









Forschungsberichte  
aus dem  
Institut für  
Höchstfrequenztechnik  
und Elektronik  
der  
Universität Karlsruhe (TH)

Herausgeber:  
Prof. Dr.-Ing. W. Wiesbeck

Ralph Schertlen

## **Mikrowellenprozessierung nano- technologischer Strukturen am Beispiel von Zeolithen**

Copyright: Institut für Höchstfrequenztechnik und Elektronik  
Universität Karlsruhe (TH), 2002

alle Rechte vorbehalten

Druck: Druckerei Gunter Dünnbier, 02779 Großschönau,  
[www.druckerei-duennbier.com](http://www.druckerei-duennbier.com)  
Tel. 035841-36757

ISSN: 0942-2935

## **Vorwort des Herausgebers**

Die Bearbeitung und Forschung in interdisziplinären Aufgabenstellungen war in der Vergangenheit sehr schwierig, ist noch immer schwierig, aber für die Zukunft unabdingbar. In der Interdisziplinarität liegen Chancen für die Zukunft, wie sie in reinrassigen Forschungsgebieten wesentlich weniger konzentriert anzutreffen sind. Ein sehr gutes Beispiel ist die vorliegende Dissertation von Herrn Schertlen. Er hat durch die Verbindung von Chemie, Hochfrequenztechnik und Elektrotechnik, verbunden mit umfangreichen Experimenten und theoretischen Untersuchungen eine Tür in die Nanotechnologie aufgestoßen. Die umfangreichen Grundlagenarbeiten und die gezielte Prozessierung von Zeolithen haben erstmals in diesem Bereich zu kontrollierten Ergebnissen bei der Anwendung von Mikrowellen zur Heizung geführt. Ein sehr großes Verdienst von Dr. Schertlen ist die Bestimmung der Materialparameter von Zeolith über der Temperatur und der Frequenz. Damit wird die Möglichkeit für Simulationen und für angepasste Applikatoren eröffnet. Diese Applikatoren, einer für Referenzzwecke, einer für Durchlaufbetrieb und einer mit überlagertem statischen Magnetfeld zeigen in dem damit prozessierten Zeolithen die technische Handhabbarkeit derartiger Prozesse. Als Highlight ergab sich schließlich, dass bei überlagertem statischen Magnetfeld Dotierungsmaterialien in Zeolithröhren eingeschlossen werden können.

Ich wünsche, dass diese Arbeit viele junge Forscher dazu anregt, das schwierige Feld der Interdisziplinarität zu betreten und die Grenzbereiche zwischen den Ingenieurwissenschaften und den Naturwissenschaften bei detaillierten Aufgabenstellungen technischen Lösungen zuzuführen.

Herrn Dr. Schertlen wünsche ich für die Zukunft alles Gute und immer ein angemessenes Maß an Interdisziplinarität.

Prof. Dr.-Ing. Werner Wiesbeck

- Institutsleiter -

**Forschungsberichte aus dem  
Institut für Höchstfrequenztechnik und Elektronik  
der Universität Karlsruhe (TH)**

---

Herausgeber: Prof. Dr.-Ing. Werner Wiesbeck

- Band 1 Daniel Kähny  
**Modellierung und meßtechnische Verifikation polarimetrischer, mono- und bistatischer Radarsignaturen und deren Klassifizierung**
- Band 2 Eberhardt Heidrich  
**Theoretische und experimentelle Charakterisierung der polarimetrischen Strahlungs- und Streueigenschaften von Antennen**
- Band 3 Thomas Kürner  
**Charakterisierung digitaler Funksysteme mit einem breitbandigen Wellenausbreitungsmodell**
- Band 4 Jürgen Kehrbeck  
**Mikrowellen-Doppler-Sensor zur Geschwindigkeits- und Wegmessung - System-Modellierung und Verifikation**
- Band 5 Christian Bornkessel  
**Analyse und Optimierung der elektrodynamischen Eigenschaften von EMV-Absorberkammern durch numerische Feldberechnung**
- Band 6 Rainer Speck  
**Hochempfindliche Impedanzmessungen an Supraleiter / Festelektrolyt-Kontakten**
- Band 7 Edward Pillai  
**Derivation of Equivalent Circuits for Multilayer PCB and Chip Package Discontinuities Using Full Wave Models**
- Band 8 Dieter J. Cichon  
**Strahlenoptische Modellierung der Wellenausbreitung in urbanen Mikro- und Pikofunkzellen**
- Band 9 Gerd Gottwald  
**Numerische Analyse konformer Streifenleitungsantennen in mehrlagigen Zylindern mittels der Spektralbereichsmethode**
- Band 10 Norbert Geng  
**Modellierung der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Funksystemen durch Lösung der parabolischen Approximation der Helmholtz-Gleichung**
- Band 11 Torsten C. Becker  
**Verfahren und Kriterien zur Planung von Gleichwellennetzen für den Digitalen Hörrundfunk DAB (Digital Audio Broadcasting)**
- Band 12 Friedhelm Rostan  
**Dual polarisierte Microstrip-Patch-Arrays für zukünftige satellitengestützte SAR-Systeme**

**Forschungsberichte aus dem  
Institut für Höchstfrequenztechnik und Elektronik  
der Universität Karlsruhe (TH)**

---

- Band 13 Marcus Demmler  
**Vektorkorrigiertes Großsignal-Meßsystem zur nichtlinearen Charakterisierung von Mikrowellentransistoren**
- Band 14 Andreas Froese  
**Elektrochemisches Phasengrenzverhalten von Supraleitern**
- Band 15 Jürgen v. Hagen  
**Wide Band Electromagnetic Aperture Coupling to a Cavity: An Integral Representation Based Model**
- Band 16 Ralf Pötzschke  
**Nanostrukturierung von Festkörperflächen durch elektrochemische Metallphasenbildung**
- Band 17 Jean Parlebas  
**Numerische Berechnung mehrlagiger dualer planarer Antennen mit koplplanarer Speisung**
- Band 18 Frank Demmerle  
**Bikonische Antenne mit mehrmodiger Anregung für den räumlichen Mehrfachzugriff (SDMA)**
- Band 19 Eckard Steiger  
**Modellierung der Ausbreitung in extrakorporalen Therapien eingesetzter Ultraschallimpulse hoher Intensität**
- Band 20 Frederik Küchen  
**Auf Wellenausbreitungsmodellen basierende Planung terrestrischer COFDM-Gleichwellennetze für den mobilen Empfang**
- Band 21 Klaus Schmitt  
**Dreidimensionale, interferometrische Radarverfahren im Nahbereich und ihre meßtechnische Verifikation**
- Band 22 Frederik Küchen, Torsten C. Becker, Werner Wiesbeck  
**Grundlagen und Anwendungen von Planungswerkzeugen für den digitalen terrestrischen Rundfunk**
- Band 23 Thomas Zwick  
**Die Modellierung von richtungsaufgelösten Mehrwegegebäudefunkkanälen durch markierte Poisson-Prozesse**
- Band 24 Dirk Didascalou  
**Ray-Optical Wave Propagation Modelling in Arbitrarily Shaped Tunnels**
- Band 25 Hans Rudolf  
**Increase of Information by Polarimetric Radar Systems**

**Forschungsberichte aus dem  
Institut für Höchstfrequenztechnik und Elektronik  
der Universität Karlsruhe (TH)**

---

- Band 26 Martin Döttling  
**Strahlenoptisches Wellenausbreitungsmodell und Systemstudien für den Satellitenmobilfunk**
- Band 27 Jens Haala  
**Analyse von Mikrowellenheizprozessen mittels selbstkonsistenter finiter Integrationsverfahren**
- Band 28 Eberhard Gschwendtner  
**Breitbandige Multifunktionsantennen für den konformen Einbau in Kraftfahrzeuge**
- Band 29 Dietmar Löffler  
**Breitbandige, zylinderkonforme Streifenleitungsantennen für den Einsatz in Kommunikation und Sensorik**
- Band 30 Xuemin Huang  
**Automatic Cell Planning for Mobile Network Design: Optimization Models and Algorithms**
- Band 31 Martin Fritzsche  
**Anwendung von Verfahren der Mustererkennung zur Detektion von Landminen mit Georadaren**
- Band 32 Siegfried Ginter  
**Selbstkonsistente Modellierung der Erhitzung von biologischem Gewebe durch hochinvasiven Ultraschall**
- Band 33 Young Jin Park  
**Applications of Photonic Bandgap Structures with Arbitrary Surface Impedance to Luneburg Lenses for Automotive Radar**
- Band 34 Alexander Herschlein  
**Entwicklung numerischer Verfahren zur Feldberechnung konformer Antennen auf Oberflächen höherer Ordnung**
- Band 35 Ralph Schertlen  
**Mikrowellenprozessierung nanotechnologischer Strukturen am Beispiel von Zeolithen**

# Mikrowellenprozessierung nanotechnologischer Strukturen am Beispiel von Zeolithen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

## DOKTOR-INGENIEURS

von der Fakultät für  
Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Universität Fridericiana Karlsruhe  
genehmigte

## DISSERTATION

von

Diplom-Ingenieur

**Ralph Schertlen**

aus Stuttgart

Tag der mündlichen Prüfung:

Hauptreferent:

Korreferentin:

Korreferent:

Karlsruhe:

09. Juli 2002

Prof. Dr.-Ing. Werner Wiesbeck

Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée

Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Lorenz

10. Juli 2002





# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Höchstfrequenztechnik und Elektronik (IHE) der Universität Karlsruhe.

Mein Dank gilt dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr.-Ing. Werner Wiesbeck, für die Unterstützung meiner Forschungstätigkeit und für die Übernahme des Hauptreferats. Ebenso bedanke ich mich bei Frau Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée und bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Lorenz für die Übernahme der Korreferate.

Das angenehme Umfeld des Instituts sowie die Zusammenarbeit mit und die Unterstützung von den Mitarbeitern haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ebenso waren zahlreiche Studienarbeiter, Diplomanden und wissenschaftliche Hilfskräfte daran beteiligt, Beiträge für einen erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit beizusteuern. Ihnen allen gebührt deshalb großer Dank.

Ferner bedanke ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Jean Parlebas für die herausragende Unterstützung bei der Erstellung der schriftlichen Ausarbeitung sowie bei Herrn Dipl.-Ing. Yan Venot für die fachlichen Diskussionen und die tatkräftige Unterstützung.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir auf dem Weg zur Promotion stets hilfsbereit zur Seite standen.

Karlsruhe, im Juli 2002

Ralph Schertlen



# Inhaltsverzeichnis

<b>Liste verwendeter Abkürzungen und Symbole</b>	<b>V</b>
<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Zeolithprozessierung mit Mikrowellen</b>	<b>3</b>
1.1 Definition der Prozessierung mit Mikrowellen . . . . .	3
1.1.1 Strahlungseinfluss auf die Materie . . . . .	4
1.1.2 Wärmeerzeugung durch Mikrowellen . . . . .	4
1.1.3 Vermuteter Mikrowelleneffekt . . . . .	4
1.2 Zeolithe - Eine kurze Einführung . . . . .	5
1.2.1 Struktur von Zeolithen . . . . .	5
1.2.2 Anwendung von Zeolithen . . . . .	6
1.3 Prozessierungsmethoden für Zeolithe . . . . .	7
1.3.1 Wissenschaftlicher Ansatz zum Vergleich der Prozessierungsmethoden für Zeolithe . . . . .	7
1.3.2 Homogene Heizung mit Mikrowellen - Definition und Erwartung . . . . .	8
1.3.3 Gradientenheizung mit Mikrowellen - Definition und Erwartung . . . . .	9
1.3.4 Konventionelle Prozessierung . . . . .	9
1.3.5 Prozessierung in der Haushaltsmikrowelle . . . . .	10
1.4 Mikrowellenapplikatoren . . . . .	11
1.4.1 Der ideale Mikrowellenapplikator . . . . .	12
1.4.2 Frequenzaspekte . . . . .	13
1.4.3 Gezielte Feldverteilungen . . . . .	14
<b>2 Dielektrische Charakterisierung von Zeolithen</b>	<b>15</b>
2.1 Messung der Dielektrizitätszahlen von Zeolithen . . . . .	15
2.1.1 Untersuchte Zeolithe . . . . .	16
2.1.2 Messaufbau und Messverfahren . . . . .	17
2.2 Messergebnisse der Zeolithgele . . . . .	19

2.2.1	Ergebnisse für ZSM-5 . . . . .	20
2.2.2	Ergebnisse für VPI-5 ( $\text{AlPO}_4$ ) . . . . .	23
2.2.3	Ergebnisse für Zeolith X (NaX) . . . . .	27
2.2.4	Ergebnisse für Zeolith A (NaA) . . . . .	31
2.2.5	Ableitung wichtiger Größen . . . . .	35
2.3	Daten der Pulver . . . . .	35
2.3.1	Daten der trockenen Pulver . . . . .	35
2.3.2	Daten der dotierten Pulver . . . . .	37
2.4	Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Zeolithgelen . . . . .	40
2.4.1	Messaufbau und Messverfahren zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit . . . . .	40
2.5	Zuordnung von physikalischen Eigenschaften zu den gemessenen Phänomenen . . . . .	41
2.5.1	Leitfähigkeit als Teil der effektiven dielektrischen Verluste . . . . .	41
2.5.2	Rein dielektrische Verluste . . . . .	43
2.5.3	Resonanzphänomene . . . . .	45
2.6	Zusammenfassung der dielektrischen Charakterisierung . . . . .	46
<b>3</b>	<b>Referenzapplikator für die Zeolithprozessierung</b> . . . . .	<b>47</b>
3.1	Wissenschaftliche Untersuchung von Mikrowellenheizprozessen zur Nanostrukturherstellung . . . . .	47
3.2	Anforderungen an die Prozessgutmenge und an den Referenzapplikator . . . . .	48
3.2.1	Prozessierung im Referenzapplikator . . . . .	48
3.2.2	Volumen zur Prozessierung . . . . .	48
3.2.3	Gleiche Bedingungen für die unterschiedlichen Wärmeverteilungen . . . . .	49
3.3	Konzepte für den Referenzapplikator . . . . .	50
3.3.1	Vergleich möglicher Konzepte . . . . .	51
3.4	Koaxialapplikator . . . . .	51
3.4.1	Isolationsmaßnahmen am Applikator . . . . .	56
3.5	Elektromagnetische Berechnung des Referenzapplikators . . . . .	57
3.5.1	Simulationswerkzeug, Verfahren und Genauigkeit . . . . .	58
3.5.2	Ansätze zur Erzielung der Feldverteilungen . . . . .	58
3.6	Berechnungsergebnisse für den Referenzapplikator . . . . .	62
3.6.1	Homogener Leistungseintrag für Zeolith A . . . . .	65
3.6.2	Homogener Leistungseintrag für ZSM-5 . . . . .	67
3.6.3	Homogener Leistungseintrag für VPI-5 . . . . .	68
3.6.4	Gradientenartiger Leistungseintrag für NaA . . . . .	71
3.6.5	Gradientenartiger Leistungseintrag für ZSM-5 . . . . .	72
3.6.6	Gradientenartiger Leistungseintrag für VPI-5 . . . . .	73
3.6.7	Vergleich der Applikatoren . . . . .	74
3.7	Thermische Berechnung des Applikators . . . . .	75

3.7.1	Thermische Simulationen der Applikatoren . . . . .	75
3.7.2	Thermische Simulation während des Aufheizvorgangs . . . . .	76
3.8	Realisierung des Referenzapplikators . . . . .	77
3.8.1	Applikatorbestandteile . . . . .	77
3.8.2	Verwendete Materialien . . . . .	79
3.8.3	Dichtungen und Messsensoren . . . . .	80
3.9	Messungen am Referenzapplikator . . . . .	81
3.9.1	Sensorik am Applikator . . . . .	82
3.9.2	Temperaturmessungen . . . . .	83
3.9.3	Heizrate und Wirkungsgrad . . . . .	84
3.10	Prozessierung mit dem Referenzapplikator . . . . .	85
3.10.1	Prozessierung von Zeolith A . . . . .	85
3.10.2	Prozessierung von ZSM-5 . . . . .	87
3.10.3	Prozessierung von VPI5 . . . . .	88
3.11	Beurteilung der Prozessierung . . . . .	90
3.11.1	Prozessierungsverhalten im Referenzapplikator . . . . .	90
3.11.2	Vergleich der fertig prozessierten Zeolithe aus den verschie- denen Applikatoren . . . . .	91
<b>4</b>	<b>Applikator für den Durchflussbetrieb zur Zeolithprozessierung</b>	<b>93</b>
4.1	Methode der kontinuierlichen Prozessierung . . . . .	93
4.1.1	Erzielung größerer Mengen im Durchflussbetrieb . . . . .	94
4.1.2	Anforderungen an den Applikator . . . . .	95
4.2	Zylinderapplikator mit bikonischer Einspeisung . . . . .	96
4.2.1	Modell des zylindrischen Applikators mit bikonischer Ein- speisung . . . . .	96
4.2.2	Geometrie des bikonischen Übergangs . . . . .	97
4.2.3	Durchleitungsdurchmesser und Homogenität . . . . .	97
4.2.4	Optimierung der Anpassung . . . . .	98
4.2.5	Abstand der Durchleitungen vom Basisdurchmesser . . . . .	100
4.2.6	Feldverteilung . . . . .	100
4.3	Thermische Analyse . . . . .	101
4.3.1	Materialparameter für die thermische Analyse . . . . .	102
4.3.2	Simulationsergebnis . . . . .	102
4.4	Konstruktionsgesichtspunkte . . . . .	103
4.4.1	Aufbau . . . . .	103
4.5	Messergebnisse . . . . .	107
4.5.1	Messung des Reflexionsfaktors . . . . .	108
4.5.2	Messung der Heizrate . . . . .	109
4.5.3	Durchflussversuch mit Kochsalzlösung . . . . .	113
4.6	Ausblick: Modulares Mikrowellenheizsystem . . . . .	114
4.6.1	Temperaturregelung und aktive Wärmeisolation . . . . .	114
4.6.2	Schritte zur Systemintegration . . . . .	115

4.7	Zusammenfassung des Durchflussapplikators . . . . .	115
<b>5</b>	<b>Zeolithe als Gussformen für die Nanotechnologie</b>	<b>117</b>
5.1	Einsatz fertig prozessierter Zeolithe . . . . .	117
5.1.1	Anwendung von Zeolithen als Gussform für nanostrukturier- te Teile . . . . .	118
5.1.2	Befüllung der Zeolithkäfige mit fremden Molekülen . . . . .	118
5.1.3	Erwartung an dieses Einsatzfeld . . . . .	120
5.2	Entwurf eines Mikrowellenmagnetfeldapplikators . . . . .	121
5.2.1	Zeolithe mit Dotierung in einem Magnetfeld . . . . .	121
5.2.2	Überlagerung des Magnetfeldes . . . . .	121
5.2.3	Mikrowellenausbreitung im Mikrowellenmagnetfeldapplikator	124
5.3	Realisierung des Mikrowellenmagnetfeldapplikators . . . . .	130
5.3.1	Aufbau des Mikrowellenmagnetfeldapplikators . . . . .	130
5.3.2	Abmessungen, Materialien und Prozessierungsbedingungen	131
5.3.3	Sensorik zur Messung von Temperatur und Magnetfeld . . .	133
5.3.4	Einsatz des Mikrowellenmagnetfeldapplikators . . . . .	135
5.4	Prozessierungsergebnisse des dotierten Zeolithpulvers . . . . .	136
5.4.1	Ergebnisse im Applikator ohne überlagertes Magnetfeld . .	137
5.4.2	Ergebnisse im Applikator mit überlagertem Magnetfeld . .	139
5.5	Prozessierung unter statischem Magnetfeld . . . . .	142
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>143</b>
<b>A</b>	<b>Dielektrische Eigenschaften der Materialien</b>	<b>145</b>
A.1	Wechselwirkung der Materie mit dem elektrischen Feld . . . . .	145
A.2	Polarisationsmechanismen . . . . .	146
A.3	Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätszahl . . . . .	147
A.4	Leitfähigkeit als Anteil der dielektrischen Verluste . . . . .	147
<b>B</b>	<b>Umwandlung elektromagnetischer Energie in Wärme</b>	<b>149</b>
B.1	Wellengrößen im Material . . . . .	150
B.2	Zusammenhang der Feldgrößen und Ströme mit der Wärmeleistung	150
<b>C</b>	<b>Leistungsverteilung im Gradientenapplikator</b>	<b>152</b>
<b>D</b>	<b>Zusammensetzung der Zeolithgelansatzmischungen</b>	<b>153</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>155</b>

# Liste verwendeter Abkürzungen und Symbole

## Abkürzungen

FIMP	Finite Integrations Methode Programm (Simulationssoftware)
HFSS	High Frequency Structure Simulator (Simulationssoftware)
ISM	Industrial Scientific Medical
MHE	Microwave Heating Equipment
MW	Mikrowelle
NWA	Netzwerkanalysator
PEEK	Plastikmaterial
TE	Transversal Elektrisch
TEM	Transversal Elektrisch Magnetisch
TM	Transversal Magnetisch

## Chemische Symbole

(110)	Kristallorientierung
Al	Aluminium
AlPO	Zeolith, andere Bezeichnung für VPI-5
Cl	Chlor
DPA	Dipropylamin
DPB	Diphenylbutadien
H	Wasserstoff
MMA	Methylmethacrylat
Na	Natrium
NaA	Zeolith A
NaX	Zeolith X
NaY	Zeolith Y

O	Sauerstoff
P	Phosphor
PMMA	Polymethylmethacrylat
Si	Silizium
TPABr	Tetrapropylamoniumbromid
VPI-5	Zeolith
ZSM-5	Zeolith

## Einheiten

A	Ampere
C	Celsius
cm	Zentimeter
dB	Dezibel
dBm	Dezibel bezogen auf 1 Milliwatt
g	Gramm
GHz	Gigahertz
h	Stunde
Hz	Hertz
K	Kelvin
kHz	Kilohertz
kV	Kilovolt
kW	Kilowatt
l	Liter
m	Meter
mA	Milliampere
MHz	Megahertz
Min.	Minute
ml	Milliliter
mm	Millimeter
MPa	Megapascal
mT	Millitesla
$\mu\text{m}$	Mikrometer
MW	Megawatt
nm	Nanometer
s	Sekunde
S	Siemens
T	Temperatur
V	Volt
W	Watt



## Griechische Symbole

$\alpha$	Konuswinkel
$\delta$	Eindringtiefe
$\Delta$	Differenz
$\varepsilon$	Dielektrizitätszahl $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$
$\varepsilon_0$	Permittivität des Vakuums, Dielektrizitätskonstante ( $8.855 \cdot 10^{-12}$ As/Vm)
$\varepsilon_r$	relative Permittivität, Dielektrizitätszahl
$\varepsilon_r'$	Realteil der relativen Permittivität
$\varepsilon_r''$	effektiver Verlustanteil der Permittivität (einschließlich elektrischer Leitfähigkeit)
$\varepsilon_{r,D}''$	dielektrischer Verlustanteil der Permittivität (ohne elektrische Leitfähigkeit)
$\varphi$	Winkel
$\kappa$	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu_0$	Permeabilität des Vakuums ( $4\pi \cdot 10^{-7}$ Vs/Am)
$\mu_r$	relative Permeabilität
$\mu_r'$	Realteil der relativen Permeabilität
$\mu_r''$	effektiver Verlustanteil der Permeabilität
$\rho$	Dichte
$\sigma$	elektrische Leitfähigkeit
$\tan \delta$	Verlustfaktor
$\tau$	Zeitkonstante
$\omega$	Kreisfrequenz ( $2\pi f$ )
$\Omega$	Ohm

## Indizes

ab	Abstand zwischen Zeolithgel und Koaxialleiterabschluss
d	dissipiert
<i>eff</i>	Effektivwert
el	Elektrisch
h	Heiz, Heizanteil
k	Kegel
koax	Koaxialleiter
M	Material
max	Maximalwert
min	Minimalwert

p	Prozessiert
P	Prozess
r	Reflektiert
r	Relativwert
t	Transmittiert
Tef	Teflon
u	Unprozessiert
z	Zugeführt
zeo	Zeolith

## Lateinische Symbole

$b$	Breite
$\vec{B}$	magnetische Induktion ( $\text{Vs}/\text{m}^2$ )
$c$	Wärmekapazität
$c_0$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum $c_0 = 2.997925 \cdot 10^8 \text{m/s}$
$d, D$	Durchmesser
$\vec{D}$	elektrische Verschiebungsdichte ( $\text{As}/\text{m}^2$ )
$\vec{E}$	elektrische Feldstärke ( $\text{V}/\text{m}$ )
$f$	Frequenz (Hz)
$h$	Höhe
$\vec{H}$	magnetische Feldstärke ( $\text{A}/\text{m}$ )
$I$	elektrischer Strom (A)
$\vec{J}$	Stromdichte ( $\text{A}/\text{m}^2$ )
$\vec{J}_F$	Flächenstromdichte (Strombelag) ( $\text{A}/\text{m}$ )
$\vec{J}_V$	Verschiebungsstromdichte ( $\text{A}/\text{m}^2$ )
$L$	Spulenlänge
$m$	Masse
$m, n$	ganze Zahlen
$M, N$	ganze Zahlen, Modenindizes
$N$	Anzahl der Durchleitungen
$N$ -Stecker	Koaxialstecker Navy-Norm
$p$	Leistungsdichte ( $\text{VA}/\text{m}^3$ )
$P$	Leistung (VA)
$r, R$	Radius
$S, S_{ik}$	Streu-(S)-Parameter
$SMA$ -Stecker	Koaxialstecker 3.5 mm
$U$	Spannung (V)
$w$	Energiedichte ( $\text{VAs}/\text{m}^3$ )

$W$	Energie (VAs)
$x, y, z$	Koordinaten, ganze Zahlen
$Z, \underline{Z}$	Impedanz, real und komplex
$Z_0$	Freiraumwellenwiderstand

## Mathematische Symbole

$\underline{A}$	komplexe Zahl
$\vec{A}$	Vektor
$j$	Imaginäre Einheit $\sqrt{-1}$
$\partial$	Differentialoperator
$\nabla$	Nablaoperator
$\times$	Kreuzprodukt
$\Delta$	Laplaceoperator ( $\nabla \cdot \nabla$ )
$\int$	Integral
$\nabla \times \vec{A}$	Rotation
$\nabla \cdot \vec{A}$	Divergenz
$\nabla A$	Gradient
$^\circ$	Grad



# Einleitung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der mikrowellenunterstützten Prozessierung von nanotechnologischen Strukturen. Bei den zu prozessierenden Nanostrukturen handelt es sich um die große Stoffklasse der Zeolithe. Der Mikrowelleneinsatz zur Heizung bzw. Prozessierung von Zeolithen verspricht gemäß bisher erfolgten Untersuchungen einige Vorteile gegenüber der konventionellen Heizung bei der Zeolithherstellung. So wurde bei Vorversuchen in gewöhnlichen Haushaltsmikrowellenöfen eine deutlich verkürzte Prozessierungsdauer und teilweise eine gleichmäßigere Strukturierung der Nanoteilchen beobachtet [1], [2].

Um die vermuteten Vorteile zu überprüfen und zu kategorisieren sowie um auftretende Phänomene einzugrenzen, wird eine Anlage entworfen, die es ermöglicht, Einzelheiten schrittweise zu untersuchen. Zur Realisierung dieser Anlage wird das Konzept eines Referenzapplikators entwickelt, der es gestattet, verschiedene Methoden der Mikrowellenheizung hinsichtlich des Leistungseintrages zu vergleichen. Mit diesen unterschiedlichen Leistungseintragungsmethoden im Referenzapplikator wird von dem am Forschungsprojekt beteiligten Institut für Technische Chemie 1 der Universität Erlangen die Prozessierung verschiedener Zeolithe untersucht. Dank dieses Referenzapplikators ist es erstmals möglich, Ergebnisse einer wohldefinierten Zeolithsynthese mit maßgeschneidertem Leistungseintrag zu analysieren und zu katalogisieren.

Der Referenzapplikator entstand als Teil eines von der europäischen Raumfahrtagentur ESA geförderten interdisziplinären Forschungsprojekts, in dem als Fernziel die Möglichkeit der Zeolithprozessierung unter Schwerelosigkeit erforscht werden soll. Vorbereitend hierzu sollen möglichst viele Phänomene bei der Prozessierung von Zeolithen unter Schwerkräfteinfluss auf der Erde eingegrenzt werden.

Basierend auf den Ergebnissen des Referenzapplikators wird ein neuartiger Durchflussapplikator entworfen, der eine kontinuierliche Prozessierung von Zeolithgelen erlaubt. Dieser Durchflussapplikator baut auf den mit dem Referenzapplikator gewonnenen Erkenntnissen auf und setzt sie prozesstechnisch gewinnbringend um. Der Durchflussapplikator ist als Vorstudie für den industriellen Einsatz konzipiert. Mit ihm sollen zunächst Erkenntnisse bei der Anwendung der kontinuierlichen Prozessierung gewonnen werden. Es gelingt mit diesem neuen Durch-

flussapplikator erstmals, das durchfliessende Prozessgut mit hohen Heizraten sehr schnell auf die Prozessierungstemperatur zu bringen.

Sowohl der Referenzapplikator als auch der Durchflussapplikator liefern als Endprodukt fertig prozessierte Zeolithpulver. Diese werden nach vollzogener Prozessierung weiteren Anwendungen zugeführt. Ein neuartiges, zukunftsweisendes Einsatzfeld wird durch die Kombination der Mikrowellenheizung mit einem statischen Magnetfeld ermöglicht. Dafür wird ein dritter Applikator entworfen, der die Heizung mit Mikrowellen bei gleichzeitiger Überlagerung eines statischen Magnetfeldes in sich vereint. Mit diesem Mikrowellenmagnetfeldapplikator werden bisher nicht gekannte Nanostrukturen gewonnen. Innerhalb der Zeolithkäfige des Pulvers befinden sich dabei als Dotierungsbausteine Polymere, die durch die Mikrowelleneinwirkung verschmelzen und dabei durch das überlagerte Magnetfeld ausgerichtet werden. Somit bilden sich lange, gleichmäßige Polymerketten. Werden die formgebenden Zeolithkäfige nicht abgelöst, lassen sich die so entstandenen Kompositmaterialien direkt verwenden.

Die Temperaturverteilung und damit der Leistungseintrag in das Prozessgut soll in allen Applikatoren eine wohldefinierte Verteilung aufweisen. Vor den elektromagnetischen und thermischen Berechnungen der Applikatoren muss die Messung der Materialparameter in Abhängigkeit von der Frequenz und insbesondere der Temperatur erfolgen. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit erstmalig die dielektrische Charakterisierung verschiedener Zeolithe über die Frequenz und Temperatur durchgeführt. Nur mit dieser genauen Kenntnis der Materialparameter ist die numerische Berechnung des elektromagnetischen Feldes und damit zusammenhängend der Temperaturverteilung innerhalb eines Mikrowellenapplikators möglich.

# Kapitel 1

## Zeolithprozessierung mit Mikrowellen

Die Prozessierung von Materialien mit Hilfe von Mikrowellen geschieht vor allem im Hinblick auf die schnelle und direkte Erwärmung des Prozessgutes, ohne Energieverluste durch ein Aufheizen der Umgebung in Kauf nehmen zu müssen. Welche Effekte bei der Mikrowellenheizung auftreten, welche Vorteile sie bietet und welche Schwierigkeiten bei der Anwendung zur Zeolithprozessierung auftreten, wird hier erläutert. Ebenso wird eine kurze Einführung gegeben, was Zeolithe sind und wozu sie verwendet werden. Ferner werden in diesem Kapitel die Anforderungen, welche von chemischer Seite an die Mikrowellenanlage gestellt werden, erläutert.

### 1.1 Definition der Prozessierung mit Mikrowellen

Unter **Prozessierung** wird in dieser Arbeit verstanden, dass man einen Ausgangsstoff hat, dem man Energie in Form von Wärme über einen bestimmten Zeitraum zuführt. Nach Ablauf dieses Zeitraums, der mit Erreichen der Prozesstemperatur beginnt und den man als Prozessierungsdauer bezeichnet, sind ein höherwertiger Stoff sowie Restbestände des Ausgangsstoffes vorhanden. Durch geeignete Trennung werden die Restbestände, also die Prozessabfälle vom höherwertigen Endprodukt abgeschieden, so dass man das gewünschte Material erhält. Führt man die Wärme mit Hilfe von Mikrowellen zu, so spricht man von Mikrowellenprozessierung. Dabei auftretende Phänomene sind in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

### 1.1.1 Strahlungseinfluss auf die Materie

Der Begriff 'Mikrowelle' meint im Volksmund allgemein elektromagnetische Wellen, die vorwiegend in der Küche zur Erwärmung von Speisen eingesetzt werden. Elektromagnetische Wellen wiederum sind Strahlung einer Quelle, die Energie abgibt. Durch Wechselwirkung der elektromagnetischen Energie mit der bestrahlten Materie wird diese in Schwingungen versetzt entsprechend der Frequenz der ausstrahlenden Quelle. Diese Schwingungen der Materie bewirken eine Erwärmung. Für die Art der Wechselwirkung gibt es verschiedene Mechanismen, welche im Anhang A beschrieben sind.

### 1.1.2 Wärmeerzeugung durch Mikrowellen

Mikrowellen erzeugen in verlustbehafteten Materialien Wärme. Dies geschieht um so intensiver, je höher der Verlustfaktor des penetrierten Materials ist (vgl. Anhang A). Die so vollzogene Erwärmung geschieht unmittelbar in dem Material, das der Mikrowelle ausgesetzt ist. Gewöhnlich kombiniert man ein extrem schwach verlustbehaftetes Material, das die Mikrowelle annähernd verlustfrei transportiert, mit einem verlustbehafteten Material, welches man zu erwärmen beabsichtigt. Das verlustarme Material dient dabei als Halterung bzw. bildlich gesprochen als Kochtopf, alles zusammen wird in der Fachsprache als (Erwärmungs-)Zelle bezeichnet. Der gesamte Behälter, der die Zelle beinhaltet und die Mikrowelle führt bzw. deren Abstrahlung an die Umgebung verhindert, wird als Applikator bezeichnet. Der Applikator besteht normalerweise aus Metall, wobei je nach Anspruch an die Leitfähigkeit sowie sonstige Bedingungen Aluminium, Stahl, Messing oder in seltenen Fällen auch Gold oder Silber zum Einsatz kommen kann.

Die gesamte Mikrowellenheisanlage besteht neben dem Applikator noch aus einer Mikrowellenquelle (beispielsweise ein Magnetron, Gyrotron oder eine andere Röhre, oder - zunehmend Verbreitung findend - eine Halbleiterquelle) sowie einem verbindenden Element, welches die Leistung von der Quelle zum Applikator und damit zur Zelle transportiert. Dies ist je nach Leistungsbereich ein Koaxialkabel (bei kleinen Leistungen, bis ca. 1kW) oder ein Hohlleiter (bei größeren Leistungen sowie bei kleinen Leistungen aber hoher Frequenz) [3], [4].

Mit solch einer Mikrowellenheisanlage lassen sich Stoffe erwärmen, indem sie der Mikrowelle ausgesetzt werden. Der große Vorteil der Mikrowellenheizung ist, dass die Energieumwandlung (elektrisch  $\rightarrow$  thermisch) direkt innerhalb des Materials stattfindet, das geheizt werden soll.

### 1.1.3 Vermuteter Mikrowelleneffekt

Unter **Mikrowelleneffekt** versteht man, dass in der Materie unter Einwirkung des Mikrowellenfeldes Vorgänge ablaufen, die bei gewöhnlicher Erwärmung nicht stattfinden und dabei (so hofft man) zu anderen Materialzuständen führen, die



sich gewinnbringend nutzen lassen. Diverse Vermutungen in Richtung Mikrowelleneffekt wurden bisher immer wieder geäußert, konnten jedoch nicht nachweisbar belegt werden [2], [1], [5]. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, eine Aussage über das Vorhandensein eines solchen Mikrowelleneffektes zu treffen.

## 1.2 Zeolithe - Eine kurze Einführung

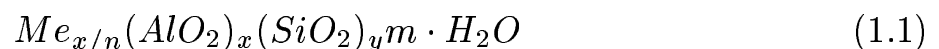
Der Begriff *Zeolith*<sup>1</sup> stammt aus dem Griechischen und bedeutet übersetzt Siedestein. Zeolithe wurden in der Natur als Einkristalle in Basalteinschlüssen gefunden, wo sich ihre Kristallbildung unter hydrothermalen Bedingungen (Feuchtigkeit und Wärme) vollzogen haben muss. Ferner sind in der Natur Zeolithvorkommen als Ablagerungen in Sedimentgesteinen zu finden. Diese zeolithhaltigen Sedimente konnten sich unter Einwirkung heißer alkalischer Salzlösung beispielsweise aus Vulkanasche bilden [6].

Neben den natürlichen Vorkommen werden heute Zeolithe in der Industrie synthetisch hergestellt. Seitdem dies möglich ist, sind Zeolithe für die technische Anwendung interessant [2], [1]. Die wichtigste Synthesemethode ist die Kristallisation aus einem alkalischen Aluminium-Siliziumoxidgel unter hydrothermalen Bedingungen. Dabei wirken sich die Zusammensetzung der Ausgangslösung, die Temperatur und die Druckbedingungen auf die Zeolithstruktur aus.

### 1.2.1 Struktur von Zeolithen

Gemeinsames Merkmal der unterschiedlichen Kristallstrukturen ist ein lockeres, dreidimensionales Netzwerk aus  $SiO_4$ - und  $AlO_4$ -Tetraedern, das von einem System von Kanälen und Hohlräumen durchzogen ist. Durch die tetraederförmige Umgebung des Aluminiumatoms im Kristallgitter bildet sich ein negativer Ladungsüberschuss, der durch Natrium oder andere Kationen (z. B. Kalium, Calcium) ausgeglichen wird. Diese Kationen sind relativ leicht beweglich und können im Kontakt mit Salzlösungen gegen andere ausgetauscht werden. Die Kationen befinden sich zusammen mit Wassermolekülen in den Hohlräumen.

Die Elementarzelle eines Zeolithen wird durch folgende allgemeine Formel beschrieben<sup>2</sup>:



$Me$  bezeichnet das Kation mit der Wertigkeit  $n$ . Die Summe aus  $x$  und  $y$  gibt die Anzahl der  $SiO_4$ - und  $AlO_4$ -Tetraeder in der Elementarzelle an, sie bilden das Tetraedergerüst. In der Formel der Elementarzelle tauchen nur  $SiO_2$ - und  $AlO_2$ -Moleküle auf. Das liegt an der gemeinsamen Nutzung von jeweils zwei

---

<sup>1</sup>Griechisch: ζηολιθ

<sup>2</sup>Eine genaue Angabe der Zusammensetzung der Ansatzlösungen befindet sich in Anhang D.

Sauerstoffatomen im Tetradergerüst. Das Verhältnis  $y/x$ , nach dem die Zeolithe in verschiedene Gruppen eingeteilt werden, liegt zwischen eins (Zeolith A) und unendlich (Silicalite). Das kleine  $m$  gibt die Anzahl der Wassermoleküle an.

In dieser Arbeit werden die Zeolithe A (NaA), X (NaX), VPI-5 und ZSM-5 untersucht. Bei NaA, NaX und ZSM-5 dienen Natriumatome als Kationen, wobei ZSM-5 zusätzlich TPABr (Tetrapropylammoniumbromid) enthält.

In industriellen Verfahren werden im Wesentlichen die Zeolithe A und ZSM-5 eingesetzt. Das Verhältnis  $Si/Al$  ist beim Zeolith A eins, auf ein  $SiO_2$ -Molekül entfällt ein  $AlO_2$ -Molekül. Bei NaX beträgt das Verhältnis  $Si/Al$  zwei und bei ZSM-5 zwanzig.

Bei synthetischen Zeolithen variiert die Zusammensetzung wesentlich weiter, wobei auch Gallium, Germanium und Phosphor (z. B. VPI-5) als tetraederförmig koordinierte Gerüstkationen in die Kristallstrukturen eingebaut werden können. Synthetisch können Zeolithe meist nur als Pulvermaterial hergestellt werden. Das pulverförmige Endprodukt wird in der vorliegenden Arbeit in Kapitel 5 eingesetzt. Ansonsten wird der Schwerpunkt auf die Prozessierung (Keimbildung und Kristallisation) von Gelen in Mikrowellenapplikatoren gelegt.

Die Struktur von Zeolithen ist käfigartig, wobei die Käfige sich wiederum zu sogenannten Clustern verbinden. Sowohl die einzelnen Käfige als auch die Cluster sind in der Lage, je nach Anwendung Moleküle (in den Käfigen) oder Partikel (in den Clustern) zu binden sowie u. U. wieder freizusetzen oder eventuell auch wie ein Mikrosieb zu trennen.

## 1.2.2 Anwendung von Zeolithen

Die Hohlräume der Kristallstruktur sind unter natürlichen Bedingungen mit Wasser gefüllt. Bei langsamem Erhitzen wird es stufenweise und reversibel abgegeben. Entwässerte Zeolithe nehmen im Kontakt mit wasserhaltiger Umgebung wieder Wasser auf und können daher als sehr gute Trockenmittel dienen. Ferner erlauben die Gitter Hohlräume den Einbau von relativ kleinen Molekülen mit einem gewissen Maximaldurchmesser, was die technische Verwendung der Zeolithe als Molekularsiebe ermöglicht.

Weiterhin besitzen Zeolithe industriell bedeutende Anwendungen als Katalysatoren und Ionentauscher; sie werden zur Reinigung spezieller (z. B. radioaktiver, schwermetallhaltiger) Abwässer benutzt, sind aber auch als Zusätze in vielen Produkten des täglichen Lebens zu finden (z. B. Waschmittel, Viehfutter, Medikamente, Milchpulver). Eine Übersicht über die Dimensionen der in dieser Arbeit verwendeten Zeolithe [7] sowie deren Hauptanwendung ist in Tabelle 1.1 gegeben.

Weiterhin wird in dieser Arbeit noch der Zeolith X (NaX) betrachtet, der insgesamt sehr ähnlich zu Zeolith A ist und zur Stickstoffentfernung aus Luft eingesetzt wird. Ausschließlich pulverförmig, also nicht zur Herstellung aus einem Gel, wird darüber hinaus der Zeolith Y (NaY) betrachtet und als Gussform eingesetzt.

