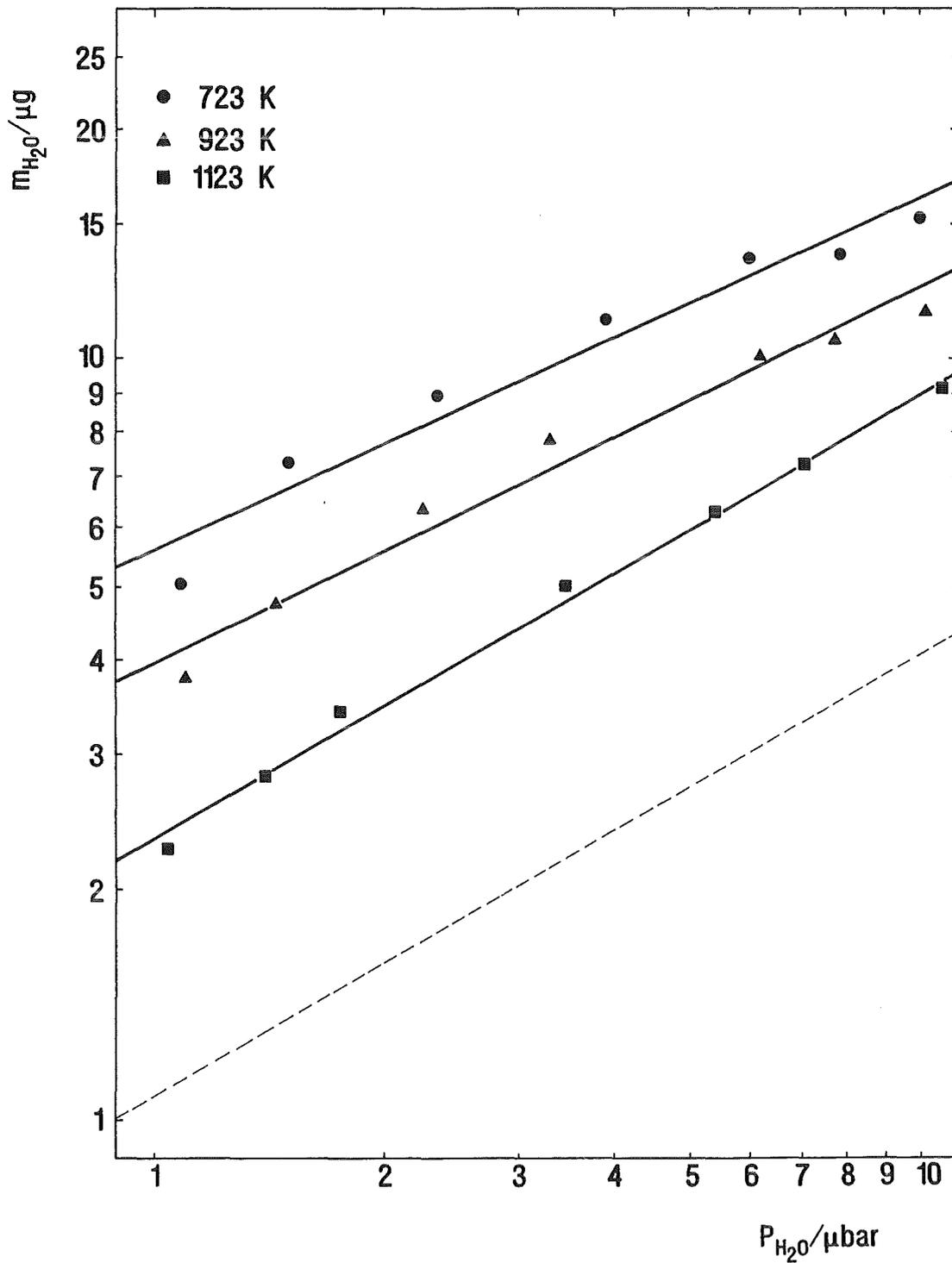


Abb. 14b: Isothermen (I+II) zur Adsorption von $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ an 18 g $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{cr})$ bei Temperaturen von 723, 923 und 1123 K vor Subtraktion des Untergrunds (Bez.: unterbrochene Linie).

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Isothermen zur Adsorption von $H_2O(g)$

Die in Experimenten mit 18 g Lithiumorthosilikat ermittelten, untergrundbereinigten Isothermen (I und I+II) sind in den Abbildungen 15a und 15b aufgeführt; die Anzahl n der bei sechs verschiedenen Temperaturen an einem Mol Li_4SiO_4 (spez. Oberfläche: $0.095 \text{ m}^2/\text{g}$) adsorbierten Mikromole H_2O ist als Funktion des Wasserdampfpartialdrucks dargestellt. Die Koeffizienten der Geraden

$$\lg n(H_2O) = (b_1 \pm \delta b_1) \cdot \lg p(H_2O)/\mu\text{bar} + (b_0 \pm \delta b_0) \quad (14)$$

können Tabelle 4 entnommen werden. Eine Geradensteigung von 0.5 wird von Fischer und Johnson [49] sowie von Tanaka et al. [48] als Hinweis auf dissoziative Adsorption von H_2O interpretiert, obgleich dies aus den in Abschnitt 1.1 zitierten theoretischen Arbeiten zur Freundlichschen Isotherme nicht unmittelbar abgeleitet werden kann. Unter Verwendung der im Anhang beschriebenen Methode wurde die Verträglichkeit der ermittelten Geradensteigungen mit dem Wert 0.5 überprüft (Signifikanzniveau $\alpha = 0.05$): Die Steigungen der Isothermen (I) sind bis einschließlich 923 K mit dem Wert 0.5 vereinbar, bei höheren Temperaturen ist b_1 aber signifikant größer als 0.5. Die Steigungen der Isothermen (I+II) sind dagegen alle mit dem Wert 0.5 verträglich, für 1023 und 1123 K ist b_1 jedoch größer als für 623 bis 923 K. Ob dieser Sachverhalt mit der bei 938 K stattfindenden Phasentransformation (vgl. Kap. III, Abschn. 5) korreliert ist, läßt sich anhand der Daten nicht beurteilen.

Die in den Experimenten mit 2.4 g Li_4SiO_4 ermittelten, untergrundbereinigten Isothermen (I) (s. Abb. 16 und Tab. 5) stimmen relativ gut mit den in Abbildung 15a aufgeführten

überein; lediglich bei 623 K ist eine Abweichung festzustellen. Sämtliche Geradensteigungen sind mit dem Wert 0.5 vereinbar ($\alpha = 0.05$), die bei 1023 K gemessenen Datenpunkte lassen allerdings eine größere Steigung möglich erscheinen.

Die Ergebnisse deuten demnach darauf hin, daß die Adsorption von Wasserdampf an Lithiumorthosilikat im untersuchten Temperaturbereich mit einer Dissoziation des H_2O -Moleküls verbunden ist. Wahrscheinlich sind hierbei Sauerstoffionen an der Oberfläche des Festkörpers beteiligt, und es kommt zur Ausbildung von Hydroxyl-Gruppen. Diese Auffassung wird auch in der Literatur vertreten, über die Bindung dieser Gruppen besteht jedoch keine eindeutige Meinung. Während Breitung et al. [70] vermuten, daß die OH-Gruppen hauptsächlich mit Lithium-Ionen (Li-OH) koordiniert sind, vertreten Abramenkovs et al. [18,71] die Auffassung, daß das adsorbierte Wasser über Silizium-Ionen ($\equiv Si-OH$) gebunden ist. Schauer und Schumacher [72] weisen auf drei unterschiedliche Bindungstypen hin: H-Brücken zu Sauerstoffionen, welche bereits unterhalb 640 K zerstört werden, und die bereits erwähnten OH-Bindungen mit den Kationen Lithium und Silizium.

Im vorliegenden Fall ergeben sich weitere Komplikationen aus der Tatsache, daß das für die Experimente verwendete, polykristalline Lithiumorthosilikat an der Oberfläche neben Fehlstellen auch Verunreinigen aufweist und darüberhinaus inkongruent verdampft [12], eine zeitliche Änderungen der Oberflächenzusammensetzung somit nicht auszuschließen ist. Mehrere Adsorptionsstellen scheinen möglich, und eine energetisch heterogene Oberfläche, bei der gewisse, diskrete Plätze eine hohe Besetzungszahl aufweisen wäre denkbar (vgl. hierzu auch Abschn. 5.4). Um konkrete Aussagen über die vorliegenden Bindungstypen machen zu können, sind oberflächenanalytische Untersuchungen unumgänglich.

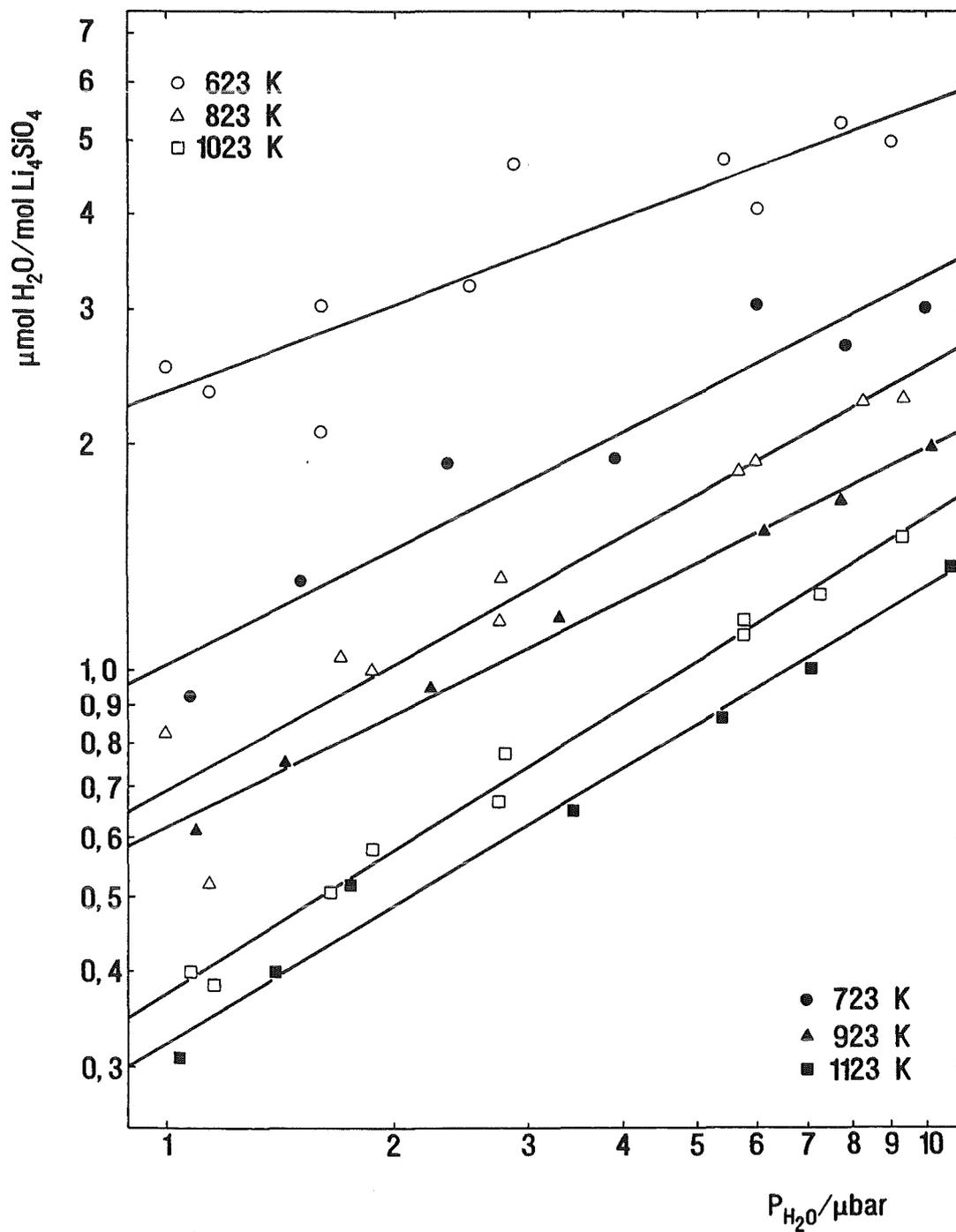


Abb. 15a: Untergrundbereinigte Isothermen (I) für die Experimente mit 18 g Li_4SiO_4 .

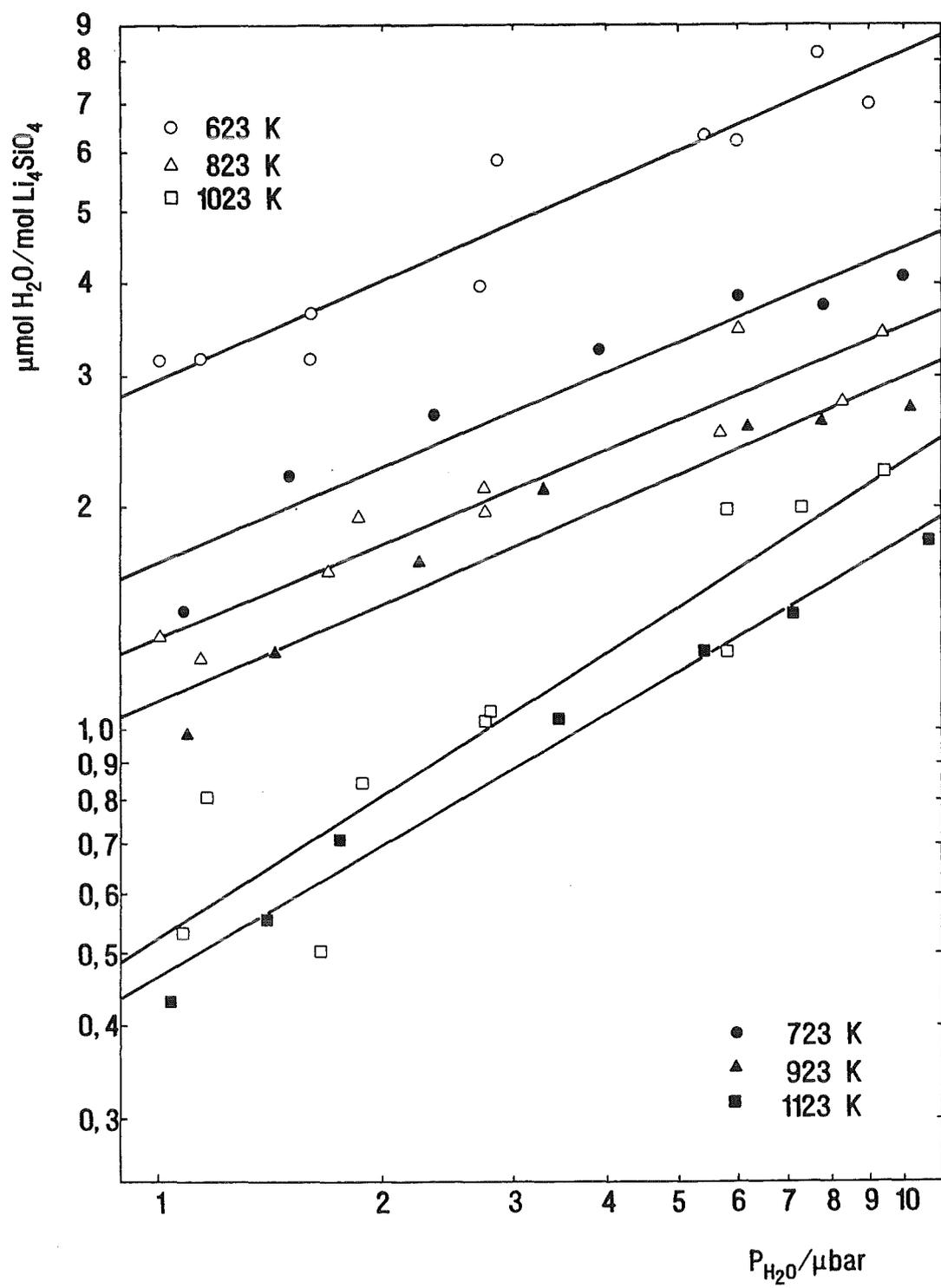


Abb. 15b: Untergrundbereinigte Isothermen (I+II) für die Experimente mit 18 g Li_4SiO_4 .

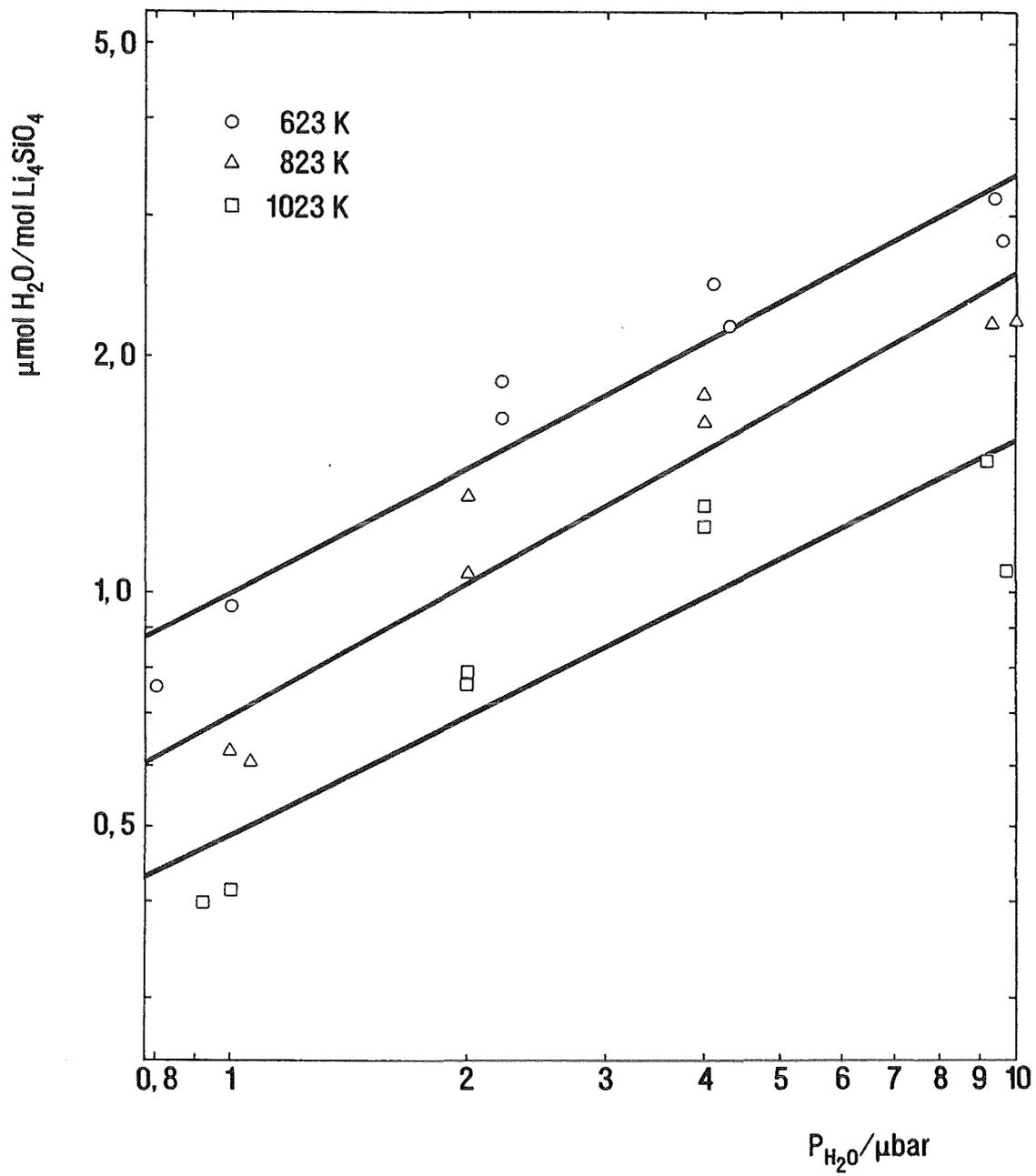


Abb. 16: Untergrundbereinigte Isothermen (I) für die Experimente mit 2.4 g Li_4SiO_4 .

5.2. Isobaren zur Adsorption von $H_2O(g)$

Anhand der in Abbildung 15b gezeigten Isothermen wurden Isobaren (I+II) berechnet (s. Abb. 17); sie zeigen die Anzahl n der an einem Mol Li_4SiO_4 (spez. Oberfläche: $0.095 \text{ m}^2/\text{g}$) adsorbierten Mikromole H_2O als Funktion der Temperatur bei vier unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken. Die Koeffizienten der Geraden

$$\lg n(H_2O) = (b_1 \pm \delta b_1) \cdot T^{-1} + (b_0 \pm \delta b_0) \quad (15)$$

sind in Tabelle 6 aufgeführt. Aus den Isobaren kann, bei gegebenem Wasserdampfpartialdruck im Spülgas, die Masse des am Lithiumorthosilikat adsorbierten Wassers ermittelt und daraus das Tritiuminventar an der Keramikoberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden. Ein maximales Inventar ist zu erwarten, wenn im Blanket Wasserdampf nur als $T_2O(g)$ vorliegt. In diesem Fall resultieren die in Tabelle 7 aufgeführten Tritiummengen. Befinden sich z.B. jeweils 20 Tonnen Li_4SiO_4 auf einer der angegebenen Temperaturen, so beträgt bei einem T_2O -Partialdruck von $5 \mu\text{bar}$ das Tritiuminventar an der Oberfläche von 100 Tonnen Lithiumorthosilikat ca. 13 g und liegt somit sieben Größenordnungen unter der Masse der Brutkeramik.

Wird dem Helium-Spülgas $H_2(g)$ beigemischt, so reagiert dieser mit Lithiumorthosilikat (s. Kap. V), und es treten Veränderungen an der Keramikoberfläche auf, durch welche auch deren Sorptionsverhalten beeinflusst wird. Die in Tabelle 7 aufgeführten Werte können folglich nicht unmittelbar auf diese Situation übertragen werden. Aufgrund des zu erwartenden Isotopenaustausches und der Tatsache, daß bei Vorhandensein von Wasserstoff eine sauerstoffdefiziente Oberfläche entsteht, wird die Menge des an der Keramik gebundenen Tritiums wahrscheinlich noch kleiner sein als in der Tabelle angegeben.

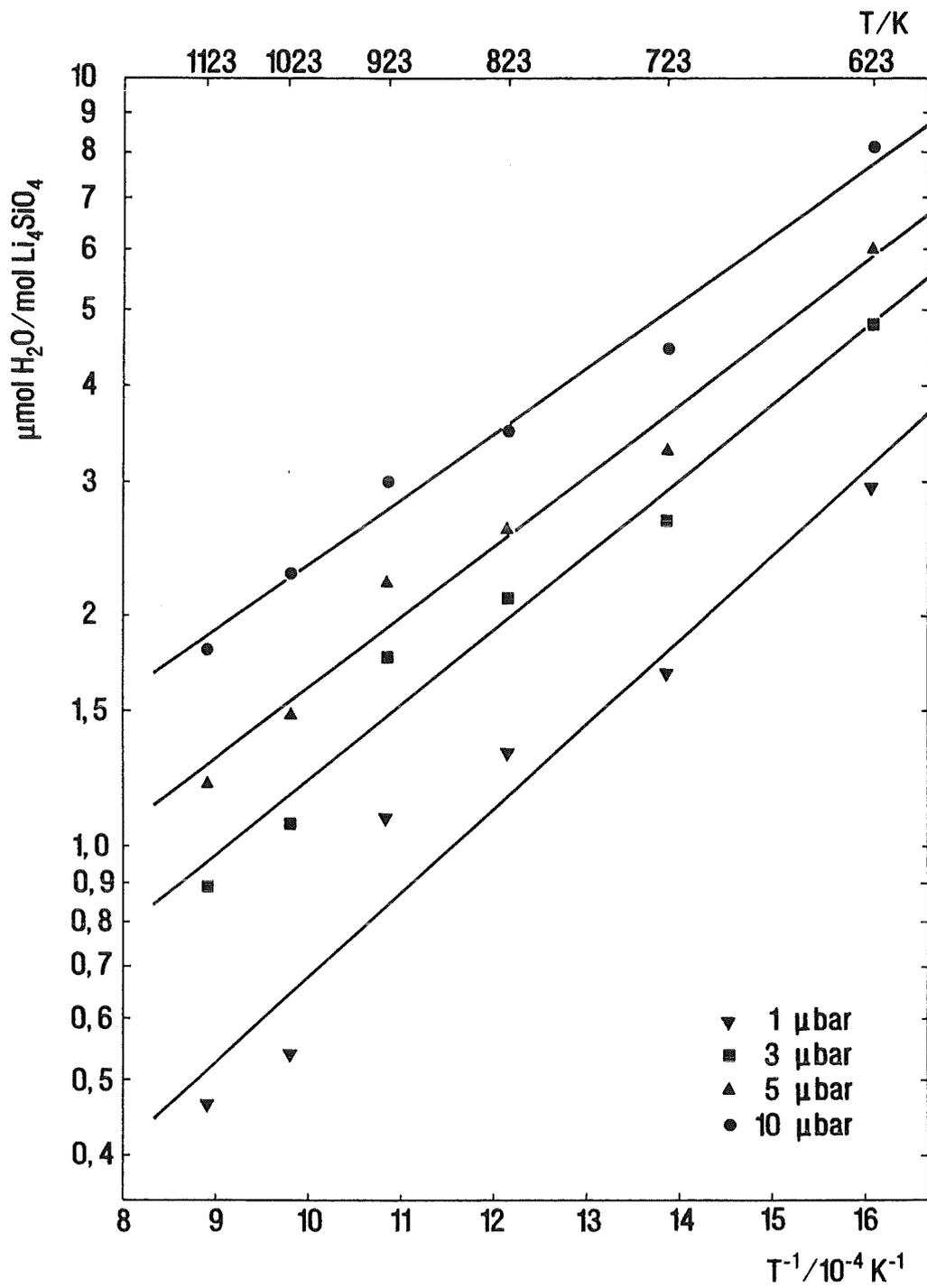


Abb. 17: Isobaren (I+II) bei Wasserdampfpartialdrücken von 1, 3, 5 und 10 μbar .

Die Löslichkeit von $H_2(g)$ in $Li_4SiO_4(cr)$ ist gering: Messungen bei 853 K ergaben [73], daß der Anteil des im Lithiumorthosilikat gelösten Wasserstoffs etwa zwei Größenordnungen kleiner ist als der bei gleicher Temperatur aufgrund der Adsorption von Wasserdampf an der Oberfläche in Form von Hydroxyl-Gruppen gebundene.

5.3. Isosteren zur Adsorption von $H_2O(g)$

Isosteren (I+II) wurden für vier verschiedene Oberflächenbelegungen θ ermittelt (s. Abb. 18); es wurde eine Fläche von 10^{-15} cm^2 für eine Adsorptionsstelle zugrundegelegt [30,48,49,74]. Die Koeffizienten der Geraden

$$\lg p(H_2O)/\mu\text{bar} = (b_1 \pm \delta b_1) \cdot T^{-1} + (b_0 \pm \delta b_0) \quad (16)$$

können Tabelle 8 entnommen werden. Gemäß Gleichung (10) wurden anhand der Steigungen isostere Adsorptionsenthalpien berechnet und der mittleren Temperatur (873 K) des Meßbereichs zugeordnet. Diese sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Da aufgrund des in dieser Arbeit gewählten, engen Wasserdampfpartialdruckbereichs (1 - 10 μbar) bis zu einer Größenordnung über die Meßgrenzen extrapoliert werden mußte, können die Werte für $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ mit einer hohen Ungenauigkeit behaftet sein. Bei einer Oberflächenbelegung von einem Prozent ($\theta = 0.01$) resultiert eine isostere Adsorptionsenthalpie von - 38 kJ/mol. Dieser relativ niedrige Wert, welcher mit der Kondensationsenthalpie von H_2O vergleichbar ist, läßt auf eine schwache Bindung des Wassers an der Oberfläche von Lithiumorthosilikat schließen (vgl. hierzu auch die in Abschn. 5.5 aufgeführten Enthalpien für die Adsorption von H_2O an Li_2O und $LiAlO_2$).

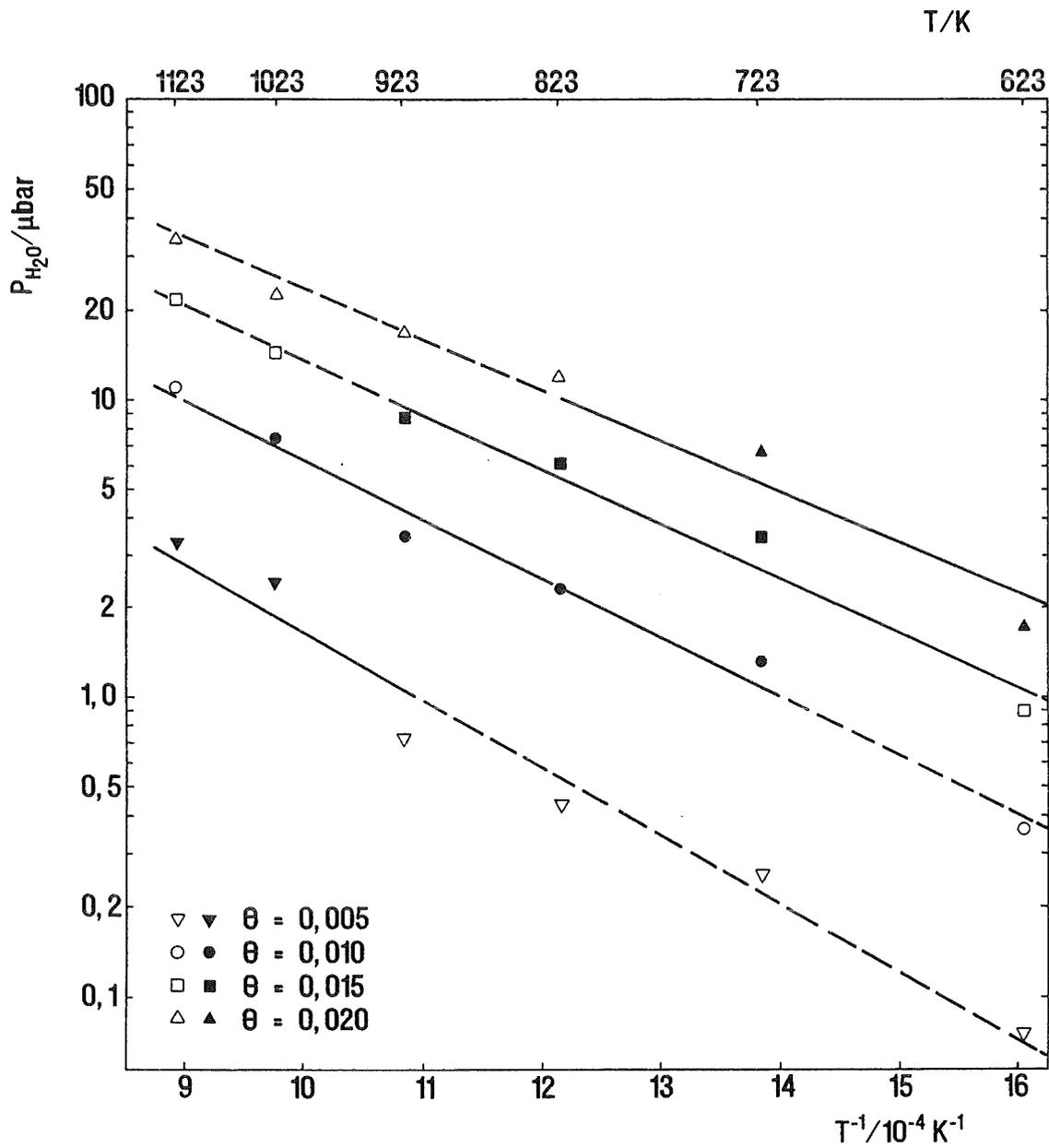


Abb. 18: Isosteren (I+II) bei Oberflächenbelegungen θ von 0.5, 1.0, 1.5 und 2.0 Prozent. Extrapolierte Wasserdampfpartialdrücke sind durch offene Symbole dargestellt.

5.4. Erkenntnisse zur Desorption von H_2O

Abbildung 19a zeigt den Verlauf des H_2O -Partialdrucks, wenn Wasserdampf, der zuvor bei 723 K an 18 g Li_4SiO_4 adsorbiert wurde (vgl. Abb. 10b in Abschn. 3), im trockenen Heliumstrom in die Gasphase desorbiert. Ein Teil der Wassermenge wird bereits unter isothermen Bedingungen freigesetzt; der verbleibende Anteil desorbiert oberhalb 740 K, und ein maximaler H_2O -Partialdruck (Peak) wird bei 940 K erreicht. Ähnliche Kurven wurden nach Adsorption bei 823 K gemessen. Bei 623 K adsorbiertes Wasser wurde dagegen bei Temperaturerhöhung unter Bildung von zwei Maxima (ca. 800 und 900 K) freigesetzt (s. Abb. 19b). Dieser Befund läßt auf die Existenz von mindestens zwei energetisch unterschiedlichen Adsorptionsstellen schließen und steht im Einklang mit Messungen von Schauer et al. [35], welche beim Erwärmen (10 K/min) von mit Wasser gesättigtem Lithiumorthosilikat oberhalb 623 K zwei Desorptionsmaxima (bei 693 und 893 K) beobachteten.

Anhand der Desorptionskurven wurde die Masse des freigesetzten Wasserdampfs analog zu der in Abschnitt 4 beschriebenen Methode bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 20a und 20b den nicht untergrundbereinigten Isothermen (I+II) (vgl. Abb. 14a,b) gegenübergestellt; die Regressionskoeffizienten von Gleichung (13) finden sich in Tabelle 10. Da diese Experimente nicht mit der gleichen Systematik wie die entsprechenden Messungen zur Adsorption vorgenommen werden konnten und Korrekturen für den Untergrund nicht möglich waren, können die Werte mit einem großen Fehler behaftet sein. Diesem Sachverhalt wurde, wo zulässig, mit Fehlerbalken Rechnung getragen. Nimmt man für den Untergrund die in den entsprechenden Experimenten zur Adsorption ermittelten Werte an, so stimmen die von der Probenoberfläche desorbierten H_2O -Mengen relativ gut mit den zuvor isotherm adsorbierten überein. Dieses Ergebnis beweist die Konsistenz der Daten und läßt darüber hinaus vermuten, daß Wasser reversibel an der Oberfläche von Lithiumorthosilikat gebunden ist.

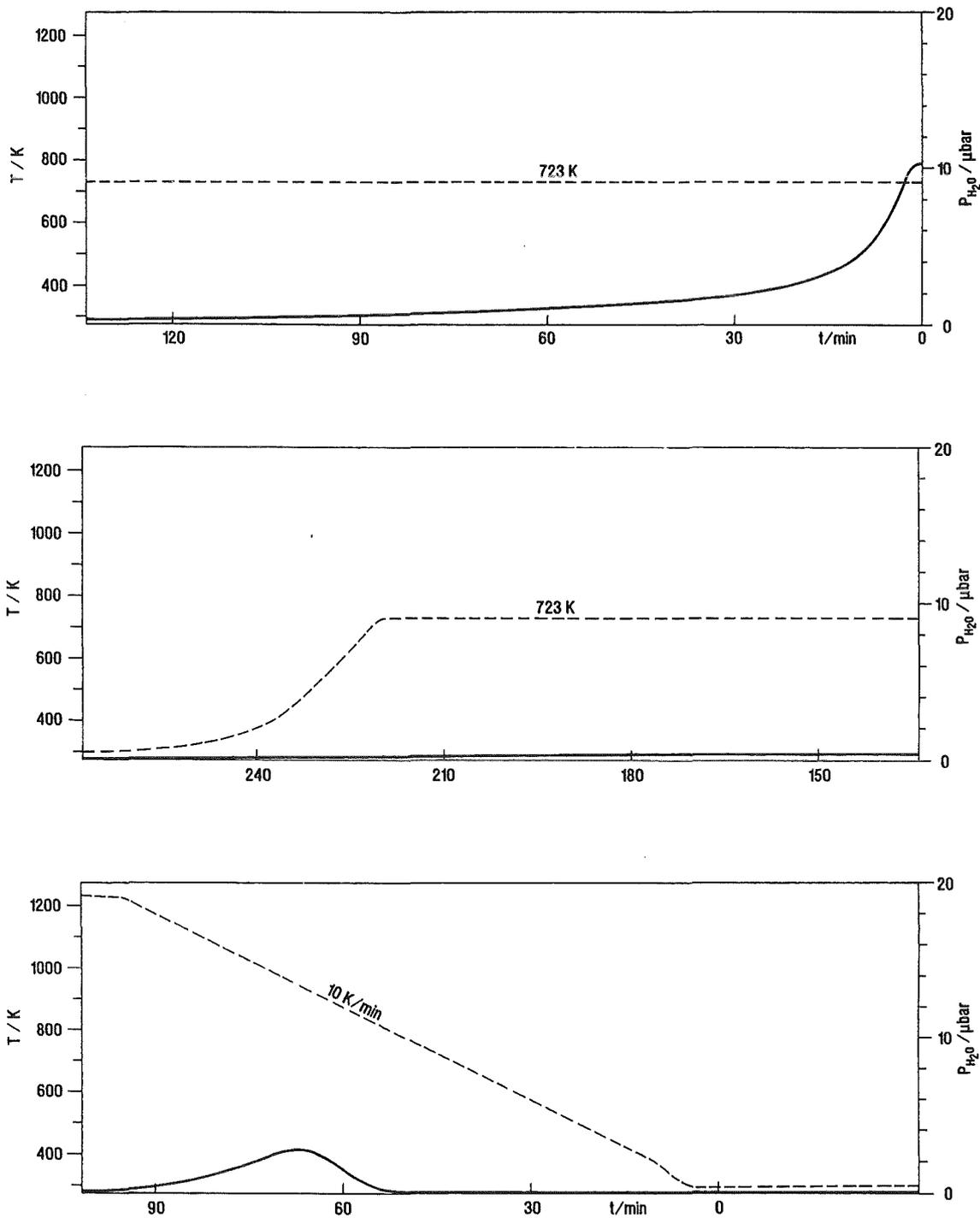


Abb. 19a: Verlauf des Wasserdampfpartialdrucks während der H₂O-Desorption von 18 g Li₄SiO₄. Die unterbrochene Linie zeigt den Verlauf der Probestemperatur. Das Wasser war zuvor bei T = 723 K und p(H₂O) = 10 μbar an der Probe adsorbiert worden (vgl. Abb. 10b).

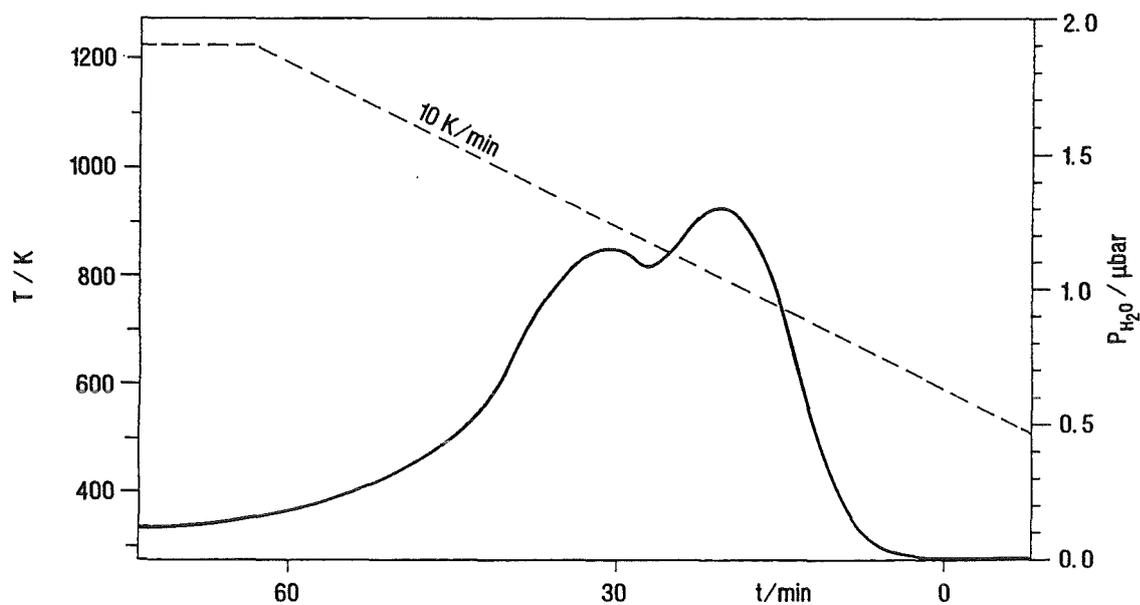
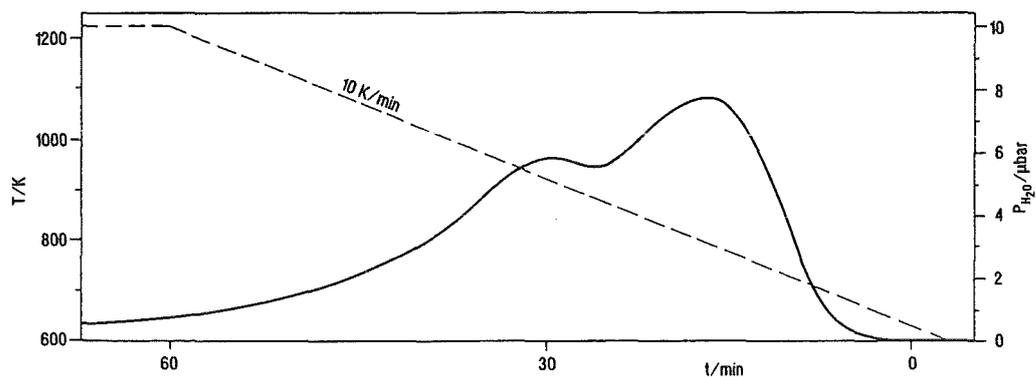


Abb. 19b: Verlauf des Wasserdampfpartialdrucks während der H_2O -Desorption von 18 g Li_4SiO_4 . Die unterbrochene Linie zeigt den Verlauf der Proben­temperatur. Das Wasser war zuvor bei $T = 623 \text{ K}$ und $p(\text{H}_2\text{O}) = 9.0 \text{ } \mu\text{bar}$ (**oben**) bzw. $T = 623 \text{ K}$ und $p(\text{H}_2\text{O}) = 1.0 \text{ } \mu\text{bar}$ (**unten**) an der Probe adsorbiert worden.

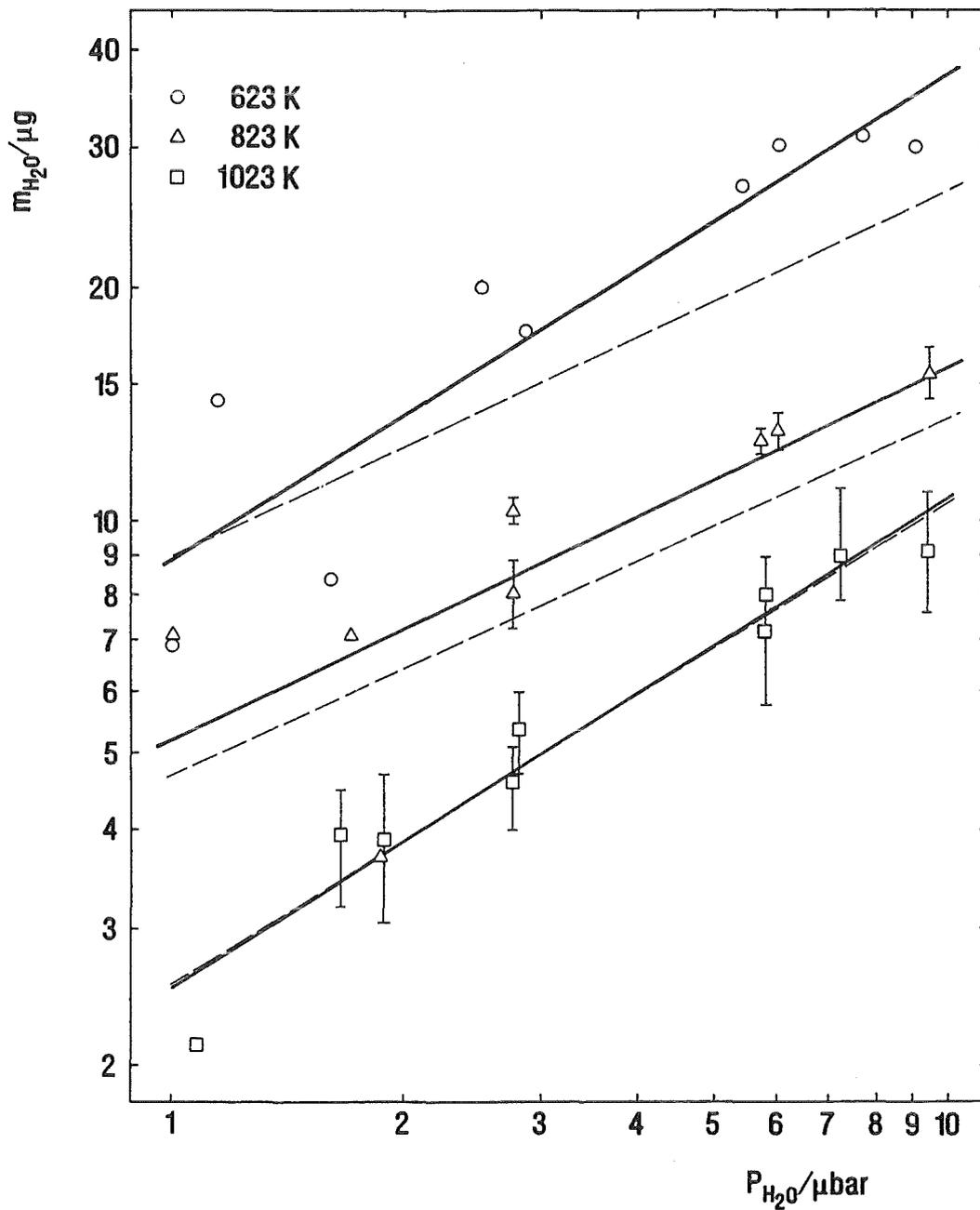


Abb. 20a: Masse des von 18 g Li_4SiO_4 nach Adsorption bei 623, 823 und 1023 K freigesetzten Wasserdampfs. Die Abszisse zeigt den der jeweiligen Adsorptionsmessung zugrundeliegenden H_2O -Partialdruck. Die (nicht untergrundbereinigten) Isothermen (I+II) aus Abb.14a sind als unterbrochene Linien dargestellt.

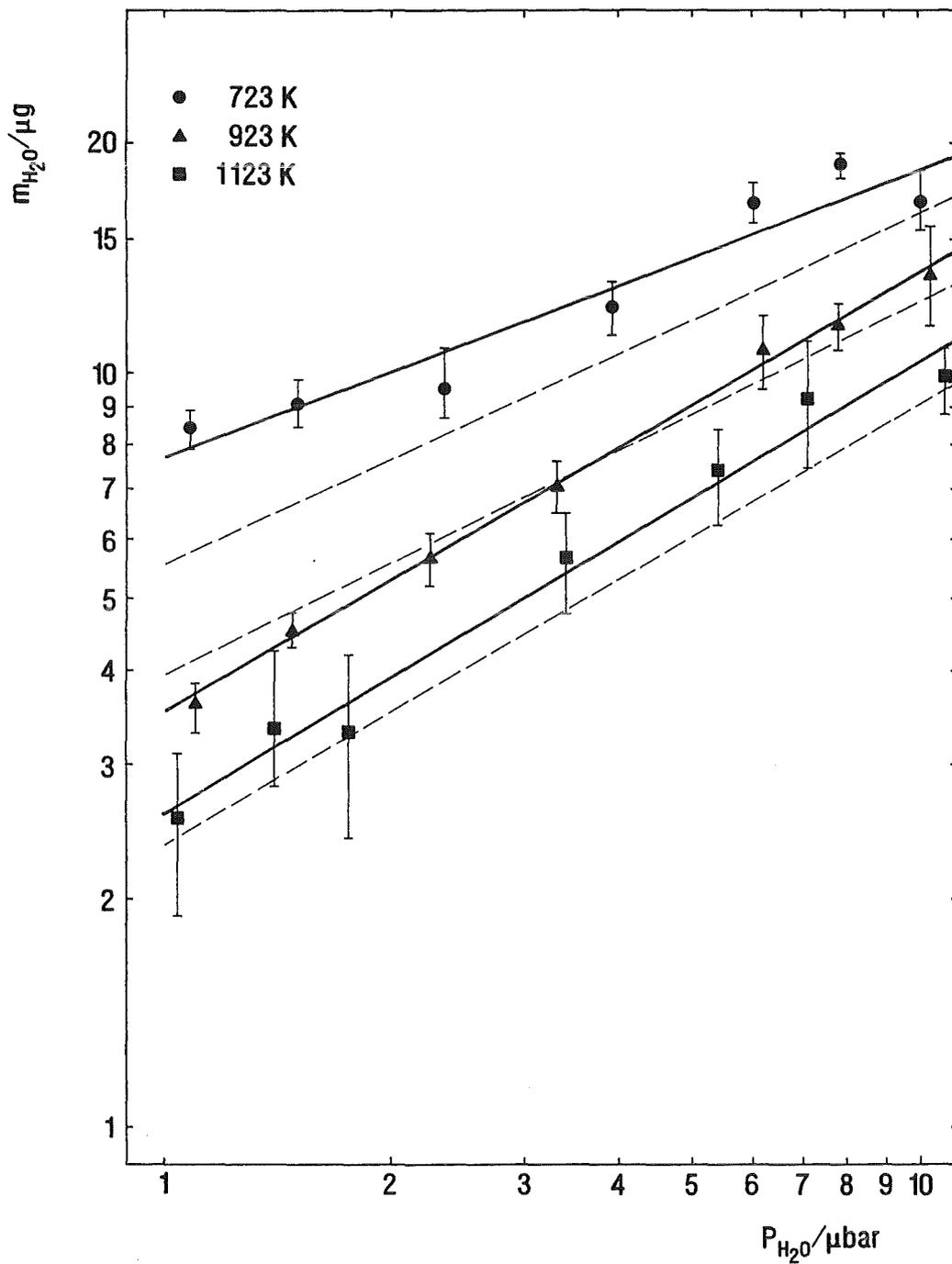


Abb. 20b: Masse des von 18 g Li_4SiO_4 nach Adsorption bei 723, 923 und 1123 K freigesetzten Wasserdampfs. Die Abszisse zeigt den der jeweiligen Adsorptionsmessung zugrundeliegenden H_2O -Partialdruck. Die (nicht untergrundbereinigten) Isothermen (I+II) aus Abb.14b sind als unterbrochene Linien dargestellt.