Zeolithgel	Zeolith A (NaA)	VPI-5 (AlPO)	ZSM-5
Käfiggröße	0.41 nm	1.2 nm	0.56 nm
Clustergröße	0.4 - 11 $\mu\text{m}$	0.4 - 120 $\mu\text{m}$	0.4 - 100 $\mu\text{m}$
Clusterstruktur	-	lineare Kanäle	Kanäle u. Käfige
Anwendung	Ionenaustauscher Waschmittel Wasserenthärter	Forschung	Katalysatoren

Tabelle 1.1: Dimensionen und Anwendungen der Zeolithe.

Nach dieser Einführung über Zeolithe und deren Einsatzgebiete soll im weiteren Verlauf der Arbeit auf die Herstellung selbiger aus Zeolithgelen mit Hilfe gezielter Mikrowellenanwendung eingegangen werden, bzw. im Kapitel 5 auf die Anwendung fertig prozessierter Zeolithpulver.

## 1.3 Prozessierungsmethoden für Zeolithe

In diesem Abschnitt werden verschiedene Methoden der Prozessierung, die auf Zeolithe angewendet werden, vorgestellt und verglichen. Unter Zeolithen wird hier verstanden, dass es sich um Zeolithgele als Ausgangsprodukt handelt, aus denen Zeolithpulver hergestellt werden soll. Als Abfallprodukt bleiben dabei stets Wasser sowie einige Ablagerungen. Das eigentliche Zeolithpulver wird nach der Prozessierung durch Filterung des Pulver-/Wassergemisches gewonnen.

Es wird besonderes Augenmerk auf die sich bei der Zeolithprozessierung mit Mikrowellen ergebenden Notwendigkeiten gelenkt, da diese sich sehr stark von der Mikrowellenprozessierung gewöhnlicher Stoffe unterscheiden. Es kommt dabei zum einen die Eigenschaft der Zeolithe zum Tragen, dass die als Ausgangsmaterial verwendeten Zeolithgele sehr aggressive Stoffe sind, die viele Materialien angreifen [1]. Zum anderen sind Zeolithgele vor der Prozessierung ebenso wie mit fortschreitender Prozessierung aber noch nicht erfolgter Trocknung stark ionische Leiter. Sie weisen deshalb einen hohen Verlustfaktor auf, was eine extrem geringe Eindringtiefe elektromagnetischer Felder bedingt (siehe Kapitel 2).

### 1.3.1 Wissenschaftlicher Ansatz zum Vergleich der Prozessierungsmethoden für Zeolithe

Zum Vergleich der verschiedenen nachfolgend erläuterten Prozessierungsmethoden werden unterschiedliche Mikrowellenapplikatoren entworfen. Diese gestatten erstmals einen direkten Vergleich des Einflusses der Mikrowelle sowie des maßgeschneiderten Leistungseintrags in ein Zeolithgolvolumen auf das Prozessierungsergebnis. Bis dato wurde zwar von zahlreichen Prozessierungsergebnissen auf der

Basis der Mikrowellenheizung in der Literatur berichtet [2], [1], jedoch ohne dass den ausführenden Wissenschaftlern die Leistungsdichteverteilung durch die Mikrowelle innerhalb des Prozessgutes bekannt war. Darauf basierend wurden diverse Vermutungen geäußert (z. B. Mikrowelleneffekt, Abschnitt 1.1.3) und ebenso Schlussfolgerungen gezogen, die mit Hilfe dieser Arbeit endgültig verifiziert oder auch widerlegt werden sollen. Alle Applikatoren, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, sind elektromagnetisch berechnet und die Verteilung der Leistungsdichte - verursacht durch die Mikrowelle im Prozessierungsvolumen - ist erstmals genau bekannt. Weiterhin wird durch die Thermosimulationen, die auf den Mikrowellensimulationsergebnissen basieren, sichergestellt, dass sich auch unter Berücksichtigung der thermischen Faktoren die gewünschte Temperaturverteilung einstellt. Auf diesem wissenschaftlichen Fundament können somit erstmals umfangreiche Untersuchungen stattfinden, die fundierte Aussagen zum Einfluss der Mikrowelle auf das Prozessierungsergebnis erlauben, und die weiterhin erstmals sicherstellen, dass unterschiedliche Methoden des Leistungseintrags nicht nur vermutet werden, sondern auch tatsächlich im Applikator vorhanden sind.

In einem der zu entwerfenden Applikatoren werden zwei Arten des Leistungseintrags miteinander verglichen. Im Vorfeld wurden diverse Vermutungen bezüglich der Auswirkung des Leistungseintrags geäußert, die es zu überprüfen galt. Zum einen ist dies die homogene Heizung, welche in Abschnitt 1.3.2 erläutert wird, zum anderen die Gradientenheizung, die Gegenstand der Erläuterungen von Abschnitt 1.3.3 ist.

### 1.3.2 Homogene Heizung mit Mikrowellen - Definition und Erwartung

Unter **homogener Heizung** versteht man, dass überall im gesamten Prozessierungsvolumen die gleiche Temperatur vorherrscht, wobei dies sowohl während des Aufheizvorgangs als auch später nach Erreichen der Prozesstemperatur gilt. In diesem Projekt wird vereinbart, Temperaturabweichungen von  $\pm 10\%$  um die Prozesstemperatur als homogen zu bezeichnen. Dazu sind je nach Temperaturleitfähigkeit des zu prozessierenden Materials elektromagnetische Leistungsdichteverteilungsabweichungen von bis zu  $\pm 50\%$  in einem Volumenanteil von 90% des Gesamtvolumens zulässig. Dies wird durch statistische Methoden verifiziert.

Die Referenzmessung zur Einstellung der Prozesstemperatur erfolgt in der Mitte des Volumens, die Verifizierung der Homogenität geschieht durch weitere Messensoren, welche an verschiedenen Stellen im Prozessvolumen platziert werden und zur Kontrolle der Gleichmäßigkeit der Temperaturverteilung dienen.

Die These zum Nutzen der homogenen Heizung ist die, dass sich im Zeolithgel bei gleichmäßiger Erwärmung ortsunabhängig im gesamten Material gleichartige Kristallstrukturen ergeben sollten, da keine Region bevorzugt geheizt wird. Außerdem sind für alle Nanostrukturen die Heizbedingungen die gleichen, d. h. kein

Temperaturunterschied soll für ein Anwachsen von Kristallen sorgen. Die Kristalle sollen nicht zu einer lokalen Drift- bzw. Wanderbewegung veranlasst werden. Die Ausbildung von lokalen Überhitzungen sowie kalten Regionen soll ebenso vermieden werden.

### 1.3.3 Gradientenheizung mit Mikrowellen - Definition und Erwartung

Unter **Gradientenheizung** versteht man, dass in einer Dimension<sup>3</sup> ein linearer Abfall der Temperatur über den Ort erfolgt. Bei diesem Verfahren wird der Verlauf des Gradienten so gewählt, dass in der Mitte des Temperaturverlaufs die Prozess-temperatur herrscht. Verifiziert wird diese Gradientenheizung mit einem Thermosensor in der Mitte, der als Referenzsensor dient. In beiden orthogonal zum Gradienten liegenden Richtungen werden möglichst weitere Messsensoren platziert, die Aufschluss über die Gleichmäßigkeit der Temperatur in diesen Richtungen geben. In Richtung des Gradienten selbst werden Messsensoren verschoben, die zur Überprüfung des ansteigenden (bzw. abfallenden) Temperaturverlaufs dienen. Elektromagnetisch bedeutet dies, dass Leistungsdichtevertiefungen von mindestens  $\pm 50\%$  gefordert werden, sowie dass der Temperaturgradient weiterhin durch ein entsprechendes thermisches Design unterstützt wird, um die Wärmeleitung innerhalb des Prozessgutes zu kompensieren oder zu unterstützen.

Im Gegensatz zur homogenen Heizung steht die These der Gradientenheizung, bei der die Vermutung ausgesprochen wird, dass sich in den wärmeren Regionen bereits Kristallkeime bilden, an die sich weitere Kristalle anlagern. Somit soll sukzessive von den warmen zu den kalten Regionen ein Kristallwachstum stattfinden, indem sich weitere Kristalle aus den kälteren Regionen an die Keime in den warmen Regionen anlagern.

Bei der Gradientenheizung wird bewusst auf der einen Seite eine Temperaturüberhöhung gegenüber der Prozesstemperatur und auf der anderen Seite eine Unterschreitung der Prozesstemperatur in Kauf genommen, obwohl dabei nicht sichergestellt ist, dass das Prozessgut in den zu warmen Regionen nicht überhitzt wird, sowie ob es in den zu kalten Regionen überhaupt prozessiert wird.

### 1.3.4 Konventionelle Prozessierung

Die konventionelle Prozessierung findet durch eine externe Wärmequelle, also z. B. eine Herdplatte, ein beheiztes Rohr oder eine andere durch direkte Wärmeleitung wirkende Wärmequelle statt. Dies ist in Abbildung 1.1 dargestellt.

Diese Art der Prozessierung kann sowohl für den stationären Betrieb als auch für die Prozessierung im Durchfluss eingesetzt werden. Im stationären Fall kann davon ausgegangen werden, dass das Prozessgut homogen erwärmt wird, da der

---

<sup>3</sup>Nach eventueller geeigneter Drehung des Koordinatensystems.

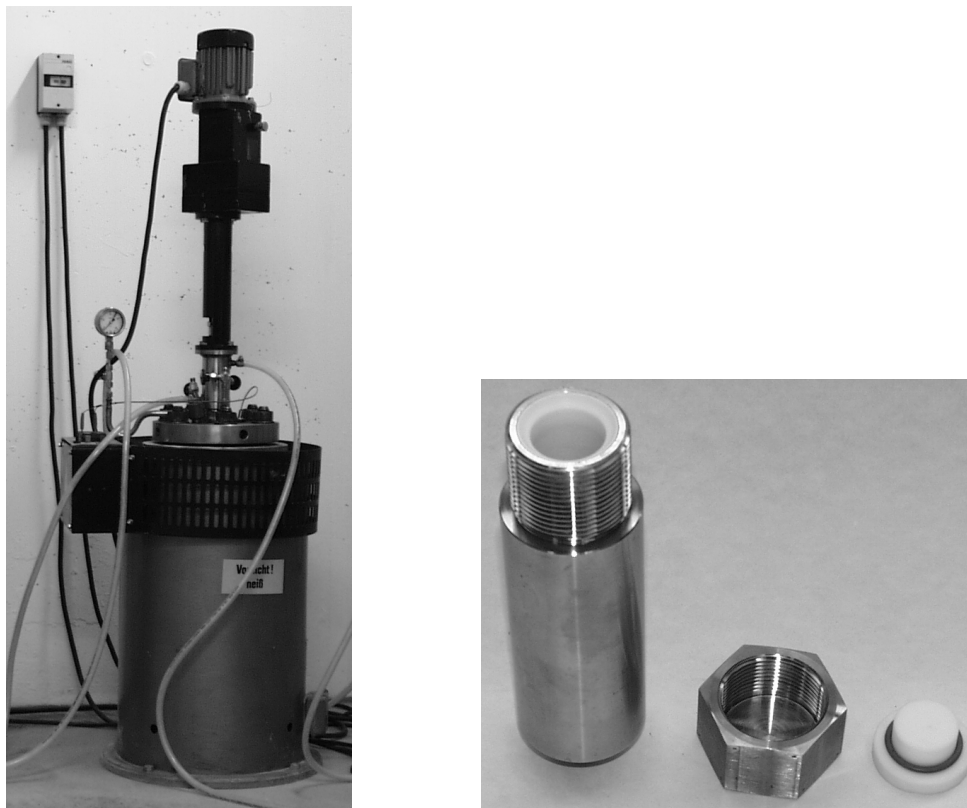


Abbildung 1.1: Anlage zur konventionellen Prozessierung (links), Druckzelle zur Prozessierung kleiner Mengen (rechts). Quelle: Technische Chemie 1, Universität Erlangen.

Wärmetransport durch die materialspezifischen Wärmekapazitäten relativ langsam vonstatten geht, so dass der geringe Gradient, der sich in Richtung von der Wärmequelle zu den kühleren Außenwänden ergibt, vernachlässigt werden kann, da sich die Wände ebenso wie das Prozessgut zwar langsam aber doch gemeinsam mit dem Prozessgut relativ gleichmässig erwärmen. Im Falle des Durchflussbetriebs spielt die Fließgeschwindigkeit die entscheidende Rolle. Von ihr hängt ab, ob das gesamte Material homogen erwärmt wird oder nicht.

Eine Gradientenheizung mit einem klassischen Ofen ist auch denkbar, indem bewusst die der Wärmequelle gegenüberliegende Seite gekühlt wird, so dass ein stationärer Wärmestrom fließt. Allerdings wurde dieses Verfahren bisher nirgends zur Zeolithprozessierung realisiert. Außerdem ist diese Methode unter energetischen Gesichtspunkten sehr ungünstig.

### 1.3.5 Prozessierung in der Haushaltsmikrowelle

In einigen chemischen Laboren wurden Zeolithgele bereits auf sehr einfache Art und Weise mit Mikrowellen versuchsweise prozessiert [2], [1]. Dies geschah allerdings ohne die notwendige Kenntnis insbesondere hinsichtlich der Eindringtiefe.

Die Zeolithgele wurden dabei in ein Glasgefäß gefüllt und in einer Haushaltsmikrowelle, wie sie gewöhnlich in der Küche für Speisen verwendet wird, erwärmt. Die sich dabei einstellende Leistungsdichteverteilung innerhalb der Zeolithgele muss nach dem Kenntnisstand zum Abschluss der vorliegenden Arbeit hinsichtlich der Homogenität sehr schlecht gewesen sein. Die Zeolithgele weisen eine extrem geringe Eindringtiefe auf, die sich nur durch eine ausgeklügelte Geometrie überlisten lässt. Dies ist aber ganz sicher nicht ein gefülltes Glas in einem gewöhnlichen Mikrowellenofen. Es lässt sich wiederum auf der Basis des Kenntnisstandes nach Abschluss der vorliegenden Arbeit nur folgern, dass auch für diese Zeolithgele in der Küchenmikrowelle nicht von einer Mikrowellenprozessierung gesprochen werden kann, sondern lediglich davon, dass eine relativ dünne (wenige Millimeter) Gelschicht durch die Mikrowelle erwärmt wird und der große Rest des Gels wie auch bei der konventionellen Heizung ausschließlich durch Wärmeleitung. Dabei wird die äußere Schicht sehr wahrscheinlich stark überhitzt (was in dieser Arbeit nicht Gegenstand von Untersuchungen ist) und die Nanokristallbausteine vermutlich zu anderen Zuständen verschmolzen als bei ordnungsgemäßer Prozessierung erwünscht. Bei den sich anschließenden Untersuchungen werden diese vermeintlich verbrannten Bausteine offenbar nicht aufgespürt, da sie wahrscheinlich vorwiegend am Gefäßrand angebacken sind und somit nicht den Weg unter das Elektronenmikroskop finden. Dass die übrigen untersuchten Nanokristallbausteine bei den sich anschließenden Untersuchungen keine Unterschiede zu den konventionell prozessierten Zeolithgelen aufweisen, verwundert unter diesen Umständen überhaupt nicht.

## 1.4 Mikrowellenapplikatoren

Für die Mikrowellenheizung bieten sich grundsätzlich mehrere Applikatorprinzipien an, welche jedoch je nach zu behandelndem Material unterschiedliche Vorzüge haben. Es gibt z. B. Applikatoren, in denen das Feld mittels eines Modenrührers beeinflusst wird (engl. Mode Stirrer) [8], so dass sich im Material im Mittel eine möglichst homogene Leistungsverteilung einstellen soll. Dies funktioniert nur bei schwach bis mittel verlustbehafteten Materialien, da der Anteil der elektromagnetischen Welle, der das Material wieder verlässt, bei stärker verlustbehafteten Materialien zu vernachlässigen ist. Genau dieser zunächst transmittierte Anteil bei schwach und mittel verlustbehafteten Materialien wird aber vom Modenrührer mit unterschiedlicher Phase reflektiert, so dass die Leistung ein weiteres Mal zugeführt wird, ohne allerdings eine stehende Welle im Material zu verursachen.

Als weiteres Prinzip ist der Typ des Wanderwellenapplikators (engl. Travelling Wave Applicator) [8] bekannt, in dem eine Welle durch ein Material läuft, wobei die Leistung während des Durchlaufs pro Längeneinheit um einen konstanten Faktor abnimmt. Ein solcher Applikator ist für mittlere Verluste im Material geeignet. Bei zu hohen Verlusten wird die Welle zu schnell absorbiert und das Verhältnis von

Nutzvolumen zu Gesamtvolumen des Applikators ist unnötig schlecht. Außerdem ist die Gleichmäßigkeit der Heizung bei stark verlustbehafteten Materialien nicht mehr gewährleistet. Hingegen tritt bei schwach verlustbehafteten Materialien das Problem der zu geringen Absorption auf, so dass sich entweder teilweise stehende Wellen im Wanderwellenapplikator ergeben, oder die unverbrauchte Energie muss anderweitig vernichtet werden, was die Effizienz drastisch senkt. Will man beides vermeiden, so muss für schwach verlustbehaftete Materialien eine sehr lange Wanderstruktur realisiert werden, was oft zu unerwünscht großen Anlagen führt.

Zuletzt sei der angepasste Applikator (engl. Matched Applicator) genannt, welcher speziell auf das jeweilige Problem zugeschnitten werden muss. Der Aufwand ist dabei relativ hoch, da eine individuelle Berechnung, Konzeption und Fertigung durchzuführen ist. Als Gegenleistung erhält man jedoch einen hervorragend auf die Anforderung angepassten Applikator, der der gewünschten Feldverteilung und damit dem gewünschten Leistungseintrag sehr nahe kommt. Dies ist entscheidend, wenn die Feldverteilung gezielt bestimmt werden soll. Dieser Applikatortyp ist Gegenstand der Entwürfe in den Kapiteln 3 und 4.

### 1.4.1 Der ideale Mikrowellenapplikator

Der ideale Applikator hat ein beliebig großes Prozessierungsvolumen; er ist beliebig speisbar und dabei stets homogen beheizt bzw. auf Wunsch auch gradientenartig. Solch ein Applikator existiert leider nicht, daher muss ein sinnvolles Konzept für einen dem jeweiligen Bedarf angepassten Applikator aufgestellt werden. Bevor ein Konzept für den Applikator entworfen werden kann, gilt es die Größen Frequenz, Volumen und Eindringtiefe gegeneinander abzuwägen. An dieser Stelle soll auf anschauliche Art eine Abschätzung gegeben werden, wie sich Parameter ändern, wenn ein anderer verändert wird. Hierbei werden insbesondere die physikalischen Effekte hinsichtlich der Dielektrizitätszahlen (vgl. Kapitel 2) berücksichtigt.

Es ist offensichtlich, dass das maximale Volumen für eine homogene Heizung durch die Eindringtiefe begrenzt wird. In der Ausbreitungsrichtung der laufenden Welle soll das Volumen maximal ca. zwei Eindringtiefen tief sein. In den Richtungen orthogonal dazu kann das Volumen beliebig ausgedehnt sein. Allerdings ist zu beachten, dass die Welle im Metall geführt werden muss und bei zu großer Ausdehnung in Richtung orthogonal zur Wander- bzw. Eindringrichtung höhere Moden angeregt werden können. Höhere Moden entstehen um so eher, je höher die Frequenz bei gleichen Abmessungen ist, da dadurch die Cut-Off-Frequenz der nächst höheren Mode früher überschritten wird. Werden höhere Moden angeregt, so ist die Homogenität der Feldverteilung im Material nicht mehr gesichert. Unter dem Aspekt der Anregung höherer Moden ist es also günstiger, eine niedrige Frequenz zu wählen. Dies gilt ebenso für die Eindringtiefe, da diese ebenfalls mit der Wellenlänge zunimmt. Allerdings ist diese Abhängigkeit nur gesichert, sofern sich die Materialparameter in Abhängigkeit von der Frequenz nicht allzu sehr ändern. Hat man es mit Material zu tun, das einen hohen elektrischen Leitfähigkeitsanteil



aufweist, so kann sich dies drastisch umkehren. In diesem Falle nämlich sinkt die Eindringtiefe zu tieferen Frequenzen hin signifikant ab, da das wellenlängenabhängige Verhalten durch die höheren Leitfähigkeitsverluste mehr als kompensiert wird.

Dies bedingt für den Fall der homogenen Heizung eine genaue Kenntnis der Materialparameter, aus denen sich die Eindringtiefe für verschiedene zur Auswahl stehende Betriebsfrequenzen errechnen lässt. Anhand der erreichbaren Eindringtiefen sollte dann unter Beachtung des Gesichtspunktes der Wirtschaftlichkeit durch die Verfügbarkeit von Komponenten die Frequenzwahl getroffen werden, so dass sich ein möglichst großes Prozesservolumen ergibt.

### 1.4.2 Frequenzaspekte

Die Wahl der Betriebsfrequenz eines Mikrowellenapplikators hängt von mehreren Einflussgrößen ab. So sind neben wirtschaftlichen Gesichtspunkten, in die die Verfügbarkeit von Komponenten eingeht, vor allem die Materialeigenschaften des Prozessgutes von Bedeutung. Darüber hinaus sind natürlich Vorgaben der Spektrumverteilung zu beachten, d. h. es ist möglichst der Betrieb bei einer ISM-Frequenz<sup>4</sup> anzustreben, da dort die Schirmung der Störstrahlung nicht ganz so harten Randbedingungen genügen muss<sup>5</sup>. Weiter ist zu beachten, dass für die wissenschaftliche Vergleichbarkeit von Prozessierungsergebnissen zweckmäßigerweise die gleiche Frequenz zur Prozessierung gewählt werden sollte, wie sie bei kommerziell erhältlichen Geräten auch verwendet wird.

Für die Frequenzwahl werden folgende Aspekte berücksichtigt:

- Betrieb bei einer ISM-Frequenz
- Verfügbarkeit von Standardkomponenten
- Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit kommerziellen Geräten
- Materialeigenschaften

Sowohl die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit kommerziellen Geräten als auch die Verfügbarkeit von Standardkomponenten ist natürlich bei ISM-Frequenzen weitaus gesicherter als bei anderen Frequenzen. Außerdem braucht die Abschirmung bei diesen Frequenzen keiner immens fordernden Randbedingung zu genügen. Somit liegt der Betrieb bei einer der ISM-Mikrowellenfrequenzen nahe. In Frage kommen damit Prozessierungsfrequenzen von 27 MHz, 433 MHz, 2.45 GHz, 5.8 GHz und 24.125 GHz [9][10].

Die hohe Leitfähigkeit der Zeolithgele, die insbesondere bei niedrigen Frequenzen zum Tragen kommt, macht die beiden 27/433 MHz-Frequenzen unattraktiv,

---

<sup>4</sup>ISM = Industrial, Scientific, Medical

<sup>5</sup>Prinzipiell könnte ein perfekt geschirmtes elektromagnetisches System bei jeder beliebigen Frequenz betrieben werden, da es im Fall perfekter Schirmung keine Störstrahlung abgäbe.

da die hohe Leitfähigkeit trotz der großen Wellenlänge eine sehr kleine Eindringtiefe nach sich zieht. Bei den Frequenzen oberhalb von 5 GHz gestaltet sich die Verfügbarkeit von Standardbauteilen als Problem, so dass in diesem Projekt die Betriebsfrequenz generell zu 2.45 GHz gewählt wird. Diese Frequenz hat in der Mikrowellenprozesstechnik bereits eine sehr weite Verbreitung erfahren, weshalb zahlreiche Standardkomponenten verfügbar sind. Die Abstrahlung darf, da es sich um eine ISM-Frequenz handelt, einige wenige Milliwatt betragen. Weiterhin sind die Materialeigenschaften ausreichend gut, soweit man im Fall der bei Zeolithen vorzufindenden durch die elektrische Leitfähigkeit bedingte Eindringtiefe, diese noch als gut bezeichnen kann. Für Zeolith A (NaA) beträgt die Eindringtiefe lediglich 2 - 3 mm, bei den übrigen Zeolithen ist sie stets größer. Damit wird bereits klar, dass die Wahl, einen angepassten Applikator zu entwerfen, richtig ist.

Als Ergebnis bleibt festzuhalten, dass für alle Arten der Prozessierung, die in dieser Arbeit beschrieben werden, die Betriebsfrequenz zu **2.45 GHz** gewählt wird.

### 1.4.3 Gezielte Feldverteilungen

Um das Prozessgut entsprechend den Vorgaben zu erwärmen, ist es nötig, die Feldverteilung im Material gezielt vorzugeben. Diese Vorgabe erfolgt auf der Basis des gewünschten Leistungseintrags. Stellen, die mehr Wärme zugeführt bekommen sollen, müssen natürlich mehr elektromagnetische Leistung erhalten. Ebenso soll an Stellen im Material, die wenig Wärmezufuhr erfahren sollen, entsprechend wenig elektromagnetische Leistung eingetragen werden.

In dieser Arbeit werden drei Applikatoren beschrieben, in die gezielt folgende Feldverteilungen<sup>6</sup> eingebracht werden sollen:

- **Referenzapplikator:** Homogen und Gradient
- **Durchflussapplikator:** Homogen
- **Mikrowellenmagnetfeldapplikator:** Homogen

Der Referenzapplikator wird in Kapitel 3 eingehend beschrieben, der Durchflussapplikator ist Gegenstand der Beschreibungen in Kapitel 4 und der Mikrowellenmagnetfeldapplikator beschließt diese Arbeit mit Kapitel 5.

Vor dem Entwurf der Applikatoren steht die Bestimmung der Materialparameter von Zeolithgelen, welche im nächsten Kapitel geschieht.

---

<sup>6</sup>Da nur das elektrische Feld über die elektrischen Verluste  $\epsilon_r''$  zur Heizung beiträgt, ist es ausreichend, die Verteilung der elektrischen Feldstärke im Material zu betrachten.

# Kapitel 2

## Dielektrische Charakterisierung von Zeolithen

Für eine sinnvolle Berechnung von Mikrowellenapplikatoren ist es erforderlich, die Materialeigenschaften aller Materialien im Applikator möglichst genau zu kennen [8], insbesondere die des Prozessgutes. Dazu zählt das Verhalten der Materialien als Funktion der Zeit und insbesondere bei Aufheizvorgängen als Funktion der Temperatur. Weiterhin interessiert die Abhängigkeit der Materialeigenschaften von der Frequenz.

In diesem Kapitel wird die Messung der komplexen Permittivität von Zeolithgele und trockenen Pulvern vorgestellt, ebenso wird die elektrische Leitfähigkeit der Zeolithgele bestimmt. All diese Größen sind bisher unbekannt. In anderen Anwendungen wurden bisher stets als Ersatzwerte für die Gele die Materialparameter von Wasser bzw. Kochsalzlösungen eingesetzt [2], die aber - wie diese Messungen zeigen - weit entfernt von denen der Zeolithgele sind.

### 2.1 Messung der Dielektrizitätszahlen von Zeolithen

Zur Auslegung eines Mikrowellenofens ist es unabdingbar, die dielektrischen Eigenschaften der Zeolithe möglichst genau zu kennen. Obwohl wässrige Lösungen, unter die auch die Ansatzgele zur Zeolithsynthese fallen, in der Literatur Gegenstand zahlreicher Untersuchungen sind [11]-[14], sind in der Literatur zu den dielektrischen Eigenschaften von Zeolithen keine Angaben zu finden. Dies führt zur Notwendigkeit, die Materialparameter selbst zu bestimmen. Das dazu verwen-

dete Messverfahren wird in Abschnitt 2.1.2 beschrieben; die Messergebnisse der komplexen Permittivität  $\underline{\varepsilon}_r = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r''$  folgen in Abschnitt 2.2 für die Gele und in Abschnitt 2.3 für die Pulver. In Abschnitt 2.4 erfolgt die Messung der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$ . Die elektrische Leitfähigkeit von den gesamten elektrischen Verlusten zu trennen und damit die dielektrischen Verluste zu separieren ist Gegenstand von Abschnitt 2.5. Die Definitionen von  $\underline{\varepsilon}_r, \varepsilon_r', \varepsilon_r''$  und  $\sigma$  sind in Anhang A zu finden.

Die gesamte Permittivitätsmessung in Abschnitt 2.2 geschieht ferner vor dem Hintergrund der parallel innerhalb des MHE-Projekts laufenden Ultraschalldiagnostik beim Institut für Experimentelle Physik II der Universität Leipzig [15]. Aus diesen Ultraschalldiagnosen sind bereits einige Phänomene sowohl während des Aufheizvorgangs als auch während der eigentlichen Prozessierung beobachtet und klassifiziert worden. Diese Phänomene auch dielektrisch zu erfassen bzw. zu beobachten ist Teil der Messkampagnen.

### 2.1.1 Untersuchte Zeolithe

Die Gele der beiden Zeolithe A und X sind sich sehr ähnlich. Sie gehören zur Klasse der stark basischen Zeolithgele, die andere Stoffe leicht angreifen. Das Gel des Zeolithen VPI-5 ist ein Vertreter der Gruppe mit relativ neutralem pH-Wert. Als letzter Zeolith zur Untersuchung wird noch der Zeolith ZSM-5 herangezogen, dessen Gel ebenfalls stark basisch ist [1].

Des Weiteren werden die trockenen (und teilweise dotierten) Pulver der Zeolithe X, Y und VPI-5 messtechnisch charakterisiert.

Alle dielektrisch charakterisierten Zeolithe bzw. Zeolithgele sind in der Vergleichstabelle 2.1 aufgeführt.

Zeolith	Zeolith A	Zeolith X	Zeolith Y	VPI-5	ZSM-5
Art	Gel	Gel & dot. Pulver	dot. Pulver	Gel & Pulver	Gel
Prozesstemperatur	80°C - 100°C	80°C - 100°C	100°C	135°C	175°C
Prozessdauer	2 h	3 h	-	20 Min.	2 h - 96 h
pH-Typ	basisch	basisch	-	neutral	basisch
Zeolithklasse	low-Si	low-Si	-	AlPO	Si-reich

Tabelle 2.1: Dielektrisch charakterisierte Zeolithe.

Die Prozesstemperatur ist die Temperatur, auf die das Zeolithgel erhitzt werden muss, damit die Prozessierung stattfindet. Die Prozessdauer gibt an, wie lange das Zeolithgel auf Prozesstemperatur gehalten werden muss, bis die Kristalle fertig

prozessiert sind. Sie wird ab dem Zeitpunkt gezählt, an dem die Prozesstemperatur erreicht ist.

### 2.1.2 Messaufbau und Messverfahren

Der Messaufbau muss den Anforderungen der Zeolithgele angepasst werden, ebenso ist ein Messverfahren nötig, das auf einfache Art und Weise die Erfassung des Temperaturverhaltens der Synthesegle ermöglicht.

An den Messaufbau werden die folgenden Anforderungen gestellt:

- Temperaturbeständigkeit bis 180°C
- Druckbeständigkeit bis 20 MPa
- Langzeitstabilität für mindestens 3 h
- Chemische Resistenz
- Stabile Platzierung des Messensors

Diese Anforderungen sind verglichen mit denen bei Dielektrizitätsmessungen von Festkörpern oder nichtaggressiven Flüssigkeiten deutlich härter.

Zur Bewältigung wird eine Druckzelle eingesetzt, die für ca. 25 MPa dimensioniert ist. Die Messung wird in einem Ölbad durchgeführt, so dass Temperaturen von 180°C erreicht werden können. Zur Erwärmung wird eine regelbare Kochplatte eingesetzt. Die Druckzelle besteht aus Edelstahl mit ausreichender Wandstärke. Edelstahl ist für Zeolithgele ausreichend chemisch resistent (Abbildung 2.1 rechts).

Unbedingt erforderlich ist die stabile Platzierung der Messsonde, da die Messung auf dem Prinzip der Reflexionsfaktorbestimmung in der Sondenebene [17] beruht und daher eine genaue Kenntnis der Phase des Signals in der Messebene wichtig ist.

Um die geforderte Stabilität der Position, in der die Sonde kalibriert wird, zu erreichen, wird eine spezielle selbstgefertigte Sonde verwendet, die durch eine M10-Schraube gelötet ist. Dies ist in Abbildung 2.1 links zu sehen. An einem Ende befindet sich ein SMA-Stecker, am anderen Ende eine plan gedrehte Edelstahlfläche, die einen definierten Endpunkt für die Streufelder darstellt. Der geschwungene Knick im Koaxialleiter der Sonde dient dazu, den Druck innerhalb des Applikators abzufangen, damit das Dielektrikum und der Innenleiter durch den hohen Druck nicht in den nicht besonders belastbaren SMA-Stecker hineingeschoben werden. Ein verschobener Innenleiter mitsamt verschobenem Dielektrikum würde einerseits den SMA-Stecker zerstören und andererseits die Referenzebene verschieben und damit die Kalibration zunichte machen. Im rechten Foto von Abbildung 2.1 ist die Druckzelle mit der eingebauten Sonde zu sehen.

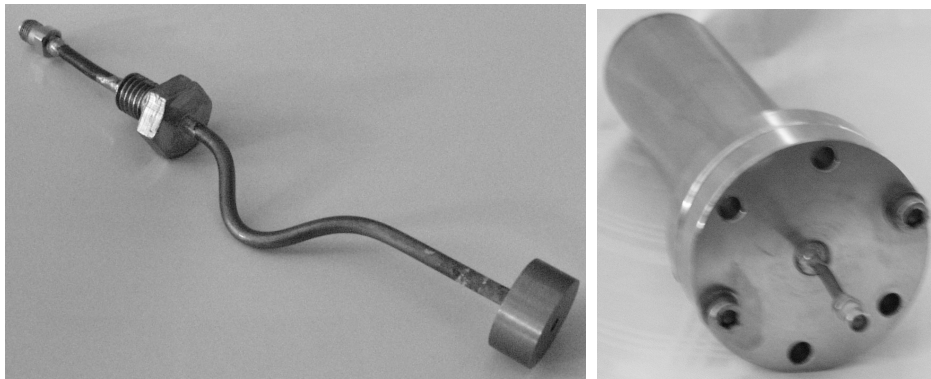


Abbildung 2.1: Dielektrizitätsmesssonde und Druckzelle mit eingebauter Sonde.

Auf die beschriebene Art und Weise werden alle oben aufgeführten Anforderungen erfüllt und die Messung der dielektrischen Eigenschaften von Zeolithgelen kann erstmalig in großem Umfang durchgeführt werden.

Die dielektrische Sonde wird an einen Vektornetzwerkanalysator angeschlossen, welcher nach entsprechender Kalibrierung mit den drei Kalibriernormalen *Kurzschluss*, *Leerlauf* und *destilliertes, entionisiertes Wasser* durch Rückrechnung aus dem komplexen Reflexionsfaktor in der Sondenebene und einiger mathematischer Umformungen in einem Messrechner, die komplexen Permittivitätsdaten getrennt nach Real- und Imaginärteil ausgibt. Die Berechnung der komplexen Permittivität aus der Messung eines komplexen Reflexionsfaktors setzt die Annahme magnetischer Materialparameter von  $\mu'_r = 1$  und  $\mu''_r = 0$  voraus. Da gegenteilige Effekte bisher nicht beobachtet wurden, wird diese Voraussetzung als erfüllt betrachtet. Die so gewonnenen Daten werden im Messrechner erfasst und gespeichert. Wichtig bei der Kalibrierung und allen Messungen ist ein guter Kontakt zwischen Sonde und Messobjekt, da jeglicher Lufteinschluss das Messergebnis drastisch verfälschen würde. Die erreichbare Genauigkeit dieses Verfahrens liegt bei sorgfältiger Messung bei ca.  $\pm 5\%$  [18]. Im Falle der Vermessung von gelartigen Substanzen, wie hier geschehen, kann von einem guten Kontakt zwischen Sonde und Material ohne Lufteinschluss ausgegangen werden. Der gesamte Messaufbau ist in Abbildung 2.2 links dargestellt. Im Vordergrund ist die Kochplatte mit dem Edelstahlapplikator, der teilweise in das Ölbad eingetaucht ist, zu sehen. Aus dem Edelstahlapplikator ragt das Ende mit der SMA-Buchse der Sonde heraus, an die das Koaxialkabel des im Hintergrund zu sehenden Netzwerkanalysators angeschlossen ist. Daneben befindet sich noch der nur teilweise zu sehende Messrechner, der die Daten aufnimmt. Im rechten Bild ist vergrößert die Druckzelle im Ölbad zu sehen, sowie der sich im Ölbad befindende Thermosensor, der die Temperatur außen an der Edelstahldruckzelle misst<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Dadurch entsteht zwar ein gewisser Messfehler, der sich aber durch die langsame Aufheizung nur unwesentlich auswirkt.

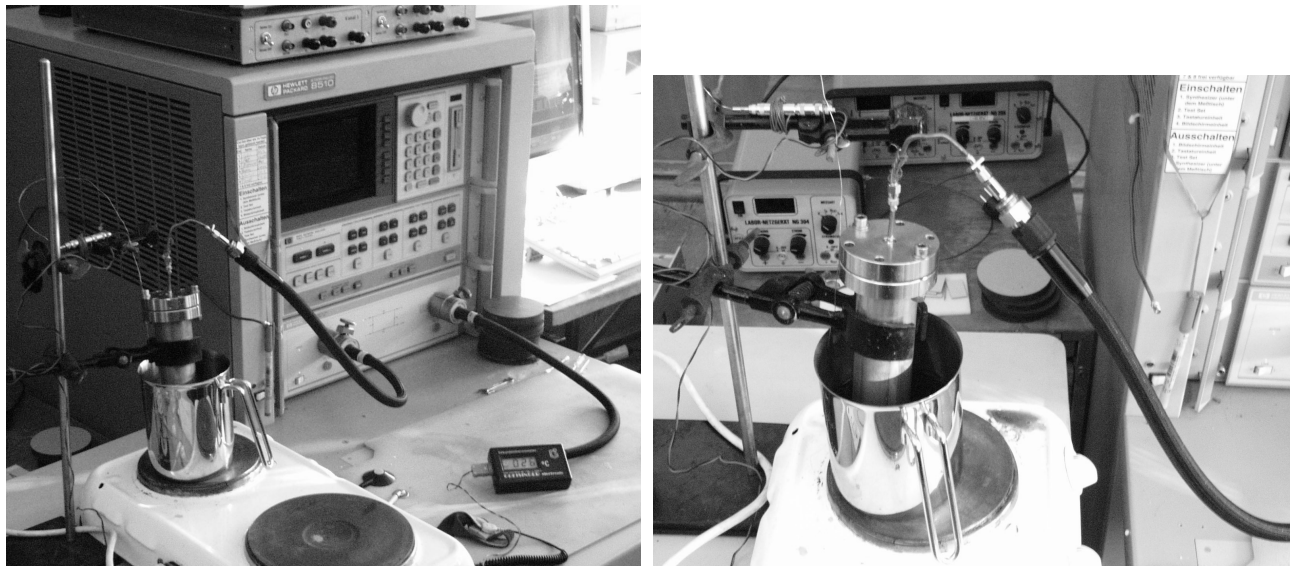


Abbildung 2.2: Messaufbau zur Bestimmung der Dielektrizitätszahl.

Um eine Messkurve über der Temperatur zu erhalten, muss jeweils nach dem Erreichen des nächsten Temperaturschritts eine neue Messung über der Frequenz stattfinden, welche im verwendeten Messaufbau von Hand ausgelöst werden muss, da die Temperaturerfassung nicht mit dem Rechner verbunden werden kann. Für alle verwendeten Zeolithgele sind auf diese Art Kurven mit den dielektrischen Parametern von Raumtemperatur (ca. 20°C) bis zur Prozessierungstemperatur (siehe Tabelle 2.1) als Funktion der Temperatur und der Frequenz gewonnen worden.

Weiterhin werden alle Gele nach Erreichen ihrer Prozessierungstemperatur auf dieser Temperatur gehalten und für die bei konventioneller Heizung notwendige Prozessierungsdauer weiter messtechnisch erfasst. Durch diese Erfassung sollten Prozessierungsfortschritte beobachtet und dielektrischen Phänomenen zugeordnet werden können. Auf diese Art ist ebenso wie die bereits eingesetzte Ultraschalldiagnostik [15] eine Dielektrizitätsdiagnostik denkbar.

## 2.2 Messergebnisse der Zeolithgele

In diesem Abschnitt werden zahlreiche Messergebnisse der Messkampagne vorgestellt. Weitere Ergebnisse finden sich in diversen Veröffentlichungen [19], [20].

Als sich ändernde Größe tritt zum einen die Frequenz auf. Die Diagramme werden über den Messfrequenzbereich von 100 MHz bis 20 GHz dargestellt. Zusätzlich wird ein zweiter Parameter variiert, entweder die Temperatur im Falle von Aufheißvorgängen oder die Zeit bei erreichter Prozesstemperatur.

Eine weitere verwendete Darstellungsform für die Ergebnisse ist das Cole-Cole-Diagramm. In Cole-Cole-Diagrammen wird  $\epsilon_r''$  gegen  $\epsilon_r'$  mit der Frequenz als Durchlaufparameter aufgetragen [21]. In der vorliegenden Arbeit wird erstma-

lig ein dreidimensionales Cole-Cole-Diagramm eingeführt, bei dem die dritte Dimension durch einen der beiden Parameter *Temperatur* oder *Zeit* gewonnen wird. Diese Form der Darstellung erlaubt es, Änderungen der Materialeigenschaften in der Cole-Cole-Ebene zu erkennen. Die genaue Erläuterung, was in welchem Diagramm zu sehen ist, folgt bei dem jeweiligen Diagramm, wenn es zum ersten Mal in einem der folgenden Abschnitte verwendet wird.

Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit Mikrowellenheizsysteme bei der Frequenz von 2.45 GHz entworfen und aufgebaut werden sollen, wird für alle Materialien jeweils zusätzlich eine zweidimensionale Kurve mit den Änderungen der Materialparameter bei der Heizfrequenz gezeigt. Aus dieser Kurve lassen sich sehr schnell die Materialparameter abhängig von der Temperatur bzw. der Zeit ablesen und in Programme zur numerischen Feldberechnung übertragen.