5.5. Vergleich verschiedener Brutkeramiken hinsichtlich der Adsorption von Wasserdampf

Abbildung 21 zeigt Isothermen (I) zur Adsorption von $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ an $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{cr})$, $\text{Li}_2\text{O}(\text{cr})$ [48] und $\text{LiAlO}_2(\text{cr})$ [48,49]; die Masse des an einem Kilogramm Brutkeramik adsorbierten Wassers ist gegen den H_2O -Partialdruck aufgetragen. Um eine möglichst getreue Gegenüberstellung zu gewährleisten, sind nur Daten aufgeführt die mit hochdichten Keramiken ähnlicher Oberflächengröße (Li_4SiO_4 : $0.095 \text{ m}^2/\text{g}$, Li_2O : $0.08 \text{ m}^2/\text{g}$, LiAlO_2 : 0.07 bzw. $0.16 \text{ m}^2/\text{g}$) ermittelt wurden. Die adsorbierten H_2O -Mengen wurden auf eine spezifische Oberfläche von $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ normiert. Ein Vergleich der Adsorptionsisothermen (I+II) konnte aufgrund fehlender Untergrundkorrekturen [48] bzw. abweichender Interpretation des Anteils II [49] nicht adäquat durchgeführt werden (vgl. Abschn. 1.2).

Unter Berücksichtigung der Streuung der Datenpunkte unterscheiden sich die mit Lithiumoxid bei 773 und 873 K gemessenen Adsorptionsisothermen nur wenig. Extrapoliert man die Isothermen in den Bereich blanketrelevanter Wasserdampfpartialdrücke ($1 - 10 \mu\text{bar}$), so liegen sie ca. eine Größenordnung über den bei entsprechenden Temperaturen mit $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{cr})$ ermittelten. Anhand einer Geradensteigung von 0.48 schließen Tanaka et al., daß Wasserdampf bei diesen Temperaturen dissoziativ an der Oberfläche von $\text{Li}_2\text{O}(\text{cr})$ adsorbiert wird. Eine Adsorptionseenthalpie wird von den Autoren nicht angegeben. Von Yoshida et al. [74] wurde für die Adsorption von $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ an $\text{Li}_2\text{O}(\text{cr})$ eine Adsorptionseenthalpie von -88 kJ/mol veröffentlicht, die im Bereich von $\theta = 0.057$ bis 1.14 nahezu konstant ist.

Für Lithiumaluminat liegt die von Fischer und Johnson bei 773 K ermittelte Adsorptionsisotherme deutlich über der bei 673 K gemessenen. In Untersuchungen mit $\text{LiAlO}_2(\text{cr})$ niedriger Dichte und großer spezifischer Oberfläche wird dieses inverse

Verhalten nicht beobachtet [48]. Die von Tanaka et al. für hochdichtes Lithiumaluminat publizierte Isotherme (773 K) weist eine relativ kleine Steigung auf; die Streuung der Datenpunkte läßt aber eine größere Geradensteigung möglich erscheinen. Extrapoliert man die Isothermen in den H₂O-Partialdruckbereich von 1 bis 10 μ bar, so liegt die bei 673 K gemessene in dem bei 623 und 723 K für Li₄SiO₄ ermittelten Bereich, während die zu 773 K gehörenden bis zu einer Größenordnung höher ausfallen. Da die von Fischer und Johnson veröffentlichten Isosteren [75] (mit der Ausnahme von $\theta = 0.1$) nicht monoton sind, konnten isostere Adsorptionseenthalpien nicht direkt berechnet werden. Aus der Steigung der Isostere $\theta = 0.1$ erhalten die Autoren eine Adsorptionseenthalpie von ca. - 40 kJ/mol. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem für die Adsorption von H₂O(g) an Li₄SiO₄(cr) bei $\theta = 0.01$ gefundenen (s. Abschn. 5.3).

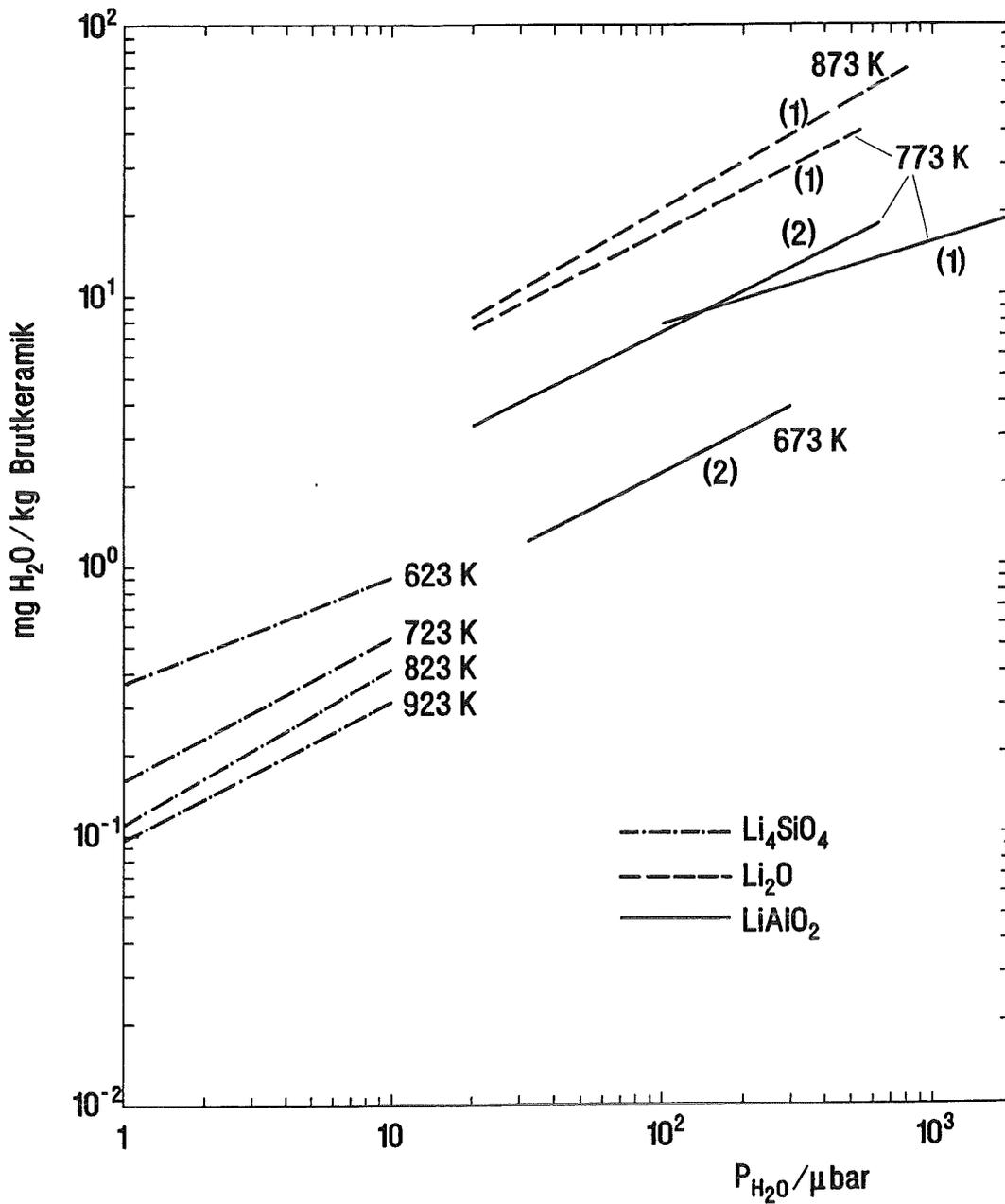


Abb. 21: Untergrundbereinigte Isothermen (I) zur Adsorption von H₂O(g) an Li₄SiO₄ (s. Abb. 15 a) verglichen mit Messungen von Tanaka et al. (1) [48] an Li₂O und LiAlO₂ sowie von Fischer und Johnson (2) [49] an LiAlO₂. Die Isothermen sind auf eine spezifische Probenoberfläche von 0.1 m²/g normiert.

V. DIE REAKTIONEN VON LITHIUMORTHOSILIKAT MIT WASSERDAMPF UND WASSERSTOFF

A. MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN

1. Grundlagen der Massenspektrometrie mit Knudsenzelle

1.1. Allgemeine instrumentelle Aspekte

Bei dieser experimentellen Methode wird die Probe in einer Zelle, welche mit einer sehr kleinen Effusionsöffnung versehen ist, auf hohe Temperatur erwärmt. Dabei verdampft ein geringer Teil der Substanz, und es stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der gasförmigen und den kondensierten Phasen ein. Durch die Öffnung entweicht ein Bruchteil des gesättigten Dampfes in Form eines Molekularstrahls in das die Knudsenzelle umgebende Vakuum; das Gleichgewicht in der Zelle wird dadurch nicht nennenswert gestört. Die effundierenden Gaspartikel werden ionisiert und anschließend massenspektrometrisch analysiert.

Die primären Meßgrößen sind der zu einem Isotop j einer Atom- oder Molekülspezies i gehörende Ionenstrom $I_{i,j}$ und die absolute Temperatur T der Knudsenzelle. Anhand dieser Größen kann der Partialdruck p_i der Gasspezies berechnet werden [76]:

$$p_i = \frac{K_a \cdot I_{i,j} \cdot T}{\sigma_i \cdot x_{i,j} \cdot \gamma_i} \quad (17)$$

$x_{i,j}$ ist die Isotopenhäufigkeit, σ_i der Ionisierungsquerschnitt und γ_i der Verstärkungsfaktor des zum Ionennachweis verwendeten Sekundärelektronenvervielfachers; es wird angenommen, daß σ_i bzw. γ_i für alle Isotope gleich sind. K_a ist eine apparatespezifische Konstante, mit der Teilchenverluste

auf dem Weg von der Knudsenzelle zum Nachweissystem des Massenspektrometers berücksichtigt werden; sie wird in einer Eichmessung bestimmt.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit von Gleichung (17) ist, daß in der Öffnung der Knudsenzelle eine molekulare Strömung vorliegt; ihr Durchmesser folglich kleiner ist als die mittlere freie Weglänge der entweichenden Gaspartikel [77]. Eine Effusionsöffnung mit infinitesimal kleiner Kanallänge, welche experimentell durch eine schneidenförmige Öffnung annähernd realisiert werden kann, wird als ideal bezeichnet. Hierbei treten praktisch keine Stöße mit der Innenwand der Öffnung auf, und die Intensität der ausströmenden Teilchen ist nahezu kosinusförmig verteilt [78]. Durch Verwendung einer kanal-förmigen Öffnung kann die Teilchendichte im Zentrum relativ zur peripheren erhöht werden. Die Transmission [79] nimmt jedoch mit wachsender Kanallänge ab, da gegen die Innenwand stoßende Partikel teilweise an dieser haften und somit auch in die Zelle reflektiert werden.

Durch Ermittlung der effektiven Querschnittsfläche A_e läßt sich die Durchlässigkeit einer zylinderförmigen Effusionsöffnung (geometrische Querschnittsfläche: $A = r^2 \cdot \pi$) auf die einer idealen beziehen. A_e ist das Produkt aus A und dem Clausing Faktor W_a , welcher durch folgende Gleichung (gültig für $l/r > 1.5$) aus der Länge l und dem Radius r der Öffnung berechnet wird [80]:

$$W_a = \frac{1 + 0.4 \cdot (l/r)}{1 + 0.95 \cdot (l/r) + 0.15 \cdot (l/r)^2} \quad (18)$$

Anhand der effektiven Querschnittsfläche und der Probenoberfläche A_p kann der Gleichgewichtspartialdruck $p_{i,G}$ einer Spezies i abgeschätzt werden, welcher sich bei geschlossener Zelle einstellen würde [80]:

$$p_{i,G} = p_i \cdot [1 + A_e / (A_p \cdot \alpha_i)]. \quad (19)$$

Die experimentellen Parameter müssen so gewählt werden, daß A_e sehr klein gegen $A_p \cdot \alpha_i$ ist, so daß $p_{i,G}$ nur geringfügig größer als p_i wird. α_i wird als Verdampfungskoeffizient der Spezies i bezeichnet und ist gegeben als Quotient aus dem Teilchenfluß von der Probenoberfläche und dem unter Gleichgewichtsbedingungen auf diese Fläche auftreffenden. Da nicht jedes auf die Probe treffende Gaspartikel in die kondensierte Phase inkorporiert wird, weichen die Flüsse voneinander ab.

Zur Bestimmung von α_i wird die Substanz frei (d.h. ins Vakuum) verdampft und der dabei gemessene Teilchenstrom mit dem durch eine ideale Effusionsöffnung einer Knudsenzelle verglichen. Letzterer ist proportional dem Partialdruck und kann mit der Hertz-Knudsen Gleichung [78] berechnet werden:

$$j_i(\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{43.75 \cdot p_i(\text{bar}) \cdot A_e(\text{cm}^2)}{[M_i(\text{g}) \cdot T(\text{K})]^{1/2}}. \quad (20)$$

M_i ist die molare Masse der ausströmenden Gasspezies. Ist α_i bekannt, so läßt sich mit dieser Beziehung der von einer Oberfläche emittierte Teilchenfluß bestimmen. Hierzu ersetzt man A_e durch A_p und p_i durch $\alpha_i \cdot p_i$ (Langmuir-Dampfdruck).

Die bei der Massenspektrometrie mit Knudsenzelle erreichbare Nachweisgrenze für Partialdrücke wird durch die Empfindlichkeit des aus Zelle und Spektrometer bestehenden Systems bestimmt. Neben der Geometrie der Effusionsöffnung sind hierfür die Distanz zwischen Knudsenzelle und Ionisierungsbereich, die Ionisationsausbeute, die Auflösung und Durchlässigkeit des Analysators sowie das verwendete Nachweissystem von Bedeutung. Weiterhin können im System vorhandene Restgase die Nachweisgrenze beeinflussen. Auf diese Faktoren wird hier nicht näher eingegangen, sie werden in der Literatur [76,81] ausführlich diskutiert.

1.2. Ermittlung thermodynamischer Funktionen

Anhand der Partialdrücke können Gleichgewichtskonstanten und Reaktionsenthalpien für in der Zelle stattfindende Reaktionen zwischen der gasförmigen und den kondensierten Phasen ermittelt werden. Unter der Voraussetzung, daß die Aktivitäten kondensierter Phasen gleich eins sind, ist die Gleichgewichtskonstante $K(T)$ durch das Produkt der (auf Standarddruck $p^\circ = 1$ bar normierten) Partialdrücke p_i gegeben:

$$K(T) = \prod_i (p_i/p^\circ)^{v_i}. \quad (21)$$

v_i sind die zur Reaktionsgleichung gehörenden stöchiometrischen Faktoren. Die Bestimmung der Reaktionsenthalpie $\Delta H^\circ(T)$ basiert auf folgenden fundamentalen Gleichungen für die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G^\circ(T)$ [40]:

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T) - T \cdot \Delta S^\circ(T) \quad (22)$$

$$\Delta G^\circ(T) = - R \cdot T \cdot \ln K(T). \quad (23)$$

Hieraus ergeben sich durch Umformung die Beziehungen:

$$\frac{\partial \ln K(T)}{\partial (1/T)} = - \frac{\Delta H^\circ(T)}{R} \quad (24)$$

$$\Delta H^\circ(T_S) = - T \cdot \{ R \cdot \ln K(T) + \Delta[(G^\circ(T) - H^\circ(T_S)) \cdot T^{-1}] \}. \quad (25)$$

R ist die universelle Gaskonstante und T_S die Standardtemperatur (25 °C bzw. 298.15 K). Beziehung (24) wird als van't Hoff'sche Gleichung bezeichnet. Trägt man den Logarithmus der Gleichgewichtskonstante gegen das Inverse der absoluten Temperatur auf, so läßt sich $\Delta H^\circ(T)$ aus der Steigung der

Kurve bestimmen (Methode des zweiten Hauptsatzes). Ist die Reaktionsenthalpie über den Temperaturbereich weitgehend konstant, dann kann die Kurve durch eine Gerade approximiert werden. Die aus deren Steigung berechnete Reaktionsenthalpie wird der mittleren Temperatur T_m des Meßbereichs zugeordnet. Diese Methode hat den Vorteil, daß zur Bestimmung von $\Delta H^\circ(T_m)$ absolute Drücke nicht bekannt sein müssen; es reicht aus, wenn man die Temperaturabhängigkeit von K kennt.

Gleichung (25) ermöglicht die Berechnung der Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta H^\circ(T_S)$, falls die Änderung der Freien-Energie-Funktion (Gibbs energy function)

$$\Delta_{\text{gef}}(T) = \Delta[(G^\circ(T) - H^\circ(T_S)) \cdot T^{-1}] \quad (26)$$

für die Reaktion bekannt ist (Methode des dritten Hauptsatzes). Da hierbei jeder Datenpunkt zur Enthalpiebestimmung beiträgt, liegt den Werten für $\Delta H^\circ(T_S)$ im allgemeinen eine höhere Sicherheit zugrunde.

2. Beschreibung der experimentellen Anordnung

2.1. Aufbau der Knudsenzelle

Bei der Untersuchung der Reaktionen von Lithiumorthosilikat mit Wasserdampf und Wasserstoff müssen chemische Wechselwirkungen zwischen den Reaktanten bzw. Produkten und dem Material der Knudsenzelle weitgehend vermieden werden. Da in der Literatur [82,83] über Reaktionen von Lithiumoxid, -aluminat und -metasilikat mit Molybdän, Tantal und Graphit berichtet wird, wurden diese Werkstoffe als Zellmaterialien ausgeschlossen. Für die Verdampfung von Lithiumkeramiken wird Platin als der am ehesten geeignete metallische Werkstoff angesehen [84].

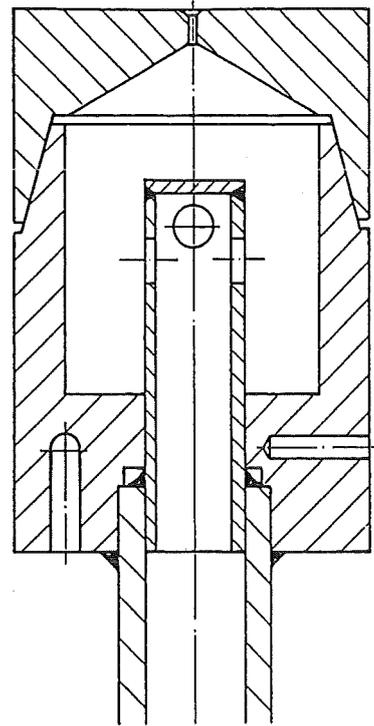
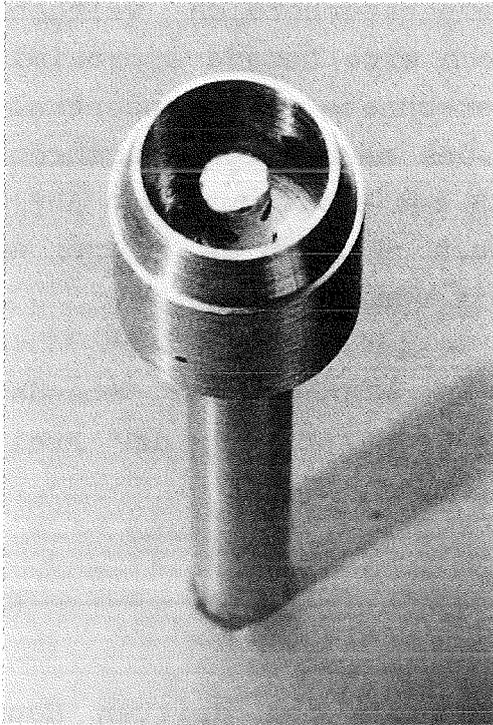


Abb. 22: Knudsenzelle für die Untersuchung der Reaktionen von $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{cr})$ mit $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ und $\text{D}_2(\text{g})$.

Eine Knudsenzelle (Abb.22) wurde konstruiert und von Heraeus, Hanau aus Platin (Reinheit: 99.9%; maximale Konzentrationen an Verunreinigungen in ppm_w : Fe=400, Pd=200, Ir=150, Au, Ni=80, Ag=60, Cu,Ru=50, Sn=40, Bi,Cd,Pb,Zn=10) hergestellt. Sie besteht aus einem Gehäuse, in welches zwei Rohre eingearbeitet sind, und einem abnehmbaren Deckel. Die geschlossene Zelle ist 20 mm hoch und 14 mm breit. Der Deckel liegt passend auf dem Gehäuse, wodurch der Innenraum abgedichtet wird. Die sich in seinem Zentrum befindende Effusionsöffnung hat einen Durchmesser von (0.295 ± 0.005) mm und eine Kanallänge von (0.93 ± 0.05) mm; ihre effektive Querschnittsfläche beträgt $1.86 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^2$. Das obere Rohr, durch welches die gasförmigen Reaktanten in die Zelle eingeleitet werden, reicht 8 mm in den Innenraum hinein. An seinem Ende sind vier

Öffnungen mit jeweils 1.6 mm Durchmesser angebracht. Mittels einer aus Platinfolie (Wandstärke: 0.1 mm) angefertigten Blende, die zwei gegenüberliegende Löcher mit jeweils 0.5 mm Durchmesser enthält, konnten die Einlaßöffnungen auf das optimale Maß verkleinert werden. Eine horizontale Vertiefung im unteren Teil des Gehäuses dient der pyrometrischen Temperaturmessung, eine vertikale ist für ein Thermoelement vorgesehen.

2.2. Beschreibung des Massenspektrometers

Für die Durchführung der Experimente steht ein einfach fokussierendes Magnetfeldmassenspektrometer (Modell 271/45, Finnigan MAT, Bremen) zur Verfügung. Mit dem Gerät können Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse (m/e) von 1 bis 1700 analysiert werden. Die Auflösung $m/\Delta m$ (10%-Tal-Definition) [85] läßt sich zwischen 250 und 3000 variieren.

Die Knudsenzelle wird im Zellenbehältnis auf einem elektroplierten Edelstahlrohr befestigt und mit einem Präzisionsmanipulator (Typ HPT, VG Ltd., Hastings, East Sussex, GB) ausgerichtet (s. Abb. 23). Die Erwärmung der Zelle erfolgt über einen Hochfrequenzgenerator (Typ IG5/200HY, Hüttinger, Freiburg; Leistung: 6 kW, Frequenz: 200 kHz). Die Temperatur wird mit einem Glühfadenpyrometer (Typ PB06, Keller, Ibbenbüren; Genauigkeit: ± 4 K) gemessen.

Über eine Gaseinlaßvorrichtung können $D_2O(g)$ und $D_2(g)$ in die Knudsenzelle eingeleitet werden. Diese Gase werden wegen der im Massenspektrometer vorhandenen Restgaskonzentration an H_2O verwendet. Das Deuteriumoxid (Merck, Darmstadt; Reinheit: 99.95%) wird dem System von einer Eisoberfläche zugeführt, welche mit einem Thermostat (Typ RCS6, MGW, Lauda) auf 243 K gehalten wird. Der Einlaßdruck in die Knudsenzelle wird über ein Dosierventil (Leybold, Köln) eingestellt und mit einem

thermostatisierten Absolutdruckaufnehmer (Typ 315B, MKS, München; Meßbereich: 10 mbar bis 0.5 μ bar; Genauigkeit: 0.1 % vom Meßwert oder 0.1 μ bar) gemessen. Für die Einleitung von $D_2(g)$ (Air Liquide, Düsseldorf; Reinheit: 99.8%; maximale Restgaskonzentrationen in ppm_v: $H_2=2000$, $N_2=20$, $H_2O, O_2=2$) wird eine separate Rohrleitung verwendet. Das Deuterium wird von der Druckgasflasche in einen großen Behälter expandiert und von dort der Knudsenzelle mittels eines zweiten Dosierventils zugeführt. Der Druck im Gasbehälter wird mit einem Absolutdruckaufnehmer (Typ 390H, MKS) gemessen, welcher zusammen mit dem oben erwähnten an einer Elektronikeinheit (Typ 270B, MKS) und einem Meßstellenumschalter (Typ 274, MKS) angeschlossen ist.

Aus der Effusionsöffnung austretende Gaspartikel gelangen nach Durchfliegen einer Blende in den Ionisierungsbereich des Massenspektrometers, wo mittels eines senkrecht zum Molekularstrahl ausgerichteten Elektronenstrahls positive Ionen erzeugt werden. Durch einen Schieber kann der Molekularstrahl vor Eintritt in diesen Bereich unterbrochen und somit zwischen Ionen aus der Verdampfungsquelle und solchen von Restgasen unterschieden werden. Nichtionisierte Partikel fliegen geradlinig weiter und kondensieren auf einer mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kältefalle. Die ionisierten Teilchen werden auf den Eintrittsspalt des Analysators fokussiert und beschleunigt. Mittels eines magnetischen Sektorfeldes von 90° werden sie nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis getrennt. Durch Änderung der magnetischen Feldstärke können Ionen mit einem bestimmten m/e-Verhältnis auf den Austrittsspalt fokussiert werden. Diese treffen auf die Konversionsdynode eines Sekundärelektronenvervielfachers; die Intensität der auftreffenden Teilchen wird durch Zählung der resultierenden Impulse bestimmt. Um eine hohe Nachweisempfindlichkeit zu erreichen, wird möglichst eine Auflösung von 250 verwendet. Bei dieser Auflösung beträgt der niedrigste in der Knudsenzelle nachweisbare Lithiumpartialdruck etwa 10^{-5} μ bar.

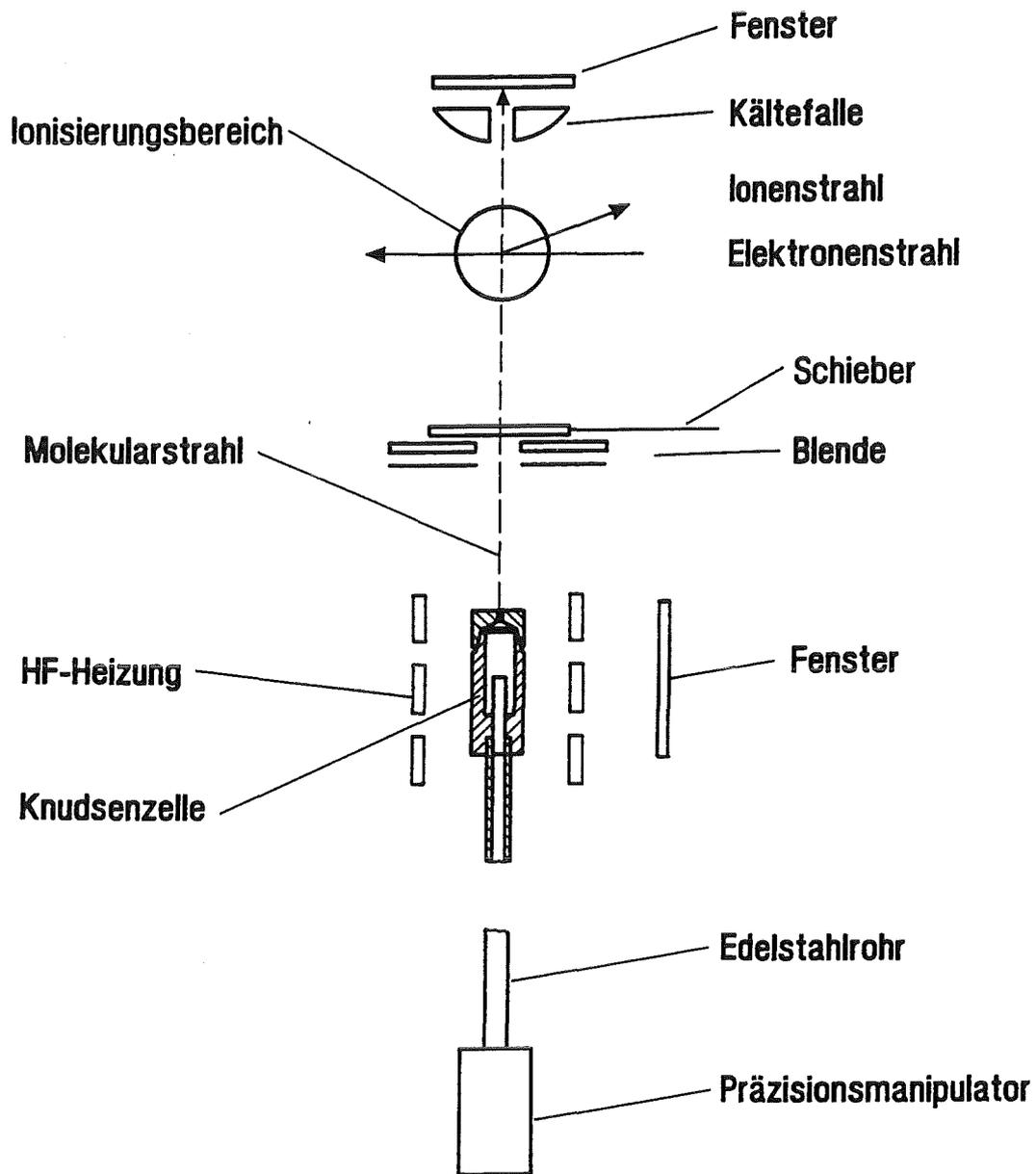


Abb. 23: Experimentelle Anordnung (schematisch).

2.3. Herstellung von Proben für Experimente zur freien Verdampfung

Für die Untersuchung der freien Verdampfung wird eine erstarrte Schmelze aus Lithiumorthosilikat mit einer möglichst glatten Oberfläche benötigt, deren Größe sich mit hinreichender Genauigkeit bestimmen läßt. Für diesen Zweck wurde ein Probenträger (Durchmesser: 12 mm, Höhe: 22 mm) entworfen und aus Tantal hergestellt (Abb. 24). Dieser kann im Massenspektrometer auf einen Stab aus Aluminiumoxidkeramik aufgesetzt werden. Seine Temperatur läßt sich sowohl pyrometrisch als auch mit einem sich im Zentrum des Al_2O_3 -Stabs befindenden Thermoelement messen. Im oberen Teil des Tantal Körpers ist ein aus Platin angefertigter Einsatz untergebracht, in dessen Vertiefung (Durchmesser: 2 mm, Höhe: 0.6 mm) die Li_4SiO_4 -Schmelze hergestellt wurde.

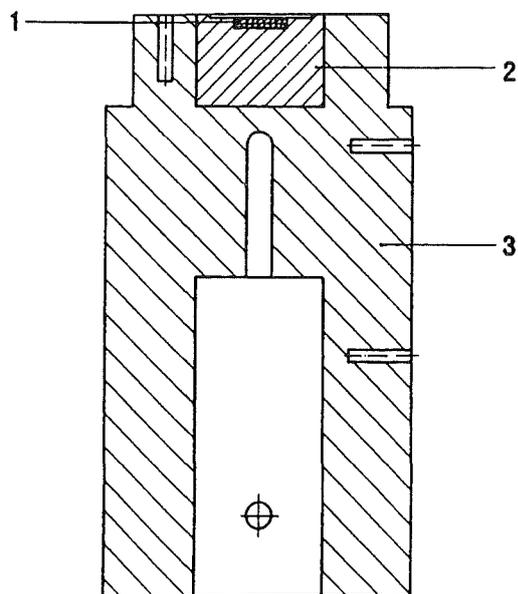
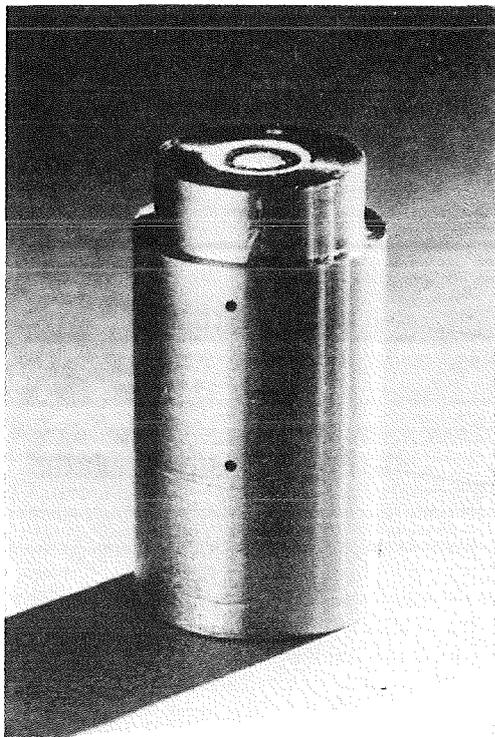


Abb. 24: Probenträger für die Experimente zur freien Verdampfung (1: Li_4SiO_4 -Schmelze, 2: Pt-Einsatz, 3: Ta-Körper).

Hierfür wurde die in Abbildung 25 gezeigte Apparatur aufgebaut. Der Proben­träger wurde mit Li_4SiO_4 -Kugeln beladen und in den starr befestigten Behälter aus Aluminiumoxidkeramik (Typ AL23, Friedrichsfeld, Mannheim) gestellt. Dieser wurde hochvakuumdicht verschlossen und mit einer Turbomolekularpumpe (Typ TPU 510, Balzers, Liechtenstein) evakuiert; zur Kontrolle der Restgaskonzentrationen diente ein Quadrupol-Massenfilter (Typ QMG 064, Balzers). Anschließend wurde der Proben­träger mittels eines Hochfrequenzgenerators (Typ IG5/200HY, Hüttinger, Freiburg) induktiv bis 1540 K erwärmt und die Temperatur mit einem Glühfadenpyrometer (Typ PB06, Keller, Ibbenbüren, Genauigkeit: ± 4 K) gemessen.

Nachdem die Kugeln geschmolzen waren, wurde die Probe über einen Zeitraum von mehreren Stunden wieder stufenweise auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Bereich zwischen 1540 und 1270 K wurde dabei innerhalb von ca. 15 Minuten durchschritten, um das Ausmaß der zur Bildung von Lithiummetasilikat führenden Verdampfung von Lithiumorthosilikat [12] zu minimieren. Um die Vertiefung vollständig mit einer erstarrten Schmelze auszufüllen, waren vier Beladungen nötig.

Abbildung 26 zeigt Rasterelektronenmikroskop­aufnahmen (INR) der Probenoberfläche. Sie ist frei von Rissen und weist eine homogene dendritische Struktur auf. Durch nochmalige Temperaturerhöhung auf 1330 K konnte diese in eine glatte Oberfläche überführt werden, welche in erster Näherung der von Li_4SiO_4 -Kugeln gleicht. Die Entstehung von Mikrorissen war trotz langsamen Abkühlens nicht immer zu vermeiden. Schnelle Temperaturerniedrigung begünstigt die Spaltenbildung: Innerhalb weniger Minuten abgekühlte Proben besitzen zerklüftete Oberflächen undefinierter Größe und können für die massenspektrometrische Untersuchung der freien Verdampfung (s. Abschn. 4.3) nicht verwendet werden.

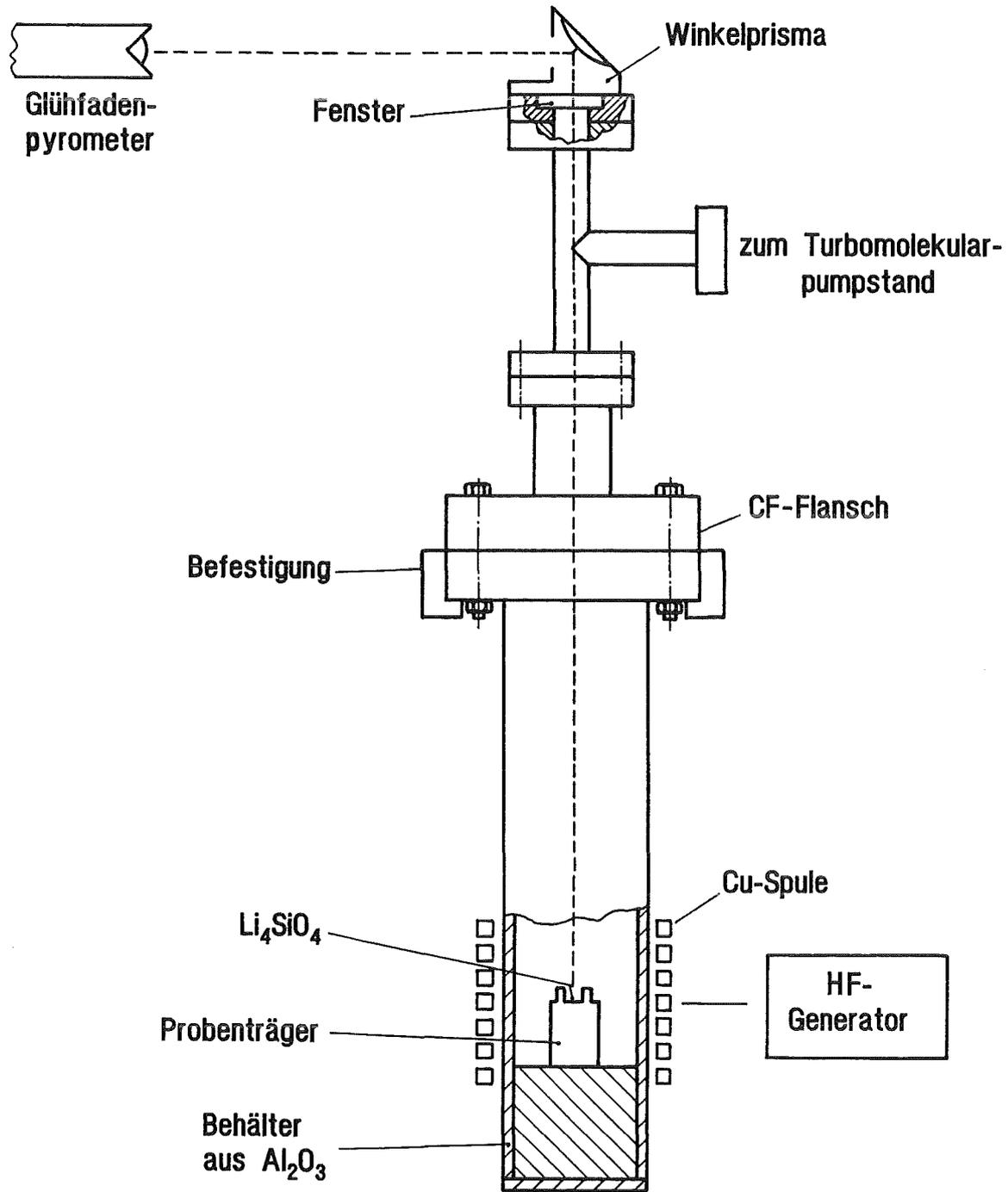


Abb. 25: Apparatur für die Herstellung von Li₄SiO₄-Proben.

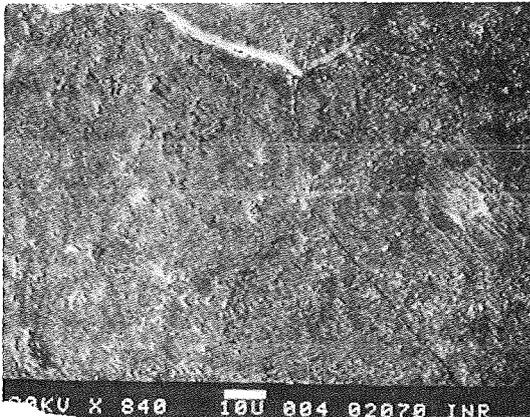
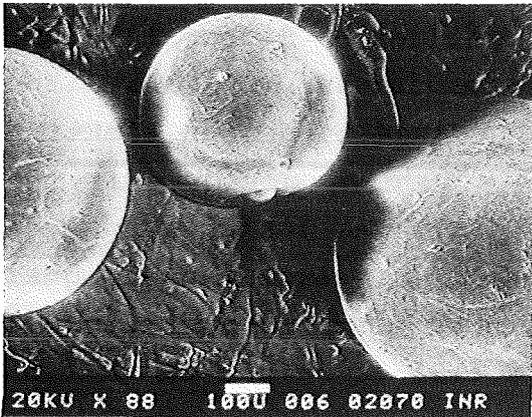
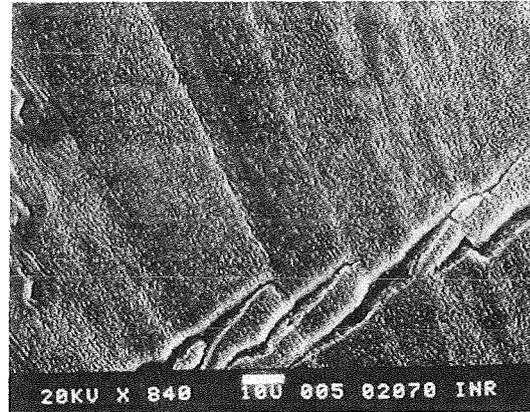
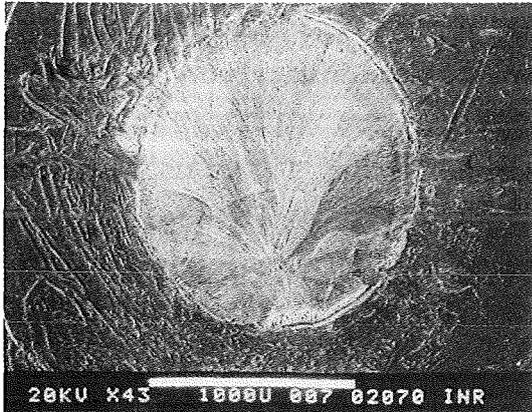
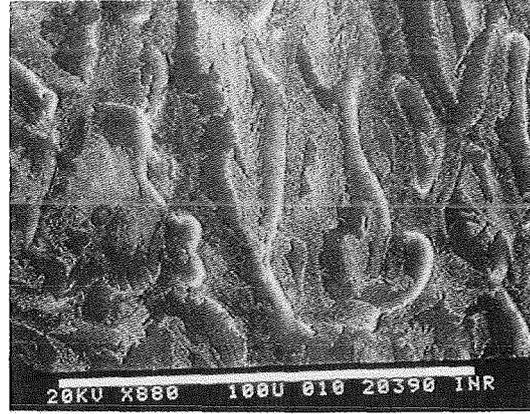
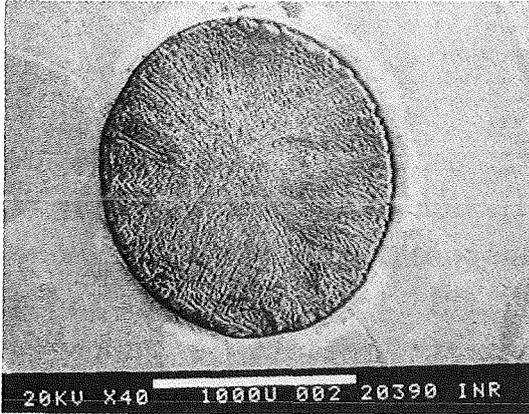


Abb. 26: REM-Aufnahmen einer langsam abgekühlten Li_4SiO_4 -Probe (oben, Vergrößerung: 40- und 880-fach), die auf 1330 K erwärmt wurde (Mitte, Vergrößerung: 43- und 840-fach) sowie von Li_4SiO_4 -Kugeln (unten, Vergrößerung: 88- und 840-fach).

3. Datennahme und Analyse

3.1. Eichmessungen

Zur Bestimmung der apparatespezifischen Konstante K_a (Gl. 17) wurde polykristallines Silber, dessen Dampfdruck bei hohen Temperaturen sehr genau bekannt ist, in einer aus Tantal angefertigten Knudsenzelle verdampft (relatives Eichverfahren). Tantal wurde als Gefäßmaterial gewählt, da es sich in Silber praktisch nicht löst. Diese Zelle hat die gleichen Abmessungen wie die aus Platin hergestellte; die Effusionsöffnung weist aber einen größeren Durchmesser von (0.310 ± 0.005) mm und eine kleinere Kanallänge von (0.70 ± 0.05) mm auf. Da ihre effektive Querschnittsfläche 1.36 mal größer ist als die der Effusionsöffnung in der Platinzelle, muß letzterer eine um diesen Faktor korrigierte Konstante K_a zugeordnet werden.

Die Eichmessungen wurden am Tripelpunkt von Silber ($T_3 = 1234$ K, $p_3 = 3.78$ μ bar [86]) durchgeführt. Es wurde die Intensität der einfach positiv geladenen Silber-107-Ionen gemessen (verwendete Ionisierungsenergie: 20 eV). Die Ladung wurde mit einem Faraday-Auffänger gesammelt, dessen Elektrode über einen Kollektorwiderstand ($R = 10^{11}$ Ω) geerdet war. Anhand des Ionenstroms ($I_{107\text{Ag}} = 104$ fA), des Ionisierungsquerschnitts ($\sigma_{\text{Ag}} = 5.05 \cdot 10^{-16}$ cm^2 [87]), der Isotopenhäufigkeit ($x_{107\text{Ag}} = 0.5184$ [69]) und des Verstärkungsfaktors ($\gamma_{\text{Ag}} = 1$) wurde K_a mittels Gleichung (17) zu $1.05 \cdot 10^{-11}$ $\text{bar cm}^2 \text{ A}^{-1} \text{ K}^{-1}$ berechnet.

3.2. Experimente mit $D_2O(g)$ und $D_2(g)$

Für die Experimente wurden 400 mg Lithiumorthosilikat verwendet. Die Oberfläche der Kugeln lag fünf Größenordnungen über der Querschnittsfläche sämtlicher Öffnungen der Knudsenzelle (s. Gl. 19). Die Probe wurde in der Zelle über einen

Zeitraum von mehreren Tagen bei Temperaturen bis 1273 K ausgeheizt. Anschließend wurden nacheinander vier Experimente (Bez.: A₁, A₂, A₃ und A₄) mit unterschiedlichen D₂O-Einlaßdrücken durchgeführt; diese betragen 1.3, 2.7, 1.0 und 5.4 μ bar (s. Abschn. 4.1, Abb. 27). Nach Beendigung der Meßreihe wurde die Probe bei 1155 K vier Stunden Deuterium ($p_{D_2} = 1 \mu\text{bar}$) ausgesetzt. Dabei wurde die Bildung von D₂O(g) und LiOD(g) beobachtet. In den vier folgenden Experimenten (Bez.: I - IV) wurde die Probe wieder mit D₂O(g) beaufschlagt; es wurden die Drücke 1.5, 2.2, 4.5 und 6.3 μ bar gewählt (s. Abb. 27). Dann wurden sechs Versuche (Bez.: 1 - 6) mit Deuterium durchgeführt, bei welchen die Einlaßdrücke 1.4, 0.6, 4.2, 10.0, 1.1 und 1.2 μ bar betragen (s. Abschn. 4.2, Abb. 30).

Während die Temperatur der Knudsenzelle stufenweise von 1160 auf 1420 K erhöht wurde, wurden in den Experimenten mit D₂O(g) die Ionenströme von D₂O⁺ und ⁷LiOD⁺ sowie in den Versuchen mit D₂(g) die Ströme von D₂⁺, D₂O⁺ und ⁷LiOD⁺ gemessen. Pro Experiment wurden acht Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt; lediglich in A₄ und IV wurden nur fünf bzw. sieben Messungen gemacht. Es wurden Ionisierungsenergien verwendet, die 3.5 eV über den Auftrittspotentialen der einfach ionisierten Molekülionen lagen. Unter diesen Bedingungen war eine Fragmentierung der Moleküle vernachlässigbar. Die Auftrittspotentiale von D₂O⁺, D₂⁺ und ⁷LiOD⁺ waren aus Ionisationsanregungskurven zu 12.6, 15.5 bzw. 9.0 eV bestimmt worden.