In allen dreidimensionalen Diagrammen werden der Übersichtlichkeit halber die Diagramme auf Werte von 200 begrenzt. Dies gilt sowohl für  $\varepsilon_r'$  als auch  $\varepsilon_r''$ . Für jedes Zeolithgel folgen nun Diagramme über den Messfrequenzbereich mit  $\varepsilon_r'$  als Funktion der Temperatur,  $\varepsilon_r''$  als Funktion der Temperatur, das zugehörige temperaturabhängige Cole-Cole-Diagramm sowie anschließend Diagramme mit  $\varepsilon_r'$  als Funktion der Zeit bei Prozesstemperatur,  $\varepsilon_r''$  als Funktion der Zeit und schließlich die Schnitte durch die  $\varepsilon_r'$ - und  $\varepsilon_r''$ -Diagramme bei 2.45 GHz über die Temperatur und über die Prozessierungsdauer.

### 2.2.1 Ergebnisse für ZSM-5

Für den Zeolithen ZSM-5 werden die Diagramme eingeführt. Es wird erklärt, wie sie zu lesen sind und welche Aussagen man daraus ableiten kann.

Im linken Bild der Abbildung 2.3 ist der Realteil der relativen, komplexen Dielektrizitätszahl als Funktion der Frequenz, welche nach rechts ansteigt, und als Funktion der Temperatur, die nach hinten zunimmt, aufgetragen. Im rechten Bild ist in gleicher Art und Weise der Imaginärteil  $\varepsilon_r''$  aufgetragen. Der durchlaufene Temperaturbereich beginnt für ZSM-5 bei Zimmertemperatur (ca. 20°C) und endet bei 175°C.

Der Realteil zeigt einen relativ flachen Verlauf auf hohem Niveau. Es treten keine starken Schwankungen auf. Über den Frequenzbereich von 100 MHz bis 20 GHz fällt der Wert von ca.  $\varepsilon_r' = 60$  auf knapp unter  $\varepsilon_r' = 40$  ab.

Der Imaginärteil zeigt einen sehr steilen Abfall zwischen 100 MHz und 2 GHz, was auf eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit schließen lässt. Oberhalb von 2 GHz bis zum Ende des Messbereichs bei 20 GHz bleiben die Verluste relativ konstant bei  $\varepsilon_r'' = 20$ .

In Cole-Cole-Diagrammen wird  $\varepsilon_r''$  gegen  $\varepsilon_r'$  aufgetragen. Durchlaufparameter ist die Frequenz, die normalerweise mathematisch positiv (gegen den Uhrzeigersinn) in der Materialparameterkurve anwächst. Diese Diagrammform gestattet es, die Aufteilung der Verluste in Leitfähigkeitsanteile und in Polarisationsverluste zu veranschaulichen. Ist keine elektrische Leitfähigkeit vorhanden, so ergibt sich im



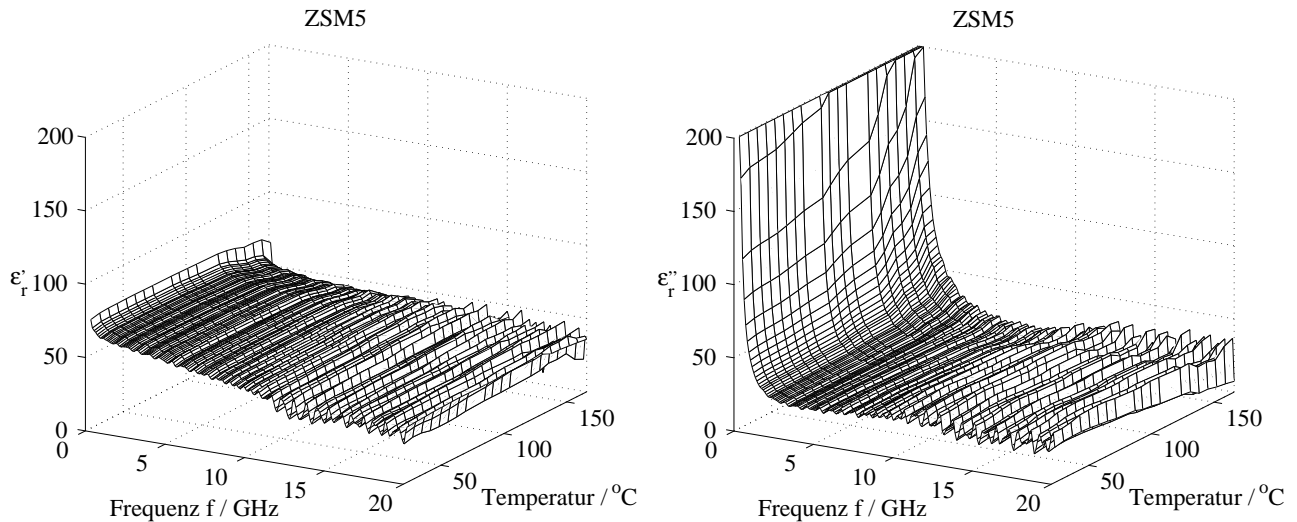


Abbildung 2.3: Real- und Imaginärteil von  $\epsilon_r$  von ZSM-5 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Cole-Cole-Diagramm ein Halbkreis oder eine Ellipse. Anderenfalls tritt bei hohen  $\epsilon_r'$ -Werten ein von großen  $\epsilon_r''$ -Werten abfallender steiler Ast auf, der auf die darin enthaltene hohe Leitfähigkeit  $\sigma$  zurückzuführen ist.

Das dreidimensionale Cole-Cole-Diagramm während der Aufheizung ist in Abbildung 2.4 zu sehen. Deutlich zu erkennen ist die steil abfallende Fläche, die von der hohen Leitfähigkeit herrührt. Im unteren Bereich geht die Fläche in eine halbkreisförmige Röhre über, so wie es bei der dreidimensionalen Erweiterung eines zweidimensionalen Cole-Cole-Diagramms zu erwarten ist.

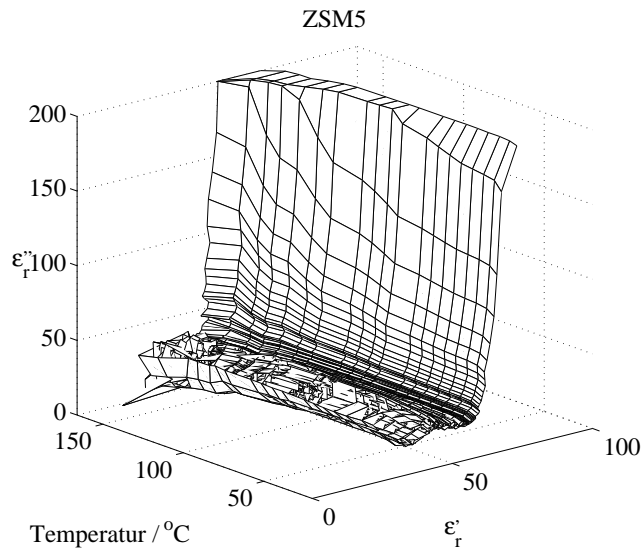


Abbildung 2.4: Cole-Cole-Diagramm von ZSM-5 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Nach diesen Diagrammen des Aufheizvorgangs werden nun die Kurven für die Prozessdauer gezeigt. Dabei wird die Prozess-temperatur über die gesamte Prozessierungsdauer konstant gehalten.

Die Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl von der Zeit bei erreichter Prozess-temperatur für ZSM-5 ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

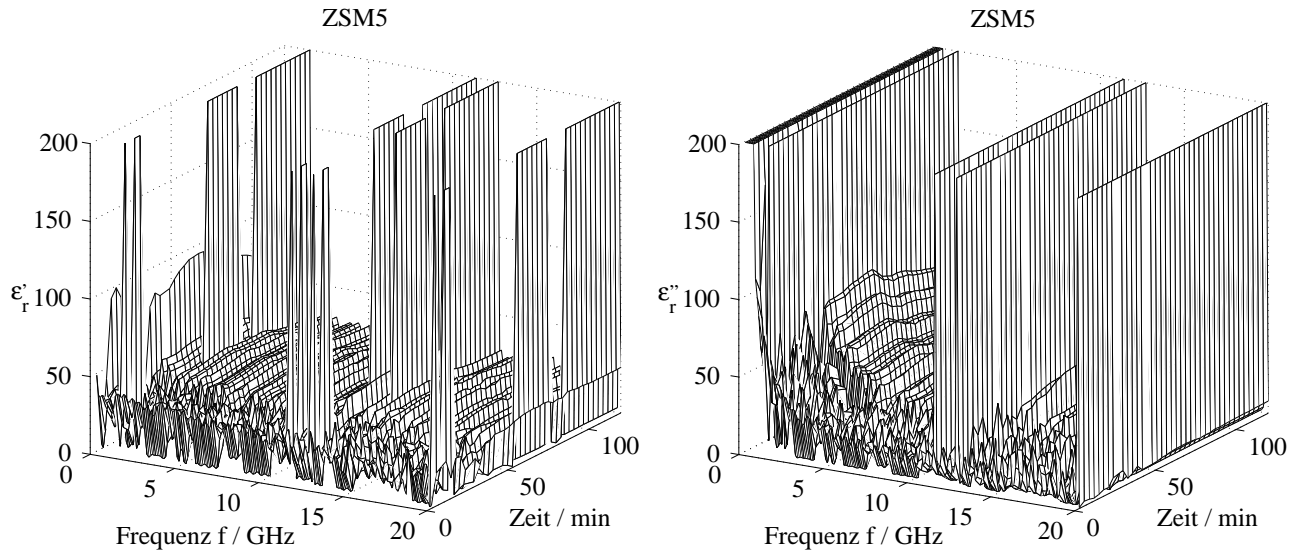


Abbildung 2.5: Real- und Imaginärteil von  $\epsilon_r$  von ZSM-5 in Abhängigkeit von der Zeit.

Annähernd unmittelbar nach Erreichen der Prozess-temperatur sind einige deutliche Spitzen in den Diagrammen zu erkennen, die sehr plötzlich einsetzen. Es handelt sich hierbei um eine Resonanz bei ca. 13 GHz und einige Überhöhungen bei verschiedenen anderen Frequenzen. Insbesondere treten Spitzen bei 20 GHz auf, was aber an den Grenzen des Messsystems liegt. Als Faustregel für die obere Frequenzgrenze wird  $f_{max} = 110 \text{ GHz} / \sqrt{\epsilon_r'}$  angegeben [17].

Die zweidimensionalen Diagramme für 2.45 GHz sind in Abbildung 2.6 dargestellt. Links oben ist der Verlauf während des Aufheizvorgangs für den Realteil der Permittivität aufgetragen, daneben als unmittelbarer Anschluss an den Aufheizvorgang der weitere Verlauf über die Zeit bei gehaltener Prozess-temperatur. In den beiden Diagrammen darunter ist der Verlauf für den Imaginärteil der Permittivität gezeigt, ebenfalls links während des Aufheizvorgangs und rechts über die gesamte Prozessierungsdauer. Der erste Messwert nach Erreichen der Prozess-temperatur wird nach ca. 3 Minuten aufgenommen.

Zunächst fallen Real- wie Imaginärteil steil ab, steigen danach leicht an und erreichen nach ca. 35 Minuten ein signifikantes Minimum, was auf einen erheblichen Prozessierungsvorgang hindeutet [15], [7]. Hier scheint die Keimbildung abgeschlossen zu sein und das Kristallwachstum zu beginnen. Dafür spricht, dass sich danach (ab ca. 40 Minuten) keine großen Änderungen mehr in der Permittivität zeigen, und zwar sowohl für den Realteil als auch für die Verluste.

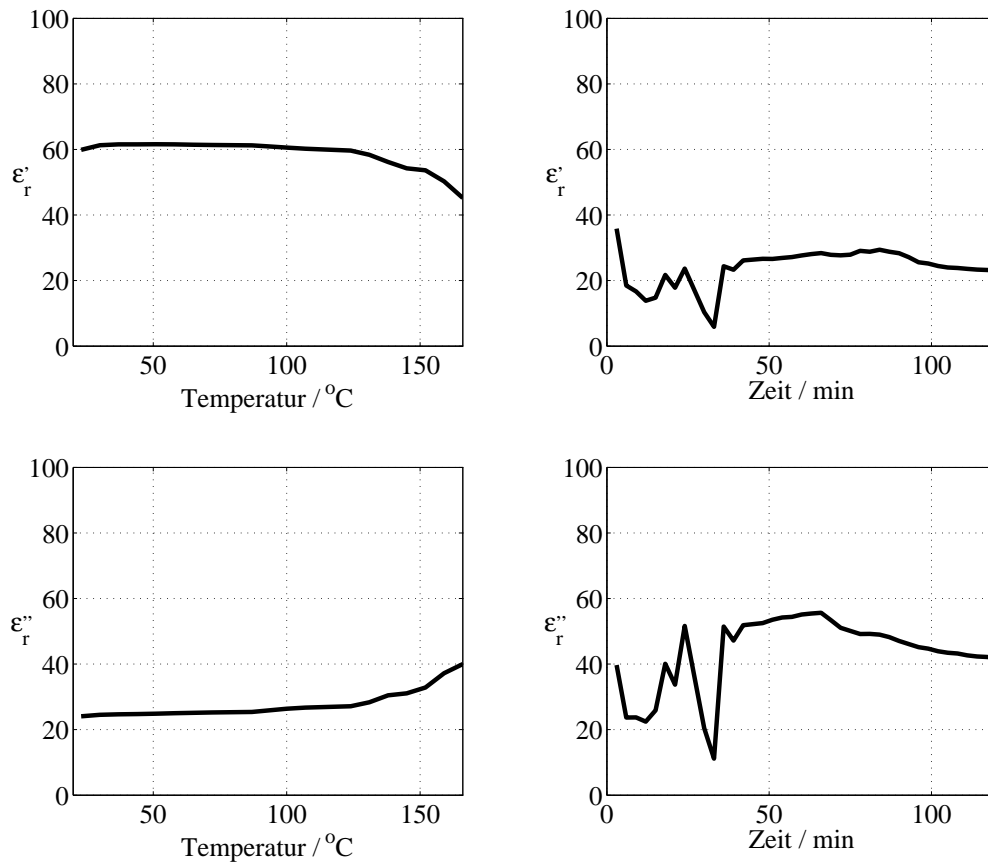


Abbildung 2.6: Real- und Imaginärteil von  $\epsilon_r$  von ZSM-5 in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Zeit bei 2.45 GHz.

### 2.2.2 Ergebnisse für VPI-5 ( $\text{AlPO}_4$ )

Die Ergebnisse für VPI-5 Synthesegelte sind in Abbildung 2.7 dargestellt. Wiederum ist im linken Bild der Realteil  $\epsilon'_r$  der relativen, komplexen Dielektrizitätszahl aufgetragen. Die Temperaturspanne ist etwas kleiner als bei ZSM-5. Sie beginnt bei ca. 20°C und endet bei 135°C. Im rechten Bild ist - wie bereits bei ZSM-5 - der Imaginärteil  $\epsilon''_r$  aufgetragen.

Der Realteil beginnt mit einem drastischen Anstieg zwischen 20°C und 40°C. Danach zeigt er oberhalb von 40°C einen glatten Verlauf auf hohem Niveau. Es treten keine starken Schwankungen auf. Über den Frequenzbereich von 100 MHz bis 20 GHz fällt der Wert von ca.  $\epsilon'_r = 70$  auf ca.  $\epsilon'_r = 20$  ab. Eine schwache Resonanz bei ungefähr 13 GHz ist festzustellen.

Der Imaginärteil weist wie der Realteil einen Anstieg zwischen 20°C und 40°C auf. Über den gesamten Temperaturbereich zeigt er einen sehr steilen Abfall zwischen 100 MHz und 2 GHz, was auf eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit schließen lässt. Oberhalb von 2 GHz bis zum Ende des Messbereichs bei 20 GHz bleibt der Imaginärteil relativ konstant bei  $\epsilon''_r = 20$ . Auch für den Imaginärteil lässt sich bei ca. 13 GHz die erwähnte leichte Resonanz erkennen.

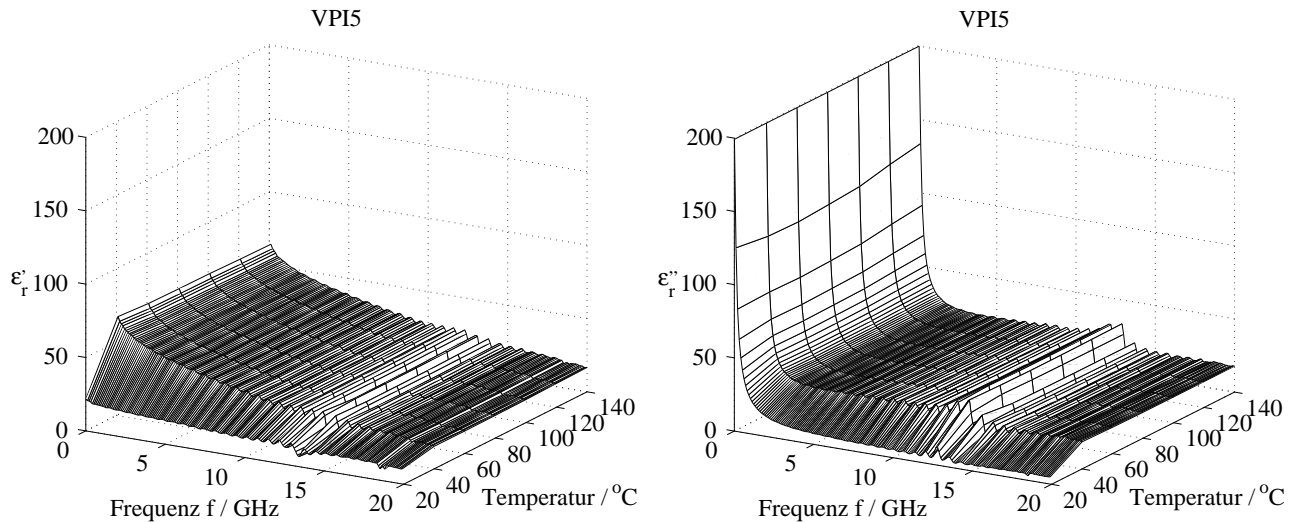


Abbildung 2.7: Real- und Imaginärteil von  $\epsilon_r$  von VPI-5 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Das dreidimensionale Cole-Cole-Diagramm während der Aufheizung für VPI-5 ist in Abbildung 2.8 gezeigt.

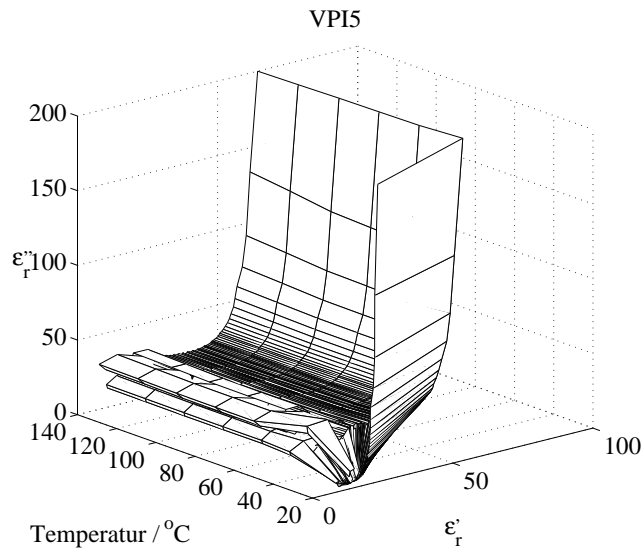


Abbildung 2.8: Cole-Cole-Diagramm von VPI-5 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Der steile, flächige Abfall, verursacht durch die hohe Leitfähigkeit, ist wie bereits bei ZSM-5 zu erkennen. Im unteren Bereich ist ebenfalls die röhrenartige Form zu sehen, die durch die leichten Resonanzen etwas gestört wird.

Die Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl von der Zeit bei erreichter Prozess-temperatur für VPI-5 ist in Abbildung 2.9 dargestellt.

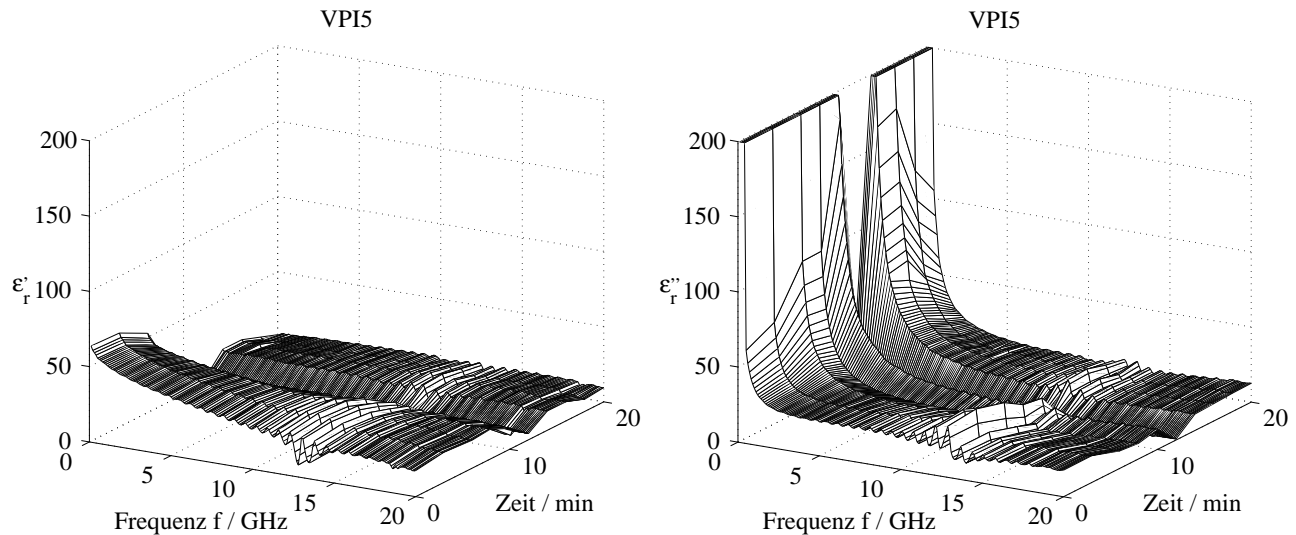


Abbildung 2.9: Real- und Imaginärteil von  $\varepsilon_r$  von VPI-5 in Abhängigkeit von der Zeit.

VPI-5 wird lediglich 20 Minuten lang bei  $135^\circ\text{C}$  prozessiert. Man erkennt, dass der Realteil bis zu einer Prozessierungszeit von 12 Minuten stetig abfällt. Der Imaginärteil bleibt relativ konstant erhalten und bricht zwischen 10 und 12 Minuten kurz sehr heftig ein. Nach 12 Minuten nehmen beide Anteile nochmals leicht zu, um bis zum Ende des Prozesses relativ konstant zu bleiben. Daraus kann man schließen, dass bereits bei 12 Minuten die wesentliche Prozessierung stattfindet [15], [7]. Für beide Anteile ist bei ca. 13 GHz eine Welligkeit zu erkennen, die auf das Vorhandensein einer leichten Resonanz hindeutet.

Das Cole-Cole-Diagramm während der Prozessierung gibt den Verlauf des Real- und Imaginärteils der Permittivität wieder. Dies zeigt sich besonders an dem starken Einbruch der Fläche, die auf die hohe Leitfähigkeit hindeutet, bei ca. 12 Minuten.

Die zweidimensionalen Diagramme für 2.45 GHz sind in Abbildung 2.11 dargestellt. Wiederum ist links oben der Verlauf während des Aufheizvorgangs für den Realteil der Permittivität aufgetragen, daneben der weitere Verlauf über die Zeit bei gehaltener Prozesstemperatur. Darunter ist der Verlauf für den Imaginärteil der Permittivität aufgetragen, wie bereits in Abbildung 2.6 links während des Aufheizvorgangs bis  $140^\circ\text{C}$  und rechts über die gesamte Prozessierungsdauer von 20 Minuten.

Den zweidimensionalen Diagrammen bei 2.45 GHz ist zu entnehmen, dass VPI-5 während des Aufheizvorgangs keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit aufweist. Lediglich zwischen  $20^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$  steigen sowohl der Realteil als auch der Imaginärteil steil an. Über der Zeit ergibt sich ein langsamer Abfall für beide Parameter, die nach ca. 12 Minuten in ein deutliches Minimum einbrechen.

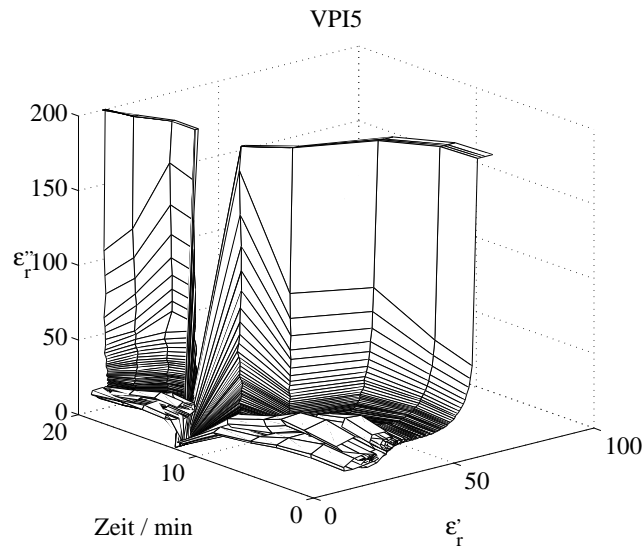


Abbildung 2.10: Cole-Cole-Diagramm von VPI-5 in Abhängigkeit von der Zeit.

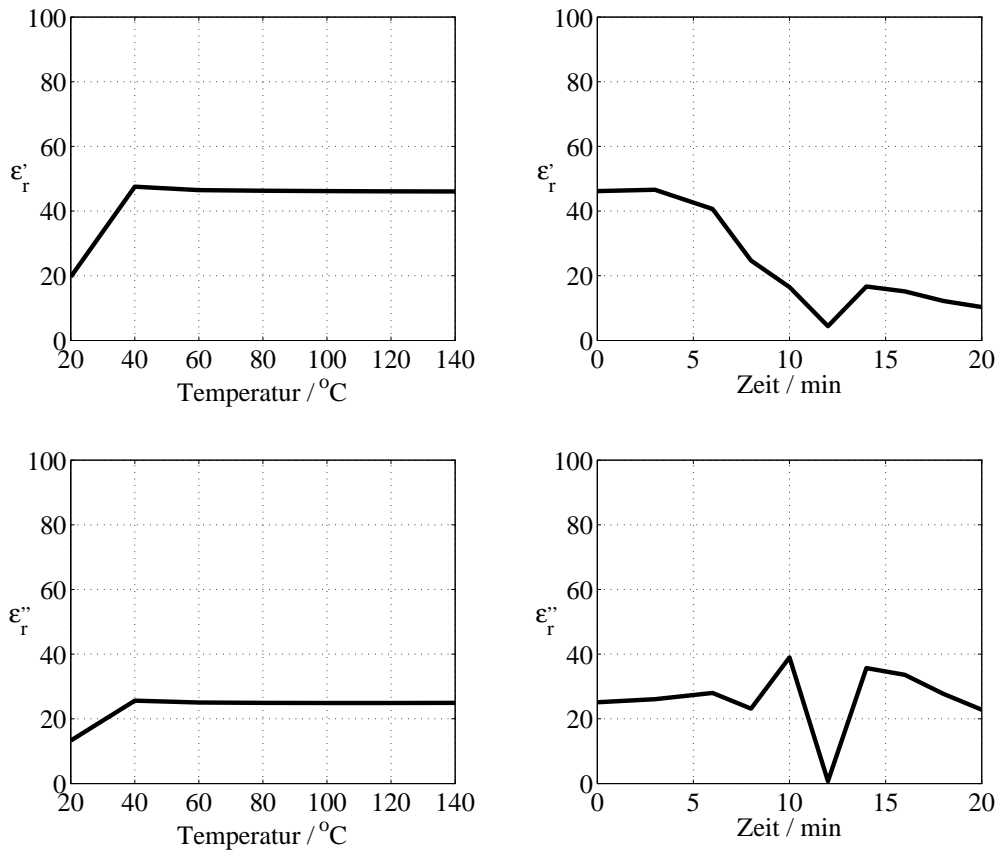


Abbildung 2.11: Real- und Imaginärteil von  $\epsilon_r$  von VPI-5 in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Zeit bei 2.45 GHz.

### 2.2.3 Ergebnisse für Zeolith X (NaX)

Zeolith X (und Zeolith A) weisen abhängig von der Zeit, die zwischen dem Anrühren des Ausgangsgels und dem Beginn der Messung liegt, unterschiedliches Verhalten auf, da sich bei einer großen Zeitspanne zwischen Anrühren und Messung bereits eine gewisse Vorprozessierung vollzieht, die das Gel in einen anderen Ausgangszustand versetzt. Dieser Effekt wurde für NaA bereits vor einem anderen Hintergrund in [59] untersucht. Aus diesem Grund sind für diese beiden Zeolithgele jeweils einmal Diagramme mit vorgealterten Gelen und einmal Diagramme mit frisch angerührten Gelen dargestellt. Frisch bedeutet hierbei, dass zwischen dem Anrühren und der Messung weniger als eine Stunde vergangen ist, während die Gele, die mindestens einen Tag vor der Messung angerührt wurden, als vorgealtert bezeichnet werden.

Die Ergebnisse für Zeolith X sind während des Aufheizvorgangs als Funktion der Temperatur in Abbildung 2.12 bzw. in Abbildung 2.16 dargestellt. NaX wird bei einer Temperatur von  $80^{\circ}\text{C}$  ca. fünf Stunden lang prozessiert. Das Messergebnis als Funktion der Zeit bei erreichter Prozesstemperatur findet sich in Abbildung 2.14 wieder.

Das vorgealterte Gel für NaX ist als Funktion der Temperatur in Abbildung 2.12 messtechnisch charakterisiert. Links ist der Realteil aufgetragen, rechts der Imaginärteil.

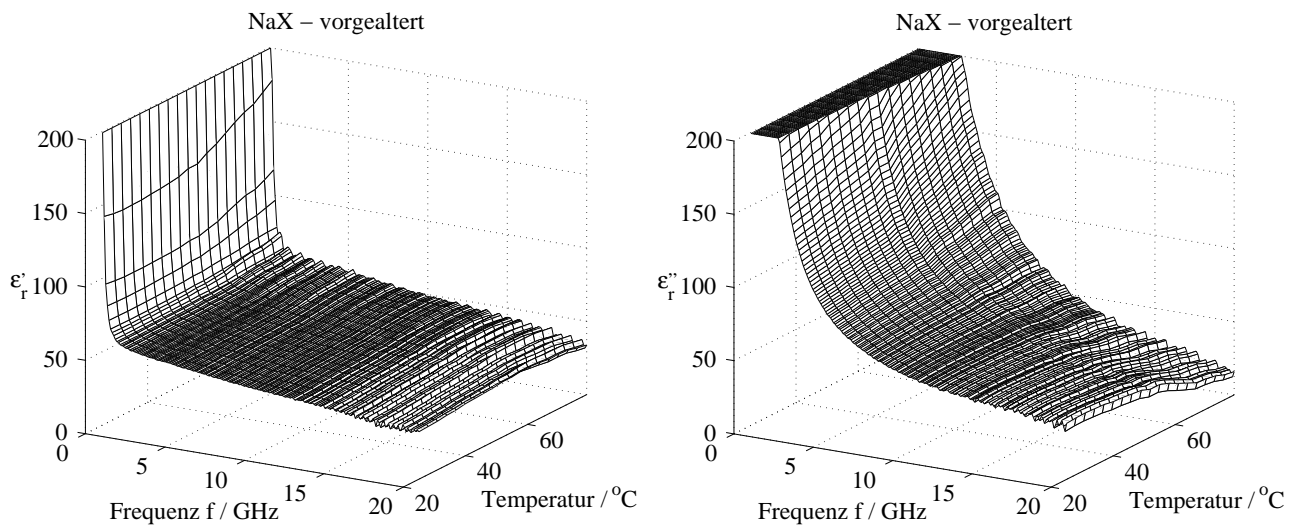


Abbildung 2.12: Real- und Imaginärteil von  $\epsilon_r$  von NaX ohne Resonanz in Abhängigkeit von der Temperatur.

Beide Verläufe sind über der Temperatur sehr glatt. NaX weist allerdings sehr hohe temperaturabhängige Verluste auf.

Das Cole-Cole-Diagramm während der Aufheizung ist sehr stark von der Leitfähigkeit geprägt und durch die Begrenzung auf Werte kleiner 200 stark beschnitten. Es ist in Abbildung 2.13 zu sehen.

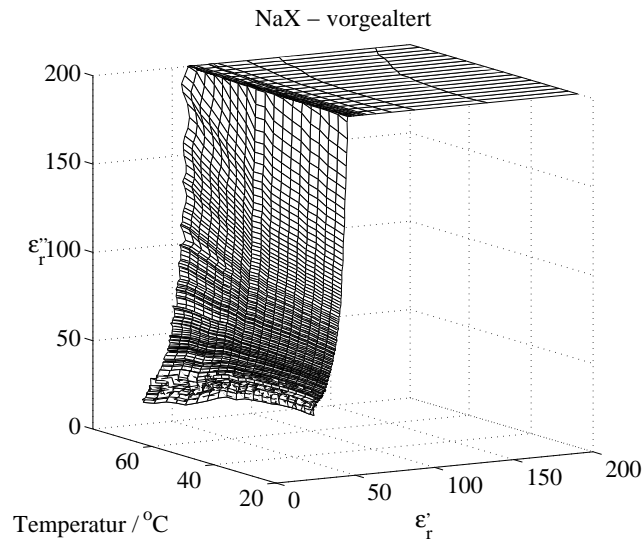


Abbildung 2.13: Cole-Cole-Diagramm von NaX ohne Resonanz in Abhängigkeit von der Temperatur.

Man erkennt, dass die Fläche der hohen Leitfähigkeit im dargestellten Frequenzbereich fast nicht verlassen wird und somit bis 20 GHz noch kein Übergang in den dielektrisch dominierten Bereich des Imaginärteils stattfindet.

Der Zeitverlauf ist in Abbildung 2.14 für das vorgealterte NaX dargestellt. Die Prozessierungsdauer beträgt ungefähr fünf Stunden.

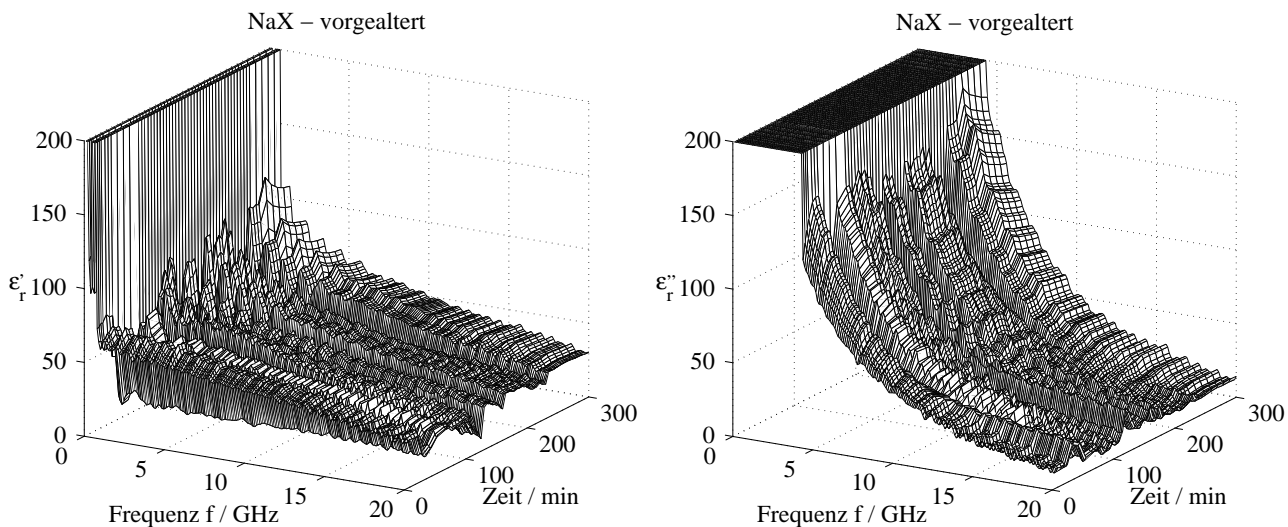


Abbildung 2.14: Real- und Imaginärteil von  $\epsilon_r$  von NaX ohne Resonanz in Abhängigkeit von der Zeit.

Man erkennt, dass sich die Messkurven am Anfang noch eine kurze Zeitdauer ähnlich glatt verhalten wie während der Hochheizung. Nach ca. 30 Minuten ergeben sich erste deutliche Schwankungen für beide Parameter, die bis zu einer



Prozessierungsdauer von ungefähr 230 Minuten zu- und abnehmen. Diese Schwankungen lassen auf einzelne Phasen der Prozessierung schließen [15], [7].

Deutlicher ist der Prozessierungsfortschritt im Schnittdiagramm bei der Prozessfrequenz zu sehen. Das Diagramm für 2.45 GHz ist in Abbildung 2.15 dargestellt. Zu beachten ist, dass jetzt (um den Verlauf vollständig zeigen zu können) die Achsen für  $\varepsilon_r'$  und  $\varepsilon_r''$  nicht mehr auf 200 begrenzt, sondern bis 400 ausgedehnt sind.

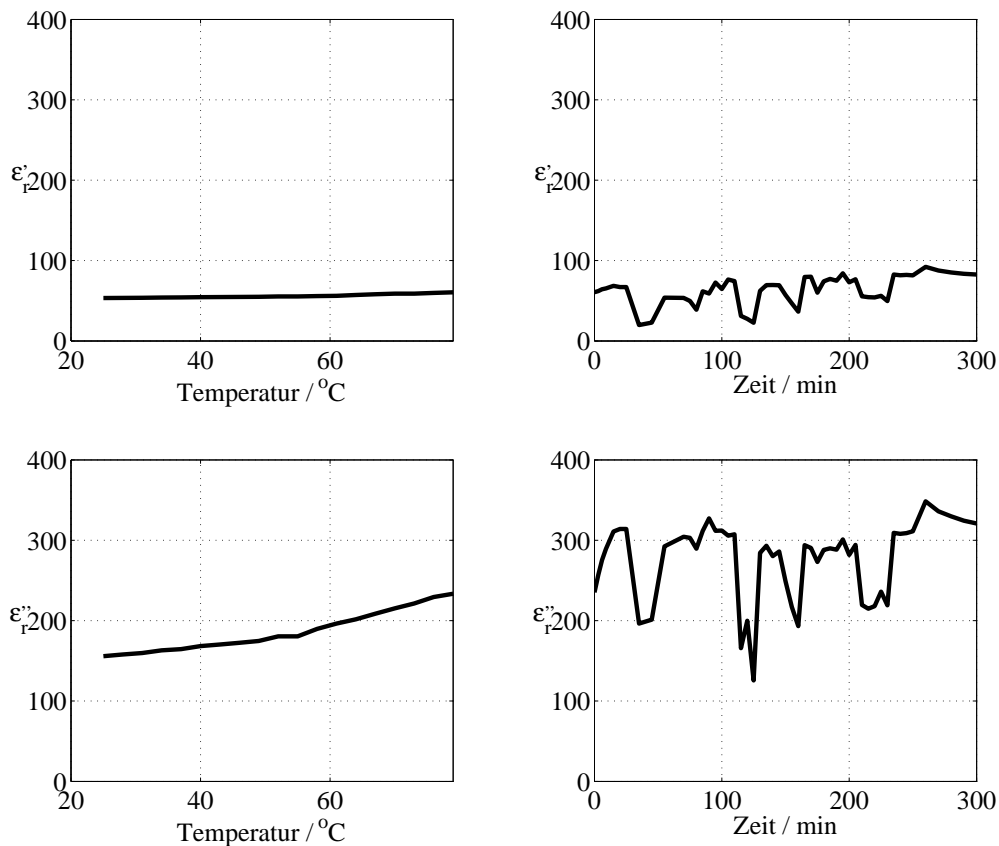


Abbildung 2.15: Real- und Imaginärteil von  $\varepsilon_r$  von NaX (vorgealtert, ohne Resonanz) in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Zeit bei 2.45 GHz.

In diesen Diagrammen bei 2.45 GHz erkennt man sehr gut für beide Parameter ( $\varepsilon_r'$  und  $\varepsilon_r''$ ) den stetigen Anstieg mit der Temperatur und den nahtlosen Übergang zum Zeitverhalten. Während der Prozessierung ergeben sich einige starke Schwankungen, die für beide Parameter korreliert sind, so dass diese Änderungen auf Prozessierungsfortschritte hindeuten. Nach 230 Minuten ergeben sich kaum noch Änderungen, so dass davon auszugehen ist, dass zu der Zeit bereits das fertig prozessierte Zeolithgel in der Messdruckzelle vorhanden ist.

Das frisch angerührte Gel für NaX ist als Funktion der Temperatur in Abbildung 2.16 vermessen. Links ist wiederum der Realteil aufgetragen, rechts der Imaginärteil.