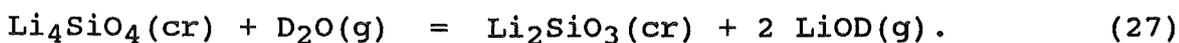
Die Partialdrücke der Gasspezies D₂O, D₂ und LiOD wurden anhand von Gleichung (17) berechnet. Hierzu wurden folgende Isotopenhäufigkeiten verwendet: $x_{D_2O} = 0.9995$, $x_{D_2} = 0.998$ und $x_{^7\text{LiOD}} = 0.925$ (natürliches Isotopenverhältnis von Lithium [69], welches experimentell verifiziert wurde). Der Verstärkungsfaktor des Sekundärelektronenvervielfachers konnte, da die Ionenintensität durch Impulszählung bestimmt wurde, gleich eins gesetzt werden. Für einfache Ionisation durch Elektronenstoß wurden folgende Wirkungsquerschnitte

zugrundegelegt: $\sigma_{D_2O} = 0.195 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ (bei 16.1 eV), $\sigma_{D_2} = 0.173 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ (bei 19.0 eV) und $\sigma_{LiOD} = 0.703 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ (bei 12.5 eV). Diese waren unter Verwendung von Ionisationsanregungskurven aus in der Literatur angegebenen, maximalen Werten extrapoliert worden. Die maximalen Ionisierungsquerschnitte von $D_2(g)$ und $H_2O(g)$ wurden den Veröffentlichungen von Rapp und Englander-Golden [88] bzw. Schutten et al. [89] entnommen; es wurde angenommen, daß die Werte für $D_2O(g)$ sich nicht wesentlich von denen für $H_2O(g)$ unterscheiden. Um einen Ionisierungsquerschnitt für $LiOD(g)$ zu erhalten, wurden der theoretischen Arbeit von Mann [87] maximale Querschnitte für Li, O und H entnommen und damit der entsprechende Wert für $LiOH(g)$ nach der Methode von Kordis und Gingerich [90] berechnet: $\sigma_{LiOH} = 0.75 \cdot [\sigma_{Li} + 0.75 \cdot (\sigma_O + \sigma_H)]$. Systematische Fehler in den Dampfdrücken resultieren hauptsächlich aus Ungenauigkeiten in den Ionisierungsquerschnitten. Dies gilt insbesondere für Lithiumhydroxid, da für σ_{LiOD} bzw. σ_{LiOH} keine experimentellen Werte vorliegen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Die Reaktion von $Li_4SiO_4(cr)$ mit $D_2O(g)$

Die Reaktion von Lithiumorthosilikat mit Deuteriumoxid kann durch folgende Gleichung beschrieben werden [91]:



Nimmt man an, daß die Aktivitäten von Li_4SiO_4 und Li_2SiO_3 gleich eins sind, dann läßt sich die Gleichgewichtskonstante $K(T)$ gemäß Beziehung (21) aus den Partialdrücken von D_2O und $LiOD$ berechnen:

$$\lg K(T) = 2 \cdot \lg p(LiOD)/p^\circ - \lg p(D_2O)/p^\circ. \quad (28)$$

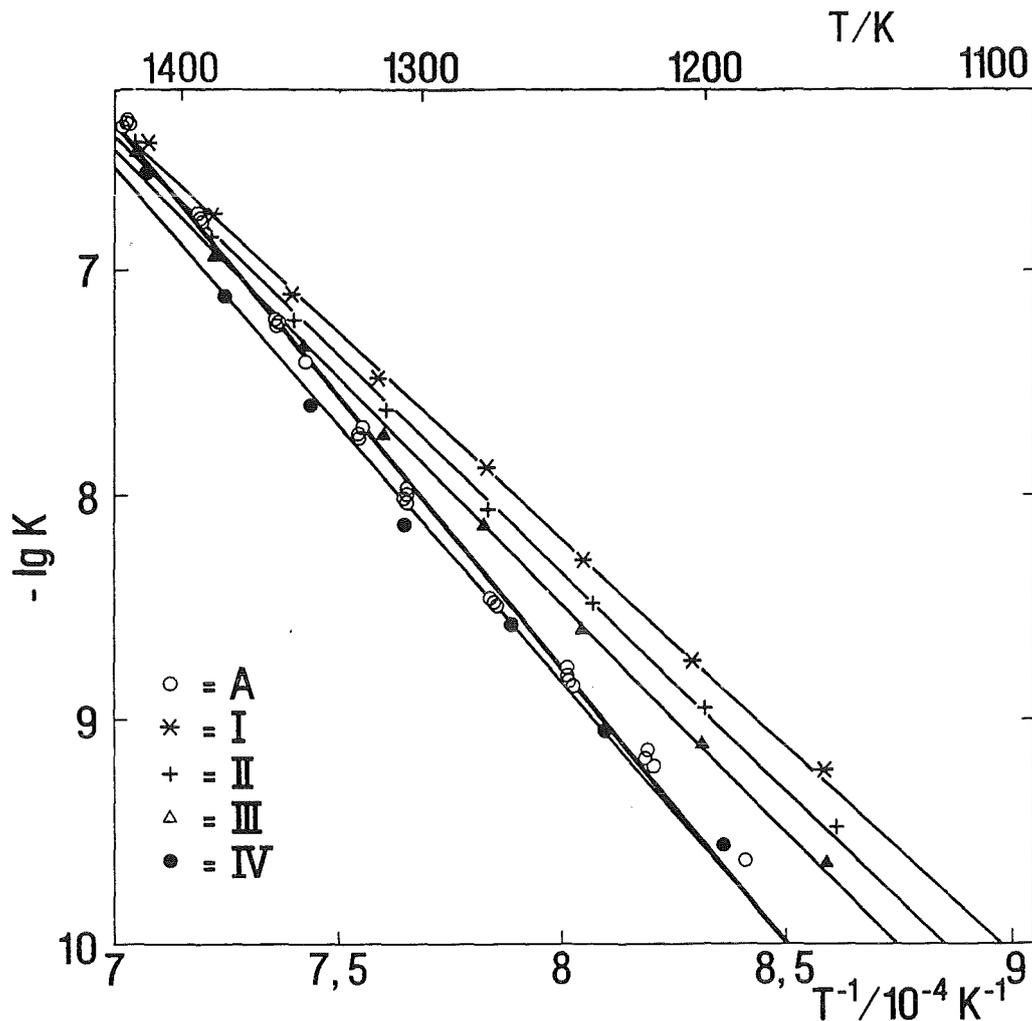


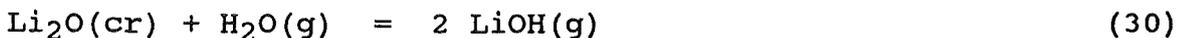
Abb. 27: Gleichgewichtskonstanten als Funktion der Temperatur für die Reaktion: $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{cr}) + \text{D}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Li}_2\text{SiO}_3(\text{cr}) + 2 \cdot \text{LiOD}(\text{g})$.

In Abbildung 27 ist der Logarithmus der Gleichgewichtskonstante als Funktion der Temperatur dargestellt. Da die in den Experimenten A₁ bis A₄ (vgl. Abschn. 3.2) ermittelten Werte bei gegebener Temperatur nahezu identisch sind, kann davon ausgegangen werden, daß die Änderung des D₂O-Drucks keinen Einfluß auf das Gleichgewicht zwischen D₂O(g) und LiOD(g) hatte. Die Gerade (A) wurde deswegen unter Verwendung sämtlicher Datenpunkte der Experimente A₁ bis A₄ bestimmt. Die Koeffizienten b_1 und b_0 der Gleichung

$$\lg K(T) = - (b_1 \pm \delta b_1) \cdot T^{-1} + (b_0 \pm \delta b_0) \quad (29)$$

sind in Tabelle 11 zusammen mit den zufälligen Fehlern δb_1 und δb_0 , denen 95-prozentige Konfidenzintervalle zugrundeliegen, aufgeführt. Nach der Methode des zweiten Hauptsatzes (Gl. 24) wurde eine Reaktionsenthalpie $\Delta H^\circ(1305 \text{ K})$ von 468 kJ/mol ermittelt (vgl. Tab. 12). Zusätzlich wurde gemäß Gleichung (25) von jedem Datenpunkt eine Standard-Reaktionsenthalpie berechnet. Hierfür wurden Freie-Energie-Funktionen [92,93] von $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{cr})$, $\text{Li}_2\text{SiO}_3(\text{cr})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ und $\text{LiOH}(\text{g})$ verwendet und linear auf die Meßtemperaturen interpoliert. Es wurde angenommen, daß die Werte der deuterierten Verbindungen sich nicht wesentlich von denen der protonierten unterscheiden. Der Mittelwert der Enthalpie wurde zu $\Delta H^\circ(T_S) = 469 \text{ kJ/mol}$ bestimmt (s. Tab. 12).

Die Gleichgewichtskonstante für Reaktion (27) ist in Abbildung 28 entsprechenden Konstanten für die Bildung von Lithiumhydroxid durch Reaktion von Lithiumoxid mit Wasserdampf gemäß



gegenübergestellt. Diese wurden den Veröffentlichungen von Berkowitz et al. [94] bzw. Tetenbaum und Johnson [95] entnommen. Die von den Autoren mit unterschiedlichen experimentellen Methoden ermittelten Werte stimmen gut überein und liegen drei bis vier Größenordnungen über den für Reaktion (27) gefundenen. Die nach der Methode des zweiten Hauptsatzes für die Bildung von $\text{LiOH}(\text{g})$ (Gl. 30) berechneten Enthalpien betragen $\Delta H^\circ(1300 \text{ K}) = (326 \pm 13) \text{ kJ/mol}$ [94] bzw. $\Delta H^\circ(1150 \text{ K}) = (331 \pm 13) \text{ kJ/mol}$ [95]. Sie sind um 30 Prozent niedriger als die Enthalpie $\Delta H^\circ(1305 \text{ K})$ für die Bildung von $\text{LiOD}(\text{g})$ nach Gleichung (27). Durch den Isotopieeffekt wird dieser Unterschied nicht wesentlich beeinflusst: Die molaren Bildungsenthalpien von $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ und $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ unterscheiden sich

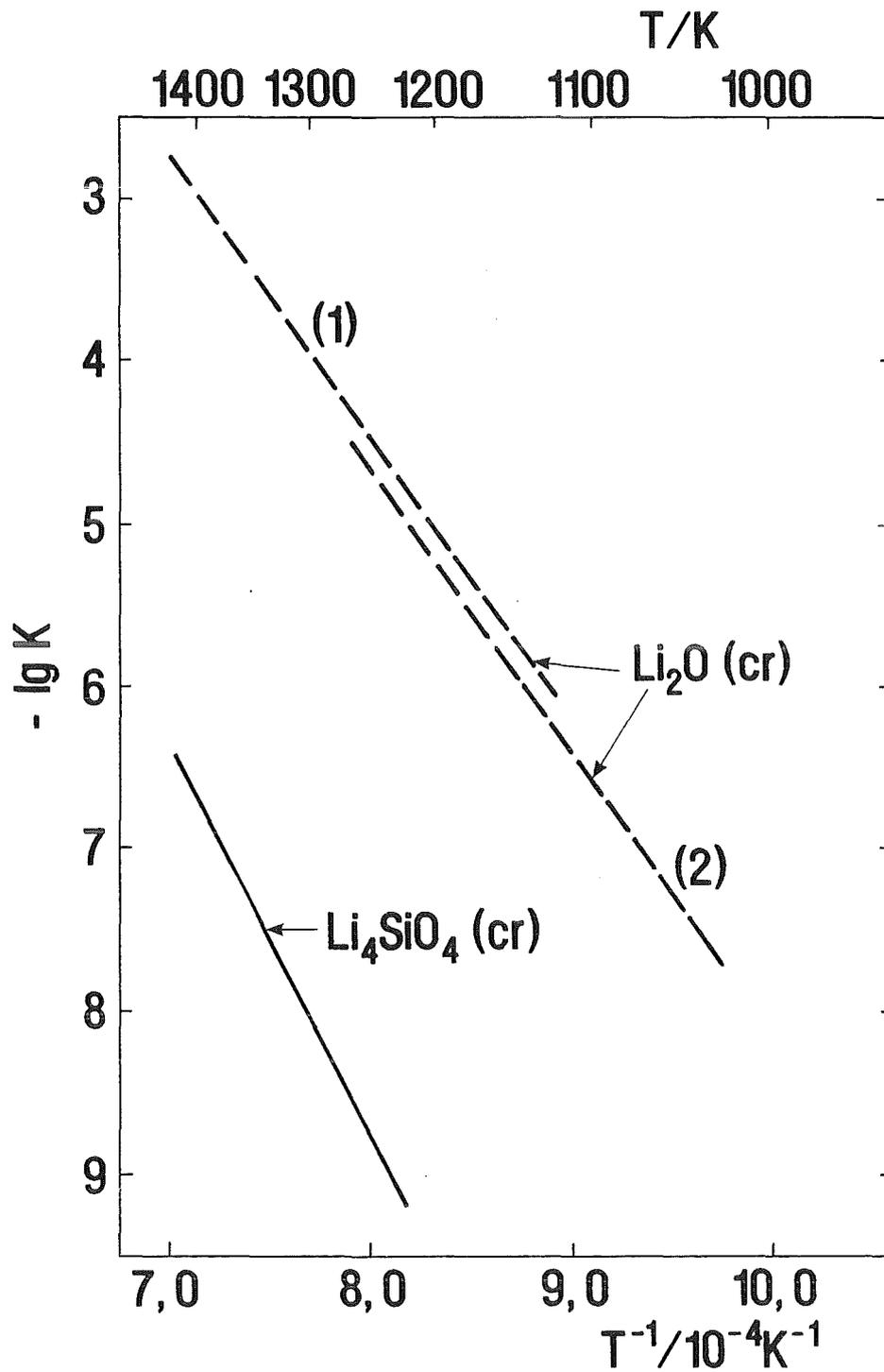


Abb. 28: Gleichgewichtskonstanten als Funktion der Temperatur für die Reaktionen von $Li_4SiO_4(cr)$ mit $D_2O(g)$ und $Li_2O(cr)$ mit $H_2O(g)$. (1): Berkowitz et al. [94], (2): Tetenbaum und Johnson [95].

nur um wenige Kilojoule [92], und es kann davon ausgegangen werden, daß auch die entsprechenden Enthalpien von LiOH(g) und LiOD(g) nur geringfügig verschieden sind.

Um den Transport lithiumhaltiger Gasspezies im Blanket möglichst gering zu halten, soll die Summe der Partialdrücke lithiumhaltiger Komponenten den Wert 0.1 μ bar nicht überschreiten. Durch diese Festlegung wird die Temperatur, bei der eine Brutkeramik eingesetzt werden kann, begrenzt. Durch Gleichsetzen von (28) und (29) erhält man eine Beziehung, die den LiOD-Partialdruck über Lithiumorthosilikat in Abhängigkeit von der Temperatur und dem D₂O-Dampfdruck angibt:

$$\lg p(\text{LiOD})/p^\circ = 0.5 \cdot [-b_1 \cdot T^{-1} + b_0 + \lg p(\text{D}_2\text{O})/p^\circ]. \quad (31)$$

In Abbildung 29 ist der Partialdruck von LiOD(g) über Li₄SiO₄(cr), welcher unter Verwendung der Koeffizienten $b_1 = 24430 \text{ K}$ und $b_0 = 10.76$ bei D₂O-Drücken von 1 und 10 μ bar als Funktion der Temperatur berechnet wurde, dem Dampfdruck von LiOT(g) über Li₂O(cr) [95] gegenübergestellt. Bei gleichem Wasserdampfdruck (10 μ bar) ist der Lithiumhydroxiddruck über Li₄SiO₄ etwa zwei Größenordnungen niedriger als der über Li₂O. Weiterhin fällt der LiOD-Partialdruck über Li₄SiO₄ mit sinkender Temperatur schneller als der von LiOT über Li₂O.

Die in Experimenten zur Knudsenverdampfung gemessenen Partialdrücke von Li(g) und Li₂O(g) über Li₄SiO₄(cr) [12] bzw. Li₂O(cr) [82] liegen deutlich unterhalb der in den entsprechenden Experimenten mit Wasserdampf ermittelten Lithiumhydroxiddrücke (Abb. 29). Die Summe der Partialdrücke lithiumhaltiger Gase wird somit bei Anwesenheit von Wasserdampf merklich erhöht. Für Lithiumorthosilikat muß die Temperatur, bei der sich ein Dampfdruck von 0.1 μ bar einstellt, von ursprünglich 1393 K [12] auf Werte zwischen 1300 und 1236 K abgeändert werden. Diese liegen oberhalb der maximalen Betriebstemperatur des Blankets (1093 K). Über Lithiumoxid wird ein LiOT-Druck von 0.1 μ bar dagegen schon bei 963 K erreicht.

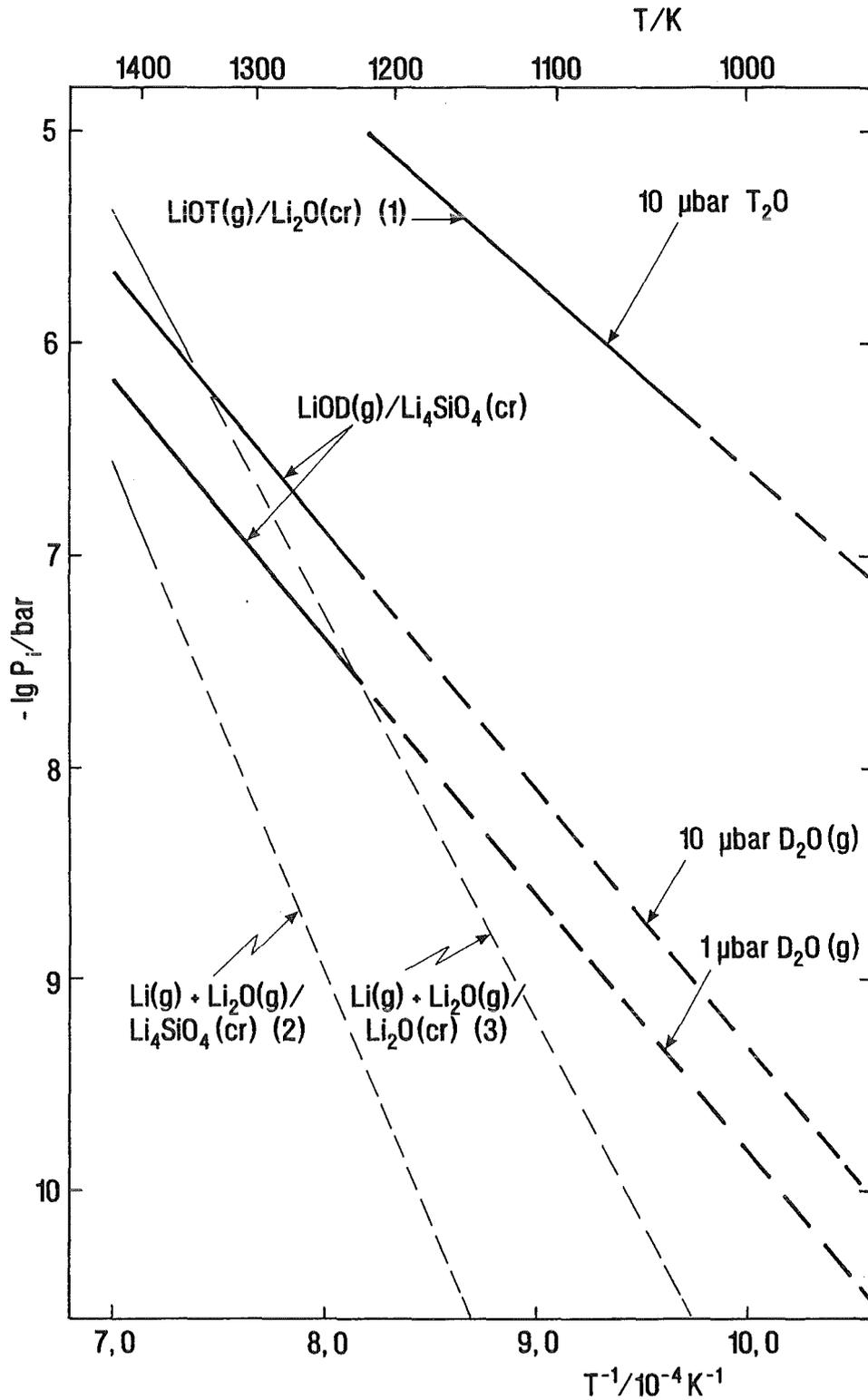
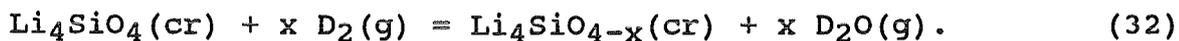


Abb. 29: Partialdrücke von Lithiumhydroxid sowie von Li und Li₂O über Li₄SiO₄(cr) bzw. Li₂O(cr). Extrapolationen sind durch unterbrochene Linien gekennzeichnet. (1): Tetenbaum und Johnson [95], (2): Ihle et. [12], (3): Kudo et al. [82].

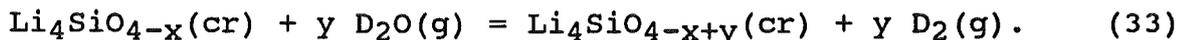
Die aus Daten der Experimente I, II, III und IV (vgl. Abschn. 3.2) ermittelten Gleichgewichtskonstanten sind auch in Abbildung 27 aufgeführt; die zugehörigen Regressionskoeffizienten für Gleichung (29) können Tabelle 11 entnommen werden. Bei Experiment I tritt eine signifikante Erniedrigung der Geradensteigung und der nach dem zweiten Hauptsatz berechneten Reaktionsenthalpie ($\Delta H^\circ(1291 \text{ K}) = 352 \text{ kJ/mol}$) auf (vgl. Tab. 12). Die Steigung nimmt von Experiment I bis IV zu, und die für IV ermittelten Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den für A gefundenen überein. Die Reaktionsenthalpien werden ebenfalls größer und erreichen mit Versuch IV die aus A berechneten Werte.

4.2. Die Reaktion von $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{cr})$ mit $\text{D}_2(\text{g})$

Die zwischenzeitliche Exposition der Probe zu Deuterium führte wahrscheinlich, unter Bildung von Deuteriumoxid, zu einer Reduzierung der Oberfläche. Dieser Sachverhalt läßt sich z.B. durch folgende Gleichung beschreiben [91]:



Hierbei entstandenes $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ kann gemäß Gleichung (27) mit Lithiumorthosilikat $\text{LiOD}(\text{g})$ gebildet haben. Durch Zuführung von Deuteriumoxid (Experimente I - IV, siehe oben) könnte die reduzierte Oberfläche in einer Rückreaktion auch zumindest teilweise wieder oxidiert worden sein:



Aus den Daten der mit Deuterium durchgeführten Experimente (1 - 6) wurden, unter Verwendung von Beziehung (28), Gleichgewichtskonstanten für die Gasspezies D_2O und LiOD berechnet.

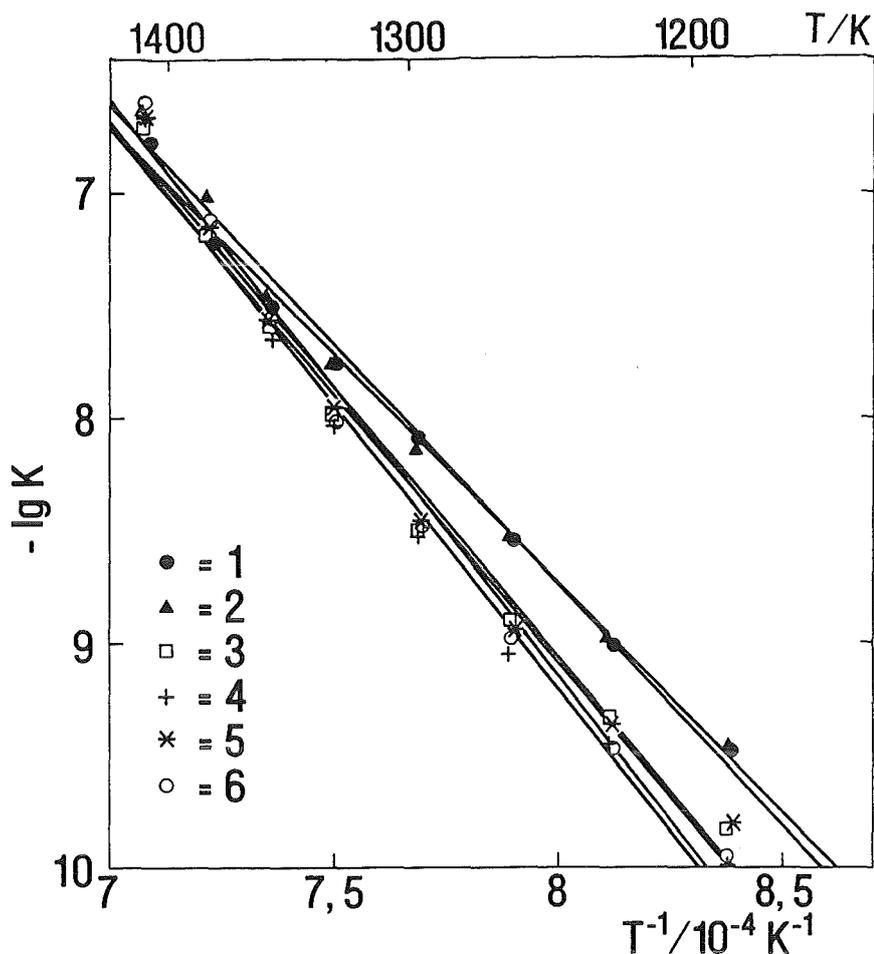


Abb. 30: Gleichgewichtskonstanten als Funktion der Temperatur für die bei der Reaktion von $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{cr})$ mit $\text{D}_2(\text{g})$ beobachteten Gasspezies D_2O und LiOD .

Diese sind in Abbildung 30 als Funktion der Temperatur dargestellt; die Regressionskoeffizienten finden sich in Tabelle 11. Die in den Experimenten 1 und 2 ermittelten Gleichgewichtskonstanten liegen, unterhalb ca. 1350 K, deutlich über den in 3 bis 6 bestimmten und weisen eine kleinere Temperaturabhängigkeit auf. Obwohl die in den Experimenten 5 und 6 verwendeten D_2 -Drücke mit denen aus 1 und 2 vergleichbar sind (s. Abschn. 3.2), sind die für K berechneten Werte verschieden. Diese Nichtreproduzierbarkeit kann durch zwischenzeitliche Exposition des Lithiumorthosilikats zu höheren Deuteriumdrücken (Exp. 3 und 4) oder auch durch die Versuchsdauer hervorgerufen worden sein (vgl. hierzu Teil B, Abschn. 2).

Die nach der Methode des zweiten Hauptsatzes für die Experimente 1 und 2 ermittelten Reaktionsenthalpien betragen 389 bzw. 408 kJ/mol; für die Versuche 3 bis 6 liegen die Werte deutlich höher und reichen von 455 bis 489 kJ/mol (s. Tab. 12). Die Standard-Reaktionsenthalpien $\Delta H^\circ(T_S)$, zu deren Berechnung Änderungen der Freien-Energie-Funktionen für Reaktion (27) verwendet wurden, lassen sich ebenfalls in zwei Gruppen einteilen: Für die Experimente 1 und 2 betragen die Enthalpien 471 kJ/mol, für die Versuche 3 bis 6 liegen sie zwischen 477 und 479 kJ/mol. Der Mittelwert (476 kJ/mol) ist nur geringfügig größer als der in Experiment A für die Reaktion von $D_2O(g)$ mit $Li_4SiO_4(cr)$ berechnete (469 kJ/mol).

In einer weiterführenden Arbeit [96] über die Reaktion von $Li_4SiO_4(cr)$ mit $D_2(g)$ wurde, neben der Bildung von $D_2O(g)$ und $LiOD(g)$, auch eine Erhöhung des Li-Partialdrucks beobachtet. Aus den Daten geht hervor, daß Deuterium mit den Gasspezies im Gleichgewicht steht, und der D_2 -Partialdruck proportional $p^2(LiOD) \cdot p^2(Li)$ ist. Die Temperatur, bei der die Summe der Partialdrücke lithiumhaltiger Gasspezies den Grenzwert von 0.1 μ bar erreicht, wird demzufolge auch durch die Wasserdampf-Konzentration im Spülgas beeinflusst.

4.3. Die freie Verdampfung von einer Lithiumorthosilikatoberfläche

Nach der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Methode wurden fünf Proben hergestellt und in das Massenspektrometer eingebaut. Die Langmuir-Dampfdrücke der analysierten Gasspezies sind in Abbildung 31 Ergebnissen aus Experimenten zur Knudsenverdampfung von $Li_4SiO_4(cr)$ [12] gegenübergestellt. Bei der freien Verdampfung werden Lithium, molekularer und atomarer Sauerstoff sowie LiO und Li_2O von der Probenoberfläche emittiert. Im Gegensatz hierzu wurden bei der Knudsenverdampfung hauptsächlich Lithium und molekularer Sauerstoff

sowie LiO und Li₂O gemessen; der Partialdruck von atomarem Sauerstoff lag unterhalb der Nachweisgrenze [98].

Anhand der Daten läßt sich der Fluß an Lithiumatomen berechnen, der bei gegebener Temperatur von einer Li₄SiO₄-Oberfläche emittiert wird (s. Abschn. 1.1, Gl. 20) und somit eine obere Grenze für den Lithiumabtrag abschätzen. Da bei der freien Verdampfung die Lithiumpartialdrücke über den gesamten Temperaturbereich einen Faktor acht tiefer liegen als die unter Gleichgewichtsbedingungen ermittelten, beträgt der Li-Teilchenstrom von einer polykristallinen Li₄SiO₄-Oberfläche ein Achtel des durch eine ideale Knudsenzellen-Effusionsöffnung gleicher Querschnittsfläche entweichenden. Der Lithium-Verdampfkoeffizient ($\alpha_{Li} = 0.125$) weist innerhalb des Meßbereichs keine Temperaturabhängigkeit auf. Kann sich im Blanket kein Gleichgewicht zwischen der kondensierten Phase und den von der Keramikoberfläche in die Gasphase emittierten Partikeln einstellen, dann liegt die Temperatur, bei welcher der Li-Partialdruck den Grenzwert 0.1 μ bar überschreitet, oberhalb der in Knudsenverdampfungen ermittelten (1393 K [12]).

Bei der freien Verdampfung dominiert bis etwa 1400 K die Emission von molekularem Sauerstoff über die von atomarem; bei höheren Temperaturen ist es umgekehrt. Die O₂-Partialdrücke sind etwa eine Größenordnung niedriger als die bei der Knudsenverdampfung beobachteten, und die Gerade weist eine kleinere Steigung auf. Die O-Partialdrücke sind dagegen wesentlich höher und liegen auch deutlich über den auf Dissoziation von molekularem Sauerstoff zurückzuführenden. Extrapoliert man die bei der freien Verdampfung gemessenen Sauerstoffpartialdrücke in den Temperaturbereich des Brutmantels (653 - 1093 K), so sind die Werte mit den bei der Knudsenverdampfung ermittelten vergleichbar. Eine erhöhte Reaktivität von Sauerstoff mit dem Strukturmaterial (Edelstahl) oder Beryllium ist daher nicht zu erwarten.

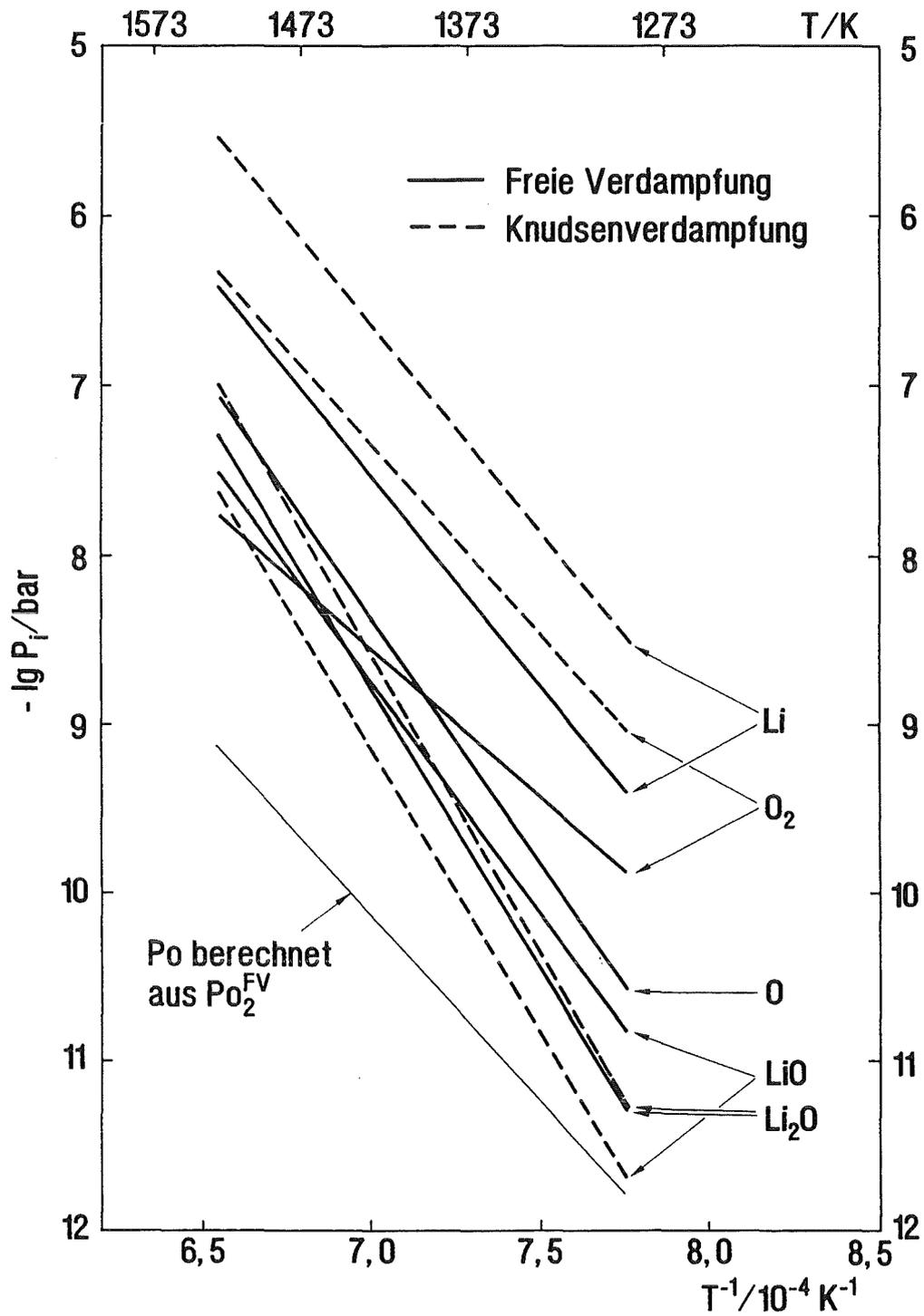


Abb. 31: Partialdrücke der bei der freien Verdampfung von einer Lithiumorthosilikatooberfläche emittierten Gasspezies verglichen mit bei der Knudsenverdampfung gemessenen [97].

B. UNTERSUCHUNGEN IN EINER STRÖMUNGSAPPARATUR

Erste Hinweise auf die Entstehung von Wasserdampf durch Reaktion von Lithiumorthosilikat mit Wasserstoff erbrachten Experimente, welche mit der in Kapitel IV beschriebenen Strömungsanlage (s. Abb. 8a,b) durchgeführt wurden: Als ein aus Helium und H_2 bestehendes Gasgemisch bei 973 K über 2.4 g Li_4SiO_4 geleitet wurde, zeigte das elektrolytische Hygrometer eine signifikante Erhöhung der H_2O -Konzentration im Trägergas an (s. auch Abb. 34). Ein mehrstündiger Kontakt des Lithiumorthosilikats mit Wasserstoff führte zu einem Verkleben der Kugeln und einer Farbänderung von weiß nach grau. Diese Beobachtungen deuten auf chemische Reaktionen an der Keramikoberfläche hin; die Farbänderung könnte z.B. durch Reduktion in der Probe enthaltener Metalloxide zustande gekommen sein. Ein Einfluß des Gefäßmaterials (Platin) auf die Bildung von Wasserdampf läßt sich aber weder bei diesen, noch in den massenspektrometrischen Untersuchungen (Teil A, Abschn. 4.2) ausschließen. Deswegen wurde eine zweite Strömungsapparatur aufgebaut, in der die Reaktion von $Li_4SiO_4(cr)$ mit $H_2(g)$ unter Verwendung weiterer Materialien untersucht werden kann.

1. Aufbau der Versuchsanordnung

In der Apparatur (Abb. 32) werden prinzipiell die gleichen hochvakuumdichten Bauteile und Meßgeräte wie bei der in Abbildung 8 gezeigten Anlage eingesetzt. Als Probenbehälter werden aus Quarzglas bzw. Aluminiumoxidkeramik (Typ AL23, Friedrichsfeld, Mannheim) angefertigte Reaktionsrohre (Innendurchmesser: 18 mm) verwendet, die über Conflat-Flansche in die Apparatur eingebaut werden. Das Reaktionsrohr aus Quarzglas wurde innen mit Goldfolie (Reinheit: 99.99%) ausgekleidet und somit der direkte Kontakt zwischen Li_4SiO_4 und SiO_2 unterbunden. Um die Proben nach der H_2 -Exposition leichter aus den Rohren entfernen zu können, wurden Kugeln mit größeren Durchmessern (0.8- 1.0 mm) gewählt. Diese weisen

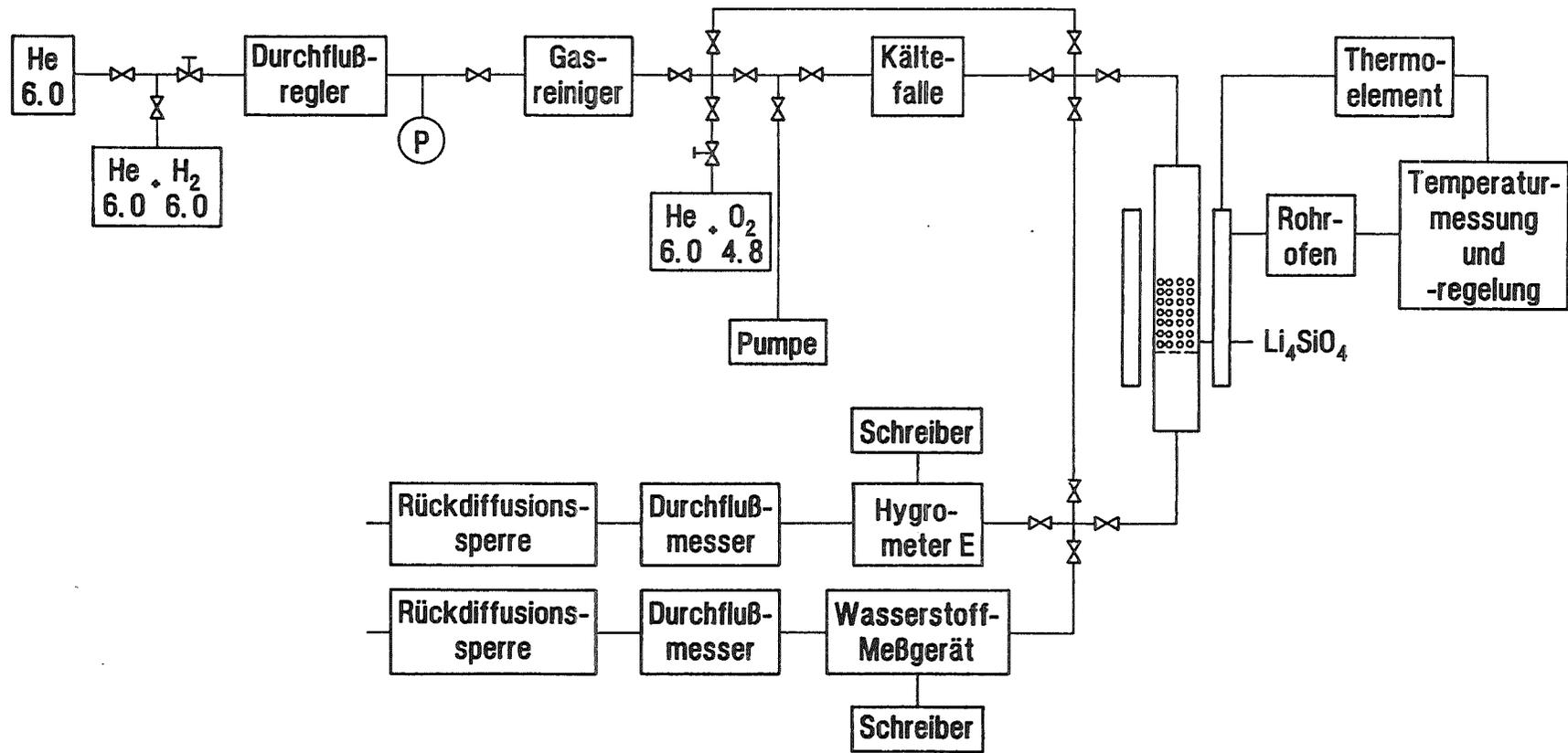


Abb. 32: Strömungsapparatur für die Untersuchung der Reaktion von $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{cr})$ mit $\text{H}_2(\text{g})$ hinsichtlich der Bildung von $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (E: elektrolytisches Hygrometer, P: Druckaufnehmer).

eine spezifische Oberfläche von $(0.06 \pm 0.01) \text{ m}^2/\text{g}$ auf und entsprechen im übrigen den in Kapitel III charakterisierten.

Die Heizung der Reaktoren erfolgt über einen temperaturgeregelten Rohrofen (Typ RoK/A 4/30, Heraeus, Hanau); die der jeweiligen Ofentemperatur entsprechende Proben­temperatur war vor Durchführung der Experimente ermittelt worden. Ein für den Betrieb im Gasstrom modifiziertes Wasserstoffmeßgerät (GfG, Dortmund; Meßbereich: 1 - 2000 ppm_v) wurde parallel zum elektrolytischen Hygrometer (Typ HM104, Interatom, Bergisch Gladbach) installiert. Neben Helium (Reinheit: 99.9999 %; maximale Restgaskonzentrationen in ppm_v: H₂O, H₂, O₂, N₂, Ne=0.5, CO, CO₂, CH₄=0.1) wurden Prüfgase aus He mit 100 und 1000 ppm_v Wasserstoff (99.9999 %) bzw. 100 ppm_v Sauerstoff (99.998 %) bezogen. Die tatsächlichen H₂- und O₂-Konzentrationen weichen laut Analysenzertifikat des Herstellers (Messer Griesheim, Karlsruhe) maximal zwei Prozent von diesen Werten ab. In den Helium-Wasserstoff-Gemischen liegt die Sauerstoffrestkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze (0.7 ppm_v) eines zur Analyse herangezogenen Gaschromatographen (Sichromat 2-8, Siemens, Karlsruhe).

2. Datennahme und erste Ergebnisse

Beide Reaktionsrohre wurden im Heliumstrom ($F_{\text{He}} = 80 \text{ cm}^3/\text{min}$, $p_{\text{He}} = 1 \text{ bar}$) bis 1100 K ausgeheizt. Nachdem die Restwasser­konzentration auf einige Zehntel ppm_v gefallen war, wurde die Temperatur auf 298 K herabgesetzt und Prüfgas (He + 1000 ppm_v H₂) durch die leeren Rohre geleitet. Bei anschließender Temperaturerhöhung wurde erst oberhalb 900 K eine geringfügige Zunahme des Wasserdampfpartialdrucks (1 bis 2 μbar) festgestellt. Die Reaktoren wurden mit jeweils 4.08 g Li₄SiO₄ gefüllt und die Proben zunächst unter strömendem Helium bis 1100 K ausgeheizt; die Restwasser­konzentrationen lagen unter 1 ppm_v (s. auch Abb. 35).

2.1. Experimente unter Verwendung von Gold als Gefäßmaterial

Die Temperatur des mit Gold ausgekleideten Reaktionsrohres aus Quarzglas wurde auf 1000 K erniedrigt und das Lithium-orthosilikat mit Wasserstoff ($\text{He} + 1000 \text{ ppm}_V \text{ H}_2$) beaufschlagt. Dabei wurde, wie bereits in den Experimenten mit dem Pt/Rh-Reaktor, eine deutliche Erhöhung der Wasserdampfkonzentration im Trägergas beobachtet (vgl. auch Abb. 34).

Als sich nach etwa einer Stunde ein nur noch langsam abfallender Wasserdampfpartialdruck ausgebildet hatte, wurde wieder Helium über die Probe geleitet, woraus eine Erniedrigung des H_2O -Drucks auf die Restwasserkonzentration resultierte. Diese Experimente wurden über einen Zeitraum von 30 Tagen bei unterschiedlichen Proben Temperaturen (680 bis 1000 K) und Volumenströmen (80 bzw. 160 cm^3/min) durchgeführt; die tägliche H_2 -Expositionszeit betrug ca. zwei Stunden.

In Abbildung 33 ist der Wasserdampfpartialdruck (Mittelwert der an einem Tag gemessenen, nur noch langsam abnehmenden Drücke) in Abhängigkeit von der Proben Temperatur und der Versuchsdauer aufgetragen. Der H_2O -Partialdruck nimmt mit steigender Temperatur zu und liegt ab etwa 950 K deutlich über der Restwasserkonzentration. Bei konstanter Temperatur (1000 K) nimmt der H_2O -Partialdruck von durchschnittlich 40 auf 10 μbar ab, bleibt dann aber über einen begrenzten Zeitraum relativ konstant; dementsprechend fällt die Masse des pro Minute gebildeten Wasserdampfs von 2.4 auf 0.6 μg .

Eine Abhängigkeit der pro Zeiteinheit gebildeten H_2O -Menge vom Volumenstrom wurde im Bereich von 80 bis 160 cm^3/min nicht beobachtet. Erste, mit 2 g Li_4SiO_4 durchgeführte Messungen lassen bei konstanter spezifischer Oberfläche eine direkte Proportionalität zwischen Probenmasse und Wasserdampfpartialdruck vermuten.

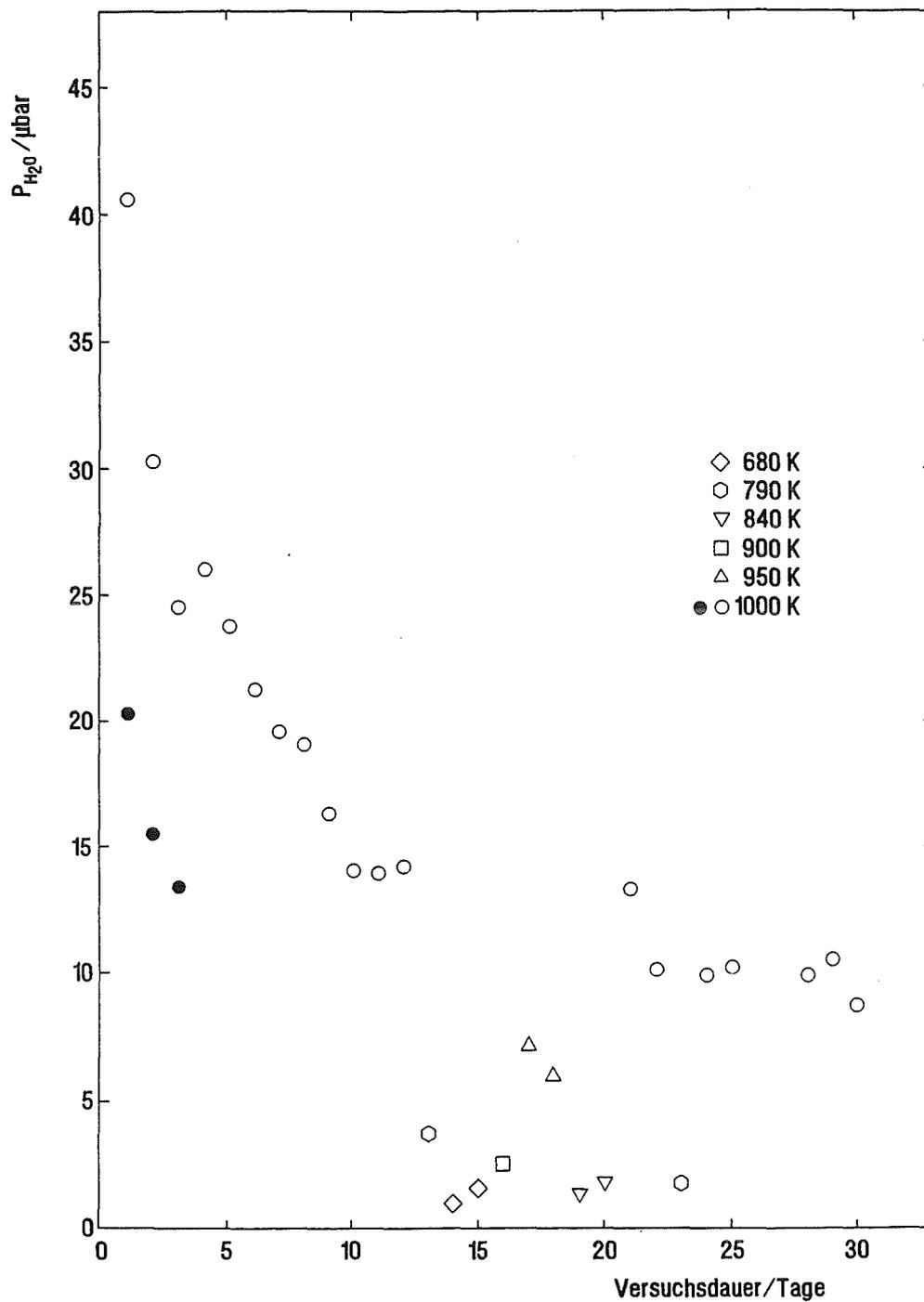


Abb. 33: Wasserdampfpartialdruck während der Exposition von 4 g Li_4SiO_4 (offene Symbole) bzw. 2 g Li_4SiO_4 (●) zu Prüfgas ($\text{He} + 1000 \text{ ppm}_V \text{ H}_2$, $F = 80 \text{ cm}^3/\text{min}$) in Abhängigkeit von Temperatur und Versuchsdauer. Die tägliche H_2 -Expositionszeit betrug ca. 2 Stunden.