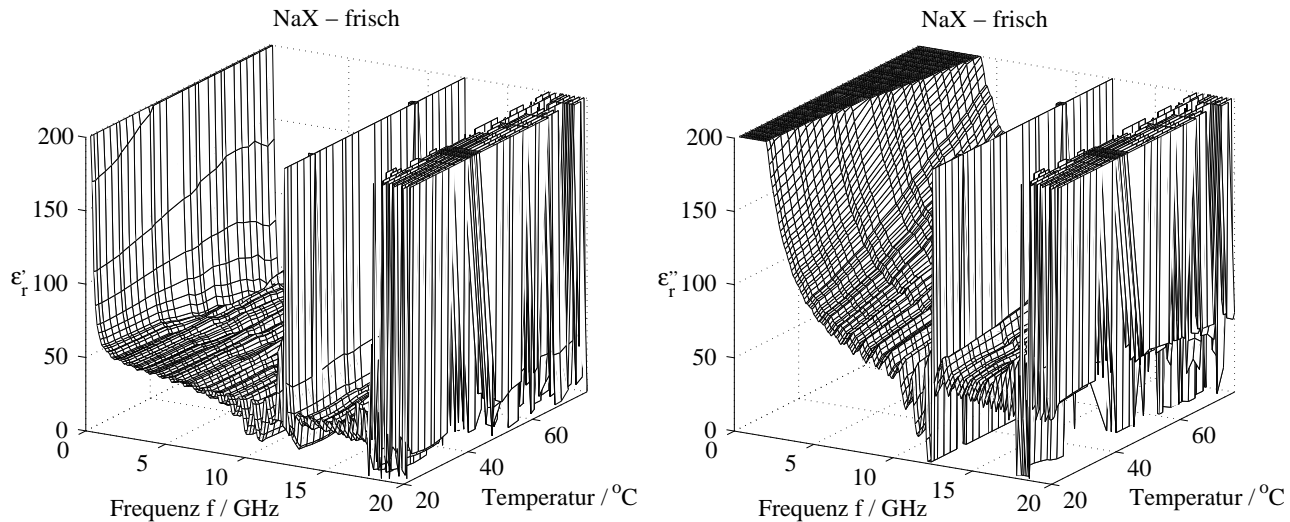


Abbildung 2.16: Real- und Imaginärteil von  $\varepsilon_r$  von NaX mit Resonanz in Abhängigkeit von der Temperatur.

Es ist deutlich in beiden Diagrammen zu erkennen, dass sich bei ca. 13 GHz eine stark ausgeprägte Resonanz bildet. Weiterhin ist ab ca. 18 GHz zu erkennen, dass die Messung nur noch die Existenz von höheren Moden an der Messsonde wiedergibt und kein eindeutiges Verhalten mehr vorliegt. Dies ist auf das verwendete Verfahren und die hohe Permittivität der Messsubstanz zurückzuführen. Trotzdem sind die Ergebnisse unterhalb von 18 GHz sehr aussagekräftig. Die Tendenz aus den Messungen des vorgealterten Gels stellt sich auch bei dem frisch angerührten Gel ein, nämlich der glatte Verlauf von  $\varepsilon'_r$  sowie der stetige Anstieg von  $\varepsilon''_r$ . Allerdings drückt sich die Frische des Gels in der sehr ausgeprägten Resonanz bei 13 GHz aus, die beim vorgealterten Gel nicht vorhanden ist.

Der Zeitverlauf für  $\varepsilon'_r$  und  $\varepsilon''_r$  von NaX kann nicht wiedergegeben werden, da auf Grund der chemischen Eigenschaften von NaX die Messsonde während der Messung so stark angegriffen wurde, dass die Messung abgebrochen werden musste. Aus diesem Grund muss auch auf den Schnitt bei 2.45 GHz verzichtet werden.

Für die spätere Anwendung der Untersuchung im Referenzapplikator wird das Gel zwar frisch angerührt, so dass insbesondere diese Messung von großer Bedeutung wäre. Jedoch zeigt sich sowohl bei der Messung des vorgealterten Gels als auch des frisch angerührten Gels bei der Frequenz von 2.45 GHz ein ähnliches Verhalten, so dass zur Berechnung des Applikators die Werte des vorgealterten Gels verwendet werden. Der signifikante Unterschied zwischen beiden Gelen, nämlich die beim frischen Gel auftretende Resonanz bei 13 GHz ist für die Prozessierung nicht von Bedeutung, sondern lediglich für chemische Analysezwecke, die hier jedoch nicht Gegenstand weiterer Betrachtungen sind.

### 2.2.4 Ergebnisse für Zeolith A (NaA)

Wie bereits bei NaX erwähnt, tritt auch für NaA ein Unterschied in den Messungen zwischen einem vorgealterten und einem frisch angerührten Gel auf (vgl. [59]). Die Messungen der vorgealterten Gele sind in den Abbildungen 2.17 und 2.19 dargestellt, diejenigen für die frisch angerührten Gele in den Abbildungen 2.20 und 2.21.

In Abbildung 2.17 ist links der Realteil der komplexen Permittivität über der Temperatur aufgetragen, rechts ist der Imaginärteil dargestellt. Man erkennt eine relativ große Ähnlichkeit zu den Diagrammen für NaX (Abbildung 2.12), da beide zur gleichen Zeolithklasse gehören.

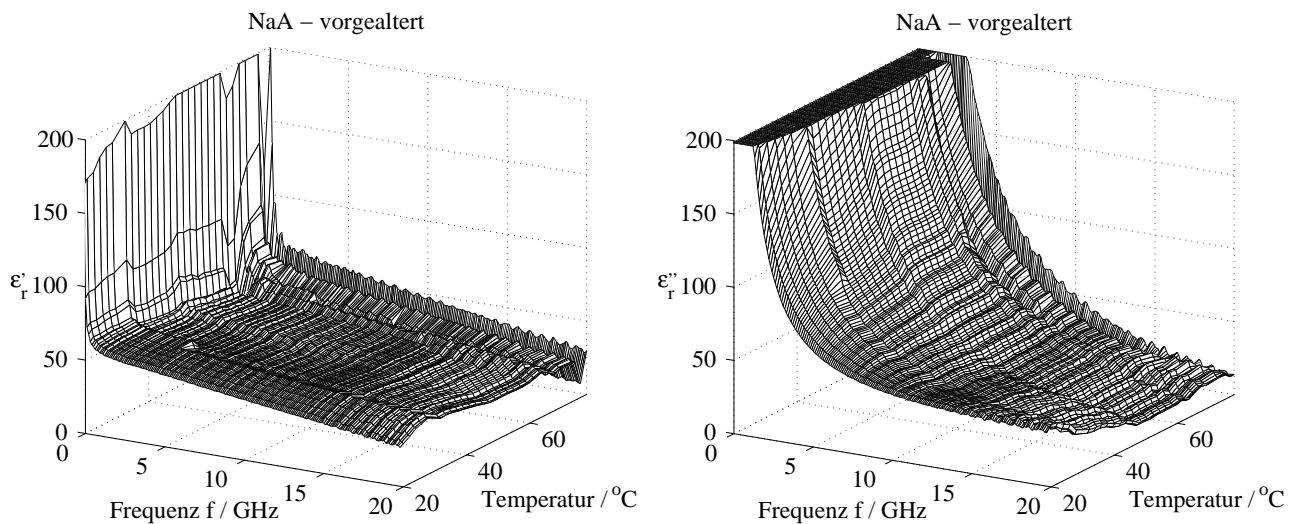


Abbildung 2.17: Real- und Imaginärteil von  $\varepsilon_r$  von NaA ohne Resonanz in Abhängigkeit von der Temperatur.

Gegen Ende der Aufheizphase erkennt man in beiden Diagrammen eine einsetzende Welligkeit, die sich ähnlich signifikant in den Diagrammen über der Zeit in Abbildung 2.19 fortsetzt. Ansonsten ergibt sich das inzwischen gewohnte Bild der hohen Verluste sowie der starken Polarisierbarkeit bei niedrigen Frequenzen. Die Verluste steigen mit der Temperatur leicht an.

Das Cole-Cole-Diagramm während der Aufheizung sieht ähnlich zu dem von NaX aus und ist ebenfalls durch die Begrenzung auf 200 stark beschnitten. Es ist in dreidimensionaler Form in Abbildung 2.18 dargestellt.

Die Prozessierungsdauer für NaA-Gele beträgt ca. drei Stunden, das Zeitverhalten ist in Abbildung 2.19 dargestellt.

Man erkennt in den Zeitverläufen beider Diagramme einige sehr starke Auffälligkeiten nach ca. 30, 90 und 120 Minuten. Dies deutet auf wesentliche Prozessierungsfortschritte hin [15], [7]. Besonders auffällig sind die scharfen Spitzen beim Realteil  $\varepsilon'_r$  über der Zeit sowie der beim Realteil auftretende relativ lineare Abfall dieser Spitzen zwischen 100 MHz und 15 GHz.

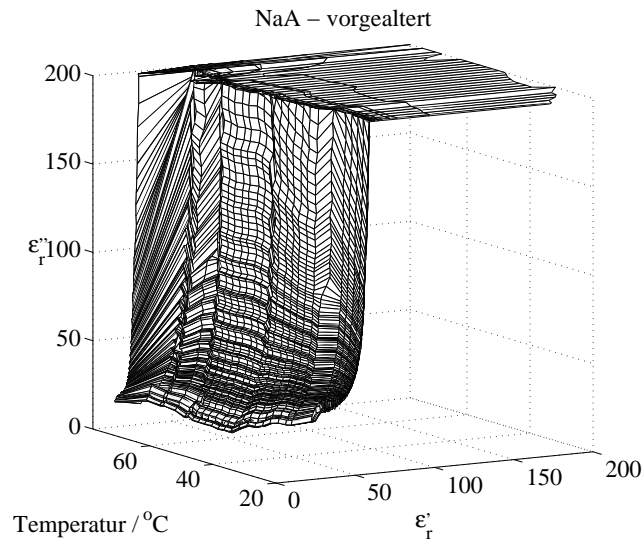


Abbildung 2.18: Cole-Cole-Diagramm von NaA ohne Resonanz in Abhängigkeit von der Temperatur.

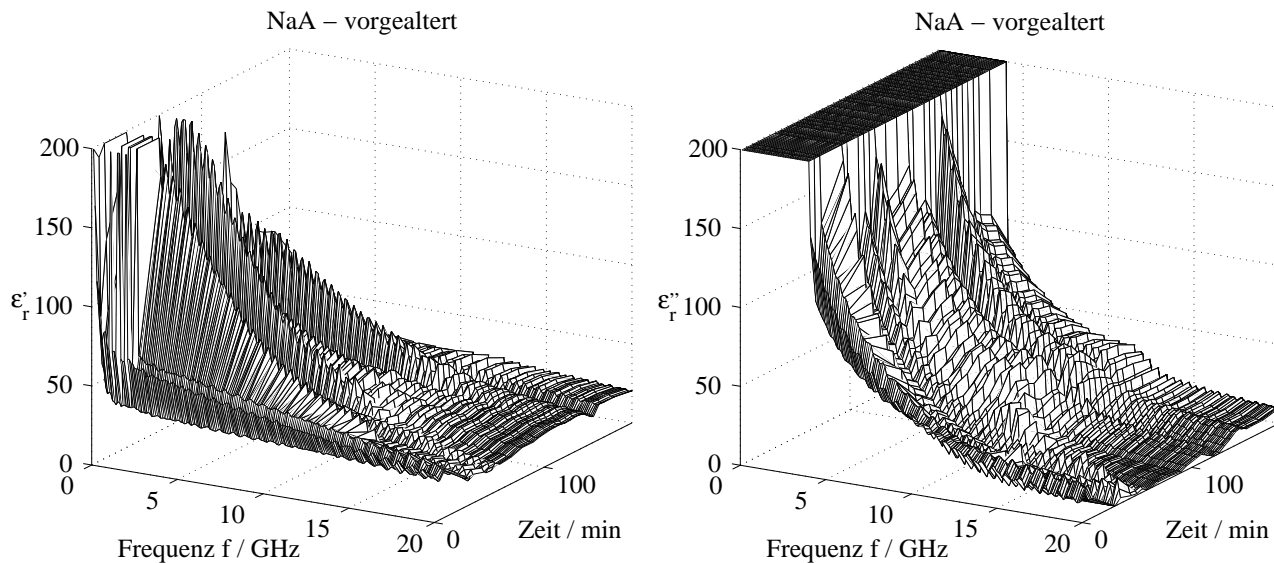


Abbildung 2.19: Real- und Imaginärteil von  $\epsilon_r$  von NaA ohne Resonanz in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Diagramme für frisch angerührtes NaA sind in Abbildung 2.20 als Funktion der Temperatur und in Abbildung 2.21 als Funktion der Zeit dargestellt. Wie bereits bei NaX festgestellt, tritt auch bei frischem NaA eine Resonanz auf, allerdings bei 11 GHz.

Das Temperaturverhalten für den Realteil ist derart, dass er relativ konstant bleibt. Der Imaginärteil weist mit steigender Temperatur einen leichten Anstieg auf.

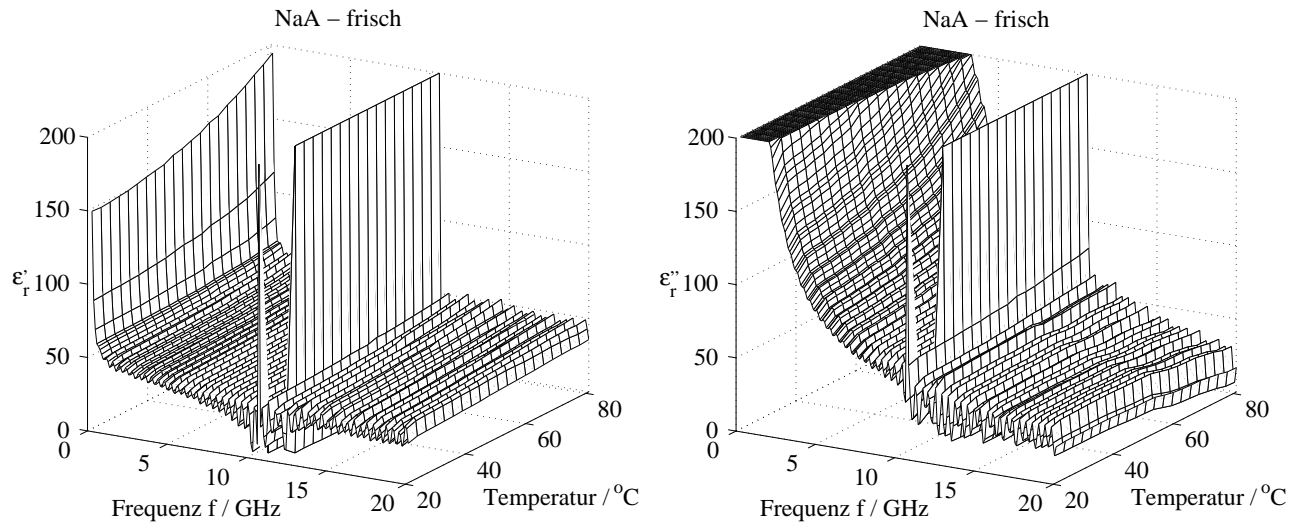


Abbildung 2.20: Real- und Imaginärteil von  $\epsilon_r$  von NaA mit Resonanz in Abhängigkeit von der Temperatur.

Nach Erreichen der Prozesstemperatur zeigt sich über der Zeit ein zwar welliges, aber doch gleichmäßiges Verhalten sowohl für den Real- als auch für den Imaginärteil. Dies ist in Abbildung 2.21 dargestellt.

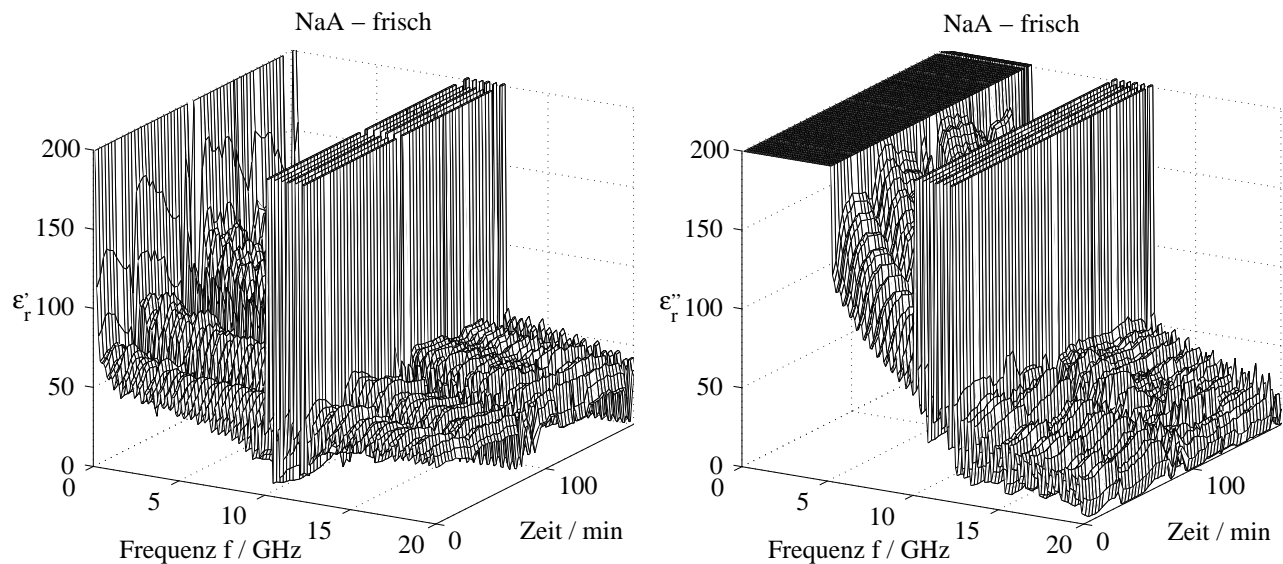


Abbildung 2.21: Real- und Imaginärteil von  $\epsilon_r$  von NaA mit Resonanz in Abhängigkeit von der Zeit.

Man erkennt ein paar drastische Veränderungen über dem gesamten Frequenzbereich zu einigen herausstechenden Zeitpunkten: bei 30, 80, 90, 140 und 170 Minuten treten signifikante Sprünge auf, was wiederum auf wesentliche Prozessierungsfortschritte schließen lässt.

Das Diagramm für 2.45 GHz ist in Abbildung 2.22 dargestellt. Hier ist die Achsenskalierung für  $\epsilon_r'$  und  $\epsilon_r''$  auf 500 anstatt 200 ausgedehnt.

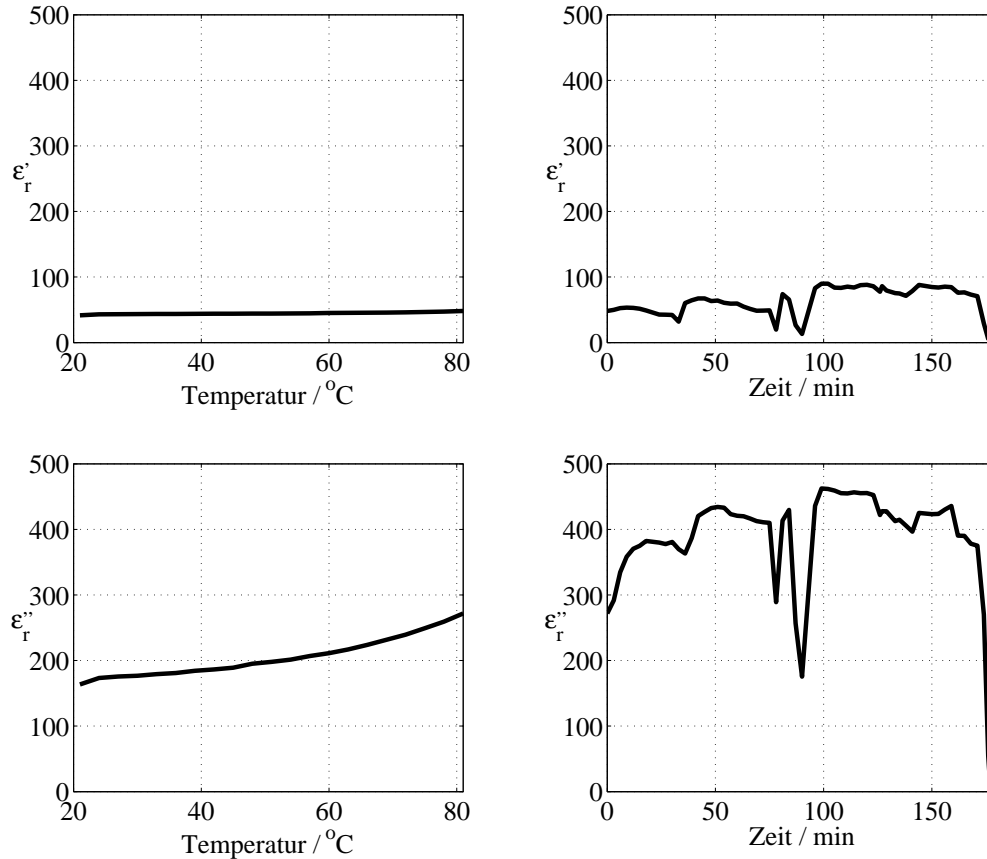


Abbildung 2.22: Real- und Imaginärteil von  $\epsilon_r$  von NaA (frisch, mit Resonanz) in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Zeit bei 2.45 GHz.

Im Schnittdiagramm bei 2.45 GHz ist der relativ glatte Verlauf für  $\epsilon_r'$  während des Aufheizens zu erkennen, der sich erst mit fortschreitender Prozessierungszeit deutlich ändert und die bereits oben erwähnten Prozessierungsfortschritte verdeutlicht. Der Imaginärteil  $\epsilon_r''$  weist mit zunehmender Temperatur einen merklichen Anstieg auf. Schaut man allerdings auf den zeitlichen Verlauf, so scheint der Anstieg der Verluste weniger mit der Temperatur zusammenzuhängen, sondern ganz wesentlich mit dem Fortschritt in der Keimbildung bzw. Kristallisation. Wesentliche Kristallumwandlungen dürften sich in den deutlichen  $\epsilon$ -Sprüngen wiederfinden. Dies zu klären ist aber an dieser Stelle nicht Gegenstand der Untersuchungen, jedoch offenbart sich hier die Möglichkeit, In-Situ-Dielektrizitätsmessungen als Diagnosemethode für die Zeolithprozessierung einzusetzen.

### 2.2.5 Ableitung wichtiger Größen

Zusammenfassend lässt sich für die Prozessierung der untersuchten Zeolithgele folgende Tabelle aufstellen, was die Dimensionen der Eindringtiefen und Wellenlängen bei 2.45 GHz im Material angeht:

Zeolithgel	Zeolith A	VPI-5	ZSM-5
Wellenlänge $\lambda$	7-12 mm	15 mm	20 mm
Eindringtiefe $\delta$	1.5-2.5 mm	7-9 mm	10-15 mm

Tabelle 2.2: Wellengrößen in den Zeolithgelen.

## 2.3 Daten der Pulver

Nachfolgend werden Messdaten von Zeolithpulvern gezeigt, und zwar zunächst solche von aus den Zeolithgelprozessierungen hervorgegangenen Zeolithen, danach Messdaten von Pulvern bestehend aus polymerdotierten Zeolithkäfigen, wie sie in Kapitel 5 eingesetzt werden.

### 2.3.1 Daten der trockenen Pulver

Nach erfolgter Prozessierung liegen fertige Zeolithe in Pulverform vor. Sie werden durch Trennung von den übrigen Substanzen des Ausgangsgels mittels Trocknung gewonnen und können anschließend ihrem eigentlichen Verwendungszweck zugeführt werden. Selbstverständlich ist es unter materialparametrischen Aspekten von Interesse, auch solche trockenen Zeolithpulver dielektrisch zu charakterisieren. Dazu wurde vom Insitut für Technische Chemie 1 der Universität Erlangen der Zeolith VPI-5 zur Verfügung gestellt, der ja bereits als Gel vor der Prozessierung in Abschnitt 2.2.2 untersucht worden ist. Die Messergebnisse für VPI-5-Pulver bei Zimmertemperatur (20°C) sind in Abbildung 2.23 dargestellt.

Da das Pulver zunächst keiner weiteren Temperaturerhöhung ausgesetzt wird, interessieren lediglich die Kurven bei Raumtemperatur als Funktion der Frequenz. Links in Abbildung 2.23 ist der Realteil aufgetragen, rechts der Imaginärteil. Der gemessene Frequenzbereich ist der gleiche wie bei den Messungen der Gele, nämlich von 100 MHz bis 20 GHz.

Man erkennt sehr gut den relativ linearen Abfall des Realteils<sup>2</sup>, der bei hohen Frequenzen auf den Wert eins absinkt. Ebenso erkennt man im Imaginärteil

---

<sup>2</sup>Die Zacken in der Kurve rühren zum einen daher, dass sich Pulver nicht so ideal an die Messsonde andrückt wie Gel, zum anderen sind die Verluste deutlich kleiner, so dass die Eindringtiefe größer wird, was bei tiefen Frequenzen dazu führt, dass das zur Verfügung stehende Material unter der Messsonde nicht ganz ausreicht.

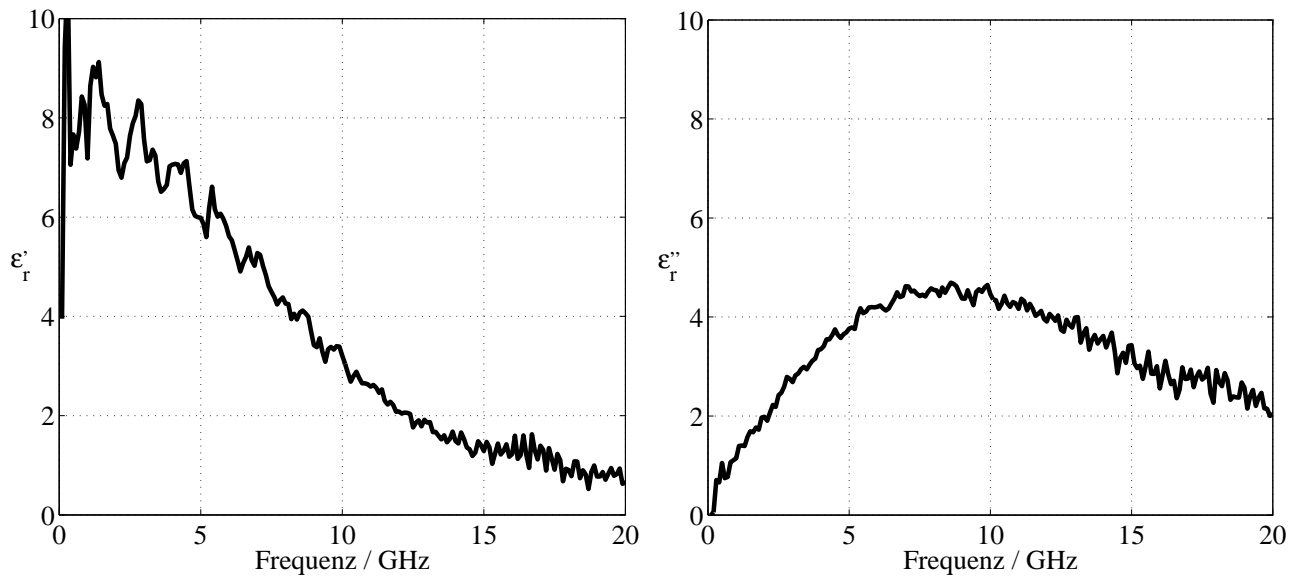


Abbildung 2.23: Real- und Imaginärteil von  $\varepsilon_r$  von VPI-5-Pulver in Abhängigkeit von der Frequenz.

zunächst den leichten Anstieg der Verluste bis zu einem Maximum von knapp fünf mit anschließendem Abfall auf einen Wert von zwei, was ganz eindeutig auf Dipolverluste hinweist. Solch ein Verhalten ergibt in der Darstellung in zweidimensionaler Cole-Cole-Form je nach Höhe der Verluste einen Halbkreis oder eine Ellipsenhalschale, da hier keine elektrische Leitfähigkeit vorliegt. Die Messergebnisse für VPI-5-Pulver in Cole-Cole-Form sind in Abbildung 2.24 dargestellt.

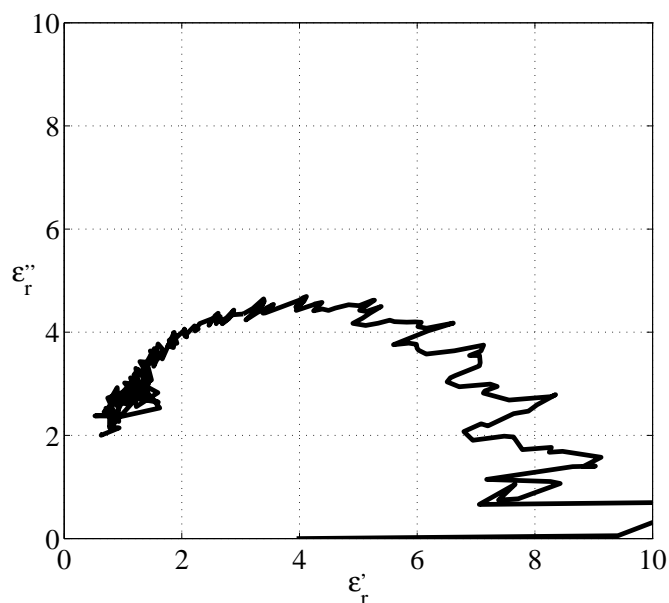


Abbildung 2.24: Real- und Imaginärteil von  $\varepsilon_r$  von VPI-5-Pulver in Cole-Cole-Form.



Interpoliert man gedanklich die Zacken, welche durch die Materialparameterwerte für  $\varepsilon_r'$  verursacht werden, so ergibt sich der vorhergesagte Halbkreis.

Die hohen gemessenen Pulververluste deuten darauf hin, dass die gesamten Gerverluste nicht nur von den flüssigen Anteilen herrühren, sondern tatsächlich von den Molekülen bzw. Gitterstrukturen der Zeolithkristalle, die Polarisationsverluste hervorrufen. Weiterhin beweisen die nicht vorhandenen Verluste bei Gleichstrom bzw. auch noch bei 100 MHz, dass die gesamte Leitfähigkeit, die zu den extrem hohen Niederfrequenzverlusten führt, durch die flüssigen Bestandteile des Gels hervorgerufen werden und nicht durch die Hauptbausteine von Zeolithkristallen.

### 2.3.2 Daten der dotierten Pulver

Neben den Pulvern, welche aus den Gelen der Abschnitte 2.2.1 bis 2.2.4 gewonnen werden, sind in Kapitel 5 polymerdotierte Zeolithpulver mit gefüllten Nanostrukturkäfigen Gegenstand weiterer Untersuchung. Dabei werden die fertig prozessierten Gele getrocknet und die erhaltenen Pulver mit Polymeren innerhalb der Käfige befüllt. Details hierzu werden in Kapitel 5 erläutert. In diesem Abschnitt ist lediglich die dielektrische Charakterisierung dieser dotierten Zeolithpulver von Interesse.

Da von den polymerdotierten Zeolithpulvern erhofft wird, dass ein einwirkendes statisches Gleichmagnetfeld einen Ausrichtungseffekt bewirkt, muss man natürlich davon ausgehen, dass sich eine solche paramagnetische Eigenschaft auch in den Materialparametern niederschlägt. Damit ist die Voraussetzung aus Abschnitt 2.1.2 verletzt, nur Materialien mit  $\mu_r' = 1$  und  $\mu_r'' = 0$  zu vermessen. Diese Voraussetzung darf aber hier aus zwei Gründen verletzt werden: Zum einen sind die erwarteten Wechselwirkungen der Polymere innerhalb der Zeolithkäfige eher schwach und damit die paramagnetischen Eigenschaften ebenfalls gering (d. h.  $\mu_r' \approx 1$ ), zum anderen sind die magnetischen Eigenschaften abgesehen von speziellen Hochfrequenzferriten u. ä. nur bis in den  $10^2$ -MHz Frequenzbereich hinein wesentlich von  $\mu_r' = 1$  verschieden. Dies rechtfertigt das weitere Vorgehen, auch diese polymerdotierten Zeolithpulver mit der normalen Dielektrizitätsmesssonde zu charakterisieren. Schlimmstenfalls würden ab einigen Gigahertz nur noch dielektrische Effekte eine Rolle spielen, so dass man in den Messdiagrammen einen Unterschied über der Frequenz erkennen müsste, wenn die magnetischen Materialeigenschaften bei niedrigen Frequenzen großen Einfluss hätten. Träte ein solcher Unterschied auf, so wäre die Korrektheit der Messergebnisse vor diesem Hintergrund erneut zu bewerten. Ansonsten kann davon ausgegangen werden, dass die magnetischen Effekte zu vernachlässigen sind.

#### 2.3.2.1 Polymerdotiertes NaX-Pulver

Als polymerdotiertes Zeolithpulver wird zum einen NaX-Pulver verwendet, welches aus dem NaX-Synthesegel gewonnen und anschließend dotiert wird. Dieses

dotierte Pulver wird von Raumtemperatur ( $20^{\circ}\text{C}$ ) auf Prozesstemperatur ( $100^{\circ}\text{C}$ ) erwärmt, während gleichzeitig über diesen Temperaturbereich die dielektrischen Eigenschaften gemessen werden. Die Erwärmung geschieht auf einer Herdplatte, welche langsam erhitzt wird. Die Messergebnisse für NaX-Pulver sind in Abbildung 2.25 dargestellt.

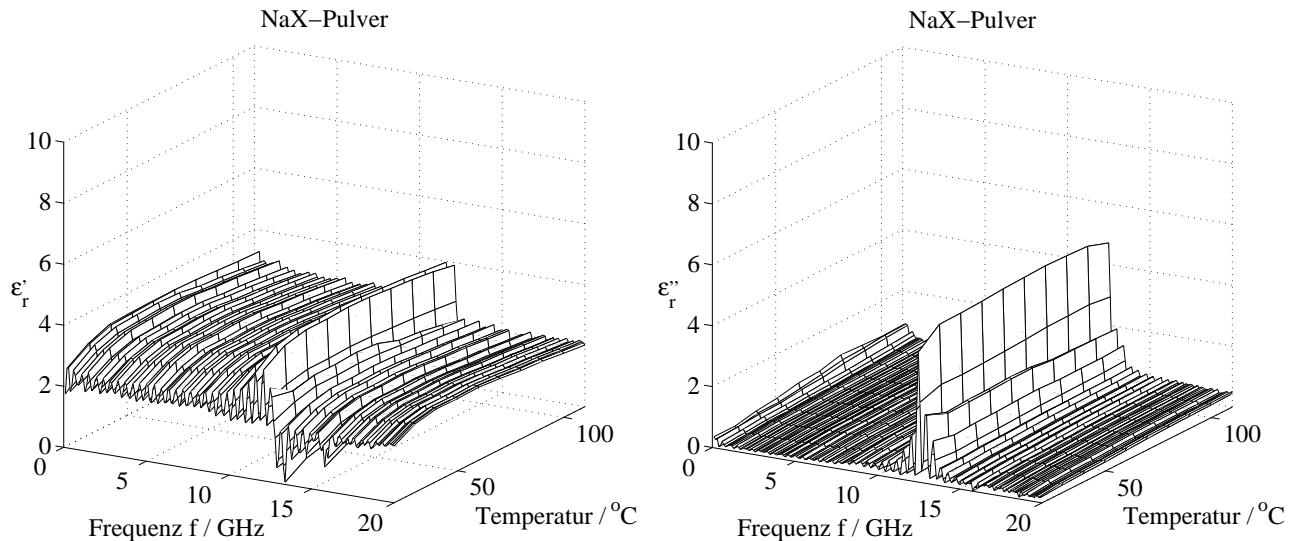


Abbildung 2.25: Real- und Imaginärteil von  $\epsilon_r$  von NaX-Pulver in Abhängigkeit von der Temperatur.

Links ist der Realteil aufgetragen, rechts ist der Imaginärteil dargestellt. Beide Parameter sind (verglichen mit den Gelen) relativ klein, der Realteil liegt in der Nähe von  $\epsilon'_r \approx 3$ , der Imaginärteil ist sogar näher bei  $\epsilon''_r = 0$  als bei  $\epsilon''_r = 1$ . Sehr auffällig ist allerdings die Resonanz bei 13 GHz, welche sich hier ebenso deutlich zeigt wie bereits zuvor bei den frisch angerührten Gelen. Eine drastische Änderung der Materialparameter mit der Frequenz tritt allerdings nicht auf, so dass die oben getroffenen Annahmen für eine Vernachlässigung der magnetischen Eigenschaften des Materials erfüllt zu sein scheinen.

Die Resonanz bei 13 GHz deutet darauf hin, dass es sich bei NaX um eine Eigenschaft der Bausteine des Zeolithkristalls handelt, da ansonsten in Pulverform keine Resonanz auftreten würde. Weiterhin ist die Resonanz bei dem Pulver deutlich kleiner als im Gel, was darauf schließen lässt, dass die Resonanz zwar (wegen des Zusammenhangs mit den Kristallbausteinen) auch im vorgealterten Gel vorhanden ist, dort aber wegen der bereits teilweise vollzogenen Vorprozessierung gegenüber den Leitfähigkeitsverlusten nicht mehr so stark ins Gewicht fällt, dass sie dort auch zu sehen ist. Beim frischen Gel sind diese Bausteine noch mehr oder weniger frei und ungebunden im Gel vertreten, so dass sie dort deutlich und stark hervortreten können.

Eine Temperaturabhängigkeit der Materialparameter besteht nur unwesentlich.

### 2.3.2.2 Polymerdotiertes NaY-Pulver

Als zweites Pulver wird polymerdotiertes NaY-Pulver vermessen, welches durch Dotierung von Polymeren in den Y-Zeolithen hergestellt wird. Der Ausgangsstoff hierzu (Y-Zeolith) war nicht Gegenstand der Untersuchungen in Abschnitt 2.2. Dieser Zeolith wird für die folgende Untersuchung durch Prozessierung auf konventionelle Weise gewonnen. Die Messergebnisse für dotiertes NaY-Pulver sind in Abbildung 2.26 dargestellt.

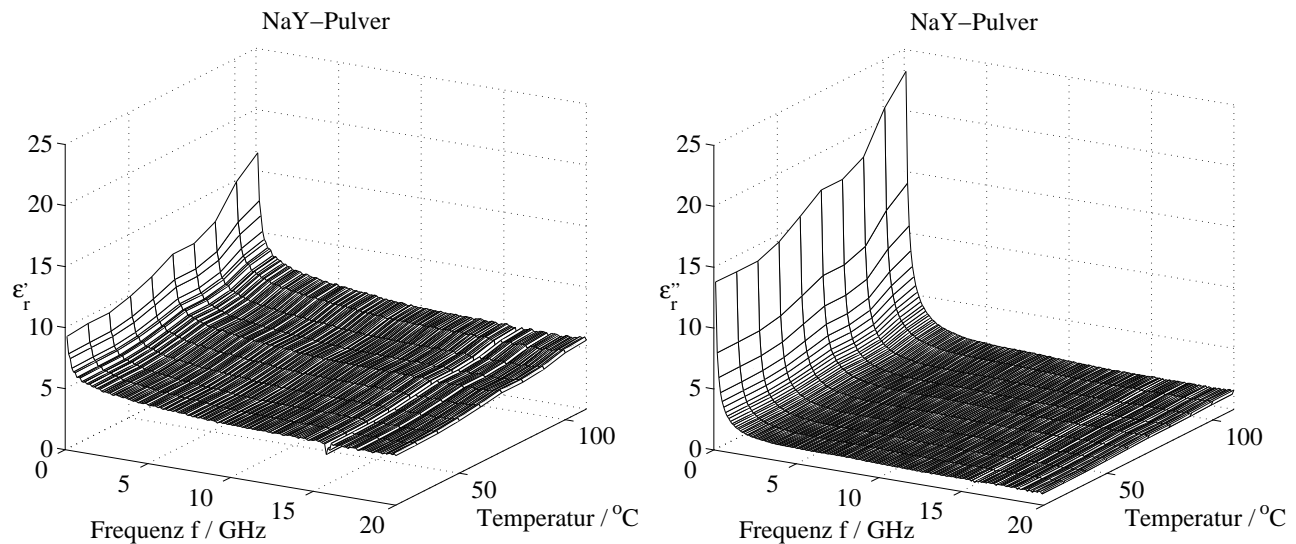


Abbildung 2.26: Real- und Imaginärteil von  $\epsilon_r$  von NaY-Pulver in Abhängigkeit von der Temperatur.

Für das dotierte NaY-Pulver erkennt man sowohl bei der Polarisierbarkeit als auch bei den dielektrischen Verlusten sehr hohe Werte für niedrige Frequenzen, die jedoch noch unterhalb von 1 GHz auf relativ niedrige Werte ( $\epsilon_r' \approx 6, \epsilon_r'' \approx 2$ ) abfallen. Dies könnte daran liegen, dass in diesem Bereich magnetische Eigenschaften noch eine wesentliche Rolle spielen, aber bei der messtechnischen Charakterisierung auf Grund des Messverfahrens nicht als solche erfasst werden, jedoch bei der Berechnung der dielektrischen Eigenschaften wegen der eingesetzten Methode das Ergebnis derart verfälschen. Es könnte allerdings auch tatsächlich sein, dass das dielektrische Verhalten richtig wiedergegeben wird. Genauere Untersuchungen hierzu waren nicht möglich, allerdings ist das Ergebnis für die in Kapitel 5 durchzuführenden Berechnungen ausreichend, da bei der Mikrowellenfrequenz von 2.45 GHz keine Änderungen der Materialparameter mehr auftreten.

Die Materialparameter zeigen im Gegensatz zum NaX-Pulver keine Resonanz, und auch über der Temperatur (20 $^{\circ}\text{C}$  bis 100 $^{\circ}\text{C}$ ) findet - abgesehen von einem leichten Anstieg - keine wesentliche Änderung statt.

## 2.4 Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Zeolithgelen

Die Verlustanteile bei den Dielektrizitätszahlmessungen der Gele sind nicht alleine rein dielektrischer Natur, was sich in den Diagrammen dadurch äußert, dass die Verluste bei niedrigen Frequenzen sehr hoch sind. Die Vermutung liegt nahe, dass ein hoher elektrischer Leitfähigkeitsanteil zu den starken Verlusten beiträgt. Dies wird durch die steilen Äste bzw. Flächen der Cole-Cole-Diagramme unterstützt, die auf eine hohe Leitfähigkeit hinweisen. Genauere Untersuchungen hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit werden in diesem Abschnitt vorgenommen. Ziel dieser Messungen ist es, eine Basis zu schaffen, um die Anteile der Verluste aufzutrennen und damit aus den Daten der Gele bereits Vorhersagen für die Daten der getrockneten Pulver machen zu können.

### 2.4.1 Messaufbau und Messverfahren zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Zur Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit gibt es verschiedene Verfahren. Für Flüssigkeiten und Gele bietet es sich an, diese in eine Wanne einzubringen, die an ihren Stirnseiten wohldefinierte Flächen von bekannter Größe hat, und diese Wanne anschließend vollständig mit der Flüssigkeit oder dem Gel zu füllen. Sodann kann man den ohmschen Widerstand der Flüssigkeit in der Wanne messen und aus den Abmessungen sowie dem Widerstand die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Flüssigkeit oder des Gels angeben.

Eine solche Wanne zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit wird auch hier zur Untersuchung der Zeolithgele verwendet. Sie ist in Abbildung 2.27 zu sehen.

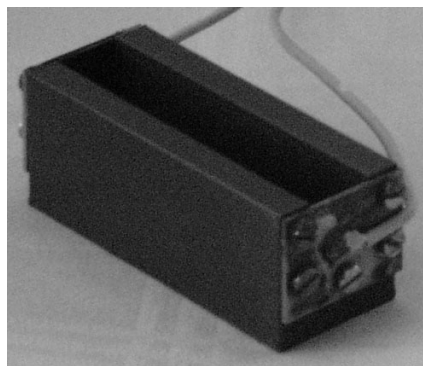


Abbildung 2.27: Wanne zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

Diese Wanne hat eine Länge von 5 cm und an beiden Stirnseiten Kontaktflächen mit einer Größe von  $1 \text{ cm}^2$ . Damit lässt sich ein gemessener Widerstand leicht in die spezifische Leitfähigkeit umrechnen.

### 2.4.1.1 Ergebnisse für NaA

Im gesamten Abschnitt wird exemplarisch nur NaA weiter betrachtet. NaA ist hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit am interessantesten, da es die größten gemessenen dielektrischen Verluste aufweist. Für NaA wird eine Messung des Ausgangsgels vor der dielektrischen Charakterisierung (also vor der Heizung mit anschließender Prozessierung) durchgeführt, sowie eine Messung des fertig prozessierten Gels nach Abschluss der Dielektrizitätsmessung. Dies wird nur für den Fall des frisch angerührten Gels durchgeführt. Das Ergebnis wird aber bei weiteren Betrachtungen auch für das vorgealterte Gel verwendet.

Für das frisch angerührte Gel ergibt sich vor der Prozessierung eine spezifische Leitfähigkeit von

$$\sigma_{\text{NaA,u}} = 13 \frac{1}{\Omega \text{ m}} \quad (2.1)$$

Für dieses Gel nach der Prozessierung aber vor der Trennung beträgt die spezifische Leitfähigkeit

$$\sigma_{\text{NaA,p}} = 18.5 \frac{1}{\Omega \text{ m}} \quad (2.2)$$

Diese Werte werden mit Hilfe der oben beschriebenen Wanne ermittelt, wobei über dem Gel eine Spannung von 15 V anliegt, was zu einem Stromfluss von 390 mA bzw. 555 mA führt.

## 2.5 Zuordnung von physikalischen Eigenschaften zu den gemessenen Phänomenen

Die gemessenen Materialeigenschaften können je nach Auftreten über den Frequenzbereich unterschiedlichen Phänomenen zugeordnet werden. Dies wird basierend auf den Ergebnissen aus den Abschnitten 2.2.4 und 2.4.1.1 im folgenden Abschnitt wiederum exemplarisch für NaA vollzogen.

### 2.5.1 Leitfähigkeit als Teil der effektiven dielektrischen Verluste

Mit den in Abschnitt 2.4 gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten für NaA werden weitere Betrachtungen hinsichtlich der dielektrischen Verluste durchgeführt. Dies soll dazu dienen, die dielektrischen Verluste vom Leitfähigkeitsanteil zu trennen und die effektiven Verluste in die rein dielektrischen sowie in durch die elektrische Leitfähigkeit bedingte aufzuteilen. Um die Werte der spezifischen Leitfähigkeit in die effektiven dielektrischen Verluste einrechnen zu können, bzw. davon zu separieren, muss man  $\sigma$  durch  $\omega \varepsilon_0$  dividieren (siehe Anhang A.4). Mit dieser Aufteilung

soll untersucht werden, ob die Leitfähigkeit dem Gel zugeordnet werden kann, während die verbleibenden Verluste vorwiegend im noch in der Flüssigkeit enthaltenen Pulver wiederzufinden sind.

Abbildung 2.28 zeigt jeweils im gleichen Diagramm sowohl die effektiven dielektrischen Verluste (durchgezogene Kurve) als auch den von der elektrischen Leitfähigkeit herrührenden Anteil (gestrichelt).

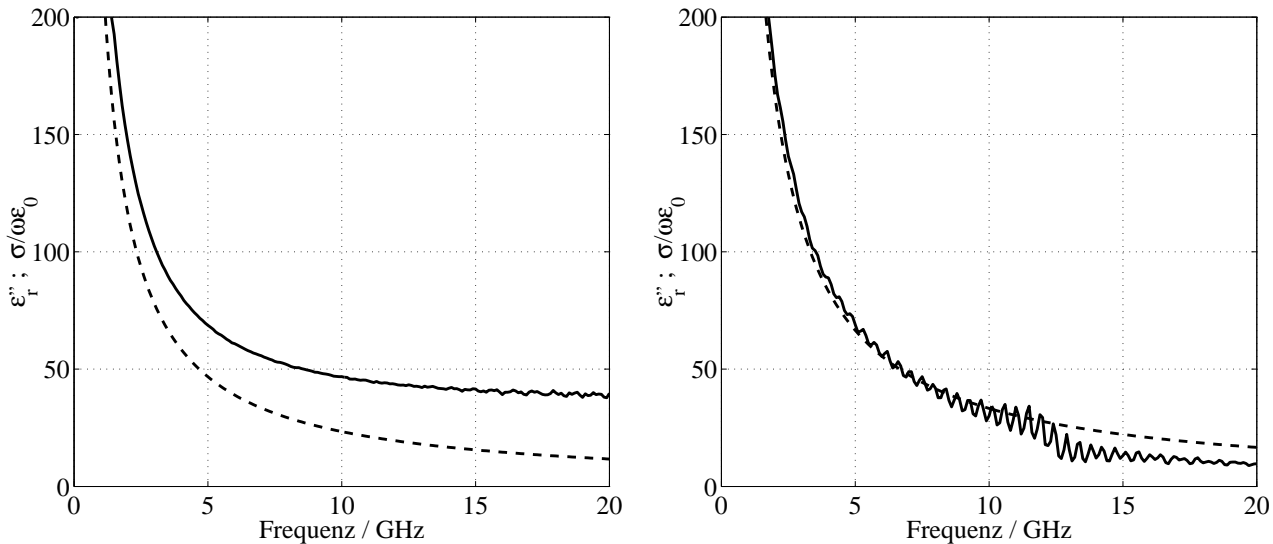


Abbildung 2.28: Leitfähigkeit (---) und effektive dielektrische Verluste (—), getrennt aufgetragen (NaA ohne Resonanz, vorgealtert). Links: vor der Prozessierung; rechts: nach der Prozessierung.

Links sind beide Kurven vor der Prozessierung bei  $20^\circ\text{C}$  gezeigt, rechts nach der Prozessierung aber wiederum auf  $20^\circ\text{C}$  abgekühlt. Man erkennt, dass die Kurve des leitfähigen Anteils vor der Prozessierung deutlich unter der Kurve der effektiven Verluste verläuft, was heißt, dass ein merklicher Anteil der Verluste tatsächliche Polarisationsverluste sind. Nach der Prozessierung verlaufen die Kurven fast deckungsgleich, wobei die effektive Kurve oberhalb von 12 GHz sogar unter diejenige des Leitfähigkeitsanteils nach der Prozessierung fällt. Dieses Unterschreiten liegt daran, dass die Leitfähigkeit nicht beim vorgealterten, sondern beim frischen Gel vor und nach der Prozessierung bestimmt wurde, und sich dabei offensichtlich geringfügige Abweichungen in der Zusammensetzung auf das Resultat auswirken.

Die Kurven für das frische Gel sind in Abbildung 2.29 dargestellt. Links ist der Verlauf vor und rechts nach der Prozessierung gezeigt.

Wiederum verläuft der Anteil der Leitfähigkeit vor der Prozessierung deutlich unter der effektiven Verlustkurve. Oberhalb der Resonanzfrequenz von 11 GHz sinken die effektiven Verluste aber leicht ab und nähern sich ein bisschen der Kurve für den leitfähigen Anteil. Nach der Prozessierung sind die effektiven dielektrischen Verluste höher als vor der Prozessierung, allerdings ist die Resonanz stark abgeklungen und kaum mehr zu erkennen. Oberhalb von ca. 15 GHz setzen

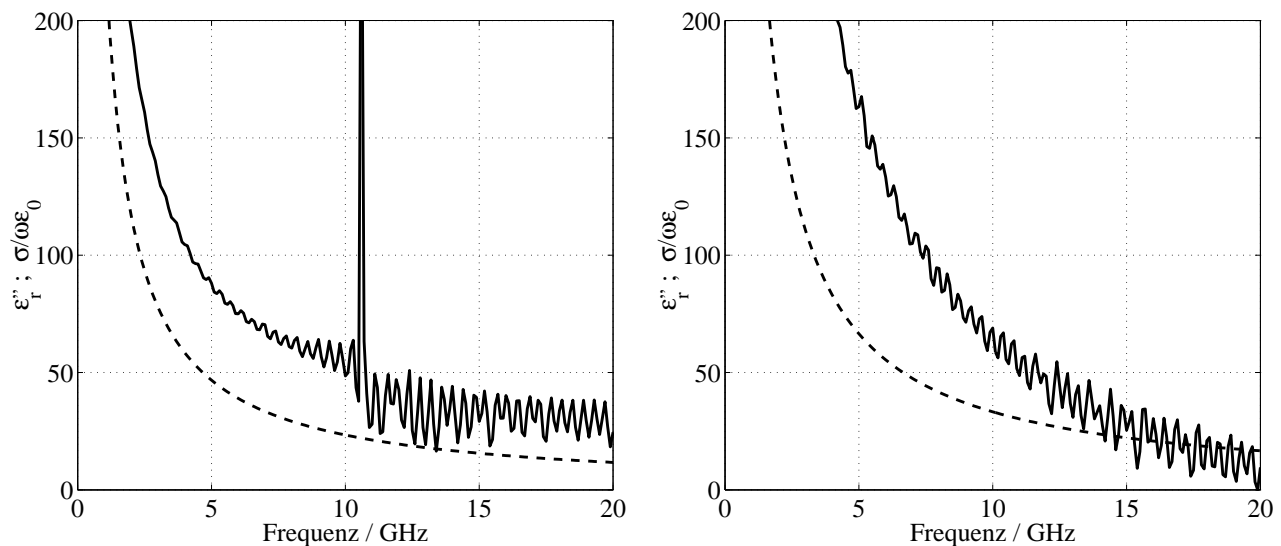


Abbildung 2.29: Leitfähigkeit (---) und effektive dielektrische Verluste (—), getrennt aufgetragen (NaA mit Resonanz, frisch angerührt). Links: vor der Prozessierung; rechts: nach der Prozessierung.

sich die effektiven Verluste fast nur noch aus den Leitfähigkeitsverlusten zusammensetzen, wobei die Leitfähigkeitskurve teilweise sogar leicht von der Effektivkurve unterschritten wird.

## 2.5.2 Rein dielektrische Verluste

Nachdem im Abschnitt 2.5.1 die effektiven dielektrischen Verluste und die Leitfähigkeitsverluste betrachtet wurden, soll in diesem Abschnitt der rein dielektrische Anteil gesondert herausgestellt werden. Dazu dienen die Abbildungen 2.30 und 2.31.

In Abbildung 2.30 sind die Polarisationsverluste für das vorgealterte Gel gezeigt, wobei zur Berechnung die effektiven Verluste sowie die Leitfähigkeit des frischen Gels verwendet werden.

Links ist die Kurve vor der Prozessierung aufgetragen, rechts nach der Prozessierung. In der Kurve vor der Prozessierung ist bis zu Frequenzen von 1.5 GHz kein korrekter Verlauf dargestellt, weil die gemessenen effektiven Verluste durch die Auswertesoftware numerisch begrenzt sind, während die berechneten Werte für den Leitfähigkeitsanteil unbegrenzt sind und sich dann bei Differenzbildung die dargestellten (teilweise negativen, aber nicht mehr zu sehenden) Werte ergeben. Der Verlauf der Kurve oberhalb von 1.5 GHz zeigt die dielektrischen Verluste, welche durch Dipolmomente hervorgerufen werden. Die rechte Kurve nach der Prozessierung stellt die verbleibenden Verluste durch Dipolmomente dar, wenn alle wesentlichen Bestandteile des Gels zu Zeolithkäfigen verbunden sind. Man erkennt, dass diese Verluste - verglichen mit den Gesamtverlusten - sehr klein sind.

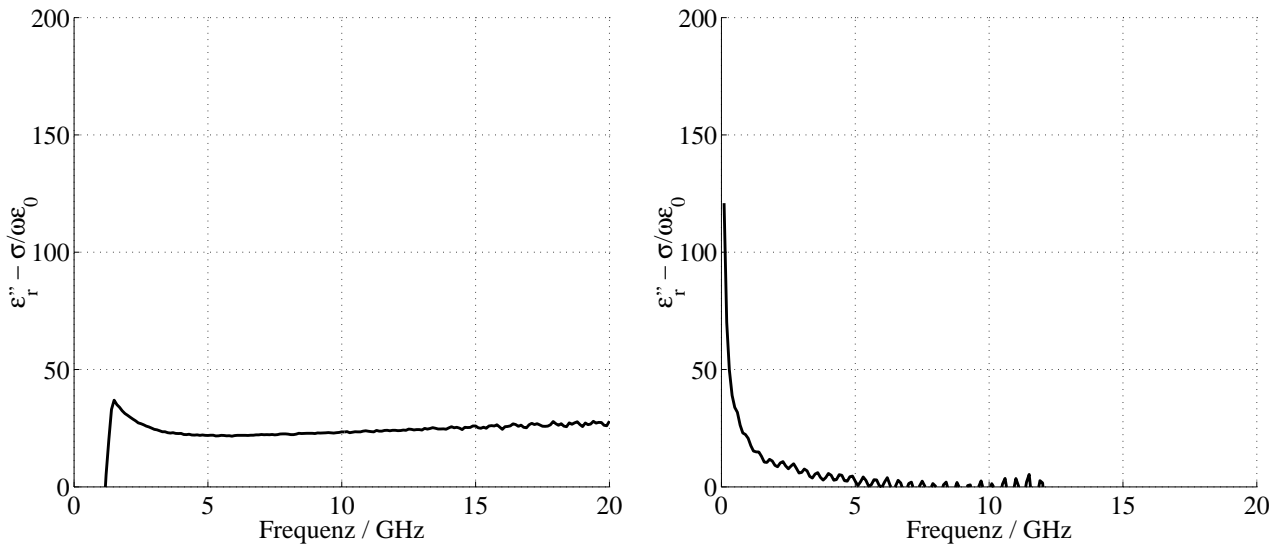


Abbildung 2.30: Leitfähigkeit von den effektiven dielektrischen Verlusten abgezogen (NaA ohne Resonanz). Links: vor der Prozessierung; rechts: nach der Prozessierung.

Bei niedrigen Frequenzen verbleibt ein relativ steiler Ast, welcher aber auch auf Messungenauigkeiten begründet sein kann.

Für das frisch angerührte Gel wird die gleiche Trennung durchgeführt wie für das vorgealterte Gel, so dass man wiederum die rein dielektrischen Verluste separat erhält. Dies ist in Abbildung 2.31 dargestellt.

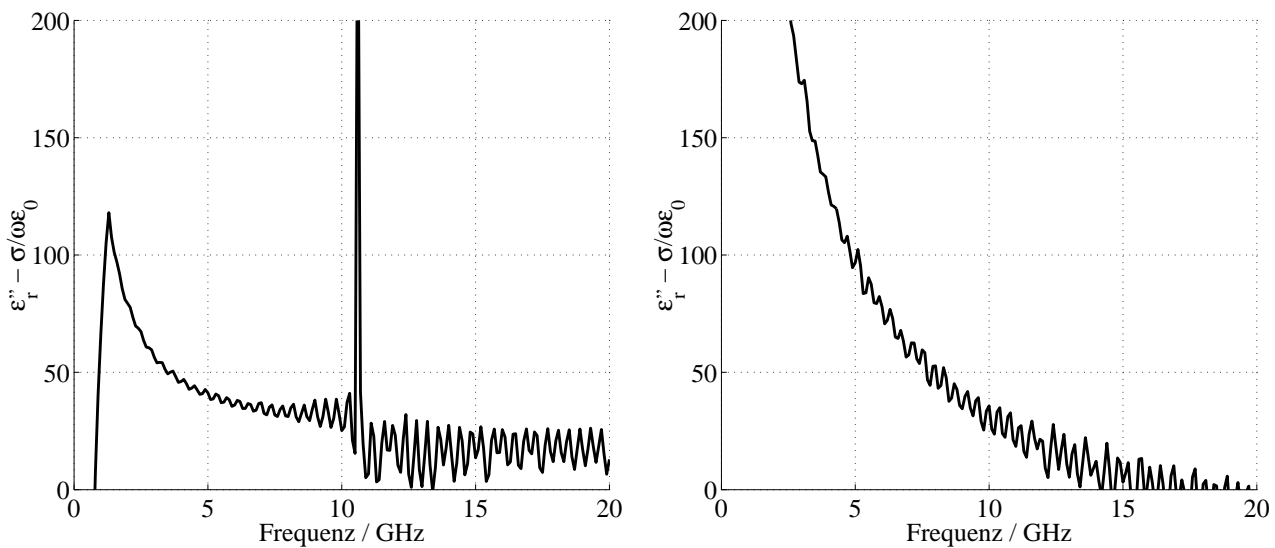


Abbildung 2.31: Leitfähigkeit von den effektiven dielektrischen Verlusten abgezogen (NaA mit Resonanz). Links: vor der Prozessierung; rechts: nach der Prozessierung.



Wie für das vorgealterte Gel zeigt sich auch hier durch die Begrenzung der Messwerte unterhalb von 1.5 GHz ein falscher Verlauf. Oberhalb dieser Grenze von 1.5 GHz sieht man, dass die Verluste vor der Prozessierung (links) deutlich größer sind und zudem oberhalb der Resonanz bei 11 GHz auch wesentlich welliger als beim vorgealterten Gel. Nach der Prozessierung (rechts) ist die Resonanz abgeklungen, aber es bleiben sehr große Polarisationsverluste übrig. Daraus lässt sich ein unterschiedliches Prozessierungsergebnis ableiten bzw. zumindest andere Restbestandteile des Gels, die noch starke Dipolverluste aufweisen.

### 2.5.3 Resonanzphänomene

Während der gesamten Messkampagne wurden bei zahlreichen Gelen Resonanzphänomene festgestellt. Diese sollen im folgenden Abschnitt kurz näher betrachtet werden.

Bei ZSM-5 tritt erst während der Prozessierung eine eng beieinander liegende Doppelresonanz bei ca. 11 GHz und 13 GHz auf. Diese ist im Zeitraum von ca. 20 Min. bis 50 Min. nur im Imaginärteil feststellbar. Eine Zuordnung bekannter Dipolresonanzen zu Bestandteilen des Gels ist nicht möglich.

VPI-5 weist eine nicht besonders stark ausgeprägte, dafür relativ breite Resonanz bei ca. 13 GHz auf. Diese beginnt bereits bei Raumtemperatur und bleibt während der gesamten Untersuchung sichtbar. Diese Resonanz ist keiner bekannten Dipolresonanz zuordenbar, zumal sie nicht besonders stark ausgeprägt ist. Es muss sich aber um ein relativ großes resonierendes Molekül handeln, das insgesamt trotz der Resonanzfrequenz nur schwer dem Wechselfeld folgen kann, was darauf hindeutet, dass die Molekülbausteine durch andere Moleküle im Gel gebremst werden.

NaX hat bei Voralterung eine im Gel nicht messbare Resonanz, frisch angerührtes Gel weist eine sehr starke und scharfe Resonanz bei ca. 13 GHz auf. Auch hier ist keine Dipolresonanz bekannt, die auf einen der im Gel vorhandenen Bausteine schließen lässt. Bei der Resonanz muss es sich aber um einen Bestandteil des NaX-Zeolithkäfigs handeln, da diese Resonanz auch im polymerdotierten Pulver auftaucht und ein Zusammenhang der gleichen Resonanzfrequenz mit dem Dotierstoff unwahrscheinlicher ist als mit der gleichen Zeolithkomponente.

Frisches NaA weist ebenfalls eine sehr starke und scharfe Resonanz auf, allerdings im Gegensatz zu NaX nicht bei 13 GHz sondern bereits bei 11 GHz. Mit fortschreitender Prozessierungsdauer kommen aber noch weitere Resonanzen bei 13 GHz hinzu. Vorgealtertes NaA zeigt keine Resonanz, auch nicht während der Prozessierung. Wiederum kann keine bekannte Dipolresonanz der NaA-Resonanz bei 11 GHz zugeordnet werden.

## 2.6 Zusammenfassung der dielektrischen Charakterisierung

In diesem Kapitel wurden erstmalig Messdaten zur dielektrischen Charakterisierung von Zeolithgelen und Zeolithpulvern in so großem Umfang vorgestellt. Die zur Bestimmung verwendeten Messaufbauten eignen sich hervorragend für solche anspruchsvollen Messungen bei hohen Temperaturen, hohen Drücken und widrigen chemischen Umgebungsbedingungen. Zahlreiche physikalische Eigenschaften können isoliert werden und eine Aufteilung in unterschiedliche Verlustanteile gelingt.

Bei den Messungen der Materialparameter zeigt sich, dass Zeolithgele eine hohe Permittivität besitzen. Des Weiteren sind Zeolithgele auch stark verlustbehaftet, was durch die gute elektrische Leitfähigkeit hervorgerufen wird. Es handelt sich bei Zeolithgelen um hervorragende ionische Leiter. Diese Leitfähigkeit schlägt sich bis in den Frequenzbereich der Mikrowellenheizung drastisch nieder. Nur ein kleiner Teil der dielektrischen Verluste rührt von den bei Mikrowellen auftretenden Verlustmechanismen her, der weitaus größere Teil wird von der elektrischen Leitfähigkeit beigetragen.

Die hohen Verluste sind für die Zeolithe A und X besonders charakteristisch, hingegen halten sie sich bei den Zeolithen VPI-5 und ZSM-5 in Grenzen, wobei aber auch diese Materialien bereits zu den stark verlustbehafteten gezählt werden müssen.

Aus den Messungen werden für den Entwurf von Mikrowellenapplikatoren für die Zeolithsynthese wichtige Erkenntnisse gewonnen. Beispielsweise ist bei der gewählten Betriebsfrequenz die Wellenlänge im und die Eindringtiefe ins Material sehr klein (vgl. Tabelle 2.2). Auch sind starke Reflexionen an den Materialsprungsstellen zu erwarten. Durch die Temperaturabhängigkeit der Materialparameter müssen robuste Applikatorauslegungen eingesetzt werden, die die Bildung von *Hot Spots* verhindern und damit dem Effekt eines *Thermal Runaway* entgegenwirken [22].

# Kapitel 3

## Referenzapplikator für die Zeolithprozessierung

### 3.1 Wissenschaftliche Untersuchung von Mikrowellenheizprozessen zur Nanostrukturherstellung

Der Referenzapplikator wurde im Rahmen des *Microwave Heating Equipment* Projekts in Kooperation des Instituts für Höchstfrequenztechnik und Elektronik (Universität Karlsruhe), des Instituts für Technische Chemie 1 (Universität Erlangen), des Instituts für Experimentelle Physik II (Universität Leipzig) und der Firma Astrium (Friedrichshafen) entwickelt. Am Institut für Höchstfrequenztechnik und Elektronik (IHE) wurde dabei die elektromagnetische Berechnung des Referenzapplikators sowie teilweise auch die Simulation thermischer Aufheizvorgänge durchgeführt. Die Firma Astrium hat basierend auf den Entwürfen des IHE umfangreiche thermische Simulationen durchgeführt sowie die mechanische Auslegung und die Fertigung übernommen. Die Ultraschalldiagnostik wurde vom Institut für Experimentelle Physik II beigesteuert. Der endgültige mechanisch, elektrisch und chemisch einsatzfähige Applikator wird an der Universität Erlangen eingesetzt, um Referenzexperimente durchzuführen.

Die mit dem Referenzapplikator erzielten Prozessierungsergebnisse bilden die Grundlage für einen wissenschaftlichen Vergleich der verschiedenen Prozessierungsmethoden, die für die Herstellung von Nanostrukturen zum Einsatz kommen. Ziel ist es, unterschiedliche Heizstrategien miteinander zu vergleichen und Aussagen über den Einfluss der jeweiligen Heizstrategie auf die Güte des Endproduktes machen zu können. Dabei werden die zwei Prozessbedingungen, die mit diesem Applikator eingestellt werden, als Referenz betrachtet.

## 3.2 Anforderungen an die Prozessgutmenge und an den Referenzapplikator

In diesem Abschnitt wird erläutert, welche Forderungen von chemischer Seite an den Prozess gestellt werden und welche Mindestmengen prozessiert werden müssen, um eine ausreichende Menge für gezielte Untersuchungen zur Verfügung zu haben.

Die besondere Schwierigkeit besteht darin, alle Zeolithgele in demselben Referenzapplikator zu prozessieren, wobei sich für alle Gele dieselben Bedingungen einstellen sollen, insbesondere derselbe Temperaturgradient, dieselbe Homogenität, dieselbe Art des Leistungseintrags und so weiter.

### 3.2.1 Prozessierung im Referenzapplikator

Zur Auswertung und Beurteilung der Prozessierungsergebnisse soll am Lehrstuhl für Technische Chemie 1 der Universität Erlangen eine sogenannte Vergleichsmatrix u. a. mit dem Referenzapplikator erstellt und ausgefüllt werden, die drei charakteristische Vertreter der Zeolithgele enthält und die Prozessierungsergebnisse bei verschiedenen Heizmethoden vergleicht. Als Methoden werden dabei die in Abschnitt 1.3.2 und 1.3.3 genannten herangezogen (Homogene Temperaturverteilung, gradientenartige Temperaturverteilung), sowie zum Vergleich eine konventionelle Wärmequelle und eine Haushaltsmikrowelle. Tabelle 3.1 zeigt die Vergleichsmatrix, die im Rahmen dieser Arbeit ausgefüllt wird.

Leistungseintrag	Zeolithgel Typ	Zeolith A stark basisch	VPI-5 neutral	ZSM-5 stark basisch
Homogen Mikrowelle				
Gradient Mikrowelle				
konventionelle Heizung				
Haushaltsmikrowellenofen				

Tabelle 3.1: Zu bestimmende Vergleichsmatrix.

### 3.2.2 Volumen zur Prozessierung

Das zu prozessierende Volumen spielt eine entscheidende Rolle, da es nach oben durch die Abmessungen des Applikators begrenzt ist und nach unten durch eine ausreichende Menge synthetisiertes Material, das für chemische Analysen verwendet werden kann. Es sollte möglichst wenig Zeolithgel in den Referenzapplikator gefüllt werden, denn dadurch lässt sich das Problem der geringen Eindringtiefe des elektromagnetischen Feldes mindern und noch eine gute Homogenität erzielen. Da es sich in der betrachteten Untersuchung um Nanostrukturen handelt, ist selbst bei

sehr kleinen Mengen in der Größenordnung von wenigen Millilitern davon auszugehen, dass die zur Untersuchung zur Verfügung stehende Menge stets groß genug ist. Ferner muss die Menge mindestens so groß sein, dass sich im Volumen ein ausreichender Gradient einstellen kann. Als Applikatorvolumen wird deshalb eine Größe von ca. 20 ml festgelegt.

### 3.2.3 Gleiche Bedingungen für die unterschiedlichen Wärmeverteilungen

In den Applikatoren sollen unterschiedliche definierte Wärmeverteilungen erreicht werden. Im Referenzapplikator sind dies eine homogene Wärmeverteilung und eine Gradientenverteilung. Neben der Erreichung dieser Ziele gibt es noch weitere Randbedingungen, denen der jeweilige Applikator genügen soll. Diese werden im Folgenden kurz erläutert.

Im Referenzapplikator ist oberstes Ziel, absolut gleiche Bedingungen für alle Zeolithgele bei jeder der beiden anvisierten Temperaturverteilungen zu haben. Darunter fallen insbesondere die folgenden Größen:

- Volumen
- Oberfläche
- einbettendes Material

Aus der geforderten Gleichheit von Volumen und Oberfläche lässt sich der Wunsch nach dem gleichen Verhältnis von Volumen zu Oberfläche ableiten. Bei Zeolithgelen ist bekannt [1] (und wurde teilweise im Laufe der Experimente mit dem Referenzapplikator bestätigt), dass an der Oberfläche andere Reaktionsbedingungen und -vorgänge herrschen bzw. stattfinden als im Inneren. Da in diesem Projekt die in Abschnitt 3.2.1 beschriebene Matrix ausgefüllt werden soll, ist es wichtig, dass nicht nur die gleichen Vertreter von Zeolithgelen untersucht werden, sondern dass die Prozessierung auch unter identischen Bedingungen innerhalb des Applikators vonstatten geht. Ansonsten würde schon von vornherein für jede der Matrixzeilen eine andere Anfangsbedingung gelten, die jede weitere Vergleichbarkeit in Frage stellt. Dies ist eines der wichtigsten und zugleich schwierigsten Ziele, da somit eine Einstellung der unterschiedlichen Temperaturprofile durch unterschiedliche Gestaltung der Zelle unterbleiben muss.

Eher banal mutet der letzte Punkt der Liste an, das gleiche einbettende Material zu verwenden. Dies ist aber nicht unbedingt naheliegend, da durch unterschiedliche einbettende Materialien mit gezielt ausgewählter unterschiedlicher Dielektrizitätszahl eventuell sehr einfach ein Unterschied in der Temperaturverteilung zu erzielen wäre. Das heißt, dass z. B. für den Gradientenapplikator ein einbettendes

Material mit einer niedrigen Dielektrizitätszahl verwendet werden könnte, während für den homogenen Applikator ein anderes einbettendes Material mit einer höheren Dielektrizitätszahl vorgezogen würde.

Es soll ferner möglich sein, die Mikrowellenzelle direkt mit der konventionell beheizten Zelle vergleichen zu können. Das bedeutet, dass anstelle der Mikrowellenheizung auch eine Möglichkeit zur konventionellen Heizung von der gleichen Stelle aus geschaffen werden muss.

### 3.3 Konzepte für den Referenzapplikator

Die in Kapitel 2 gemessenen Werte für die Materialparameter der Zeolithgele machen einfache Strategien für eine Mikrowellenheizung völlig unbrauchbar. Der benötigte Referenzapplikator kann deshalb kein Standardbauteil sein, ein Zusammenetzen aus irgendwelchen Standardkomponenten ist kaum möglich. Jedoch können trotzdem für den Aufbau der restlichen Anlage bis zum koaxialen Speisestecker des Referenzapplikators wegen der Festlegung auf 2.45 GHz Standardkomponenten verwendet werden [3].

Der Applikator soll sowohl einen homogenen als auch einen gradientenartigen Leistungseintrag in das Zeolithgel ermöglichen. Die Anforderung für eine verlässliche chemische Vergleichbarkeit ist, dass dies unter identischen geometrischen Randbedingungen geschieht. Die Geometrie ist hierzu frei wählbar. Über eine Einschränkung bezüglich der Größe des Applikators wird ebenfalls keine Aussage gemacht, was ein schlechtes Verhältnis von Nutzvolumen zu Gesamtvolumen nicht ausschließt. Die gemessenen Materialparameter deuten bereits an, dass die Erreichung einer homogenen Energieverteilung innerhalb des Zeolithgels besonders bei Zeolith A schwierig sein dürfte, da die Eindringtiefen sehr klein sind. Dies schließt beispielsweise die Verwendung eines Multimodeapplikators aus, da die höheren Moden zu stark gedämpft werden. Ebenso kommt deshalb kein Resonanzapplikator in Betracht, da die Welle nach dem ersten Durchlauf bereits stark abgeklungen ist und damit die mögliche Resonanz ebenfalls zu stark gedämpft wird. Die einzig verbleibende Möglichkeit, einen Applikator zu bauen, der die Anforderung der Homogenität erfüllt, ist also der angepasste Applikator (engl. *Matched Applicator*). In diesen wird die Welle so gut wie möglich eingebracht und außerdem weitgehend absorbiert, so dass keine nennenswerte Reflexion aus dem Heizmaterial heraus auftritt. Somit kommen für den Applikator lediglich angepasste Konzepte in Frage.

Die Konzepte für angepasste Applikatoren sollen in erster Linie auf ihre Tauglichkeit hinsichtlich einer homogenen Heizung untersucht werden, da die Materialparameter darauf schließen lassen, dass diese Form der Leistungsverteilung zur Erzielung der entsprechenden Temperaturverteilung schwieriger zu erreichen ist als eine gradientenartige, und dass außerdem in einem Applikator, der sich für die homogene Leistungsverteilung eignet, durch geeignete Modifikationen leichter eine gradientenartige Verteilung herbeigeführt werden kann als umgekehrt.

### 3.3.1 Vergleich möglicher Konzepte

Als erstes Konzept bietet sich die Verwendung eines Rechteckhohlleiters an. In den Rechteckhohlleiter wird dabei entlang der Hohlleiterachse eine Wanne mit dem zu prozessierenden Material eingebracht. Die einlaufende Welle wird über einen gewissen Laufweg durch das verlustbehaftete Material absorbiert, so dass am Ende des Hohlleiters fast keine elektromagnetische Energie mehr vorhanden ist.

Sind die Verluste im Material sehr groß, kann man nicht von einer wandernden Welle im Rechteckhohlleiter ausgehen, da die Energie sehr schnell innerhalb eines kurzen Bereichs am Anfang absorbiert wird. Dieser Fall ist hier gegeben, deshalb ist davon auszugehen, dass ebenfalls keine homogene Heizung stattfinden wird, da die Energie dem Verlauf einer Exponentialfunktion folgend über die Hohlleiterachse abnimmt. Aus diesem Grund scheidet das einfache Konzept des Rechteckhohlleiters als Referenzapplikator aus.

Ein weiteres Konzept, das in einer Vorläuferuntersuchung [54] dieses Projekts für viel kleinere Volumina entwickelt wurde, setzt auf eine Resonanzstruktur mit koaxialer Leiterführung. Dabei wird allerdings kein zylindrischer Koaxialleiter verwendet, sondern ebenfalls rechteckige Strukturen, in die zur leitungsgebundenen Stromführung ein Mittelleiter eingebracht ist.

Simulationen mit einer Vergrößerung des Zeolithgelvolumens auf verschiedene Arten zeigen schnell, dass dieser Ansatz bei größeren Mengen nicht zu einer homogenen Heizung führt. Weder die Vergrößerung einzelner Behältnisse noch ein Einbringen von weiteren gleich gestalteten Behältnissen<sup>1</sup> führen zu befriedigenden Homogenitätsverteilungen. Daraufhin wird dieses Konzept ebenfalls verworfen.

Als nächstes Konzept wird ein gewöhnlicher Koaxialleiter untersucht, in den nach einem Stück dielektrisch gefüllter Leitung das Zeolithgelvolumen eingesetzt wird. Dies soll der Abschätzung dienen, welche Eindringtiefen erwartet werden können, und wie sich das Feld beim Materialsprung verhält. Simulationen zeigen auch hier sehr schnell, dass der Materialsprung zu großen Reflexionen führt und außerdem die Eindringtiefe extrem klein ist. Prinzipiell scheint die Koaxialleitungsstruktur aber geeignet, um die gewünschten Verteilungen zu erzielen, wenn man nicht den gesamten Bereich zwischen den Leitern mit Zeolithgel füllt, sondern das Gel mit Dielektrikum umgibt, in dem die Welle am Zeolithgel vorbeilaufen kann.

## 3.4 Koaxialapplikator

Das Grundkonzept für den von nun an betrachteten Koaxialapplikator ist in der Prinzipskizze in Abbildung 3.1 gezeigt. Für die elektromagnetischen Berechnungen

---

<sup>1</sup>An dieser Stelle kommt der Freiheitsgrad zum Tragen, dass das Volumen nicht aus einem zusammenhängenden Gebiet bestehen muss, sondern aus mehreren kleinen Subvolumina bestehen darf.

wird lediglich der obere Bereich des Applikators nach dem getaperten Übergang vom Anschlussstecker her modelliert und die Feldverteilungen dort berechnet. Der getaperte Übergang wird zu einer Transformation des Wellenwiderstandes vom Anschlussstecker her zum Zeolithgelbereich genutzt.

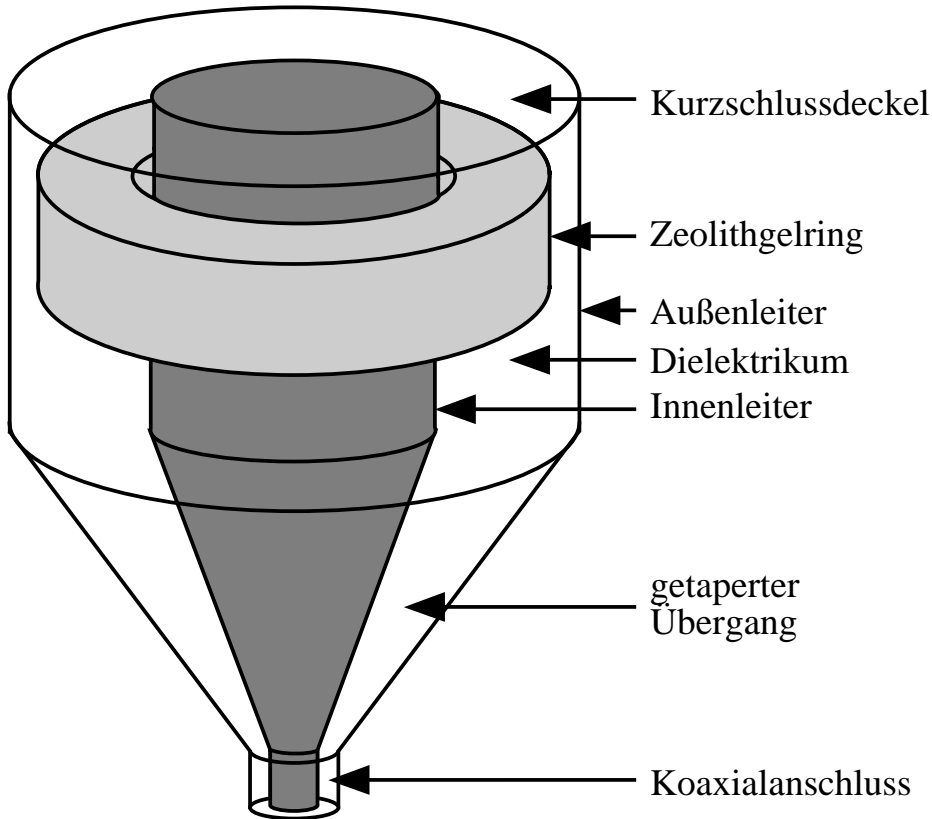


Abbildung 3.1: Prinzipskizze des Koaxialapplikators.

Umgeben man die Zeolithlösung mit Dielektrikum, so kann sich ein Teil der Welle darin am Zeolithgel vorbei ausbreiten. Aus dem Dielektrikum sollte jeweils ein kleiner Teil der Mikrowellenleistung während des Entlanglaufens weiterhin in das Zeolithgel eindringen. Der vorbeigelaufene Anteil der Mikrowellenleistung kann je nach Konzept geeignet reflektiert und auf dem Rückweg nochmals zur Heizung verwendet werden, oder aber in einem Absorber vernichtet werden.

Um eine bessere Anpassung zu erreichen, wird versucht, einen  $\lambda/4$ -Transformator zu entwerfen, der ähnlich wie in vergleichbaren Anwendungen durch Stufenelemente mit Dimensionen kleiner als die Wellenlänge eine effektive Permittivität erreicht, die für die geforderte Transformation geeignet scheint [23] [24]. Die Einbringung der Transformationselemente soll auf die Art geschehen, dass dielektrische Pillen (beispielsweise dielektrische Resonatoren unterschiedlicher Dielektrizitätszahlen) in ausgesparte Röhren innerhalb des Applikator-dielektrikums eingebracht werden. Diese dielektrischen Pillen bzw. dielektrischen Stäbe können dabei je nach Dielektrizitätswerten des zu prozessierenden Materials ausgewählt werden, um eine gute Anpassung zu erzielen. Ein Beispiel für solch eine Anordnung



innerhalb eines Koaxialapplikators ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Als Applikatordielektrikum ist Teflon vorgesehen, es hat eine Dielektrizitätszahl von  $\epsilon_r \approx 2.2$  und sehr geringe Verluste. In dieses Teflon ist ringförmig eine Wanne für das Zeolith eingelassen. An der Unterkante des Zeolithgelbehälters sind die Röhren zu erkennen, in die das dielektrische Anpassmaterial eingebracht wird.