Im Gegensatz zu Nashikawa et al. [99], welche nach zehnstündiger Exposition von $\text{Li}_2\text{O}(\text{cr})$ zu $\text{H}_2(\text{g})$ bei 973 K ein Abklingen der H_2O -Konzentration auf Werte nahe der Restwasserkonzentration (1 ppm_v) beobachteten, wurde in den Experimenten mit $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{cr})$ nach etwa vierzigstündiger Reaktionszeit bei 1000 K ein deutlich über dem Untergrund liegender H_2O -Partialdruck (ca. 10 μbar) festgestellt. Zur Bildung der insgesamt erfaßten Wasserdampfmenge (etwa 3 mg) wurde ein Achtel Massenprozent des im Lithiumorthosilikat enthaltenen Sauerstoffs verbraucht. Inwieweit in der Probe enthaltene Verunreinigungen (0.34 Massenprozent, vgl. Tab. 1) die Entstehung von H_2O beeinflussen läßt sich anhand der Daten nicht beurteilen.

2.2. Experimente unter Verwendung von Aluminiumoxid als Gefäßmaterial

Über das sich im Reaktionsrohr aus Aluminiumoxid befindende Lithiumorthosilikat wurde Prüfgas ($\text{He} + 1000 \text{ ppm}_v \text{ H}_2$) geleitet, und die Proben temperatur wurde stufenweise von 298 K auf 1100 K erhöht (1. Meßreihe). Die Endtemperatur wurde über ca. 15 Stunden beibehalten, und dann wurde das Li_4SiO_4 über die gleichen Temperaturintervalle wieder auf 298 K abgekühlt.

Dieses Experiment wurde mit $\text{He} + 1000 \text{ ppm}_v \text{ H}_2$ (2. Meßreihe) und mit $\text{He} + 100 \text{ ppm}_v \text{ H}_2$ (3. Meßreihe) wiederholt. Anschließend wurde die Probe bei 1000 K für eine Stunde Sauerstoff ($\text{He} + 100 \text{ ppm}_v \text{ O}_2$) exponiert, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und nochmals Wasserstoff ($\text{He} + 100 \text{ ppm}_v \text{ H}_2$) ausgesetzt. Beim Erhöhen der Temperatur wurden oberhalb etwa 950 K eine signifikante Zunahme des H_2O -Partialdrucks und eine Abnahme der H_2 -Konzentration im Trägergas beobachtet.

Abbildung 34 zeigt den zeitlichen Verlauf des Wasserdampfpartialdrucks, wenn die Temperatur von trockenem $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{cr})$,

über welches Prüfgas (He + 1000 ppm_v H₂) strömt, von 900 auf 1000 K erhöht wird (1. Meßreihe): Nach einem schnellen Anstieg erreicht der H₂O-Druck ein Maximum (60 μbar) und fällt dann langsam auf einen nahezu konstanten Wert (12 μbar, s. auch Abb. 35) ab. Der ausgeprägte Peak, welcher bei erstmaliger Beaufschlagung einer Probe mit H₂ und Temperaturen oberhalb 900 K beobachtet wurde, ist wahrscheinlich auf eine aktivierte Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff in den äußeren Schichten der Li₄SiO₄-Kugeln zurückzuführen. Die sich im Trägergas danach einstellende, wesentlich niedrigere Wasserdampfkonzentration könnte durch Reaktion unter Beteiligung tieferliegender Schichten erklärt werden. In diesem Fall wäre anzunehmen, daß Diffusionsprozesse in den Li₄SiO₄-Kugeln geschwindigkeitsbestimmend werden, und die pro Zeiteinheit gebildete H₂O(g)-Menge weitgehend unabhängig von der H₂-Konzentration bzw. dem Volumendurchfluß des Gases wird (vgl. Abschn. 2.1).

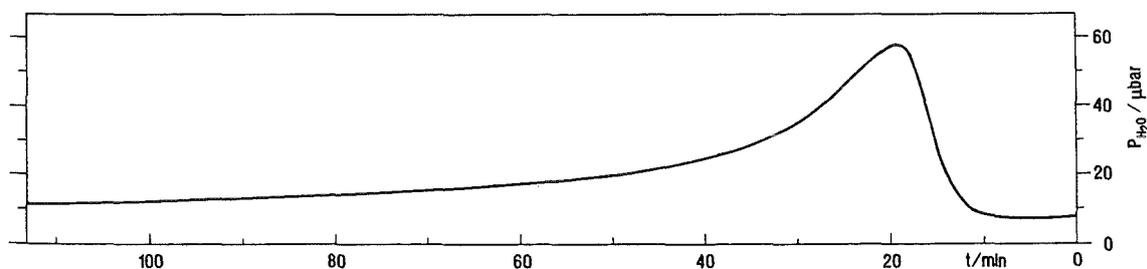


Abb. 34: Zeitlicher Verlauf des Wasserdampfpartialdrucks während der Exposition von 4 g Li₄SiO₄ zu Prüfgas (He + 1000 ppm_v H₂, F = 80 cm³/min) und Temperaturerhöhung von 900 auf 1000 K (1. Meßreihe). Ähnliche Kurven wurden unter Verwendung der Reaktoren aus Pt/Rh und Gold/Quarzglas bei konstanter Proben temperatur (973 bzw. 1000 K) und erstmaligem Ersetzen von Helium durch Wasserstoff enthaltendes Prüfgas beobachtet.

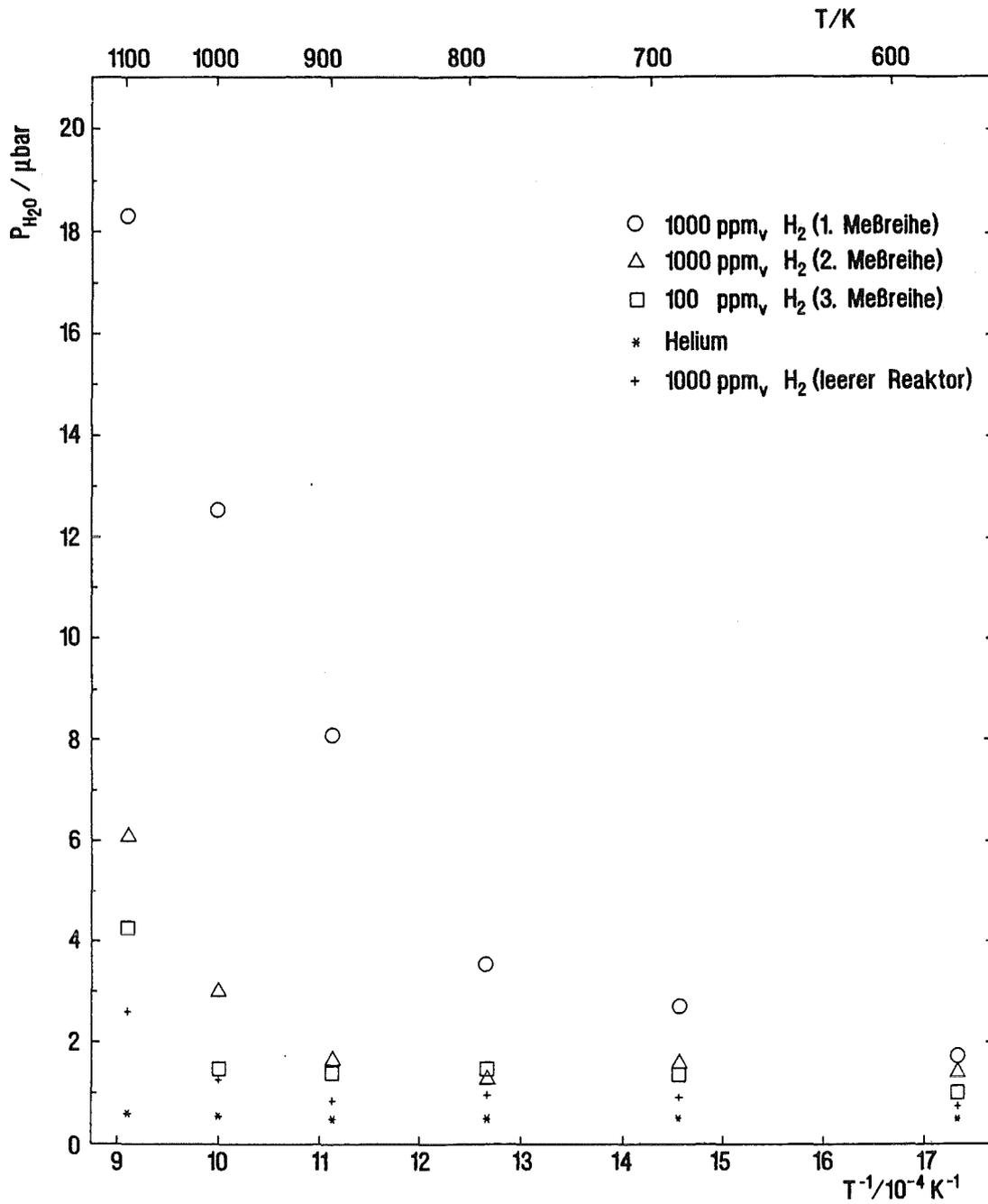


Abb. 35: Wasserdampfpartialdruck während der Exposition von 4 g Li₄SiO₄(cr) zu Prüfgas (He + 1000 bzw. 100 ppm_v H₂; F = 80 cm³/min) als Funktion der Temperatur.

In der zweiten Meßreihe wurden bei hohen Temperaturen deutlich niedrigere H_2O -Partialdrücke registriert als in der ersten (s. Abb. 35). Diese Drücke unterscheiden sich nur wenig von den anschließend, unter Verwendung von 100 ppm_v $H_2(g)$ gemessenen. Die H_2 -Konzentration im Trägergas hatte demzufolge bei bereits reduzierter Probenoberfläche nur einen geringen Einfluß auf die pro Zeiteinheit gebildete Wasserdampfmenge.

Die Tatsache, daß die Temperatur, bei welcher sich ein gegebener H_2O -Partialdruck einstellt, im Laufe der Meßreihen zu höheren Werten verschoben ist, deutet auf eine fortschreitende Erschöpfung des Sauerstoffgehalts (in den oberen Schichten) der Li_4SiO_4 -Kugeln hin. Die insgesamt erfaßte Wasserdampfmenge (4 bis 5 mg) ist größer als die in den Experimenten mit dem Reaktor aus Gold/Quarzglas ermittelte. Die um 100 K höhere Temperatur und die ständige Beaufschlagung mit Wasserstoff scheinen bei vergleichbarer Expositionsdauer eine stärkere Reduzierung der Oberfläche bewirkt zu haben.

Durch Reaktion mit Sauerstoff kann diese reduzierte Oberfläche in einen Zustand versetzt werden, der mit Wasserstoff erneut zur Bildung von Wasser führt. Über die mögliche Oxidation einer sauerstoffdefizienten Li_4SiO_4 -Oberfläche durch $D_2O(g)$ wurde bereits in Teil A dieses Kapitels berichtet (s. Abschn. 4.2). In massenspektrometrischen Untersuchungen [96] wurde die Bildung von $D_2(g)$ bei Exposition einer reduzierten Li_4SiO_4 -Probe zu $D_2O(g)$ (s. Gl. 33) nachgewiesen und beobachtet, daß bei gegebener Temperatur der D_2O -Partialdruck durch die Expositionsdauer der Li_4SiO_4 -Kugeln zu Deuterium beeinflußt wird. Die Bildung von Wasserdampf hängt somit vom Zustand der Keramikoberfläche ab. Eine Untersuchung der chemischen Zusammensetzung und Struktur dieser Oberfläche könnte weitere Aussagen ermöglichen.

VI. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde die chemische Wechselwirkung von Lithiumorthosilikat, einer potentiellen Tritium-Brutkeramik für zukünftige Fusionsreaktoren, mit Wasserdampf und Wasserstoff experimentell untersucht. Die eingesetzten Li_4SiO_4 -Kugeln waren praktisch phasenrein und hatten eine verhältnismäßig hohe Dichte mit vollkommen offener Porosität sowie eine relativ kleine spezifische Oberfläche ($0.095 \text{ m}^2/\text{g}$).

Für Untersuchungen zur Adsorption von Wasserdampf an Lithiumorthosilikat wurde eine hochvakuumdichte Strömungsanlage entwickelt, in der zeitlich konstante H_2O -Partialdrücke bis herab zu $1 \mu\text{bar}$ erzeugt und mit einer für diesen niedrigen Feuchtegehalt hohen Genauigkeit gemessen werden können. Anhand von Durchbruchkurven wurden Adsorptionsisothermen im Bereich blanketrelevanter Temperaturen ($653 - 1093 \text{ K}$) und Wasserdampfpartialdrücke ($1 - 10 \mu\text{bar}$) erstmals ermittelt. Die Isothermen sind mit dem Freundlich Typ vereinbar und weisen eine Steigung auf, die in der Nähe von 0.5 liegt. Dieser Sachverhalt deutet auf eine energetisch heterogene Probenoberfläche hin, an der $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ wahrscheinlich dissoziativ adsorbiert wird. Experimente zur Desorption von Wasserdampf lassen darüber hinaus auf die Existenz von mindestens zwei energetisch unterschiedlichen Adsorptionsstellen schließen. Der Befund, daß die von $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{cr})$ desorbierten H_2O -Mengen relativ gut mit den zuvor isotherm adsorbierten Mengen übereinstimmen, beweist die Konsistenz der Ergebnisse und läßt den Schluß zu, daß Wasser reversibel an der Oberfläche gebunden ist.

Die gewonnenen Daten ermöglichen eine Abschätzung des von der Adsorption an der Keramikoberfläche herrührenden Tritiuminventars in einem Feststoffblanket als Funktion von Temperatur und Wasserdampfkonzentration im Helium-Spülgas: Das Tritiuminventar an hochdichten Li_4SiO_4 -Kugeln ist sieben Größenordnungen kleiner als die Masse der Brutkeramik.

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse mit bei höheren H_2O -Partialdrücken an Lithiumoxid und -aluminat gemessenen Adsorptionsisothermen zeigt, daß unter gleichen Bedingungen an $Li_2O(cr)$ etwa die zehnfache Wassermenge adsorbiert wird, und die an der Oberfläche von $LiAlO_2(cr)$ gebundene H_2O -Menge wahrscheinlich zwischen den für beide Keramiken ermittelten Werten liegt.

Unter Verwendung der Massenspektrometrie mit Knudsenzelle wurden die Reaktionen von Lithiumorthosilikat mit Deuteriumoxid und Deuterium bei hohen Temperaturen (1160 - 1420 K) untersucht. In beiden Fällen wurde die Bildung von Lithiumhydroxid und die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen $LiOD(g)$ und $D_2O(g)$ beobachtet. Deuterium wird hierbei, wahrscheinlich unter Bildung einer sauerstoffdefizienten Oberflächenschicht, zu $D_2O(g)$ oxidiert. Führt man dem System anschließend $D_2O(g)$ zu, dann wird in der Rückreaktion diese reduzierte Oberfläche unter Bildung von $D_2(g)$ zumindest teilweise wieder oxidiert.

Für die Reaktion von $Li_4SiO_4(cr)$ mit $D_2O(g)$ wurden Gleichgewichtskonstanten und Reaktionsenthalpien berechnet. Weiterhin wurde der Dampfdruck von $LiOD(g)$ über $Li_4SiO_4(cr)$ in Abhängigkeit vom D_2O -Partialdruck und der Temperatur ermittelt, um in Bezug auf diesen Aspekt eine obere Einsatztemperatur für die Brutkeramik festlegen zu können: Beträgt der Wasserdampfpartialdruck z.B. 10 μ bar, dann stellt sich über $Li_4SiO_4(cr)$ ein im Spülgas maximal zulässiger Lithiumhydroxidpartialdruck von 0.1 μ bar bei 1236 K ein. Diese Temperatur liegt unterhalb der aus Experimenten zur Knudsenverdampfung von $Li_4SiO_4(cr)$ abgeleiteten (1393 K), aber noch oberhalb der aus Auslegungsgründen maximal tolerierbaren Temperatur im Blanket (1093 K). Da unter gleichen Bedingungen der Lithiumhydroxiddruck über $Li_4SiO_4(cr)$ etwa zwei Größenordnungen niedriger ist als der über $Li_2O(cr)$, kann Lithiumorthosilikat bei höheren Temperaturen eingesetzt werden als Lithiumoxid.

Massenspektrometrische Untersuchungen zur freien Verdampfung ergaben, daß von einer Lithiumorthosilikatoberfläche bei hohen Temperaturen (1290 - 1500 K) Lithium, molekularer und atomarer Sauerstoff sowie LiO und Li₂O emittiert werden. Anhand eines Lithium-Verdampfungskoeffizienten von 0.125 läßt sich der Fluß an Lithiumatomen berechnen, der bei gegebener Temperatur von einer Li₄SiO₄-Oberfläche emittiert wird.

Mit einer im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Strömungsapparatur wurde, bei blanketrelevanten Temperaturen und Wasserstoffpartialdrücken (ca. 1000 μ bar) sowie unter Verwendung unterschiedlicher Gefäßmaterialien, die Bildung von H₂O(g) während der Exposition von Li₄SiO₄(cr) zu H₂(g) beobachtet. Der sich einstellende Wasserdampfpartialdruck ist abhängig von der Temperatur und der H₂-Expositionsdauer; eine Abhängigkeit von der Probenmenge und dem Volumendurchfluß des Gases ist vermutlich ebenfalls gegeben. Die Daten deuten darauf hin, daß nach Verbrauch des Oberflächensauerstoffs tiefere Schichten der Li₄SiO₄-Kugeln angegriffen werden. Diese reduzierten Schichten können durch Reaktion mit Sauerstoff in einen Zustand versetzt werden, der mit Wasserstoff ebenfalls zur Bildung von Wasser führt. Die bisher erzielten Ergebnisse stehen somit im Einklang mit den massenspektrometrisch bei höheren Temperaturen beobachteten Oxidations- und Reduktionsreaktionen an der Oberfläche der Li₄SiO₄-Kugeln.

Wird dem Helium-Spülgas Wasserstoff beigemischt, dann werden, gemäß den oben aufgeführten Befunden, im Brutmantel Wasserdampf und Lithiumhydroxid gebildet, und es treten Veränderungen an der Oberfläche der Li₄SiO₄-Kugeln auf. Da hierdurch das Sorptionsverhalten der Substanz beeinflusst wird, läßt sich das in dieser Arbeit ermittelte Tritiuminventar nicht unmittelbar auf ein Blanket übertragen, dessen Spülgas H₂(g) enthält. Aufgrund des zu erwartenden Isotopenaustausches und der Tatsache, daß in diesem Fall eine sauerstoffdefiziente Oberfläche entsteht, wird die Menge des an der Keramik gebundenen Tritiums voraussichtlich kleiner sein als angegeben.

VII. ANHANG

1. Allgemeine Bemerkungen zur Datenanalyse

Mit Hilfe der Regressionsanalyse [66,100,101] kann ein analytischer Ausdruck (im allgemeinen ein Polynom) an einen Datensatz angepaßt werden. Der linearen Regression liegt ein statistisches Modell zugrunde, welches linear in den Koeffizienten und unabhängigen Variablen ist. Existiert nur eine unabhängige Variable x und liegen n Datenpaare $(x_1, y_1), \dots, (x_i, y_i), \dots, (x_n, y_n)$ vor, so hat das Modell die Form

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_i + \epsilon_i \quad i = 1, \dots, n. \quad (A1)$$

Dabei wird vorausgesetzt, daß es sich bei dem Fehler ϵ um eine normalverteilte Zufallsgröße (Mittelwert: 0, Varianz: σ^2) handelt, und alle ϵ_i unabhängig voneinander sind. Durch Minimieren von $\sum \epsilon_i^2 = \sum (y_i - \beta_0 - \beta_1 \cdot x_i)^2$ können Schätzwerte b_1 und b_0 für die (theoretischen) Regressionskoeffizienten β_1 und β_0 ermittelt werden:

$$b_1 = \frac{\sum (x_i - x_m) \cdot y_i}{\sum (x_i - x_m)^2} = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \quad (A2)$$

$$b_0 = y_m - b_1 \cdot x_m. \quad (A3)$$

Die Summierung erstreckt sich über alle i ; x_m und y_m sind die Mittelwerte von x bzw. y . Die Erwartungswerte E und Varianzen V von b_1 und b_0 sind gegeben durch:

$$E(b_1) = \beta_1 \quad V(b_1) = \sigma^2 / S_{xx} \quad (A4)$$

$$E(b_0) = \beta_0 \quad V(b_0) = \sigma^2 \cdot (1/n + x_m^2 / S_{xx}). \quad (A5)$$

Bei der Varianzanalyse wird die Gesamtsumme der quadrierten Abweichungen $S_{yy} = \sum (y_i - y_m)^2$ in eine Summe der quadrierten Abweichungen SS_R der Rechenwerte y_i' von ihrem Mittelwert y_m und eine Summe der quadrierten Abweichungen SS_E der Meßwerte y_i von den Rechenwerte y_i' zerlegt:

$$S_{yy} = SS_R + SS_E = \sum (y_i' - y_m)^2 + \sum (y_i - y_i')^2. \quad (A6)$$

Während der Anteil $SS_R = b_1 \cdot S_{xy}$ durch den linearen Zusammenhang zwischen x und y erklärt werden kann, liefert der "nicht erklärte" Anteil SS_E einen Schätzwert $e_i = y_i - y_i'$ für den Fehler ϵ_i des Meßwerts von x_i und einen Schätzwert s^2 für die Varianz σ^2 :

$$s^2 = \frac{\sum (y_i - y_i')^2}{n - 2} = \frac{SS_E}{df_E} = MS_E. \quad (A7)$$

Mit df werden die der jeweiligen Summe der quadrierten Abweichungen zugeordneten Freiheitsgrade und mit $MS = SS/df$ die jeweilige mittlere Summe der quadrierten Abweichungen (mean square) bezeichnet. Der (quadrierte) Korrelationskoeffizient r^2 ($0 < r^2 \leq 1$) kann aus SS_R/S_{yy} berechnet werden. Die Ergebnisse lassen sich in folgender Tabelle zusammenfassen:

	Summe d. quad. Abw.	df	MS	F ₀
Regression	$SS_R = b_1 \cdot S_{xy}$	1	MS_R	MS_R/MS_E
Fehler	$SS_E = S_{yy} - SS_R$	n-2	MS_E	
Summe	S_{yy}	n-1		

Der Quotient $F_0 = MS_R/MS_E = [SS_R/1] / [SS_E/(n-2)]$ folgt einer F-Verteilung (mit 1 und n-2 Freiheitsgraden) und ermöglicht es, die Signifikanz der Regression anhand der Hypothesen

$H_0: b_1 = 0$ (Nullhypothese) und $H_1: b_1 \neq 0$ (alternative Hypothese) zu überprüfen. Ist $F_0 > F_{\alpha, 1, n-2}$, so kann H_0 verworfen und demzufolge H_1 akzeptiert werden (α heißt Irrtumswahrscheinlichkeit oder auch Signifikanzniveau). Ist hingegen $F_0 \leq F_{\alpha, 1, n-2}$, so kann angenommen werden, daß kein linearer Zusammenhang zwischen x und y besteht. Sind die Daten unkorreliert, so ist für jedes x_i der beste Schätzwert für y_i durch y_m gegeben.

Falls mehrere Meßpunkte y_{ik} für x_i vorliegen, ist es möglich, SS_E in die Terme SS_{PE} (pure error) und SS_{LOF} (lack of fit) aufzuspalten und die Angemessenheit des Modells (A1) zur Beschreibung des Datensatzes zu überprüfen. Gegebenfalls muß dieses durch ein komplexeres Modell (z.B. Polynom höherer Ordnung) ersetzt werden.

Um die Verträglichkeit der Regressionskoeffizienten mit vorgegebenen Werten β_{10} bzw. β_{00} zu testen, bildet man die Hypothesen $H_0: b_1 = \beta_{10}$ und $H_1: b_1 \neq \beta_{10}$ bzw. $H_0: b_0 = \beta_{00}$ und $H_1: b_0 \neq \beta_{00}$. Unter der Voraussetzung, daß die Fehler ϵ_i normalverteilt sind, folgen

$$t_0 = \frac{b_1 - \beta_{10}}{(MS_E/S_{XX})^{1/2}} \quad \text{und} \quad (A8)$$

$$t_0 = \frac{b_0 - \beta_{00}}{[MS_E \cdot (1/n + x_m^2/S_{XX})]^{1/2}} \quad (A9)$$

einer t -Verteilung mit $n-2$ Freiheitsgraden. Die Nullhypothesen H_0 können jeweils verworfen und die entsprechenden alternativen Hypothesen H_1 angenommen werden, falls $|t_0| > t_{\alpha/2, n-2}$ ist.