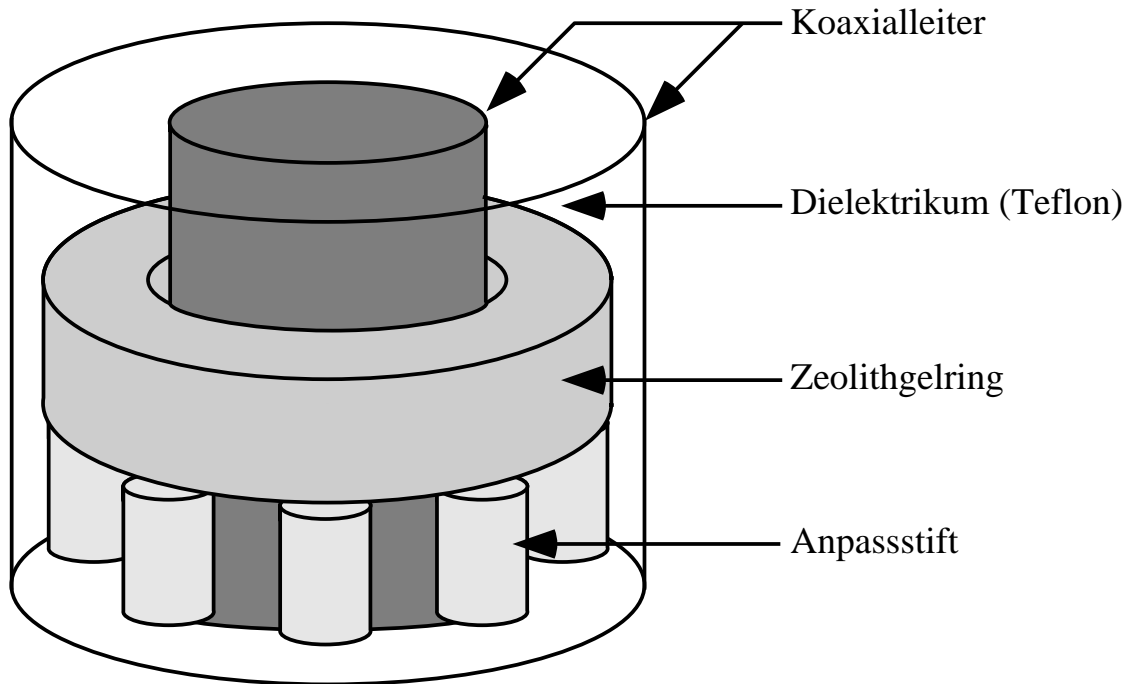


Abbildung 3.2:  $\lambda/4$  - Transformationsstifte (Anpassstifte) zur Erzeugung einer geeigneten effektiven Permittivität zur Verbesserung der Anpassung.

Die dielektrischen Anpassstifte werden in den Simulationen mit Dielektrizitätszahlen von  $\epsilon_r \approx 10$  bis  $\epsilon_r \approx 40$  und verlustlos angenommen. Dielektrische Resonatoren<sup>2</sup> mit diesen Werten sind käuflich am Markt erhältlich. Je nach Anzahl der angenommenen Stifte ergibt sich über die Stiftlänge zum einen eine bestimmte Transformationslänge und zum anderen die interessierende effektive Dielektrizitätszahl, die zur Anpassung nötig ist.

Während der Simulationen dieser Strukturen zeigen sich folgende Phänomene. Die Anpassung kann hervorragend eingestellt werden, so dass der Applikator eine Effizienz von über 98% aufweist ( $|S_{11}| \approx -20\text{dB}$ ). Die Verteilung über den Umfang ( $\vec{E}$  abhängig von  $\varphi$ ) ist trotz der Stifte homogen. Hingegen ist die Eindringtiefe in das Zeolithmaterial bedingt durch die starken Verluste sehr gering, so dass keine homogene Energieverteilung im Material erreicht werden kann. Auf Grund dieser

<sup>2</sup>An dieser Stelle soll betont werden, dass keine Absicht besteht, die Resonatoren als solche zu betreiben. Ziel ist lediglich, kostengünstig ein Material zu beschaffen, das eine brauchbare Dielektrizitätszahl und Geometrie aufweist.

Ergebnisse muss dieses Konzept für die stark verlustbehafteten Zeolithgele leider verworfen werden.

Insgesamt erscheint das Konzept des Koaxialapplikators trotzdem sehr gut geeignet, um die geforderten Anforderungen zu erreichen, da der Koaxialapplikator zahlreiche Variationsgrößen bietet, die verändert werden können. Allerdings stellt diese große Anzahl an Variationsgrößen auch eine große konstruktive Herausforderung dar, da die Variation einer Größe unweigerlich Einfluss auf die anderen Parameter hat. Einige der wesentlichen Variationsgrößen sind:

- Radius des koaxialen Innenleiters  $r_{i,koax}$
- Radius des koaxialen Außenleiters  $r_{a,koax}$
- Innenradius des Zeolithgelrings  $r_{i,zeo}$
- Außenradius des Zeolithgelrings  $r_{a,zeo}$
- Abstand zum Abschluss des Applikators  $d_{ab}$
- Abschluss des Applikators (metallischer Deckel, Absorber, usw.)
- Füllmaterial des Applikators, dielektrische Eigenschaften

Diese Variationsgrößen sind in der nachfolgenden Abbildung 3.3 als Bemessungsgrößen dargestellt. Sie können unabhängig voneinander variiert werden, wobei das Ergebnis der Leistungsdichteverteilung trotzdem abhängig von jeder einzelnen Größe ist.

Nachdem die Variationsgrößen benannt sind, soll im Folgenden aufgezeigt werden, wie die erfolgreiche Entwicklung des Koaxialapplikators vorangetrieben wird. Da es jedoch weder einen einzigen Extremwert gibt, in dessen Richtung ein Suchalgorithmus losgeschickt werden kann, noch lineare Abhängigkeiten für die Suche mehrerer Optima (Minima und Maxima gleichzeitig) durch Lagrange-Funktionen verknüpft werden können, um *das* Optimum zu finden, ist die verfolgte Optimierungsmethode eine heuristische.

Bei entsprechender Auslegung bietet der Koaxialapplikator im Laborbetrieb zahlreiche Vorteile gegenüber anderen Konzepten. Diese Vorzüge werden in diesem Abschnitt kurz herausgestellt. Einzelne der genannten Vorzüge können selbstverständlich auch mit anderen Konzepten erreicht werden, jedoch bietet der Koaxialapplikator diese Vorteile alle in einer Einheit, wohingegen konkurrierende Konzepte mindestens mit einem der genannten Vorteile nicht aufwarten können.

Ein Vorteil, der ganz am Anfang steht, ist der, dass kein Übergang von einer Koaxialleitung mitsamt ihrem koaxialen Stecker auf eine Hohlleiterstruktur gebraucht wird. Die zu verwendende Quelle besitzt nämlich einen Koaxialausgang, durch den sie die Mikrowellenleistung ausgibt.

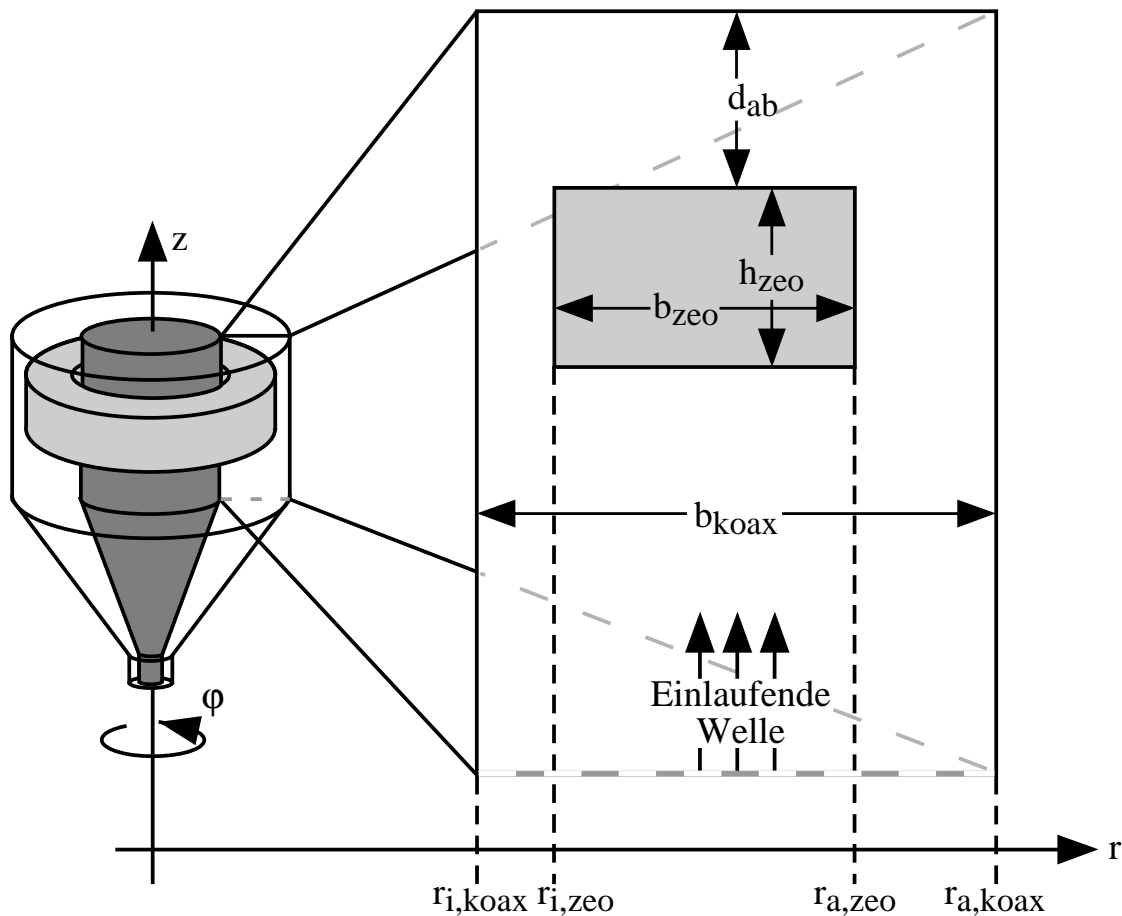


Abbildung 3.3: Bemaßung des Koaxialapplikators.

Weiterhin besitzt die koaxiale Geometrie die Eigenschaft, dass im Innenleiter Strom fließt. Modenmäßig ausgedrückt bedeutet dies, dass im Koaxialleiter die *TEM*-Mode ausbreitungsfähig ist. Kritisch sind im Koaxialleiter die Moden höherer Ordnung, die bei höheren Frequenzen oder größeren geometrischen Abmessungen angeregt werden können. Moderne Feldberechnungsprogramme bieten oft die Option, die Feldverteilung an einer bestimmten Fläche innerhalb der Geometrie nach Moden sortiert auszugeben.

Der Koaxialapplikator verspricht eine relativ einfache und problemlose Handhabung, insbesondere bei dem vorgesehenen Konzept, in dem geplant ist, einen abnehmbaren Deckel anzubringen, durch dessen Öffnung die Befüllung und Entleerung erfolgen kann. Diese Art verschafft schnell und einfach Zugang zum Prozessgut, ohne dass viele Einzelteile zerlegt werden müssen.

Von physikalischer und chemischer Seite wird die Forderung aufgestellt, Sensoren anbringen zu können. Dies sind Ultraschallsender bzw. -empfänger. Ein Ultraschallsignal (7 MHz) soll durch das Prozessgut hindurchgeschickt werden und Aussagen über den Prozessfortschritt liefern. Auch hierfür ist der Koaxialapplikator hervorragend geeignet, da beispielsweise der Sender am Außenleiter und der

Empfänger am Innenleiter angebracht werden kann. Dadurch ergibt sich ein relativ kurzer Schallweg, so dass deutliche Signale zu erwarten sind. Je mehr Wegstrecke das Ultraschallsignal zurücklegen muss, um so undeutlicher wird das Signal und eine eindeutige Aussage über den Prozessierungsfortgang wird immer unsicherer. Viele andere Applikatorkonzepte erfordern geometriebedingt auf Grund des Betriebs bei Hohlleitermoden, welche mit Abmessungen von mindestens der halben Cut-Off-Wellenlänge dem Ultraschallsignal einen weiten Weg abverlangen, einen wesentlich größeren Abstand zwischen Ultraschallsender und -empfänger.

Durch den Betrieb in der *TEM*-Mode stehen die Variationsgrößen der geometrischen Abmessungen in vollem Umfang zur Verfügung. Andere Konzepte machen diesbezüglich Einschränkungen hinsichtlich ihrer zugehörigen Cut-Off-Wellenlänge, die als Mindestabmessung<sup>3</sup> eingehalten werden muss, bzw. die für die nächst höhere Mode noch nicht erreicht werden sollte, um einen sicheren und stabilen Grundmodebetrieb zu garantieren. Somit können bei anderen Applikatoren geometrische Variationsgrößen weitaus schlechter in Anspruch genommen werden bzw. existieren erst gar nicht.

### 3.4.1 Isolationsmaßnahmen am Applikator

Um die Temperaturverteilung, welche durch die Mikrowelle geschaffen wird, weiter zu unterstützen bzw. zu stabilisieren, ist angedacht, beim Koaxialapplikator geeignete thermische Isolationsmaßnahmen einzusetzen. Diese müssen natürlich für den homogenen Fall anders aussehen als für den Gradientenfall. Welche Maßnahmen dabei im Einzelnen geplant sind, ist nachfolgend beschrieben.

#### 3.4.1.1 Isolation für den homogenen Fall

Im homogenen Fall soll im gesamten Volumen möglichst die gleiche Temperatur herrschen. Mikrowellenmäßig bedeutet dies, dass überall die gleiche Mikrowellenleistungsdichte ins Prozessvolumen eingetragen werden soll. Dennoch steht zu erwarten, dass selbst bei vollständig homogenem Mikrowelleneintrag auf Grund der Wärmeleitung nicht im gesamten Volumen die gleiche Temperatur herrscht. Um dem Wärmeabfluss entgegenzuwirken, wird um den Zeolithgelring herum in einem gewissen Abstand eine thermische Isolation eingebracht. Diese hat eine U-förmige Struktur und verläuft wie ein halber Torus um den gesamten Ring innerhalb des Koaxialleiters. Ein Prinzipbild dieser Isolation für den homogenen Fall ist in Abbildung 3.4 links zu sehen. Auf eine Isolation oberhalb des Zeolithgelrings wird verzichtet, um den Zugang zum Gel nach wie vor einfach zu halten. Was einen ungewollten Wärmeabfluss angeht, erscheint insbesondere der Bereich links und rechts vom Zeolithgelring kritisch.

---

<sup>3</sup>Mit zugehörigem, konstantem Vorfaktor (beim Rechteckhohlleiter beispielsweise 1/2).

### 3.4.1.2 Isolation für den Gradientenfall

Im Gradientenapplikator soll ein linearer Temperaturverlauf innerhalb des Zeolithgels vorhanden sein. Dieser Verlauf darf auf Grund der Rotationssymmetrie des Koaxialapplikators nicht winkelabhängig sein, so dass zur Ausbildung des Gradienten entweder der radiale Verlauf ( $r$ -Richtung) oder der axiale Verlauf ( $z$ -Richtung) bzw. eventuell auch eine Kombination aus beiden übrig bleibt. Für den zu bauenden Gradientenapplikator wird festgelegt, dass bedingt durch den elektromagnetischen Leistungseintrag, der für beide Fälle ähnlich sein soll und somit nur eine Beeinflussung durch die axiale Abhängigkeit erfahren kann, für die Unterstützung durch die Thermoisolation die radiale Richtung gewählt wird. Damit ergibt sich insgesamt ein hybrider Gradient, der einen kombinierten Verlauf in  $r$ - und  $z$ -Richtung hat. Erreicht wird dies durch eine L-förmige Isolation innerhalb und hälftig unterhalb des Zeolithgelinges. Das Prinzipbild dieser Geometrie ist in Abbildung 3.4 rechts zu sehen.

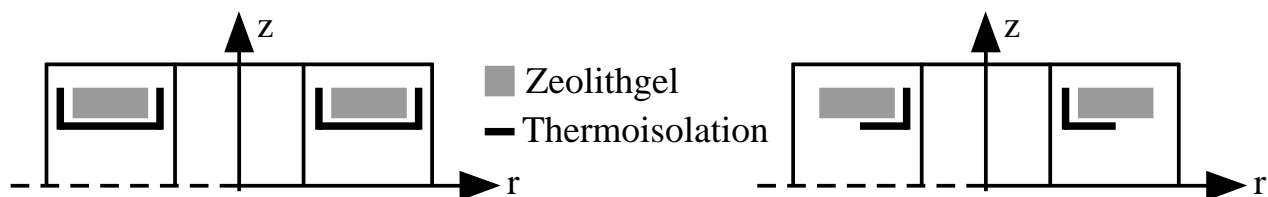


Abbildung 3.4: Thermische Isolationsmaßnahmen zur Stabilisierung der Temperaturverteilung. Links: Maßnahme für den homogenen Fall; rechts: Maßnahme für den Gradientenfall.

## 3.5 Elektromagnetische Berechnung des Referenzapplikators

Die Hilfsmittel, welche zur Auslegung des Applikators verwendet werden, sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden. Im Detail wird auf den Einfluss diverser Geometriegrößen abgehoben, die zu einer signifikanten Änderung oder Beeinflussung der Feldverteilung führen. Beispielsweise werden die Radien sowohl des Koaxialleiters als auch des Zeolithgelinges systematisch verändert, bis eine zufriedenstellende Leistungsdichteverteilung im Gel erreicht ist. Ferner wird bei vermeintlich guten Radienverhältnissen der Abstand zum Kurzschluss iterativ verändert, bis die homogenste Leistungsdichteverteilung gefunden ist. Ausgehend von dieser homogenen Lösung wird im nächsten Schritt der Abstand zwischen Gel und Kurzschluss so lange weiter variiert, bis sich ein möglichst großer Gradient einstellt. Sowohl im homogenen Fall als auch im Gradientenfall ist gefordert, dass der Wirkungsgrad über 30% liegt, d. h. dass die Anpassung besser als  $-1.5$  dB ist. Dabei wird ange-

nommen, dass die gesamte, in den Applikator eingespeiste Leistung, zur Heizung beiträgt.

Die Applikatoren werden zunächst quantitativ anhand von Feldbildern beurteilt. Zur endgültigen Bewertung vielversprechender Simulationsergebnisse werden mathematische Methoden herangezogen. Anhand der so gefundenen Ergebnisse wird über die Realisierung der Applikatoren entschieden.

### 3.5.1 Simulationswerkzeug, Verfahren und Genauigkeit

Zur Simulation des Referenzapplikators wird die kommerziell erhältliche Software *HFSS* der Firma Ansoft [25] eingesetzt. *HFSS* ist ein Finite Elemente Programm, das es gestattet, beliebige dreidimensionale Gebilde elektromagnetisch zu berechnen.

Das Vorgehen in dieser Software ist dabei so, dass zunächst die zu berechnende Geometrie eingegeben wird, anschließend werden den einzelnen geometrischen Einheiten die zugehörigen Materialparameter zugewiesen und schließlich startet die eigentliche Berechnung. Als Resultat erhält man die vektoriellen Feldverteilungen im gesamten modellierten Raum, die Impedanz am Speisetor und den entsprechenden Streuparameter.

Das Verfahren der Finiten Elemente ist ein Frequenzbereichsverfahren<sup>4</sup>, welches den zu berechnenden Raum entlang der Berandungsflächen in Dreiecke bzw. dreidimensional in Tetraeder einteilt. Dieses Verfahren bietet eine recht schnelle Berechnung der Ergebnisse, solange bei einer Frequenz simuliert wird. Dies ist hier der Fall, da festgelegt ist, dass das Mikrowellenheizsystem bei 2.45 GHz betrieben werden soll. Die erzielbare Genauigkeit hängt von der Anzahl der Iterationsschritte ab, sie ist aber für die Streuparameter meistens schon nach dem ersten Schritt besser als 10% Abweichung. Nach drei Iterationsschritten ist die Abweichung vom Ergebnis nach theoretisch unendlich vielen Iterationsschritten kleiner als 1%. Aus diesem Grund wird die Rechnung zur Zeitersparnis meistens nur drei Iterationen lang durchgeführt.

Für die Temperaturverteilung wird eine bei der Firma Astrium vorhandene Software eingesetzt, die aus dem elektromagnetischen Leistungseintrag die sich daraus ergebende Temperaturverteilung im Zeolithgel sowie im gesamten Applikator berechnet [27]. Auf diese Software wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter eingegangen.

### 3.5.2 Ansätze zur Erzielung der Feldverteilungen

Wie unter den in Abschnitt 3.2.3 aufgeführten Voraussetzungen die geforderten Ergebnisse (Homogen, Gradient) erzielt werden, wird in den folgenden Abschnitten beschrieben, wobei die Abschnitte jeweils einer Gruppe von Variationsgrößen

---

<sup>4</sup>Es gibt aber bereits Ansätze, Finite Elemente auch im Zeitbereich anzusetzen [26].

des Applikators zugeordnet sind. In beiden Fällen wird dann von einer guten Lösung gesprochen, wenn die elektromagnetische Berechnung darauf schließen lässt, dass an der Position der halben Zeolithgelringbreite und Zeolithgelringhöhe die gewünschte Temperatur mitsamt zugehöriger umgebender Verteilung erreicht wird. Für jede Geometrie wird zunächst eine Berechnung mit Zeolith A durchgeführt, da sich für dieses Zeolithgel die gewünschte Verteilung am schwierigsten erreichen lässt.

### 3.5.2.1 Variation des Abstands zum Kurzschluss

Die Variation des Abstands vom oberen Ende des Zeolithgelvolumens zum Kurzschluss ist eine geeignete Maßnahme, um die Energieverteilung im Applikator zu beeinflussen. Konkret heißt das, dass von einer einlaufenden Welle und einer am Kurzschluss reflektierten Welle die sich ergebende Überlagerung innerhalb des Zeolithgels verschoben werden kann. Das Energiemaximum kommt dabei je nach Abstand zwischen Zeolithgel und Kurzschluss entweder am oberen bzw. unteren Ende des Zeolithgelbehälters zu liegen, was sich für eine Gradientenheizung eignet; oder aber in der Mitte, was eher einer homogenen Heizung entspricht.

Abbildung 3.5 verdeutlicht diese Methode anhand der Geometrie. Diese Methode erscheint auf den ersten Blick ähnlich zum Prinzip des Verschiebens der Minima und Maxima von stehenden Wellen innerhalb eines Materials. Der Unterschied zu der hier betrachteten Anwendung sind die extrem hohen Verluste im Material, die es eigentlich verbieten, von laufenden, überlagerten und stehenden Wellen zu sprechen. Vielmehr wird ein Teil der einlaufenden Welle direkt von vorne im Zeolithgel absorbiert, während der am Zeolithgel vorbeigelaufene Anteil am Kurzschluss reflektiert wird, was je nach Abstand zwischen Zeolithgel und Kurzschluss zu unterschiedlichen Leistungsverteilungen führt.

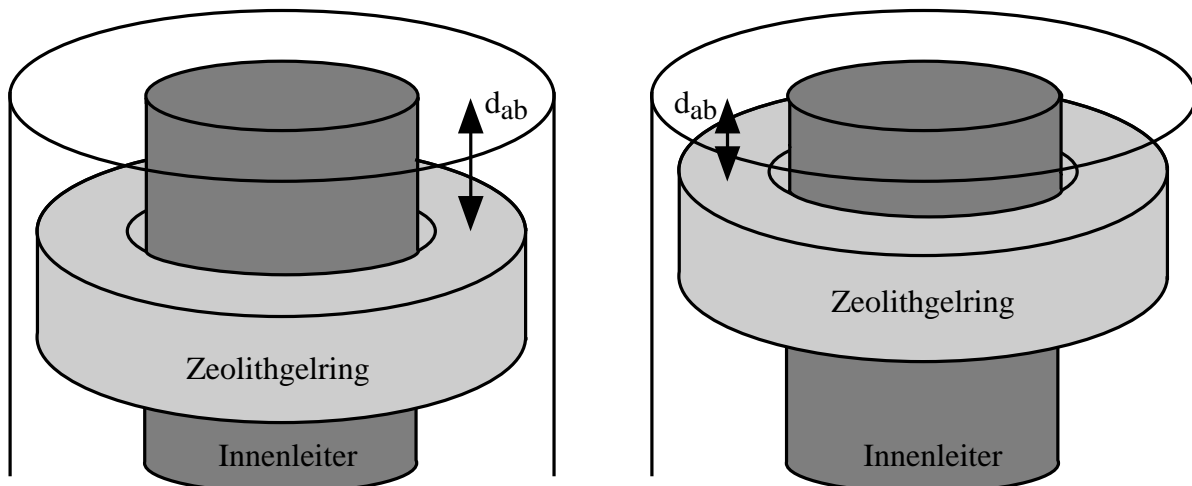


Abbildung 3.5: Variation des Abstands zwischen Zeolithgel und Kurzschluss.

Mit diesem Verfahren gelingt es, entscheidend Einfluss auf die Energieverteilung innerhalb des Materials zu nehmen und so einerseits eine relativ homogene bzw. andererseits eine gradientenartige Energieverteilung zu erhalten.

Die mechanische Realisierbarkeit dieses Verfahrens ist relativ einfach, indem entweder ein geeigneter Kurzschlussdeckel je nach geforderter Energieverteilung eingesetzt wird, oder man benutzt unterschiedliche Zeolithgelbehälter als Einsätze innerhalb des Applikators.

Im Fall des Austauschs des Deckels bietet sich zum einen ein Deckel an, der einmal nur aus Metall besteht, welches in Richtung des Zeolithgelbehälters eine ringförmige Nase hat, ein anderes Mal bestünde der Deckel aus Metall mit einer aufgeklebten ringförmigen Nase aus dem Applikator-dielektrikum (hier Teflon).

Im anderen Fall, wenn der Zeolithgelbehälter selbst in seiner Geometrie variiert werden soll, muss der Einsatz einmal so gefertigt werden, dass sich das Zeolithgel näher zum Kurzschlussdeckel innerhalb des ringförmigen dielektrischen Trägereinsatzes befindet, und einmal muss das Zeolithgel weiter entfernt vom Kurzschlussdeckel sein, so dass es innerhalb dieses ringförmigen dielektrischen Trägereinsatzes am anderen Ende zum liegen kommt. Auf der dem Kurzschluss gegenüberliegenden Seite handelt es sich lediglich um einen koaxialen Wellenleiter, so dass dessen Länge nicht entscheidend für die Energieverteilung im Zeolithgel ist, und damit ist auch die Lage des Zeolithgels innerhalb des Behälterrings von der Mikrowelleneinspeisungsseite her egal.

### 3.5.2.2 Variation der Breiten zur Anpassung

Alle geometrischen Parameter können, wie bereits oben erwähnt, nicht unabhängig voneinander optimiert werden. Allerdings ist eine Untersuchung des Einflusses eines Parameters bei gleichzeitiger Beibehaltung aller anderer möglich und auch aussagekräftig. In diesem Abschnitt wird erklärt, welche Änderungen sich ergeben, wenn die Zeolithgelringbreite  $b_{zeo}$  bzw. die Koaxialleiterbreite  $b_{koax}$  verändert werden.

Die Zeolithgelringbreite  $b_{zeo}$  ist die tatsächliche Breite des Zeolithgelrings innerhalb des Koaxialleiters ohne umgebendes Dielektrikum. Sie ist gleich der Differenz zwischen dem äußeren Zeolithgelradius und dem inneren.

$$b_{zeo} = r_{a,zeo} - r_{i,zeo} \quad (3.1)$$

Die Differenz zwischen dem Außen- und dem Innenleiter des Koaxialleiters beinhaltet sowohl die Breitenabmessung des Zeolithgelrings als auch die Dimension des Dielektrikums beiderseits des Zeolithgelrings. Die Breite des Koaxialleiters  $b_{koax}$  ist gegeben durch:

$$b_{koax} = r_{a,koax} - r_{i,koax} \quad (3.2)$$

Zunächst wird die Breite des Zeolithgelrings  $b_{zeo}$  konstant gehalten und seine Lage beibehalten. Dabei werden die Radien  $r_{i,koax}$  und  $r_{a,koax}$  des Koaxialleiters



variiert. Dies geschieht wiederum sukzessive, indem zuerst der Innenradius variiert wird während der Außenradius unverändert bleibt. Es zeigt sich bei Simulationen, dass sich damit die Anpassung verändert, aber kein signifikantes Optimum erreicht wird. Die gleiche Prozedur wird für den Außenradius bei gleichbleibendem Innenradius wiederholt. Auch hier zeigt sich in Simulationen, dass es kein signifikantes Optimum gibt. Zuletzt werden beide Radien gleichmäßig variiert, und zwar derart, dass sich auf beiden Seiten des Zeolithgelings die gleiche Breite für das Dielektrikum ergibt ( $r_{a,koax} - r_{a,zeo} = r_{i,zeo} - r_{i,koax}$ ). Dieses Vorgehen führt zu den besten Ergebnissen. Allerdings ist auch hier das Optimum der Anpassung nicht identisch mit dem Optimum an Homogenität. Von den Projektpartnern wurde festgelegt, dass die Priorität eindeutig bei der Homogenität liegt, so dass eine etwas schlechtere Anpassung in Kauf genommen wird.

Ein Simulationsergebnis mit zu großer Breite des Zeolithgelings zeigt, dass fast keine Leistung am Zeolithgelring vorbeikommt und folglich vom Kurzschluss nichts reflektiert werden kann, so dass sich nur im unteren Bereich des Zeolithgelings eine Erwärmung ergibt und somit ein Gradient entsteht. Dieser kann durch Verschieben nicht beseitigt werden.

Die Variation der Zeolithgelringbreite kann natürlich nicht völlig losgelöst von der Höhe des Zeolithgelings geschehen. Für verschiedene Höhen werden unterschiedliche Breiten simuliert und dabei die Homogenität ausgewertet. Auf Grund der geringen Eindringtiefe ist allerdings sehr schnell klar, dass selbst bei wahrscheinlich optimalen Breiten sowohl des Applikatorleiterabstandes als auch des Zeolithgelings nur eine relativ kleine Höhe für den Zeolithgelring in Frage kommt.

### 3.5.2.3 Variation der Zeolithgelringhöhe und des Abstands zum Kurzschluss

Die Höhe des Zeolithgelings sowie der Abstand zum Kurzschlussdeckel sind die Parameter, die verändert werden können, um einerseits eine homogene und andererseits eine gradientenartige Leistungsverteilung innerhalb des Zeolithgels zu erzielen. Um allerdings den Abstand zum Kurzschluss sinnvoll variieren zu können, muss zunächst die Höhe des Zeolithgelings festgehalten werden.

Simulationen mit verschiedenen Höhen bei optimalen Breiten sind nachfolgend beschrieben. Die Simulationsergebnisse werden dann als gut eingestuft, wenn im Zeolithgelring zunächst eine gute homogene Leistungsdichteverteilung erreicht wird. Um diese mit einfachen Mitteln in eine gradientenartige Leistungsdichteverteilung umzuwandeln, sollte es später genügen, den gesamten Zeolithgelring im Abstand zum Kurzschluss zu verschieben.

Zur Erzielung der homogenen Leistungsdichteverteilung gibt es prinzipiell keine zu kleine Höhe, da weniger Material normalerweise immer homogener geheizt wird. Allerdings entsteht dabei die Schwierigkeit, in eine kleine Höhe noch sinnvoll einen Gradienten hineinzubekommen.

Eine geeignete Höhe für den Zeolithgelring ist  $h_{zeo} = 4$  mm. Dies ist auch ersichtlich aus den berechneten Eindringtiefen, die für das am stärksten verlustbehaftete Material *Zeolith A* bei 2.45 GHz eine Eindringtiefe von ca. 2 mm vorhersagen. Damit lässt sich abschätzen, dass bei Feldeindringung von oben und von unten eine Gesamthöhe von 4 mm eine sinnvolle Größe sein sollte, falls die zunächst am Zeolith vorbeilaufende Welle so viel Leistung beinhaltet, dass sie bei der rückwärtigen Absorption mit dem gleichen Anteil heizt, wie die sofort direkt absorbierte.

Da die Höhe von  $h_{zeo} = 4$  mm aber doch noch signifikant größer als die Eindringtiefe ist, steht zu erwarten, dass sich auch ein vernünftiger Gradient im Zeolithgelring erzeugen lässt.

Abbildung 3.6 zeigt ein Simulationsergebnis für eine Höhe des Zeolithgelrings von  $h_{zeo} = 4$  mm bei Befüllung mit NaA. Gezeigt ist die Leistungsdichteverteilung innerhalb des Zeolithgels, also der in Abbildung 3.3 mit  $b_{zeo}$  und  $h_{zeo}$  bezeichnete Bereich. Eine Abhängigkeit vom Winkel  $\varphi$  ist auf Grund des Betriebs in der Grundmode nicht zu erwarten.



Abbildung 3.6: Zeolithgelring mit geeigneter Höhe.

Aus Abbildung 3.6 ist ersichtlich, dass man in dem geforderten Volumen eine homogene Leistungsverteilung erzielen kann. Somit kann man daran gehen und für alle zu untersuchenden Zeolithgele eine gemeinsame Geometrie finden, die zu einem homogenen Leistungseintrag führt.

### 3.6 Berechnungsergebnisse für den Referenzapplikator

Zunächst werden die Berechnungsergebnisse für den homogenen Applikator in den Abschnitten 3.6.1 bis 3.6.3 dargestellt. Berechnungsergebnisse für den Gradientenapplikator folgen anschließend in den Abschnitten 3.6.4 bis 3.6.6. Bei allen dargestellten Leistungsdichteverteilungen handelt es sich ausschließlich um den Ausschnitt des Zeolithgelrings ohne das umgebende Dielektrikum. Die Daten sind auf das im Zeolithgel auftretende Maximum normiert, um eine bessere Vergleichbarkeit unter den Zeolithgelen zu ermöglichen.

Eine Darstellung für die ideal homogene sowie für die ideal gradientenartige Leistungsdichteverteilung im Querschnitt eines Volumens ist in Abbildung 3.7 gezeigt.

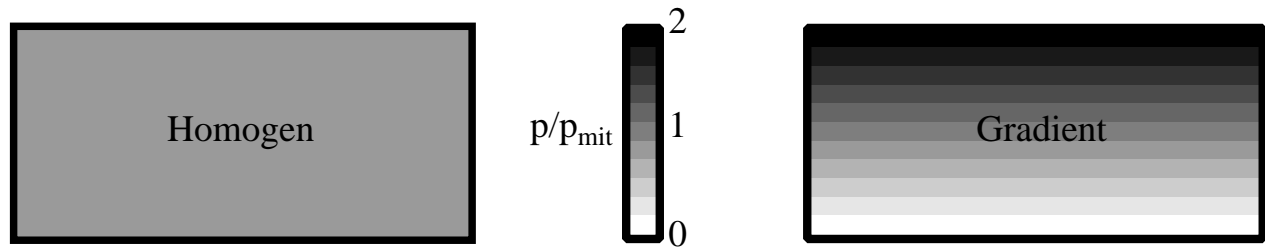


Abbildung 3.7: Leistungsdichteverteilung der ideal homogenen und ideal gradientenartigen Heizung.

In beiden Fällen wird für alle drei Zeolithgele trotz der sehr unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften der Gele jeweils nur genau eine geometrische Lösung präsentiert. Diese ist zwar für den homogenen Fall verschieden vom Gradientenfall, aber identisch für alle Gele zur Prozessierung auf eine der beiden Arten.

## Statistische Bewertung

Zur Klassifizierung von Mikrowellenöfen kann man entweder eine Begutachtung durch Betrachtung der Feldbilder ('by inspection') machen, oder aber um eine höhere Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, mathematische Methoden einsetzen [28]. Das Wesentliche dieser statistischen Methoden soll zur Erleichterung der Interpretation der Ergebnisse an dieser Stelle kurz vorgestellt werden.

### Homogener Fall

Im homogenen Fall ist es relativ einfach, durch statistische Verfahren eine Aussage zur tatsächlich vorhandenen Homogenität zu erhalten. Es wird dazu die Leistungsdichte in Voxeln (winzige Volumenelemente) berechnet, über alle im beheizten Volumen vorhandenen Voxel gemittelt und dann jedes einzelne Voxel ins Verhältnis zum Mittelwert gesetzt. Damit erhält man eine relative Leistungsdichteverteilung im Volumen. Stellt man eine Häufigkeitsverteilung der Leistungsdichte bezogen auf den Mittelwert in einem Balkendiagramm dar, so kann man daraus leicht die Homogenität im Volumen ablesen. Würde das gesamte Volumen gleichmäßig geheizt, so ergäbe sich ein einziger Balken beim Wert 1 mit der Häufigkeit der im Volumen vorhandenen Voxel. Für reale Verteilungen sollte sich eine Häufigkeitsverteilung einstellen, die so stark wie möglich um den Wert 1 konzentriert ist. Beispielhaft ist die ideale Verteilung in Abbildung 3.8 a) dargestellt, eine realistische in Abbildung 3.8 b).

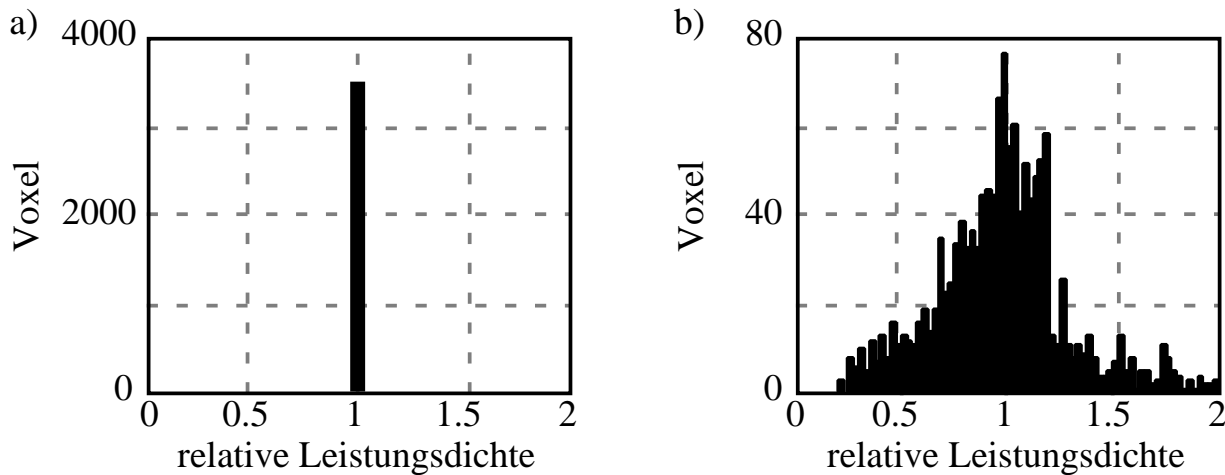


Abbildung 3.8: Ideale und realistische homogene statistische Verteilung.

Gemäß der Definition aus Abschnitt 1.3.2 erachtet man eine Heizung dann als homogen, wenn die Balken mit einem Anteil von 90% im Bereich zwischen 0.5 und 1.5 der relativen Leistungsdichte liegen.

### Gradientenfall

Im Falle des Gradienteneintrags der Leistung gestaltet sich eine Auswertung mit statistischen Verfahren alleine annähernd unmöglich. Zur genaueren Beurteilung kann man entweder das berechnete Ergebnis visuell beurteilen und die Statistik zur Untermauerung heranziehen, oder man betrachtet zusätzlich den tatsächlichen Verlauf entlang von Schnittlinien, um ein kontinuierliches Ansteigen bzw. Abfallen in eine Richtung zu verifizieren sowie einen konstanten Verlauf in den beiden orthogonalen Richtungen. Die statistische Methode sollte zum Einsatz kommen, nachdem auf eine der eben beschriebenen Arten die Präsenz eines vermeintlichen Gradienten festgestellt wurde. In diesem Fall wird ebenso verfahren wie im homogenen Fall, indem die Leistungsdichte in Voxeln herangezogen und ins Verhältnis zum Mittelwert des gesamten Volumens gesetzt wird. Wiederum wird auch hier die Häufigkeitsverteilung aufgetragen. Allerdings ergibt sich im Falle eines idealen Gradienten keine Linie beim normierten Mittelwert ( $=1$ ), sondern ein breiter Quader, der von 0 bis 2 reicht (siehe Anhang C) und eine gleichverteilte Höhe entsprechend der Anzahl der Voxel hat, so dass die Summe der Gesamtanzahl der Voxel entspricht. Die ideale und eine näherungsweise realistische Verteilung sind in Abbildung 3.9 a) und b) dargestellt.

Gemäß Abschnitt 1.3.3 wird der Gradient so definiert, dass die Balken möglichst gleichverteilt im Bereich zwischen 0 und 2 der relativen Leistungsdichte liegen sollen.

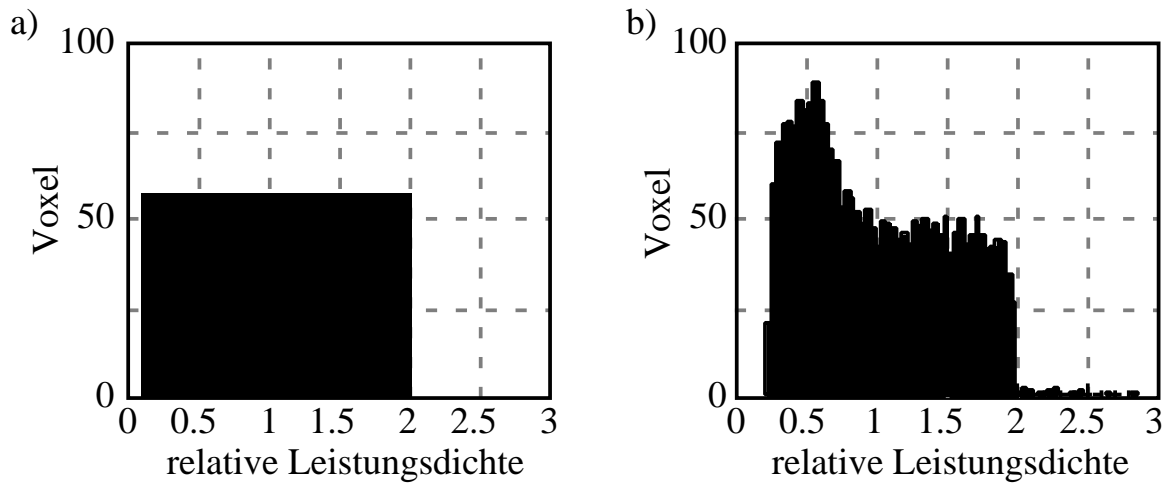


Abbildung 3.9: Ideale und realistische gradientenartige statistische Verteilung.

### 3.6.1 Homogener Leistungseintrag für Zeolith A

Das elektromagnetische Simulationsergebnis für einen homogenen Leistungseintrag in Zeolith A ist in Abbildung 3.10 dargestellt.



Abbildung 3.10: Homogene Leistungsdichteverteilung für Zeolith A (Querschnitt).

Es ist eine leichte Überhitzung oben am Zeolithgelring zu sehen. Der Rest des Volumens wird offensichtlich sehr gleichmäßig von der Mikrowelle penetriert, so dass das Verhältnis zwischen direkt von vorne absorbiertes Leistung und der Leistung, die erst nach Reflexion am Kurzschluss absorbiert wird, nur leicht zu Gunsten des reflektierten Anteils überwiegt.

Es soll jedoch nicht nur die Leistungsdichteverteilung aus der elektromagnetischen Simulation gezeigt werden, sondern die Homogenität auch mit Hilfe statistischer Methoden untermauert werden. Dazu dient eine statistische Auswertung, wie sie für Zeolith A in Abbildung 3.11 gezeigt ist.

Im linken Diagramm ist die Häufigkeitsverteilung dargestellt, wobei das gesamte Zeolithgelvolumen in sehr viele kleine Volumenelemente (Voxel) unterteilt

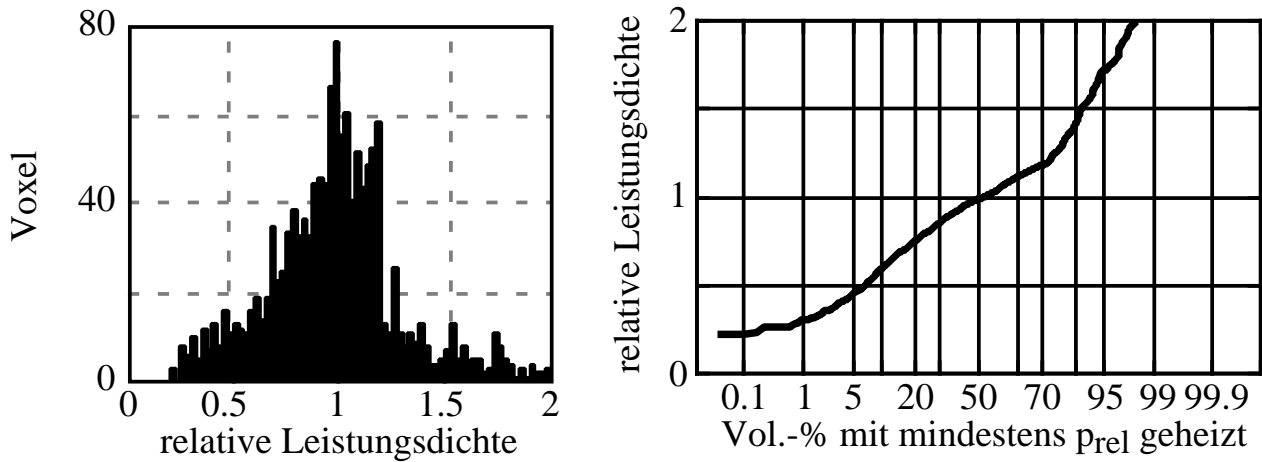


Abbildung 3.11: Statistische Auswertung der homogenen Leistungsdichteverteilung für NaA.

ist. Wie bei allen Häufigkeitsverteilungen für homogene Applikatoren reicht die Skala für die relative Leistungsdichte von null bis zwei. Die starke Konzentration der Verteilung um den Wert eins deutet auf die hohe Homogenität hin, die im Applikator für Zeolith A erreicht wird.

Im rechten Diagramm ist die Integration über die Häufigkeit bezogen auf den Anteil am Gesamtvolumen aufgetragen. Interessant ist hierbei der Bereich von 5% bis 95% des Volumens. Damit wird vorausgesetzt, dass 90% des Volumens homogen geheizt werden sollen. Um dies zu überprüfen, sollten weniger als 5% des Gesamtvolumens mit weniger als 50% der mittleren relativen Leistungsdichte geheizt werden und ebenfalls nicht mehr als 5% des Gesamtvolumens mehr als 150% der mittleren relativen Leistungsdichte abbekommen. Somit verbleibt für 90% des Gesamtvolumens eine mittlere relative Heizleistungsdichte im Bereich zwischen 50% und 150%, so wie die Homogenität auch eingangs in Abschnitt 1.3.2 definiert wurde. Dieses Ziel ist für den homogenen Zeolith A-Applikator erreicht und stellt ein gutes Ergebnis dar.

Zur Überprüfung der Anregung höherer Moden wird eine Simulation des gesamten Applikators mit eingebrachter Diagnostik gemacht. Diese ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Ebenso ist in der Mitte des Rings ein Querschnitt durch den Applikator im Bereich des Zeolithgellings gezeigt, in dem die Vektoren des elektrischen Feldes dargestellt sind.

Entlang des Umfangs treten keine störenden höheren Moden auf; die Leistungsdichteverteilung hat keine Winkelabhängigkeit. Ebenso verlaufen alle Feldvektoren in die gleiche Richtung (radial) und werden lediglich am oberen und unteren Rand des Zeolithgellings aus dem Dielektrikum in das hoch permittive Zeolithgel hineingezogen, wie man es für hoch permittive Materialien allgemein aus der Elektrodynamik kennt.

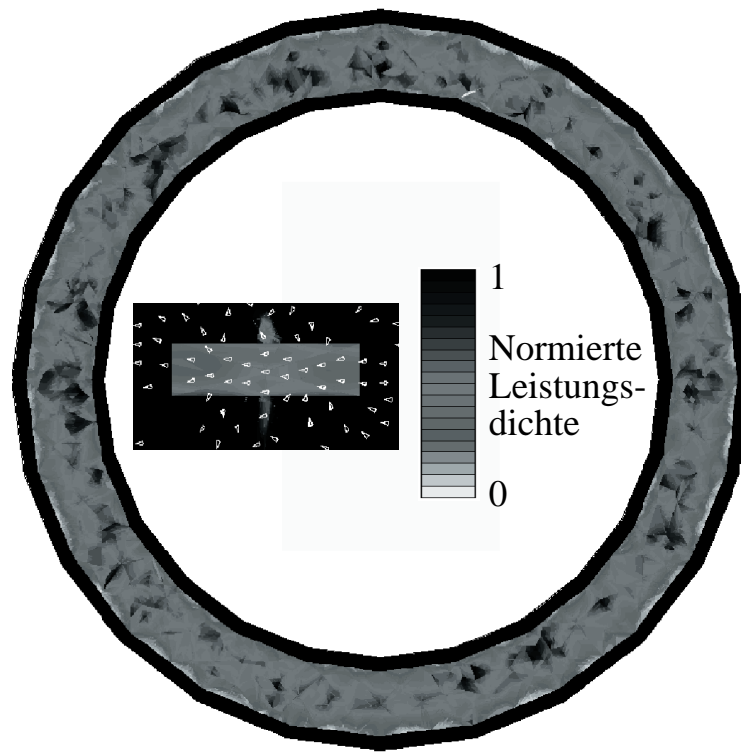


Abbildung 3.12: Homogene Leistungsdichteverteilung für Zeolith A (Winkelabhängigkeit).

Der Wirkungsgrad dieses Applikators beträgt 40% und überschreitet damit den geforderten Wert von 30% deutlich.

### 3.6.2 Homogener Leistungseintrag für ZSM-5

Die homogene Leistungsdichteverteilung für ZSM-5 ist in Abbildung 3.13 gezeigt. Auch hier erkennt man, wie bereits für Zeolith A anschaulich aus der Leistungsdichteverteilung die relativ hohe Homogenität.



Abbildung 3.13: Homogene Leistungsdichteverteilung für ZSM-5 (Querschnitt).

Im Gegensatz zu Zeolith A findet aber jetzt am oberen Rand keine Überhitzung statt, der obere Rand wird sogar ein bisschen schwächer geheizt als das übrige Volumen.

Mehr Aussagekraft hat die statistische Auswertung für die homogene Heizung in ZSM-5, welche in Abbildung 3.14 gezeigt ist.

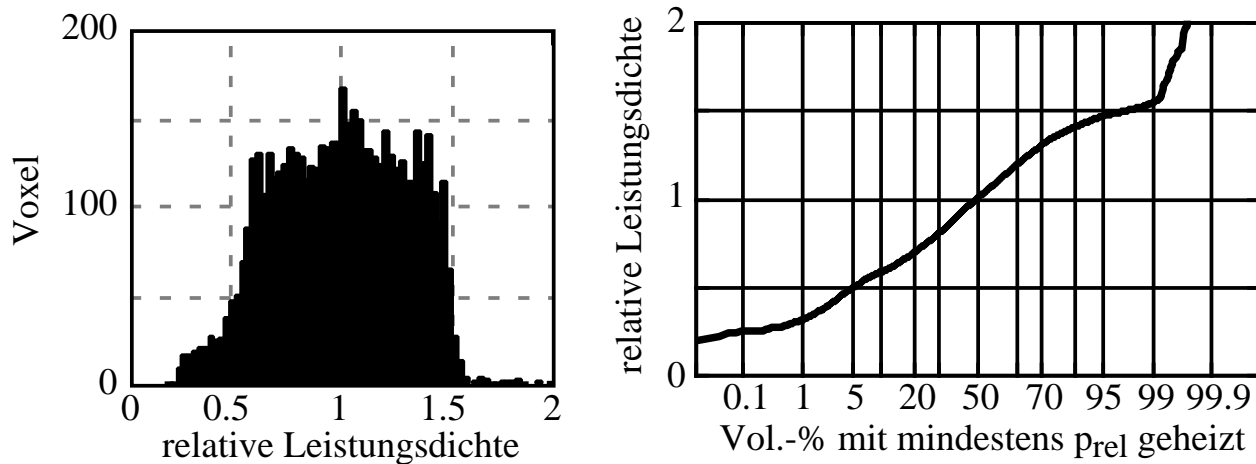


Abbildung 3.14: Statistische Auswertung der homogenen Leistungsdichteverteilung für ZSM-5.

Man erkennt sehr gut in der Häufigkeitsverteilung (links), dass ein sehr breiter Block im Bereich zwischen 0.5 und 1.5 der relativen Leistungsdichte liegt. Dieser Block ist zwar breiter als die Häufigkeitsverteilung für Zeolith A, jedoch wird auch ZSM-5 homogen gemäß der Definition geheizt, wie die Kurve über die relative Leistungsdichte bezogen auf die prozentualen Anteile des Volumens (rechts) zeigt.

Die Untersuchung des gesamten Applikators inklusive Diagnostik ist in Abbildung 3.15 wiedergegeben. In der Mitte befindet sich auch wieder eine Vektordarstellung des elektrischen Feldes.

Wiederum treten entlang des Umfangs keine höheren Moden auf und die Leistungsdichteverteilung hat keine Winkelabhängigkeit.

Dieser Applikator hat einen berechneten Wirkungsgrad von 29% und erreicht damit fast den geforderten Wert von 30%.

### 3.6.3 Homogener Leistungseintrag für VPI-5

Das Simulationsergebnis für VPI-5 zum homogenen Leistungseintrag ist in Abbildung 3.16 gezeigt.

Der Leistungseintrag ähnelt dem von ZSM-5 aus Abbildung 3.13. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, da die Materialparameter der beiden Gele ähnlich sind. Folglich dürfte auch die statistische Auswertung für die homogene Heizung in VPI-5 ähnlich ausfallen. Sie ist in Abbildung 3.17 aufgetragen.



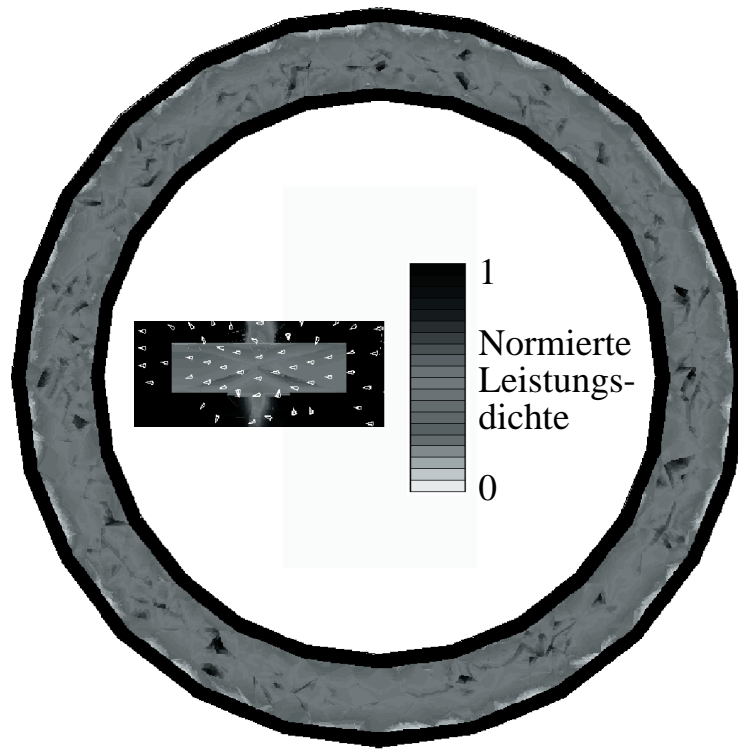


Abbildung 3.15: Homogene Leistungsdichteverteilung für ZSM-5 (Winkelabhängigkeit).



Abbildung 3.16: Homogene Leistungsdichteverteilung für VPI-5 (Querschnitt).

Wiederum erkennt man den breiten Block in der Häufigkeitsverteilung, der von etwas mehr als 0.5 bis knapp 1.5 reicht. Die Kurve der relativen Leistungsdichte verläuft ebenso fast gleich wie für ZSM-5 und deutet auch hier auf eine zu erwartende homogene Heizung hin.

Die Analyse des vollständigen Applikators in Abbildung 3.18 sowie die Vektordarstellung des elektrischen Feldes zeigen - wie zu erwarten - ebenfalls große Ähnlichkeiten zu den Ergebnissen für ZSM-5.

Entlang des Umfangs treten wiederum keine höheren Moden auf und die Leistungsdichteverteilung ist winkelunabhängig.

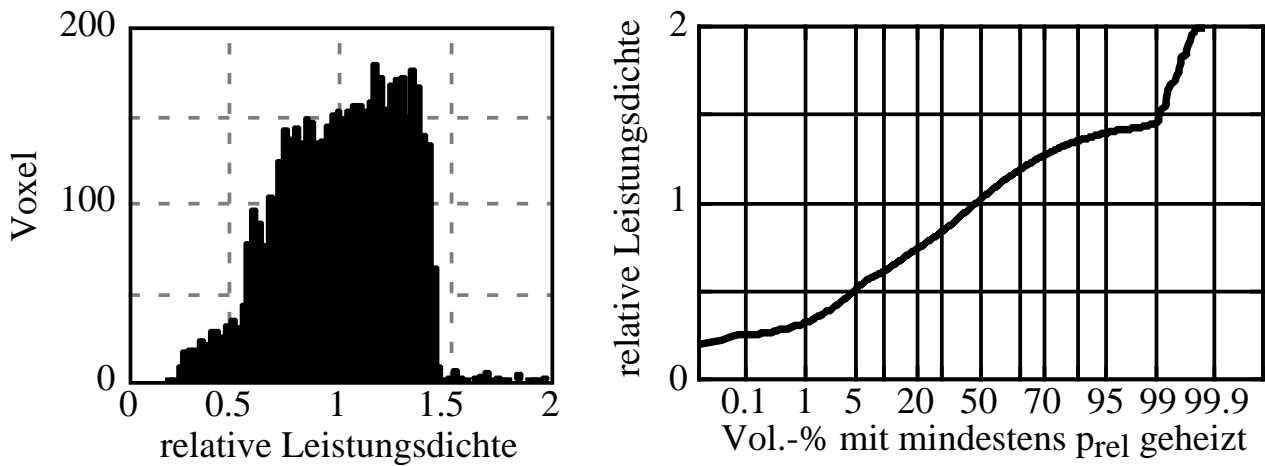


Abbildung 3.17: Statistische Auswertung der homogenen Leistungsdichteverteilung für VPI-5.

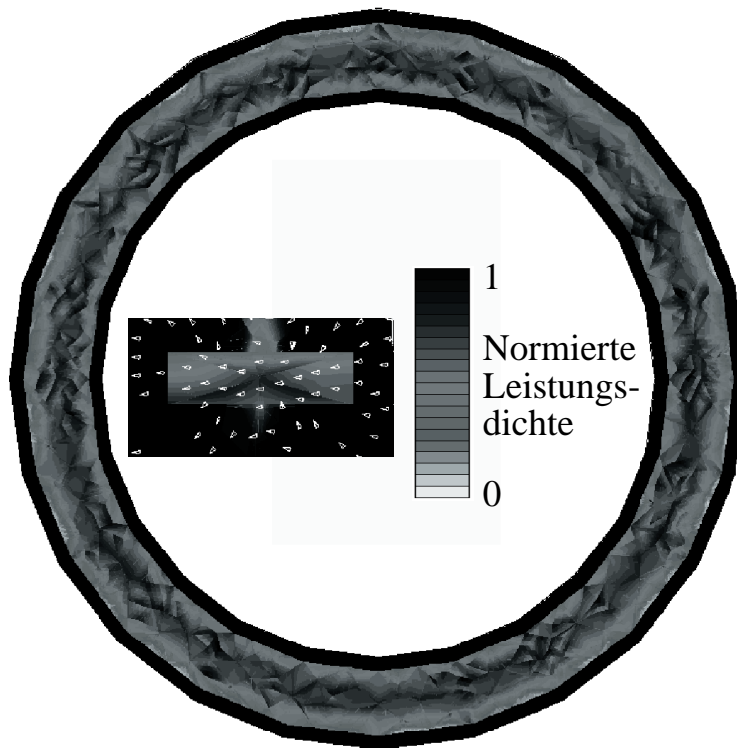


Abbildung 3.18: Homogene Leistungsdichteverteilung für VPI-5 (Winkelabhängigkeit).

Dieser Applikator liegt mit einem Wirkungsgrad von 31% knapp über dem geforderten Wert von 30%.

Damit ist insgesamt ein hervorragendes Ergebnis erzielt, das darauf hindeutet, dass alle drei Gele in einem Applikator prozessiert werden können. Dies gestattet eine bisher nicht dagewesene homogene Heizung von Zeolithgelen zur Mikrowel-

lenprozessierung. Nach diesen Ergebnissen für den homogenen Applikator mit den drei unterschiedlichen zu prozessierenden Zeolithgelen wird nun der Applikator für den gradientenartigen Leistungseintrag untersucht.

### 3.6.4 Gradientenartiger Leistungseintrag für NaA

Das Simulationsergebnis für den gradientenartigen Leistungseintrag in Zeolith A ist in Abbildung 3.19 dargestellt.

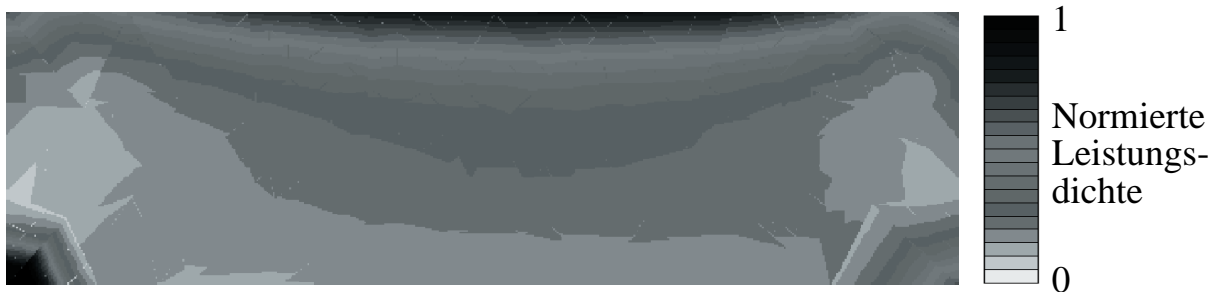


Abbildung 3.19: Gradientenartige Leistungsdichteverteilung für Zeolith A.

Man erkennt, dass der Gradient von oben nach unten verläuft. Im Bereich nahe am Kurzschlussdeckel findet ein starker Leistungseintrag statt, im unteren Bereich wird hingegen nur wenig Leistung eingetragen. Gemäß der Definition aus Abschnitt 1.3.3 sollte ein Gradient eine Leistungsdichteverteilungsschwankung von mindestens  $\pm 50\%$  haben. Das Feldbild deutet darauf hin, dass dieses Ziel erreicht ist. Eine exakte Aussage dazu gestattet jedoch erst die statistische Auswertung, welche für den Gradienten in NaA in Abbildung 3.20 gezeigt ist.

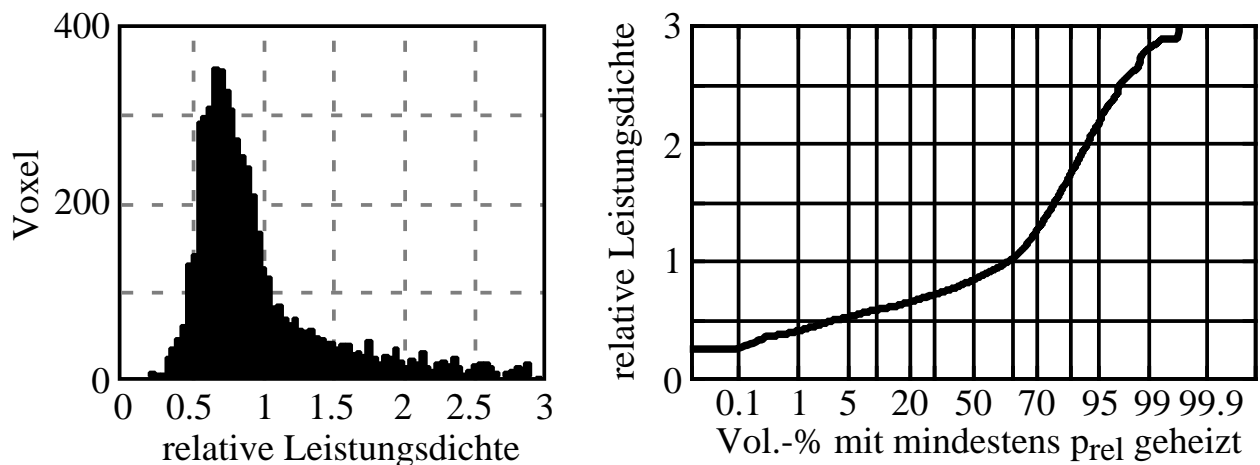


Abbildung 3.20: Statistische Auswertung der gradientenartigen Leistungsdichteverteilung für NaA.

Wie bei allen Häufigkeitsverteilungen für Gradientenapplikatoren reicht die Skala für die relative Leistungsdichte jetzt von null bis drei, da sich für den idealen Gradienten ein Verteilungsblock von null bis zwei einstellt. Somit kann der erzielte Gradient nur auf einer erweiterten Skala sinnvoll überprüft werden. Für Zeolith A wird zwar kein gleichmäßiger Block erreicht, jedoch stellt sich eine Verteilung ein, die trotzdem auf einen Gradienten schließen lässt, wenn auch ein deutlicher Anteil im Volumen gleichmäßig unterdurchschnittlich geheizt wird.

Im rechten Diagramm ist wiederum die Integration über die Häufigkeit bezogen auf den Anteil am Gesamtvolumen aufgetragen, jetzt aber auch mit der auf drei erweiterten Skala. Interessant ist ebenfalls der Bereich von 5% bis 95% des Volumens. Jetzt soll die Kurve aber möglichst nicht im Bereich von 0.5 bis 1.5 bleiben, sondern in den 5%-Schranken des 90%-Bereichs möglichst von weniger als 0.5 bis mehr als 1.5 reichen. Dieses Ziel wird für den Gradientenapplikator mit Zeolith A-Befüllung gut erreicht, die obere Schranke erreicht sogar mehr als den doppelten mittleren Leistungseintrag ( $p_{95\%} > 2$ ).

Der Gradientenapplikator für NaA liegt mit einem Wirkungsgrad von 59% sehr deutlich über dem geforderten Wert von 30%.

### 3.6.5 Gradientenartiger Leistungseintrag für ZSM-5

Das Simulationsergebnis für ZSM-5 ist in Abbildung 3.21 dargestellt.

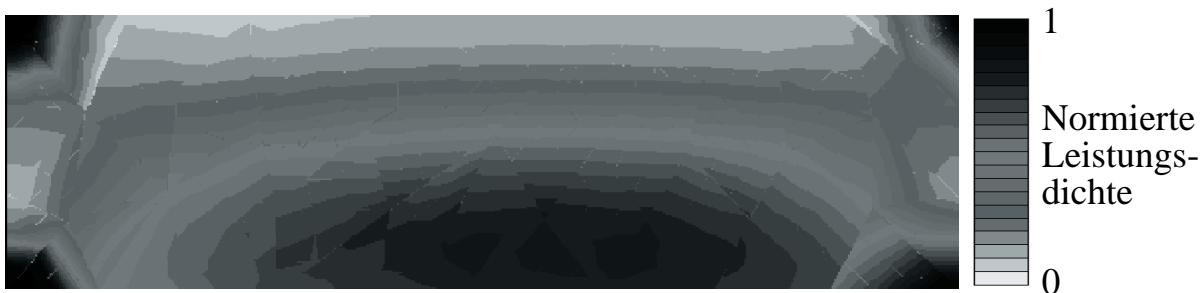


Abbildung 3.21: Gradientenartige Leistungsdichteverteilung für ZSM-5.

Im Gegensatz zu Zeolith A verläuft der Gradient von unten nach oben. Er scheint sehr linear zu verlaufen, da unten ein recht großer Bereich viel Leistung abbekommt, während oben ein ähnlich großer Bereich nur wenig Leistungseintrag erfährt.

Die statistische Auswertung für den Gradienten in ZSM-5 in Abbildung 3.22 untermauert die Vermutung aus dem Leistungsdichteverteilungsbild.

Im Häufigkeitsverteilungsdiagramm links zeigt sich bis auf einen hohen Balken ein sehr gleichmäßiger Block über die gesamte relative Leistungsspanne von 0.2 bis über 2. Damit ist der Nachweis für einen guten Gradienteneintrag erbracht. Die

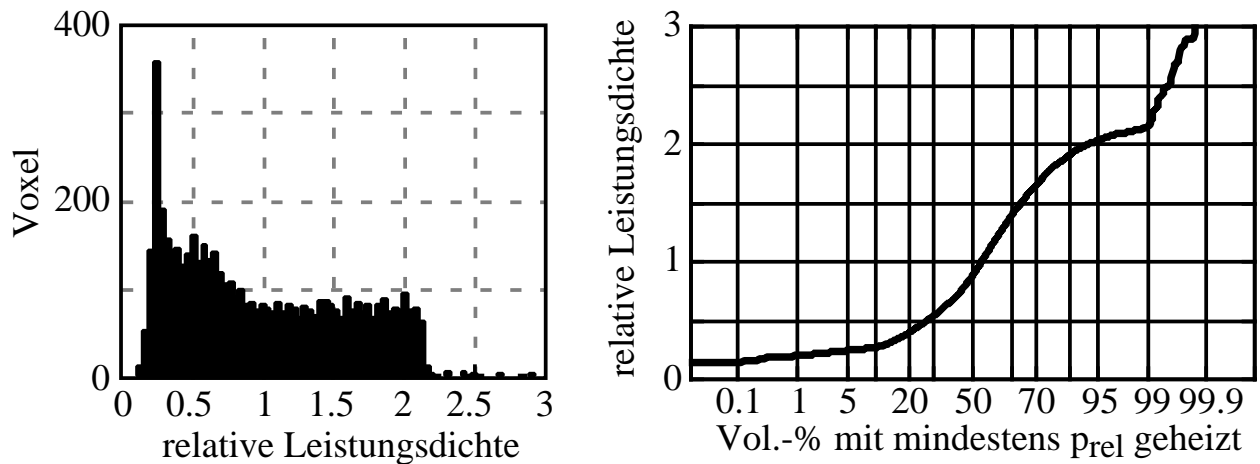


Abbildung 3.22: Statistische Auswertung der gradientenartigen Leistungsdichteverteilung für ZSM-5.

Integration über das Volumen belegt dies ebenso in einer anderen Darstellungsform.

Der Gradientenapplikator für ZSM-5 erreicht einen Wirkungsgrad von 38% und liegt damit über dem geforderten Wert von 30%.

### 3.6.6 Gradientenartiger Leistungseintrag für VPI-5

Da VPI-5 ähnliche Materialparameter wie ZSM-5 aufweist, ist das Ergebnis für die Leistungsdichteverteilung bei VPI-5-Befüllung in Abbildung 3.23 ebenfalls sehr ähnlich zu demjenigen für ZSM-5.

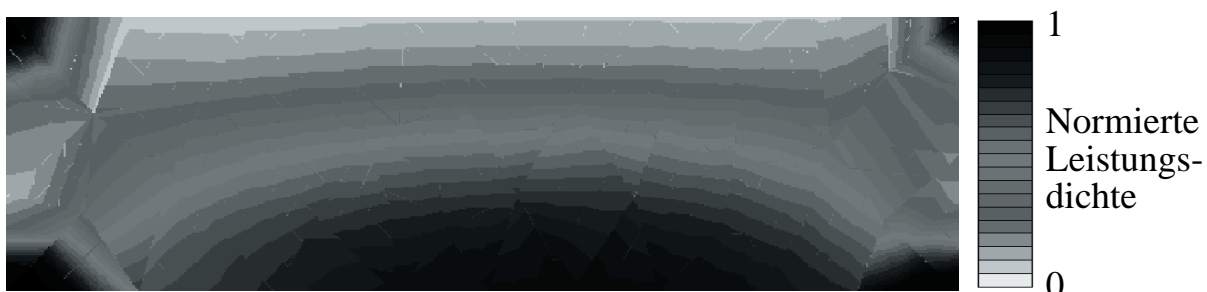


Abbildung 3.23: Gradientenartige Leistungsdichteverteilung für VPI-5.

Wiederum verläuft der Gradient von unten nach oben, ähnlich wie bei ZSM-5. Auch ist hier ein ebenso linearer Verlauf zu erwarten. Die statistische Auswertung für den Gradienten in VPI-5 ist in Abbildung 3.24 gezeigt und bestätigt erneut die Erwartung.

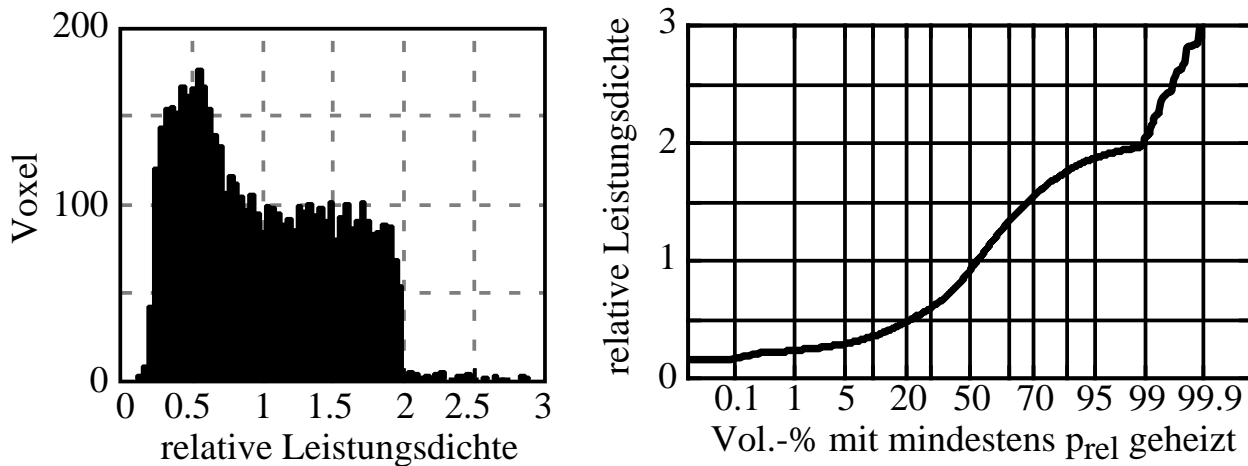


Abbildung 3.24: Statistische Auswertung der gradientenartigen Leistungsverteilung für VPI-5.

Die Häufigkeitsverteilung kommt sogar noch näher an die des idealen Gradienten heran und auch die Integration über das Volumen bestätigt den hervorragenden Gradienten für den elektromagnetischen Leistungseintrag.

Der Gradientenapplikator für VPI-5 liegt mit einem Wirkungsgrad von 36% ebenfalls über dem geforderten Wert von 30%.

### 3.6.7 Vergleich der Applikatoren

Als Ergebnis der Abschnitte 3.6.1 bis 3.6.6 bleibt festzuhalten, dass es sehr wohl möglich ist, einen Applikator mit gleichen Randbedingungen zu entwerfen, der für die drei interessierenden Zeolithgele beide Arten des Leistungseintrags ermöglicht um die Nanostrukturen zu prozessieren, wobei am Applikator selbst lediglich geringfügige Modifikationen vorzunehmen sind.

Die homogene Heizung wird insgesamt durch die Kombination des homogenen elektromagnetischen Leistungseintrags sowie die U-förmige Isolierung um das gesamte Zeolithgel herum erreicht. Die Mikrowelle leistet dazu einen signifikanten Beitrag, da sie durch geeignetes Applikator-Design in alle drei Zeolithgele einen homogenen Leistungseintrag vornimmt. Die unterstützende Wirkung der Isolierung zur Erreichung der homogenen Temperaturverteilung wird durch weitere Simulationen bei der Firma Astrium [29] verifiziert.

Die Methode der gradientenartigen Prozessierung von Zeolithgelen wird durch die erzielten elektromagnetischen Simulationsergebnisse erstmalig wohldefiniert möglich. Dazu leistet der Referenzapplikator einerseits mikrowellenmäßig einen entscheidenden Beitrag, andererseits soll der Gradient thermisch durch die L-förmige Isolierung des Zeolithgelrings unterstützt werden.

Das Volumen des Applikators beträgt in beiden Fällen ca. 22 ml und alle Ap-

plikatoren besitzen für das Zeolithgel die gleiche Geometrie. Beide Arten des Leistungseintrags werden ebenfalls erzielt, so dass alle geforderten Punkte erreicht werden.

## 3.7 Thermische Berechnung des Applikators

Die thermische Berechnung des Referenzapplikators geschah bei der Firma Astrium<sup>5</sup> [29]. Es werden für einige Applikatoren die Ergebnisse der Thermosimulationen in Abschnitt 3.7.1 kurz vorgestellt. Darüber hinaus wird für den Applikator mit VPI-5-Befüllung ein vollständiger Aufheizvorgang in Abschnitt 3.7.2 simuliert.

### 3.7.1 Thermische Simulationen der Applikatoren

Basierend auf den elektromagnetischen Simulationen der Abschnitte 3.6.1 bis 3.6.6 werden die Temperaturverteilungen im Zeolithvolumen berechnet. Die sich dabei einstellenden Temperaturunterschiede sind in Tabelle 3.2 für die beiden thermisch extremsten Applikatoren angegeben.

Zeolithgel	Zeolith A	ZSM-5
$\Delta T$ homogen berechnet	13 K	18 K
Temperaturspanne homogen	87°C - 100°C	156°C - 174°C
$\Delta T$ gradient berechnet	43 K	82 K
Temperaturspanne gradient	60°C - 103°C	96°C - 178°C

Tabelle 3.2: Berechnungsergebnisse der Thermosimulationen.

Die Thermosimulationen zeigen, dass sich in beiden Applikatoren signifikante Unterschiede in der Temperaturspanne einstellen. Natürlich hängt die Temperaturspanne von der eigentlichen Prozesstemperatur ab, aber sie weist auf alle Fälle deutliche Unterschiede zwischen der homogenen und der gradientenartigen Heizung auf.

Beim homogenen Applikator für NaA wird eine Homogenität von besser als  $\pm 10\%$  erreicht. Bei Befüllung mit ZSM-5 wird sogar eine Homogenität von beinahe  $\pm 5\%$  erreicht. Hingegen erzielt der Gradientenapplikator mit NaA über  $\pm 25\%$  Temperaturunterschied, der mit ZSM-5 sogar knapp  $\pm 30\%$ .

Diese Ergebnisse zeigen, dass mit diesem Applikator erstmals eine wohldefinierte Mikrowellenprozessierung von Zeolithgelen stattfinden kann, bei der sowohl der Leistungseintrag als auch die sich einstellende Temperaturverteilung im Prozessgut bekannt sind.

<sup>5</sup>Zur Zeit der Projektdurchführung noch *Dornier Satellitensysteme*.

Für VPI-5 sind keine tabellierte Thermosimulationsdaten zugänglich, jedoch ist davon auszugehen, dass sie ungefähr in der Mitte zwischen NaA und ZSM-5 liegen, da ja die Prozesstemperatur ebenfalls in der Mitte liegt. Darauf basierend werden folgende Temperaturspannen geschätzt:

$$\Delta T \text{ (homogen)} \approx 15 \text{ K} ; \Delta T \text{ (gradient)} \approx 60 \text{ K} .$$

### 3.7.2 Thermische Simulation während des Aufheizvorgangs

Die anfängliche Leistungsdichteverteilung im Referenzapplikator mit VPI-5-Befüllung ist diejenige aus Abbildung 3.23. Mit der nachfolgend beschriebenen Simulation soll überprüft werden, ob der Gradient in der berechneten Form erhalten bleibt. Dazu werden Thermosimulationen bei der Firma Astrium gemacht, deren Ergebnis die Basis für die temperaturangepassten Materialparameter im Zeolithgel bilden. Um sicher zu sein, dass der Gradient erhalten bleibt, wird der Aufheizvorgang im Ping-Pong-Verfahren durchgerechnet. Es werden die Temperaturpunkte  $100^\circ\text{C}$ ,  $130^\circ\text{C}$  und  $140^\circ\text{C}$  zunächst elektromagnetsich und anschließend thermisch berechnet. Der gesamte Aufheizvorgang ist in Abbildung 3.25 dargestellt.

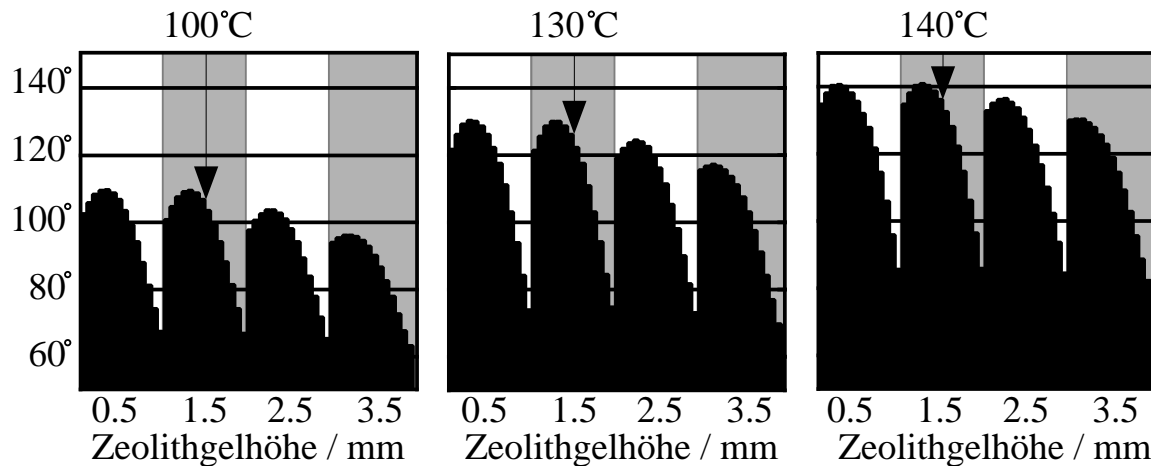


Abbildung 3.25: Statistische Auswertung des Aufheizvorgangs im Gradientenfall für VPI-5.

Von links nach rechts sind die thermischen Simulationsergebnisse mit steigender Temperatur gezeigt. Jedes der drei Bilder zeigt dabei auf der Abszisse vier Teilblöcke (abwechselnd weiß und grau), denen eine Höhe von 1 mm im Zeolithgelring zugeordnet ist. Der 4 mm hohe Zeolithgelring wird zur thermischen Simulation in vier ringförmige Scheiben zerschnitten. Über den Zeolithringradius wird der das Gel beinhaltende Bereich in 14 Teile zerlegt, da der Radiusunterschied 14 mm beträgt. Für jeden Radiuspunkt ist die dort erzielte Temperatur auf der Ordinate aufgetragen, wobei innerhalb einer Ringhöhe der gesamte Radius von innen nach außen durchlaufen wird. Die Temperatur wird bei einem Radius von



7 mm und einer Höhe von 1.5 mm, also ungefähr in der Mitte des Gels, gewertet. Dies ist durch einen Pfeil gekennzeichnet.

Wie man den Simulationen ansieht, entsteht durch die Mikrowelle in axialer Richtung nur ein Gradient von ca. 20°C, hingegen erzielt die Thermoisolation um das Gel einen radialen Gradienten von fast 50°C. Insgesamt ergibt sich ein berechneter Gradient für VPI-5 von ca. 60°C. Damit ist auch die Schätzung aus Abschnitt 3.7.1 bestätigt. Die Verhältnisse im Applikator sind stabil und sowohl der Mikrowelleneintrag als auch die Temperaturverteilung im Zeolithgel bleiben durchweg gleichartig.

## 3.8 Realisierung des Referenzapplikators

Dieser Abschnitt beschreibt den praktischen Aufbau des Referenzapplikators. Die Beschreibung geht darauf ein, wie die zahlreichen Anforderungen mit dem Anspruch kombiniert werden, die berechneten Mikrowellenfelder und Temperaturverteilungen zu erreichen.

Der gesamte Applikator wurde bei der am Projekt beteiligten Firma Astrium in Friedrichshafen gefertigt. Im Anschluss an die Herstellung der einzelnen Teile wurde der Zusammenbau in Erlangen direkt im Labor vorgenommen.

### 3.8.1 Applikatorbestandteile

In diesem Abschnitt werden die Bestandteile des Applikators vorgestellt. Diese unterscheiden sich für die beiden Fälle des homogenen bzw. gradientenartigen Leistungseintrags im Abstand des Zeolithgelrings vom Kurzschlussdeckel. Die übrigen Komponenten des Applikators sind weitgehend identisch.

#### **Außenleiter**

Der Außenleiter des Applikators beginnt am Koaxialstecker, welcher zur Mikrowelleneinspeisung verwendet wird und endet am Kurzschlussdeckel. Neben Befestigungsgewinden sowohl für den Koaxialstecker als auch für den Kurzschlussdeckel weist der Außenleiter weitere Durchtrittsöffnungen für die Diagnostik (zahlreiche Sensoren, vergleiche Abschnitt 3.9) auf.