Anhand der Varianzen von b_1 und b_0 lassen sich $100 \cdot (1-\alpha)$ -prozentige Konfidenzintervalle um die (empirischen) Regressionskoeffizienten berechnen:

$$b_1 \pm t_{\alpha/2, n-2} \cdot (MS_E/S_{XX})^{1/2} \quad (A10)$$

$$b_0 \pm t_{\alpha/2, n-2} \cdot [MS_E \cdot (1/n + x_m^2/S_{XX})]^{1/2}. \quad (A11)$$

Ein $100 \cdot (1-\alpha)$ -prozentiges Konfidenzintervall um die (empirische) Regressionsgerade an der Stelle x_0 ist gegeben durch:

$$y_0' \pm t_{\alpha/2, n-2} \cdot \{MS_E \cdot [1/n + (x-x_0)^2/S_{XX}]\}^{1/2}. \quad (A12)$$

Die Breite des Intervalls ist eine Funktion von x , das Minimum liegt bei x_m .

VIII. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Musiol, J. Ranft, R. Reif, D. Seeliger, Kern- und Elementarteilchenphysik, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988.
- [2] M. Akiyama (Hrsg.), Design Technology of Fusion Reactors, World Scientific Publishing, Singapur, 1991.
- [3] J.E. Vetter, Proc. 15th Symp. Fusion Technol., Elsevier, Amsterdam (1989) 101.
- [4] E. Roth, J. Charpin, N. Roux, Proc. 15th Symp. Fusion Technol., Elsevier, Amsterdam (1989) 219.
- [5] W. Dienst, H. Zimmermann, J. Nucl. Mater. 155 - 157 (1988) 476.
- [6] H. Zimmermann, KfK 4528, 1989.
- [7] O. Götzmann, KfK 4567, 1989.
- [8] P. Hofmann, W. Dienst, Proc. 16th Symp. Fusion Technol., Elsevier, Amsterdam (1991) 777.
- [9] G. Federici, C.H. Wu, A.R. Raffray, M.C. Billone, J. Nucl. Mater. 187 (1992) 1.
- [10] H. Kwast, R. Conrad, L. Debarberis, A.J. Flipot, P. Kennedy, J.D. Elen, J. Nucl. Mater. 155-157 (1988) 558.
- [11] M. Dalle Donne (Hrsg.), KfK 4928 und 4929, 1991.
- [12] H.R. Ihle, R.-D. Penzhorn und P. Schuster, Fusion Eng. & Design 8 (1989) 393.

- [13] D. Brüning, D. Guggi, H.R. Ihle, A. Neubert, Proc. 13th Symp. Fusion Technol., Pergamon Press, Oxford, 1984, 427.
- [14] U. Fischer, KfK 4790, 1990.
- [15] A. Badawai, A.R. Raffray, M.A. Abdou, Fusion Technol. 21 (1992) 1939.
- [16] R.-D. Penzhorn, J. Anderson, R. Haange, B. Hircq, A. Meikle, Y. Naruse, Fusion Eng. & Design 16 (1991) 141.
- [17] K. Okuno, H. Kudo, Fusion Eng. & Design 8 (1989) 355.
- [18] A.A. Abramenkovs, J.E. Tiliks, V.G. Vasiljev, Fusion Eng. & Design 17 (1991) 61.
- [19] R.J. Pulham, P. Hubberstey, R.A. Chapman, N.P. Young, J. Nucl. Mater. 155 - 157 (1988) 491.
- [20] G. Schumacher, M. Dalle Donne, S. Dorner, J. Nucl. Mater. 155 - 157 (1988) 451.
- [21] F.W. Fifield, D. Kealey, Principles and Practice of Analytical Chemistry, Blackie & Son, Glasgow, 1990.
- [22] C. Adelhelm, M. Dalle Donne (Hrsg.), KfK 4929, 1991, 183.
- [23] A. Skokan, H. Wedemeyer, D. Vollath, E. Günther, Proc. 14th Symp. Fusion Technol., Pergamon Press, Oxford, 1986, 1255.
- [24] H. Völlenknecht, A. Wittman, H. Nowotny, Monatshefte für Chemie 99 (1968) 1380.

- [25] W.F. McClune (Hrsg.), Powder Diffraction File, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, Pa, USA, 1991; Karte 20-637 (Li_4SiO_4), Karte 29-828 (Li_2SiO_3), Karte 32-564 (LiOH).
- [26] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, 1967.
- [27] E.W. Washburn, Proc. Nat. Acad. Sci., USA, 7 (1921) 115.
- [28] J. van Brakel, S. Modry, M. Svata, Powder Tech. 29 (1981) 1.
- [29] M. Kùchle, Material Data Base for the NET Test Blanket Design Studies, KfK, 1990.
- [30] H. Hagymassy, S. Brunauer, R.S. Mikhail, J. Colloid. Interf. Sci. 29 (1969) 485.
- [31] Quantachrome, Eurasburg, unveröffentlicher Bericht.
- [32] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
- [33] Micromeritics, Neuss, Surface Area Analysis, unveröffentlicher Bericht, 1983.
- [34] G. Schumacher, M. Dalle Donne, V. Geiler, R. Huber, I. Schub, Fusion Eng. & Design 17 (1991) 31.
- [35] V. Schauer, M. Dalle Donne, R. Huber, B. Schmitt, G. Schumacher, H. Werle, Proc. 17th Symp. Fusion Technol., Elsevier, Amsterdam (1993) 1479.
- [36] G.W. Hollenberg, J. Nucl. Mater. 103 & 104 (1981) 591.
- [37] A.R. West, F.P. Glaser, J. Mater. Sci. 5 (1970) 557.

- [38] A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, J. Wiley & Sons, New York, 1990.
- [39] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **40** (1918) 1361.
- [40] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1991.
- [41] H. Freundlich, *Kapillarchemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1923.
- [42] J. Zeldowitsh, *Acta Physicochimica USSR* **1** (1935) 961.
- [43] G. Halsey, H.S. Taylor, *J. Chem. Phys.* **15** (1947) 624.
- [44] R. Sips, *J. Chem. Phys.* **16** (1948) 490.
- [45] R. Sips, *J. Chem. Phys.* **18** (1950) 1024.
- [46] J.R. Conder, C.L. Young, *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography*, J. Wiley & Sons, New York, 1979.
- [47] E. Leibnitz, H.G. Struppe, *Handbuch der Gaschromatographie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
- [48] S. Tanaka, A. Kawamoto, K. Yamaguchi, M. Yamawaki, H. Mohri, T. Terai, Y. Takahashi, *Fusion Technol.* **14** (1988) 816.
- [49] A.K. Fischer, C.E. Johnson, *J. Nucl. Mater.* **155 - 157** (1988) 466.
- [50] J.C. Harding, *Recent Advances in Chilled Mirror Hygrometry*, General Eastern Instruments, Watertown, Ma, USA, 1982.
- [51] P. Goldsmith, L.C. Cox, *J. Sci. Instrum.* **44** (1967) 29.

- [52] P.S. Gray, J. Gordon, J. Sci. Instrum. 44 (1967) 84.
- [53] P.J. Bourke, R.W. Dawson, J. Sci. Instrum. 44 (1967) 87.
- [54] Betriebsanleitung für das elektrolytische Hygrometer HM104, Interatom, Bergisch Gladbach.
- [55] T.K. Mehrhoff, Rev. Sci. Instrum. 56 (1985) 1930.
- [56] D. Zatko, J. Ragsdale, Paper 10249, 39th Conf. Analytical Chemistry & Applied Spectroscopy, New Orleans, USA, 1988.
- [57] J. Schulz, Diplomarbeit, FH Aachen, 1980.
- [58] P. Schröder, Diplomarbeit, FH Aachen, 1983.
- [59] W.C. Baker, J.F. Pouchot, J. Air Pollution Control Assoc. 33 (1983) 66.
- [60] H. Petri, Diplomarbeit, FH Frankfurt, 1984.
- [61] E. Constantin, A. Schnell, Mass Spectrometry, Ellis Horwood, Chichester, West Sussex, GB, 1990.
- [62] Heraeus, Hanau, Laborgeräte aus Platin und Platinlegierungen, Informationsschrift, 1989.
- [63] H. Jehn, J. Less Common Metals 100 (1984) 321.
- [64] Huntington Alloys Inc., Huntington, WV, USA, Inconel Alloy 690, Informationsschrift, 1980.
- [65] Vacuumschmelze, Hanau, private Mitteilung.
- [66] D.C. Montgomery, Design and Analysis of Experiments, J. Wiley & Sons, New York, 1984.

- [67] MBW Elektronik, Wettingen, Schweiz, unveröffentlichte Tabellen, zusammengestellt auf der Grundlage von [68].
- [68] D. Sonntag, Zeitschrift für Meteorologie, 29-1 (1979) 8.
- [69] R.C. Weast (Hrsg.), Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1988.
- [70] W. Breitung, J. Lebkücher, M. Möschke, H. Werle, unveröffentlicher Bericht, KfK, 1989.
- [71] A.A. Abramenkovs, J.E. Tiliks, Proc. 3rd Workshop on Modeling Tritium Behavior in Ceramic Fusion Blankets, H. Werle (Hrsg.), KfK, 1991, 150.
- [72] V. Schauer, G. Schumacher, J. Nucl. Mater. 167 (1989) 225.
- [73] R.-D. Penzhorn, private Mitteilung.
- [74] H. Yoshida, S. Konishi, H. Takeshita, T. Kurasawa, H. Watanabe, Y. Naruse, J. Nucl. Mater. 122 & 123 (1984) 934 und JAERI-M 82-194, Tokai-mura, Japan, 1982.
- [75] A.K. Fischer, C.E. Johnson, Fusion Technol. 15 (1989) 1212.
- [76] K. Hilpert, Jül 1744, 1981.
- [77] M. Knudsen, Ann. Phys. 28 (1909) 75.
- [78] J. Drowart, P. Goldfinger, Angew. Chemie 79 (1967) 589.
- [79] J.W. Ward, M.V. Fraser, J. Chem. Phys. 50 (1969) 1877.
- [80] O. Kubaschewski, T.G. Chart, J. Chem. Thermodynamics 6 (1974) 467.

- [81] K. Hilpert, *Chemistry of Inorganic Vapors, in Structure and Bonding* **73**, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [82] H. Kudo, C.H. Wu, H.R. Ihle, *J. Nucl. Mater.* **78** (1978) 380.
- [83] M. Asano, H. Nakagawa, *J. Nucl. Mater.* **161** (1989) 190.
- [84] Y. Ikeda, *Dissertation, Nagoya University, Japan, 1982.*
- [85] E. Schröder, *Massenspektrometrie*, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [86] R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley, D.D. Wagman, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, Am. Soc. Met., Metals Park, Ohio, USA, 1973.
- [87] J.B. Mann, in *Recent Developments in Mass Spectrometry*, K. Ogata und T. Hayakawa (Hrsg.), Tokyo University Press, Tokyo, 1970.
- [88] D. Rapp, P. Englander-Golden, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 1464.
- [89] J. Schutten, F.J. De Heer, H.R. Moustafa, A.J.A. Boerboom, J. Kistemaker, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 3924.
- [90] J. Kordis, K.A. Gingerich, *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 5141.
- [91] R.-D. Penzhorn, H.R. Ihle, S. Huber, P. Schuster und H.J. Ache, *J. Nucl. Mater.* **191 - 194** (1992) 173.
- [92] M.W. Chase, C.A. Davies, J.R. Downey, D.J. Frurip, R.A. McDonald, A.N. Syverud, *JANAF Thermochemical Tables*, *J. Phys. & Chem. Ref. Data*, **14**, Suppl. 1, 1985.

- [93] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1989.
- [94] J. Berkowitz, D.J. Meschi, W.A. Chupka, J. Chem. Phys. 33 (1960) 533.
- [95] M. Tetenbaum, C.E. Johnson, J. Nucl. Mater. 120 (1984) 213.
- [96] H.R. Ihle, R.-D. Penzhorn und P. Schuster, Proc. 17th Symp. Fusion Technol., Elsevier, Amsterdam (1993) 1389.
- [97] R.-D. Penzhorn, H.R. Ihle, S. Huber, P. Schuster, Proc. 16th Symp. Fusion Technol., Elsevier, Amsterdam (1991) 832.
- [98] H.R. Ihle, private Mitteilung.
- [99] M. Nishikawa, Y. Kawamura, K. Munakata, H. Matsumoto, J. Nucl. Mater. 174 (1990) 121.
- [100] K. Stange, Angewandte Statistik, Springer-Verlag, Berlin, 1971.
- [101] J. Czerminski, A. Iwasiewicz, Z. Paszek, A. Sikorski, Statistical Methods in Applied Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1990.

IX. TABELLEN

Tab. 1: Ergebnis der chemischen Analyse des in den Experimenten verwendeten Lithiumorthosilikats.

Tab. 2: Koeffizienten der Gleichung (12).

Tab. 3: Koeffizienten der Isothermen (Gl. 13) vor Subtraktion des Untergrunds für die Experimente mit 18 g Li_4SiO_4 .

Tab. 4: Koeffizienten der untergrundbereinigten Isothermen (Gl. 14) für die Experimente mit 18 g Li_4SiO_4 .

Tab. 5: Koeffizienten der Isothermen vor und nach Subtraktion des Untergrunds für die Experimente mit 2.4 g Li_4SiO_4 (Gl. 13 bzw. 14).

Tab. 6: Koeffizienten der Isobaren (Gl. 15).

Tab. 7: Tritiuminventar (in Gramm) an der Oberfläche von 100 Tonnen Lithiumorthosilikat in Abhängigkeit von der Temperatur bei T_2O -Partialdrücken von 1, 5 und 10 μbar .

Tab. 8: Koeffizienten der Isosteren (Gl. 16).

Tab. 9: Isostere Adsorptionsenthalpien bei unterschiedlichen Oberflächenbelegungen.

Tab. 10: Koeffizienten der Gleichung (13) für die Experimente zur Desorption von H_2O .

Tab. 11: Koeffizienten der Gleichung (29) für die Experimente mit Deuteriumoxid und Deuterium.

Tab. 12: Reaktionsenthalpien für die Experimente mit Deuteriumoxid und Deuterium.

Tab. 1: Ergebnis der chemischen Analyse des in den Experimenten verwendeten Lithiumorthosilikats (Angaben in Massenprozent). Der restliche Massenanteil (54.1%) entfällt auf Sauerstoff und Spuren von Platin, Zirkonium, Chlor, Schwefel und Phosphor.

Element	Massenanteil		
Silizium:	23.13	±	0.03
Lithium:	22.43	±	0.16
Natrium:	0.0130	±	0.0002
Kalium:	0.0040	±	0.0001
Kalzium:	0.018	±	0.001
Magnesium:	0.0051	±	0.0005
Eisen:	0.019	±	0.002
Aluminium:	0.166	±	0.002
Kohlenstoff (gesamt):	0.111	±	0.003

Tab. 2: Koeffizienten der Gleichung (12). $p_S(H_2O)$ ist der dem gemessenen Taupunkt und $p_B(H_2O)$ der der Temperatur des Befeuchters entsprechende Wasserdampfpartialdruck.

$p_X(H_2O)$	b_1	b_0	r^2
Experimente mit 2.4 g Li_4SiO_4			
$p_S(H_2O)$	1.102	0.048	0.992
$p_B(H_2O)$	1.275	-0.270	0.978
Experimente mit 18 g Li_4SiO_4			
$p_S(H_2O)$	1.078	0.052	0.999
$p_B(H_2O)$	1.190	-0.204	0.975

Tab. 3: Koeffizienten der Isothermen (Gl. 13) vor Subtraktion des jeweiligen Untergrunds (U) für die Experimente mit 18 g Li_4SiO_4 ($F_{0.05,1,5} = 6.61$, $F_{0.05,1,8} = 5.32$, $F_{0.05,1,16} = 4.49$).

T/K	b_1	δb_1	b_0	δb_0	r^2	F_0
Isothermen (I)						
623	0.391	0.154	0.811	0.088	0.811	34
723	0.522	0.169	0.465	0.109	0.927	63
823	0.578	0.133	0.300	0.079	0.926	100
923	0.527	0.040	0.253	0.025	0.996	1163
1023	0.641	0.043	0.058	0.025	0.993	1187
1123	0.617	0.076	0.004	0.047	0.989	434
U	0.716	0.115	-0.881	0.067	0.916	175
Isothermen (II)						
623	0.600	0.169	0.414	0.097	0.894	67
723	0.374	0.180	0.433	0.117	0.850	28
823	0.357	0.162	0.423	0.096	0.764	26
923	0.443	0.160	0.348	0.102	0.911	51
1023	0.590	0.243	0.133	0.141	0.796	31
1123	0.557	0.072	0.122	0.045	0.987	392
U	0.555	0.132	-0.025	0.077	0.833	80
Isothermen (I+II)						
623	0.461	0.100	0.959	0.058	0.934	112
723	0.456	0.120	0.751	0.077	0.951	96
823	0.464	0.079	0.669	0.047	0.958	190
923	0.485	0.095	0.603	0.061	0.972	171
1023	0.608	0.126	0.404	0.073	0.939	124
1123	0.585	0.049	0.368	0.030	0.995	949
U	0.579	0.124	0.032	0.073	0.859	97

Tab. 4: Koeffizienten der untergrundbereinigten Isothermen (Gl. 14) für die Experimente mit 18 g Li_4SiO_4 ($F_{0.05,1,5} = 6.61$, $F_{0.05,1,8} = 5.32$).

T/K	b_1	δb_1	b_0	δb_0	r^2	F_0
Isothermen (I)						
623	0.381	0.158	0.371	0.091	0.794	31
723	0.510	0.179	0.014	0.116	0.915	54
823	0.567	0.144	-0.162	0.085	0.912	83
923	0.508	0.044	-0.211	0.028	0.994	875
1023	0.631	0.049	-0.428	0.029	0.991	880
1123	0.601	0.088	-0.488	0.055	0.984	309
Isothermen (II)						
623	0.625	0.266	-0.220	0.153	0.786	29
723	-	-	-	-	-	3.33
823	-	-	-	-	-	1.18
923	-	-	-	-	-	5.87
1023	-	-	-	-	-	3.78
1123	0.559	0.241	-0.855	0.150	0.877	36
Isothermen (I+II)						
623	0.442	0.116	0.473	0.066	0.907	78
723	0.422	0.153	0.228	0.099	0.910	50
823	0.421	0.109	0.124	0.064	0.908	79
923	0.442	0.138	0.037	0.088	0.931	68
1023	0.625	0.207	-0.267	0.120	0.858	49
1123	0.591	0.091	-0.332	0.056	0.983	281

Anmerkung: Aufgrund der niedrigen F_0 -Werte ist bei 723, 823, 923 und 1023 K eine lineare Beziehung zwischen den Logarithmen von $n(\text{H}_2\text{O}, \text{II})$ und $p(\text{H}_2\text{O})$ nicht zu rechtfertigen. Bei diesen Temperaturen betragen die Mittelwerte von $n(\text{H}_2\text{O}, \text{II})$: 0.88, 0.78, 0.71 bzw. 0.36 ($\mu\text{mol H}_2\text{O} / \text{mol Li}_4\text{SiO}_4$).

Tab. 5: Koeffizienten der Isothermen 1.) vor und 2.) nach Subtraktion des Untergrunds (U) für die Experimente mit 2.4 g Li_4SiO_4 (Gl. 13 bzw. 14) ($F_{0.05,1,6} = 5.99$, $F_{0.05,1,13} = 4.67$).

T/K	b_1	δb_1	b_0	δb_0	r^2	F_0
1. Isothermen (I)						
623	0.610	0.106	-0.354	0.064	0.971	200
823	0.658	0.115	-0.481	0.069	0.970	195
1023	0.659	0.127	-0.595	0.075	0.964	162
U	0.849	0.047	-1.087	0.028	0.992	1522
2. Isothermen (I)						
623	0.526	0.147	0.005	0.089	0.927	76
823	0.562	0.170	-0.155	0.101	0.916	66
1023	0.503	0.242	-0.309	0.144	0.812	26

Tab. 6: Koeffizienten der Isobaren (I+II) gemäß Gleichung 15 ($F_{0.05,1,4} = 7.71$).

$\text{PH}_2\text{O}/\mu\text{bar}$	b_1/K	$\delta b_1/\text{K}$	b_0	δb_0	r^2	F_0
1	1109	366	-1.279	0.445	0.947	71
3	990	234	-0.903	0.285	0.972	138
5	935	188	-0.728	0.229	0.980	191
10	860	162	-0.491	0.197	0.982	217

Tab. 7: Tritiuminventar (in Gramm) an der Oberfläche von 100 Tonnen Lithiumorthosilikat in Abhängigkeit von der Temperatur bei T₂O-Partialdrücken von 1, 5 und 10 μ bar.

T/K	1 μ bar	5 μ bar	10 μ bar
673	11.7	22.9	30.6
773	7.2	15.2	20.9
873	4.9	11.0	15.6
973	3.6	8.5	12.4
1073	2.8	7.0	10.2

Tab. 8: Koeffizienten der Isosteren (I+II) gemäß Gleichung 16 ($F_{0.05,1,4} = 7.71$).

θ	b_1/K	$\delta b_1/K$	b_0	δb_0	r^2	F_0
0.005	-2277	493	2.50	0.60	0.970	165
0.010	-1992	301	2.79	0.37	0.988	338
0.015	-1826	320	2.96	0.39	0.984	251
0.020	-1708	415	3.08	0.51	0.971	131

Tab. 9: Isostere Adsorptionsenthalpien $\Delta H^\circ_{\text{ads}} \pm \delta(\Delta H^\circ_{\text{ads}})$ bei verschiedenen Oberflächenbelegungen θ . Die Enthalpien wurden einer Temperatur von 873 K zugeordnet.

θ	$\Delta H^\circ_{\text{ads}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\delta(\Delta H^\circ_{\text{ads}})/\text{kJ mol}^{-1}$
0.005	-43.6	9.4
0.010	-38.1	5.8
0.015	-35.0	6.1
0.020	-32.7	7.9

Tab. 10: Koeffizienten der Gleichung (13) für die Experimente zur Desorption von H₂O ($F_{0.05,1,5} = 6.61$, $F_{0.05,1,6} = 5.99$, $F_{0.05,1,7} = 5.59$).

T/K	b_1	δb_1	b_0	δb_0	r^2	F_0
623	0.626	0.253	0.951	0.152	0.830	34
723	0.378	0.121	0.889	0.055	0.928	64
823	0.483	0.373	0.716	0.214	0.627	10
923	0.584	0.039	0.547	0.025	0.997	1453
1023	0.633	0.135	0.396	0.082	0.946	124
1123	0.605	0.097	0.410	0.060	0.981	256

Tab. 11: Koeffizienten der Gleichung (29) für die Experimente mit Deuteriumoxid und Deuterium ($F_{0.05,1,5} = 6.61$, $F_{0.05,1,6} = 5.99$, $F_{0.05,1,27} = 4.21$).

Exp.	b_1/K	$\delta b_1/K$	b_0	δb_0	r^2	F_0
Experimente mit D ₂ O(g)						
A	24430	727	10.76	0.56	0.994	4754
I	18389	484	6.50	0.38	0.999	8684
II	19316	677	7.10	0.53	0.999	4865
III	20128	1099	7.61	0.85	0.998	2011
IV	22982	1924	9.54	1.50	0.994	881
Experimente mit D ₂ (g)						
1	20323	1264	7.52	0.97	0.996	1548
2	21295	1951	8.29	1.49	0.992	713
3	23768	2703	9.92	2.07	0.987	463
4	25153	2849	10.92	2.18	0.987	467
5	23843	2833	10.01	1.93	0.986	424
6	25541	2687	11.28	2.06	0.989	541

Tab. 12: Reaktionsenthalpien $\Delta H^\circ \pm \delta(\Delta H^\circ)$ für die Experimente mit Deuteriumoxid und Deuterium ($T_S = 298.15$ K).

Exp.	$\frac{T_m}{K}$	$\frac{\Delta H^\circ(T_m)}{kJ/mol}$	$\frac{\delta[\Delta H^\circ(T_m)]}{kJ/mol}$	$\frac{\Delta H^\circ(T_S)}{kJ/mol}$	$\frac{\delta[\Delta H^\circ(T_S)]}{kJ/mol}$
Experimente mit D ₂ O(g)					
A	1305	467.7	13.9	469.2	0.8
I	1291	352.1	9.3	458.7	7.0
II	1291	369.8	13.0	461.6	6.4
III	1293	385.3	21.0	464.5	5.6
IV	1307	440.0	36.8	471.9	3.1
Experimente mit D ₂ (g)					
1	1302	389.1	24.2	471.7	5.0
2	1305	407.7	37.4	471.2	4.3
3	1304	455.0	51.7	477.4	3.1
4	1304	481.5	54.5	478.9	2.7
5	1303	456.5	54.2	476.6	3.1
6	1304	489.0	51.4	477.3	2.6