#### **Innenleiter**

Wie beim Außenleiter, so sind auch in den Innenleiter Durchtrittsöffnungen für die Diagnostik eingebracht, allerdings weniger. Im Innenleiter wird nämlich nur die unbedingt notwendige Durchgangsdiagnostik angebracht. Alle übrigen Größen, die keine Durchgangsmessung erfordern, werden wegen des günstigeren Zugriffs durch den Außenleiter erfasst.

## **Koaxialleiterdielektrikum**

Das Volumen zwischen dem Außen- und Innenleiter wird mit Dielektrikum sowie Zeolithgelbehälter gefüllt. Das Zeolithgel befindet sich in einem ringförmigen Behälter, der von der Kurzschlussseite des Applikators her auf das Dielektrikum gesetzt wird. Das Dielektrikum erstreckt sich vom koaxialen Mikrowellenspeiseanschluss über die Taperung der Koaxialstruktur des Applikators bis in den linearen koaxialen Bereich des Applikators, in den der Zeolithgelring eingesetzt wird.

Die Fertigung des Dielektrikums stellt hohe Anforderungen an die Materialverarbeitung, da sehr große Radiusunterschiede über einen relativ langen Taperbereich erreicht werden müssen. Das verhältnismäßig weiche Dielektrikum beginnt dabei auf der Drehmaschine zu fließen, anstatt sich spanabhebend der gewünschten Form anzupassen. Letztendlich muss das Dielektrikum ohne Luftspalt sowohl am Innen- wie auch am Außenleiter anliegen und es darf auch keinen Luftspalt im Übergang vom koaxialen Stecker her in den Applikator hinein aufweisen.

## **Zeolithgelbehälter**

Das entscheidende Bauteil des Referenzapplikators ist natürlich der zwischen Dielektrikum und Kurzschlussdeckel einzusetzende Zeolithgelbehälter. Dieser beinhaltet das zu prozessierende Zeolithgel und er sorgt durch seine Abmessungen, in die entsprechend den vorausgegangenen Berechnungen der Abstand zum Kurzschluss eingeht, für den homogenen bzw. gradientenartigen Leistungseintrag in das Zeolithgel. Die Abmessungen des Zeolithgelbehälters sind sowohl für den homogenen wie auch für den Gradientenfall identisch; lediglich seine Lage innerhalb des Applikators variiert entsprechend.

## **Zeolithgelbehälterdeckel**

Der Zeolithgelbehälter wird nach der Befüllung mit Zeolithgel durch einen ringförmigen Deckel verschlossen, um den herum sowohl innen als auch außen Gummidichtungen eingebracht werden. In diesen Deckel für den Zeolithgelbehälter sind vier Gewinde geschnitten, in die nach dem Schließen des Deckels auf den befüllten Zeolithgelring Plastikschrauben hineingedreht werden. Dies hat den Zweck, Luft hinauszulassen und das Zeolithgel blasenfrei im Ring vorzufinden.

## **Kurzschlussdeckel**

Der Kurzschlussdeckel befindet sich ganz oben auf der koaxialen Struktur und verschließt den koaxialen Wellenleiter vollständig und zwar metallisch reflektierend. Er ist je nach Applikatortyp in einem solchen Abstand zum oberen Ende des Zeolithgelbehälters angeordnet, dass sich entweder die homogene Leistungsverteilung oder die gradientenartige Leistungsverteilung ergibt. Vom Kurzschlussdeckel gibt

es zwei verschiedene Typen, nämlich entsprechend dem gewünschten Leistungseintrag einen mit Vertiefung, um einen größeren Abstand zum Zeolithgel zu erzielen, sowie einen ohne Vertiefung, der folglich einen kleineren Abstand zum Zeolithgel aufweist. Beide sind in einer Profilaufnahme in Abbildung 3.26 dargestellt.

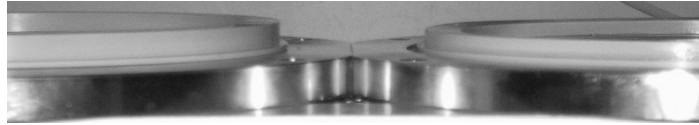


Abbildung 3.26: Unterschiedliche Kurzschlussdeckel. Links: Größerer Abstand vom Zeolithgel zum Metall; rechts: kleinerer Abstand.

Der Kurzschlussdeckel wird nach der Befüllung des Zeolithgelrings sowie dessen Verschluss mit dem Zeolithgelringdeckel als Letztes auf den Applikator von oben aufgeschraubt. Er verbindet den Innenleiter des Koaxialapplikators mit dem Außenleiter und sorgt so für die metallisch leitfähige Verbindung.

Somit sind alle zum Aufbau des Referenzapplikators benötigten Teile bekannt. Im Folgenden wird beschrieben, aus welchen Materialien die einzelnen Teile bestehen und welche zusätzlichen Dichtungen, Durchführungen und Kleinteile in den Applikator eingebaut werden.

### 3.8.2 Verwendete Materialien

Die Materialauswahl für den Applikator geschieht unter den Gesichtspunkten der beschriebenen Anforderungen an die Prozessierung. Die Metalle müssen eine hohe Leitfähigkeit haben, andere Materialien eine entsprechende Dielektrizitätszahl und ebenso die notwendige Temperaturbeständigkeit sowie chemische Resistenz aufweisen. Dabei werden die in Abschnitt 3.8.1 aufgeführten Bauteile ebenso betrachtet wie diverse Kleinteile, die für die Funktion wichtig sind.

Der Referenzapplikator besteht aus folgenden wesentlichen Hauptkomponenten: Außenleiter, Innenleiter, Koaxialdielektrikum, Zeolithgelbehälter, Zeolithgelbehälterdeckel und Kurzschlussdeckel; sowie diversen Dichtungen, Durchführungen und Sensoren als Nebenkomponten. Die Hauptkomponenten sind stets fest installiert und für den Betrieb auf jeden Fall notwendig, und zwar genau in der berechneten Geometrie. Die Nebenkomponten können teilweise für den Betrieb weggelassen werden bzw. sind als Verschleißteile sowieso nur für eine begrenzte Anzahl an Einsätzen vorgesehen. Sie werden in Abschnitt 3.8.3 eingehend beschrieben.

Der Außenleiter, der Innenleiter sowie der Kurzschlussdeckel bestehen aus Messing, welches komplett vergoldet ist. Das Vergolden der Messingteile sorgt für eine bessere Leitfähigkeit der metallischen Oberfläche, da Gold eine deutlich höhere Leitfähigkeit hat als Messing ( $\sigma_{\text{Gold}} = 4.1 \cdot 10^7 \text{ S/m}$ ,  $\sigma_{\text{Messing}} = 2.56 \cdot 10^6 \text{ S/m}$  [32]).

Damit verringern sich die Wandstromverluste im Metall. Eine dünne Goldschicht genügt, da bei der Betriebsfrequenz von 2.45 GHz der Skineneffekt die Eindringtiefe des Stromes auf wenige  $\mu\text{m}$  reduziert und somit lediglich Flächenströme fließen, die sich bis auf einen vernachlässigbar kleinen Anteil vollständig in der Goldschicht ausbilden. Der Kurzschlussdeckel ist mit sehr vielen Schrauben sowohl mit dem Innenleiter als auch mit dem Außenleiter verbunden, um für einen guten Kontakt und damit wenig durch einen eventuell vorhandenen Schlitz austretende Leckstrahlung zu sorgen, so dass ein sicherer Betrieb gewährleistet ist.

Das Koaxialdielektrikum besteht bis auf den Bereich, in dem der Zeolithgelbehälter vorzufinden ist, vollständig aus Teflon. Dieses Teflon liegt sowohl bündig am Außen- als auch am Innenleiter an und wird durch das Zusammenschrauben der Metallteile noch etwas unter Druck gesetzt, so dass sichergestellt ist, dass sich keine Luft im wellenleitenden Teil des Applikators befindet. Teflon hat eine Permittivität, die näherungsweise temperaturunabhängig bei  $\epsilon_{r,Tef} \approx 2.2$  bleibt. Auch steigen die ohnehin geringen Verluste nicht derart drastisch mit der Temperatur an, dass ein sogenannter *Thermal Runaway* zu befürchten ist. Auf Grund der mechanisch nicht allzu positiven Eigenschaft, dass Teflon mit höheren Temperaturen zum Fließen neigt, wird es im Bereich, der das Zeolithgel enthält und somit auch diese Temperaturen aushalten muss, nicht eingesetzt, da es bei den vorgesehenen Prozesstemperaturen keine ausreichende mechanische Stabilität bieten kann. Diese nicht ausreichende mechanische Stabilität spielt insbesondere dann eine Rolle, wenn das Material des Zeolithgelbehälters nicht bis zur Applikatorwand reicht, sondern zwischen den Metallwänden innen und außen und dem Zeolithgelbehälter noch das sehr weiche filzartige Temperaturisolationsmaterial eingebracht werden muss, welches mechanisch völlig instabil ist.

Der Zeolithgelbehälter sowie der Zeolithgelbehälterdeckel bestehen aus einem Kunststoff, der mechanisch auch bei hohen Temperaturen bis mindestens  $200^\circ\text{C}$  stabil bleibt und die Form behält. Dieser Kunststoff wird vom Hersteller mit PEEK bezeichnet. Er lässt sich wegen der hohen mechanischen Stabilität sehr gut und präzise spanabhebend bearbeiten. Sein dielektrisches Verhalten wird als ähnlich zu dem von Teflon angegeben, wobei die Permittivität etwas höher liegt ( $\epsilon_{r,PEEK} \approx 2.5$ ). Damit lässt sich ein elektrisch sehr reflexionsarmer Übergang zwischen dem im unteren Bereich des Applikators eingesetzten Teflon und dem um das Zeolithgel herum eingesetzten PEEK realisieren. Die dünne filzartige Isolationsschicht spielt elektrisch gesehen fast keine Rolle, wie Simulationen zeigen. Der Zeolithgelbehälterdeckel weist eine innen und eine außen umlaufende Nut auf, in die eine Dichtung eingebracht wird, bevor der Deckel den Zeolithgelbehälter verschließt.

### 3.8.3 Dichtungen und Messsensoren

Der Applikator benötigt zum sicheren und geregelten Betrieb eine ganze Reihe von Dichtungen sowie zur Betriebsdatenerfassung und In-Situ-Diagnostik zahlreiche

Messensoren. Deren Platzierung und Zweck ist Gegenstand der nachfolgenden Betrachtung.

Der Betrieb des Applikators erfolgt bei einem Betriebsdruck von ungefähr 15 – 20 MPa. Dieser Druck wird durch externe Bedruckung aufgebaut, wobei aber kein spezielles Gas zur Bedruckung verwendet werden muss, sondern gewöhnliche Umgebungsluft komprimiert in den Applikator hineingepresst wird. Dieser Betriebsdruck erklärt auch, weshalb der Applikator mit Dichtungen versehen werden muss.

Die erste Dichtung aus Richtung der einlaufenden Mikrowelle ist der 7/16-Stecker, der in einer druckdichten Version eingebaut wird. Der Einsatz eines herkömmlichen Steckers kommt nicht in Frage, da dieser diesem Druck nicht standhält.

Weitere Dichtungen befinden sich an den Stellen, an denen die Ultraschall Diagnostik in den Applikator hineingeführt wird. Dabei handelt es sich um O-Ringe, die als Standarddichtung erhältlich sind. Ebenso sind solche O-Ringe auch an der Stelle des Bedruckungsanschlusses sowie bei den Durchführungen für die Temperatursensoren angebracht.

Die letzte Dichtung in Vorwärtslaufrichtung der Mikrowelle befindet sich innen und außen unter dem Kurzschlussdeckel. Die Ringe, in denen diese beiden Dichtungen versenkt sind, werden in den Innen- bzw. Außenleiter von oben her eingefräst, so dass spezielle Dichtringe für eine gute Dichtigkeit sorgen können.

Mit Hilfe all der oben beschriebenen Dichtungen werden mehrere Sensoren in das Applikatorinnere hinein durchgeführt. Zum einen handelt es sich um zwei Thermosensoren, die die Temperatur im Zeolithgel (je nach Anwendungsfall an unterschiedlichen Radien, mindestens aber mit einem Winkelversatz von  $120^\circ$ ) an zwei verschiedenen Stellen im Zeolithgel messen. Weiterhin kommt ein Paar von Ultraschallsensoren für die In-Situ-Diagnostik zum Einsatz. Diese dienen der laufenden Prozessüberwachung und der Erkennung von Prozessierungsfortschritten. Der geöffnete, unbefüllte Applikator mit den Diagnostikvorrichtungen sowie dem Bedruckungsanschluss ist in Abbildung 3.27 dargestellt.

Außerdem wird die gesamte Anlage noch mit externen Sensoren und Anzeigen überwacht. So befindet sich in der Mikrowellenquelle eine Anzeige für die reflektierte Mikrowellenleistung und damit für die elektromagnetische Anpassung des befüllten Applikators. Ebenso ist in der Bedruckungsanlage eine Druckanzeige integriert.

### 3.9 Messungen am Referenzapplikator

Während der ersten Prozessierungen werden am Referenzapplikator zuerst zahlreiche Messungen durchgeführt, die der Verifikation der berechneten Daten dienen. Dabei sind die erzielten Prozessierungsergebnisse zunächst zweitrangig. In erster Linie interessiert, ob die berechneten Leistungsverteilungen im Zeolithgel erreicht

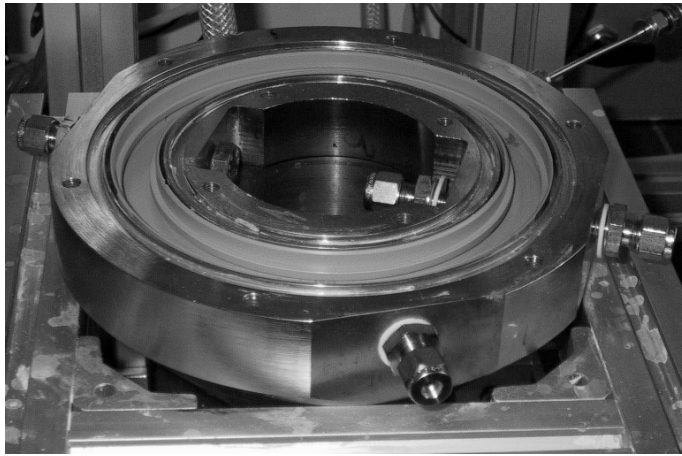


Abbildung 3.27: Geöffneter Referenzapplikator mit Diagnostik.

und gehalten werden, d. h. ob sich eine homogene bzw. gradientenartige Temperaturverteilung für den entsprechenden Applikator einstellt. Weiterhin interessiert, wie schnell sich die gewünschte Prozesstemperatur erreichen lässt. Zur Überprüfung der Ultraschalldiagnostik werden mit diesem Verfahren parallel Messungen gemacht.

### 3.9.1 Sensorik am Applikator

Die Sensorik am Applikator wurde bereits in Abschnitt 3.8.3 eingeführt. Für die Prozessüberwachung und die Verifikation der Berechnungen stehen unterschiedliche Sensoren zur Verfügung.

Die Ultraschallsensoren, die zur Prozessüberwachung von chemischer Seite dienen, werden nachfolgend nur kurz betrachtet. Auch werden die gemessenen Ultraschallsignale nur am Rande erwähnt und interpretiert. Es sei an dieser Stelle lediglich so viel erwähnt, dass es sich bei der Ultraschalldiagnostik um ein Verfahren ähnlich dem der Durchgangsmessung mit Streuparametern handelt. Es wird ein komplexer Durchgangskoeffizient für die Transmission des Ultraschallsignals (7 MHz) durch das Zeolithgel hindurch gemessen und nach Betrag und Phase ausgewertet. Änderungen sowohl in der Amplitude als auch im Phasenwinkel werden registriert und nach Möglichkeit chemischen Prozessfortschritten zugeordnet [15]. Dazu müssen natürlich zuerst Referenzaufheizevorgänge gestartet werden, die bei einem entsprechenden Ultraschallsignal unterbrochen werden. Die bis zu diesem Punkt erfolgte Prozessierung wird analysiert und festgehalten. Später in den tatsächlichen Experimenten lassen sich dann den wiederkehrenden Ultraschallsignalen jene durch Unterbrechung ermittelten Eigenschaften zuordnen. Dieses Verfahren ist relativ aufwändig, da bis zu jeder weiteren signifikanten Änderung des Ultraschallsignals ein neuer Referenzaufheiz- bzw. Referenzprozessvorgang gestartet werden muss. Eine prinzipielle Anordnung solcher Ultraschallsensoren für Diagno-

semessungen ist in Abbildung 3.28 gezeigt.

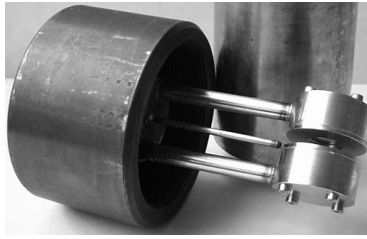


Abbildung 3.28: Ultraschallsensoren ähnlich derer am Referenzapplikator.

Die Temperatursensoren dienen zur Erfassung der Temperatur und zur Regelung der Mikrowellenleistung. Sie sind während der Prozessierung diejenigen, über die die elektromagnetischen Berechnungsergebnisse indirekt über die Temperatur zugänglich sind. Feldsensoren für das elektromagnetische Feld gibt es leider nicht, zumindest keine, die in das Zeolithgel eingebracht werden könnten. Deshalb wird die in Wärme umgewandelte elektromagnetische Energie über die Temperatur im Zeolithgel gemessen. Mit dieser Methode sind bezüglich der Feldverteilung nur qualitative Aussagen möglich. Außerdem kann die Berechnung auch über die Anpassung des Applikators an die Mikrowellenquelle näherungsweise<sup>6</sup> untersucht werden.

Wie die Temperaturmessungen durchgeführt werden, die in Abschnitt 3.10 als Vergleich zu den elektromagnetischen Berechnungen herangezogen werden, wird nun eingehend beschrieben.

### 3.9.2 Temperaturmessungen

Die Temperatursensoren werden durch die Öffnungen in der Außenwand des Applikators eingebracht. Es handelt sich bei den Temperatursensoren um fluoro-optische Fasersensoren, die an ihrem Ende die Temperatur über eine Änderung des Brechungsindex messen. Solche fluoro-optischen Sensoren stören auf Grund ihrer Beschaffenheit das elektromagnetische Feld sehr wenig, so dass sichergestellt ist, dass sich in ihrer Nähe die gleiche Temperatur einstellt wie auf allen anderen Punkten von gleichem Radius. Die Temperatursensoren werden mit kleinen Teflonblöcken, durch die der Sensor hindurchgesteckt wird und noch ca. 1 cm mit der Spitze darüber hinausragt, an der gewünschten Radiusposition fixiert. Der Zeolithgelring hat eine Höhe von 4 mm, wie in Abschnitt 3.5 beschrieben wurde. In dieser Höhe werden die Temperatursensoren mittig angebracht, also 2 mm vom oberen und unteren Zeolithringrand entfernt. Die der Fixierung dienenden Teflonblöcke sind mit Bohrungen versehen, durch die der Temperatursensor passt, so dass über den gesamten

---

<sup>6</sup>Die Anzeige des Magnetrons zur Messung der reflektierten Leistung hat keine gute Genauigkeit. Sie dient hauptsächlich zur Erkennung von Beschädigungen der Mikrowellenanlage.

Radius in mehreren Schritten die Temperatur aufgenommen werden kann. Damit kann sowohl eine homogene Temperaturverteilung als auch eine gradientenartige nachgewiesen werden. Der Gradient bildet sich ja bedingt durch die Thermoisolation besonders stark von innen nach außen aus, während die homogene Heizung überall gleichmäßig sein sollte, mit einem kleinen Temperaturbauch bei halbem Ringradius.

### 3.9.3 Heizrate und Wirkungsgrad

Die Bestimmung der Heizrate erfolgt durch Messung der Temperatur im Zeolithgel an mittlerer Radiusposition und Auftragen der Temperatur über der Zeit seit dem Einschalten der vollen Mikrowellenleistung. Die Heizrate soll möglichst hoch sein, so dass die Prozesstemperatur schnell erreicht wird. Es hat sich in Versuchen mit konventioneller Heizung gezeigt, dass ein Einsetzen der Keimbildung in der Heizphase zu schlechteren Ergebnissen führt als wenn die Keimbildung erst nach Erreichen der Prozesstemperatur beginnt [1]. Das Kristallwachstum selbst findet auf alle Fälle erst nach Erreichen der Prozesstemperatur statt.

Für den Referenzapplikator zeigen sich bei der Berechnung der Heizraten starke Unterschiede zwischen dem Applikator mit Isolationsmaßnahmen und einem Applikator ohne Isolationsmassnahmen. Während mit der Isolation Heizraten bis zu 0.6 K/s erreicht werden, bleiben diese ohne Isolation unter der Hälfte, nämlich bei nur 0.27 K/s, wenn man eine eingespeiste Leistung von 82 W annimmt. Dies ist durchaus realistisch, da ja ein Wirkungsgrad von 30% erreicht werden soll und die einzusetzende Quelle eine Ausgangsleistung von 300 W hat. Diese Heizraten steigern sich natürlich entsprechend, falls entweder durch eine bessere Anpassung oder auch durch eine stärkere Quelle mehr Leistung in den Applikator eingespeist wird.

Eine Messung der Temperatur und daraus ableitbar der Heizrate im mit VPI-5 befüllten Applikator zeigt, dass fast bis zum Erreichen der Prozesstemperatur eine Heizrate von 1.2 K/s erreicht wird. Dies ist doppelt so viel wie berechnet, die Ursache dafür ist aber offensichtlich der Wirkungsgrad. Der Wirkungsgrad des befüllten Mikrowellenapplikators kann nur näherungsweise bestimmt werden (siehe Fußnote auf Seite 83), er liegt jedoch für alle Zeolithgele bei ca. 80% und damit deutlich über den berechneten. Dies kann drei Ursachen haben: Erstens ist die Anzeige des Magnetrons nicht besonders genau, zweitens sind die Berechnungen von Anpassungen mit Feldberechnungsprogrammen über die Streuparameter nicht unbedingt sehr genau, drittens kann die Absorptionseigenschaft der Zeolithgele etwas variieren, da die Zusammensetzung bzw. der Wasseranteil nach Aussage der Chemiker nicht genau den zur Messung in Kapitel 2 zur Verfügung gestellten Gelen entspricht. Insgesamt ist ein höherer Wirkungsgrad aber wünschenswert, so lange die Energieverteilung im Zeolithgel darunter nicht leidet. Es wird ungefähr doppelt so viel Leistung eingetragen, wie zur Berechnung der Heizrate angesetzt wurde, so dass die gemessene Heizrate eine gute Übereinstimmung mit der Simulation zeigt.



Je mehr sich die Temperatur im Applikator der Prozesstemperatur nähert, um so geringer ist die Heizrate. Dieses Abflachen des Temperaturanstiegs hat zwei Ursachen. Es ist einerseits bedingt durch die Wärmekapazität der den Zeolithgelring umgebenden Wände und die nicht ideale Isolierung des Rings von selbigen; andererseits ist die Mikrowellenleistung nur so lange maximal, bis die Prozesstemperatur fast erreicht ist und wird dann über die Regelparameter des eingebauten PID-Reglers langsam zurückgefahren, so dass keine zu hohe Temperatur erreicht wird und dennoch die Prozesstemperatur konstant gehalten wird.

## 3.10 Prozessierung mit dem Referenzapplikator

In diesem Abschnitt wird die Prozessierung mit dem Referenzapplikator beschrieben. Es werden Vergleiche der Temperaturmessungen mit den berechneten Temperaturverteilungen vollzogen, die Prozessierungseigenschaften werden dargestellt und die Prozessierungsergebnisse werden ausführlich diskutiert. Dies geschieht in den Abschnitten 3.10.1 bis 3.10.3 nacheinander für alle untersuchten Zeolithgele. Bei allen Abbildungen und Temperaturangaben befindet sich ein Referenzsensor in der Mitte des Zeolithgelrings bei  $r_{Ze0} = 7$  mm, über den die Prozesstemperatur definiert wird und der auch zur Temperaturregelung dient. Ein zweiter Sensor wird durch den gesamten Zeolithgelring schrittweise hindurchgefahren und erfasst die Temperatur an der jeweiligen Radiusposition. Diese gemessene Temperatur dient zum Vergleich mit den Berechnungen; sie ist über den Radius in den nachfolgenden Diagrammen aufgetragen.

### 3.10.1 Prozessierung von Zeolith A

Die Prozessparameter für Zeolith A (NaA) sind:

Prozesstemperatur:	80°C – 100°C
Prozessdauer:	120 Min.

Für diese Parameter werden die Ergebnisse der Temperaturmessungen in beiden Applikatoren sowie die Prozessierungsergebnisse nachfolgend vorgestellt.

#### 3.10.1.1 Ergebnisse im homogenen Applikator

Als Vergleich der Ergebnisse im homogenen Applikator dienen die elektromagnetischen und thermischen Simulationsergebnisse aus Abschnitt 3.6.1. Die gemessene Temperaturverteilung ist in Abbildung 3.29 dargestellt.

Der Temperaturverlauf im homogenen Applikator bei der Prozessierung von NaA ist sehr homogen. Die Isolationen innen wie außen bewirken, dass nur wenig

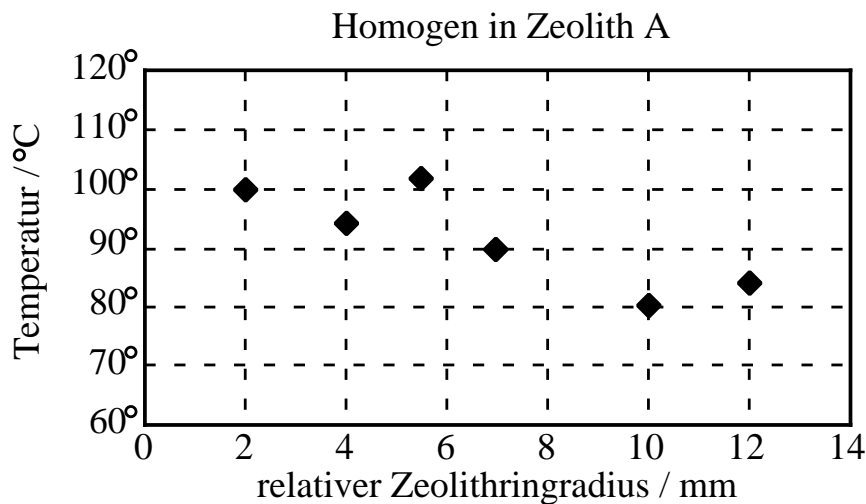


Abbildung 3.29: Gemessene Temperaturverteilung im homogenen Applikator für NaA.

Wärme an die kalten Wände abgegeben wird. Ferner ist der Mikrowellenleistungseintrag offensichtlich so homogen wie berechnet, denn ansonsten würde sich trotz der Isolation keine gleichmäßige Temperaturverteilung einstellen. Eine maximale Temperaturdifferenz von  $20^{\circ}\text{C}$  kann bei einer Prozesstemperatur von  $90^{\circ}\text{C}$  im Sinne der Definition aus Abschnitt 1.3.2 durchaus als homogen bezeichnet werden.

Die Thermosimulation aus Abschnitt 3.7.1 sagt eine Temperaturdifferenz von  $13^{\circ}\text{C}$  für den homogenen Fall vorher, die hier mit  $20^{\circ}\text{C}$  etwas überschritten wird.

Eine Analyse des Prozessgutes im chemischen Labor zeigt, dass die erhaltenen Zeolithe von sehr guter Qualität sind. Die Kristallinität der Nanostrukturen wird als sehr hoch angegeben und Verunreinigungen sind nicht nachzuweisen. Gegenüber der konventionellen Prozessierung ist die Prozessdauer mit 300 Min. allerdings deutlich verlängert, auch stellt sich kein andersartiger positiver Effekt ein. Damit ist für NaA die Vermutung eines Mikrowelleneffekts widerlegt. Der Vorteil der hohen Heizrate am Anfang macht sich insgesamt im Prozess nicht bemerkbar, da die Prozessierungsdauer gegenüber der konventionellen Prozessierung mehr als verdoppelt ist.

### 3.10.1.2 Ergebnisse im Gradientenapplikator

Als Vergleichsbasis der Temperaturverteilung im Gradientenapplikator dient die Simulation der Firma Astrium [29], die wiederum auf der elektromagnetischen Simulation aus Abschnitt 3.6.4 basiert. Abbildung 3.30 zeigt die gemessene Temperaturverteilung für den Gradientenfall bei Prozessierung von NaA.

Man erkennt sehr gut einen deutlichen Temperaturabfall von innen nach außen. Der Gradient hat eine Temperaturdifferenz von  $45^{\circ}\text{C}$ , wobei sich das Maximum der Temperatur an der inneren Applikatorwand befindet, was durch die Thermoisola-

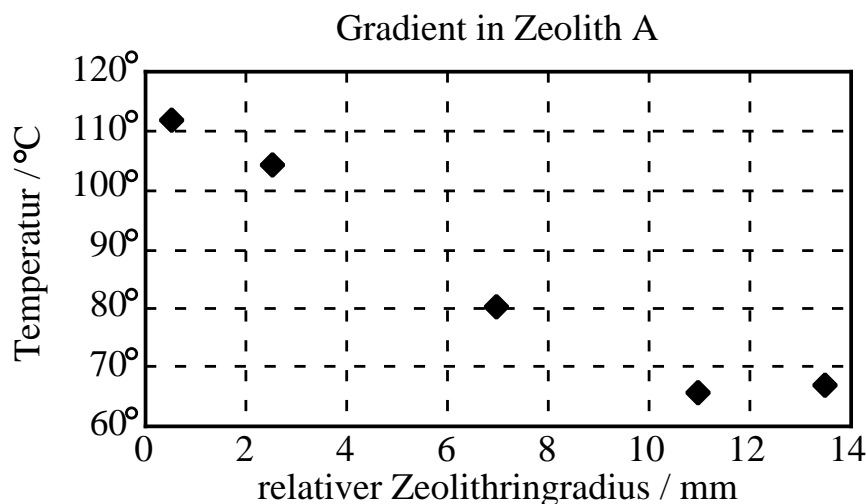


Abbildung 3.30: Gemessene Temperaturverteilung im Gradientenapplikator für NaA.

tion auf der Innenseite bewirkt wird. Außen befindet sich keine Thermoisolation, so dass über diese Grenze bewusst ein Wärmeabfluss verursacht wird. Dies führt zur Unterschreitung der Prozesstemperatur von  $80^{\circ}\text{C}$ , eine Erwärmung an dieser Stelle erfolgt lediglich bis ca.  $65^{\circ}\text{C}$ . Fraglich bleibt, ob bei einer solch niedrigen Temperatur überhaupt eine vollständige Prozessierung stattfindet bzw. ob an der Innenwand durch die Überhitzung unerwünschte Effekte hervorgerufen werden.

Die Messung des Temperaturverlaufs zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit der Thermosimulation aus Abschnitt 3.7.1, wo eine Temperaturdifferenz von  $43^{\circ}\text{C}$  für den Gradientenfall vorhergesagt wurde.

Es zeigt sich im chemischen Labor bei Untersuchungen, dass die Prozessierung von NaA im Gradientenapplikator keine befriedigenden Ergebnisse liefert [7]. Teile des Materials werden (wie oben vermutet) tatsächlich nicht vollständig prozessiert, hingegen findet durch die Temperaturüberhöhung auf der Innenseite keine Überhitzung statt, die zu unbrauchbaren Zeolithstrukturen führt. Insgesamt ergibt sich für die Nanostrukturen eine hohe Kristallinität, die nicht durch Verunreinigungen gestört ist. Zur Kompensation der unvollständigen Prozessierung muss die Prozessdauer bis auf 530 Min. ausgedehnt werden.

### 3.10.2 Prozessierung von ZSM-5

Die Prozessparameter für ZSM-5 sind:

Prozesstemperatur:	$175^{\circ}\text{C}$
Prozessdauer:	2 h – 96 h

Wie bereits für NaA werden auch für ZSM-5 die Ergebnisse in beiden Applika-

toren nachfolgend vorgestellt, allerdings sind Temperaturmessungen innerhalb des Mikrowellenapplikators bei Befüllung mit ZSM-5-Gel nicht verfügbar.

### 3.10.2.1 Ergebnisse im homogenen Applikator

Durch die höhere Prozesstemperatur wird im homogenen Applikator eventuell nicht ganz die berechnete Homogenität erreicht, da die Isolation ein größeres Temperaturgefälle schwerer ausgleichen kann. Die thermische Berechnung dieses Applikators basiert auf den elektromagnetischen Simulationen aus Abschnitt 3.6.2. Die Prozessierungsergebnisse sprechen jedoch dafür, dass eine homogene Temperaturverteilung erreicht wird.

Chemische Analysen ergeben, dass eine hohe Kristallinität der Nanostrukturen erreicht wird und keine Verunreinigungen auftreten. Die Prozessierungsdauer beträgt fast 5 Stunden und ist damit vergleichbar zur Dauer der konventionellen Prozessierung [7]. Besondere, auf die Mikrowelle zurückzuführende Vorteile, sind nicht zu erkennen. Im homogenen Mikrowellenapplikator zeigen sich jedoch plättchenförmige Ablagerungen an den Zellwänden, die auf die Geometrie des Referenzapplikators zurückzuführen sind, wie Vergleiche mit einer gleichen - jedoch konventionell beheizten - Zelle zeigen.

### 3.10.2.2 Ergebnisse im Gradientenapplikator

Bedingt durch die höhere Prozesstemperatur steht zu erwarten, dass der Gradient signifikanter ausfällt als bei NaA. Die entsprechenden Thermosimulationen aus Abschnitt 3.7.1 basieren auf den elektromagnetischen Berechnungsergebnissen aus Abschnitt 3.6.5.

Wie bereits beim homogen beheizten Mikrowellenapplikator sind die Prozessierungsergebnisse durchaus zufriedenstellend. Die Gradientenheizung bringt jedoch keine Vorteile in irgend einer Form gegenüber der homogenen Mikrowellenheizung. In Bezug auf die Prozessdauer schneidet die Gradientenheizung sogar deutlich schlechter ab, da die Prozessierung über 500 Min. dauert. Danach erhält man für die Nanostrukturen eine hohe Kristallinität und keine Verunreinigungen. Es zeigen sich wiederum wie beim homogenen Applikator plättchenförmige Ablagerungen an den Zellwänden, die von der Geometrie des Referenzapplikators herrühren.

### 3.10.3 Prozessierung von VPI5

Die Prozessparameter für VPI5 sind:

Prozesstemperatur:	135°C
Prozessdauer:	20 Min.

### 3.10.3.1 Ergebnisse im homogenen Applikator

Bei der Prozessierung von VPI-5 im homogenen Applikator wird die in Abbildung 3.31 dargestellte Temperaturverteilung gemessen. Die zugehörige elektromagnetische Simulation findet sich in Abschnitt 3.6.3.

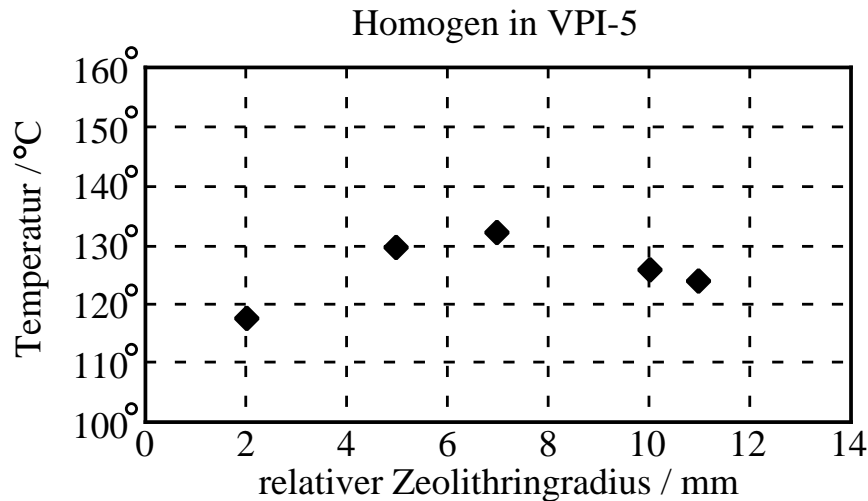


Abbildung 3.31: Gemessene Temperaturverteilung im homogenen Applikator für VPI-5.

Man erkennt im Prozessgut eine relativ homogene Temperaturverteilung mit einem Temperaturunterschied von ca.  $14^{\circ}\text{C}$ . Die U-förmige Isolation bewirkt, dass nur wenig Wärme an die kalten Wände abgegeben wird. Die gemessene Temperaturdifferenz ist bei einer Prozesstemperatur von  $135^{\circ}\text{C}$  im Sinne der Definition aus Abschnitt 1.3.2 homogen. Ebenso stimmt sie recht gut mit der Schätzung aus Abschnitt 3.7.1 überein, wo eine Temperaturdifferenz von  $15^{\circ}\text{C}$  für den homogenen Fall angegeben wird.

Die chemische Analyse [7] zeigt, dass sich aus dem Zeolithgel Kristallplättchen ergeben und dass die Kristallinität gering ist. Ebenfalls treten andere Phasen ( $\text{AlPO}_4 - \text{C}$ ) als Verunreinigungen auf. Die Prozessdauer beträgt 60 Min. und liegt damit deutlich über der Prozessdauer in der konventionell beheizten Zelle. Wie schon für ZSM-5 beobachtet, bilden sich auch hier an den Zellwänden Plättchen.

### 3.10.3.2 Ergebnisse im Gradientenapplikator

Basierend auf den elektromagnetischen Simulationen aus Abschnitt 3.6.6 wurden in Abschnitt 3.7.2 thermische Berechnungen im Falle der gradientenartigen Heizung gemacht. Diese werden in Abbildung 3.32 verifiziert.

Vergleicht man die Messpunkte mit dem rechten Diagramm im zweiten Block (1.5 mm) in Abbildung 3.25, so erkennt man eine sehr gute Übereinstimmung der Temperaturmessung mit der thermischen Berechnung. Ebenso stimmt die berechnete Temperaturdifferenz von  $60^{\circ}\text{C}$  mit der gemessenen von ca.  $52^{\circ}\text{C}$  recht gut

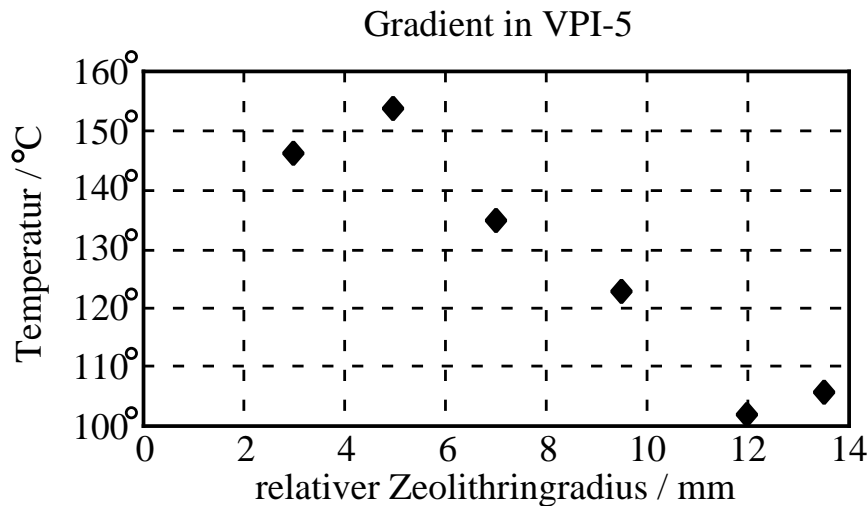


Abbildung 3.32: Gemessene Temperaturverteilung im Gradientenapplikator für VPI-5.

überein. Daraus kann man ablesen, dass sich die vorhergesagten Prozessbedingungen sehr gut einstellen und die Isolationsmaßnahme zum gewünschten Erfolg führt.

Die Analyse im chemischen Labor [7] zeigt, dass sich ebenso wie bei der homogenen Zelle Kristallplättchen am Zellrand bilden. Dies geschieht unabhängig von der Art der Heizung nur in der Geometrie des Referenzapplikators, auch wenn dieser konventionell geheizt wird. Weiterhin zeigt sich in der Gradientenzelle für VPI-5 eine amorphe Kristallinität, die aber im Gegensatz zur homogenen Zelle frei von Verunreinigungen ist. Für VPI-5 bietet die Gradientenzelle offenbar nur den Vorteil der verunreinigungsfreien Prozessierung. Die übrigen Resultate empfehlen diese Art der Prozessierung nicht unbedingt.

## 3.11 Beurteilung der Prozessierung

### 3.11.1 Prozessierungsverhalten im Referenzapplikator

Für alle Zeolithgele werden hervorragende Ergebnisse hinsichtlich der Applikatorberechnung erzielt. Sowohl für die homogene Heizung als auch für die gradientenartige Heizung stimmen die Thermosimulationen sehr gut mit den Temperaturmessungen im Gel überein. Damit ist auch indirekt erwiesen, dass die elektromagnetischen Berechnungen korrekt sind, da basierend auf den Daten der elektromagnetischen Simulation die thermische Berechnung stattfindet.

Die Aufgabe, unter gleichen Randbedingungen signifikant unterschiedliche Leistungs- und Temperaturverteilungen in einem Applikator für drei sehr stark verlustbehaftete Zeolithgele zu erzielen, ist damit erfüllt.

### 3.11.2 Vergleich der fertig prozessierten Zeolithe aus den verschiedenen Applikatoren

In den Abschnitten 3.10.1 bis 3.10.3 wurden die Prozessierungsergebnisse in den beiden Mikrowellenzellen mit homogener bzw. Gradientenheizung vorgestellt. Die Vergleichsmatrix 3.1 enthält aber noch weitere Arten der Prozessierung, auf die jetzt noch eingegangen wird.

In den Vergleich wird die Prozessierung im undefiniert eintragenden Mikrowellenofen sowie die Prozessierung bei konventioneller Heizung mit einbezogen. Zum Vergleich mit den Prozessierungsergebnissen des Referenzapplikators und seiner Mikrowellenheizung wird ein konventioneller Applikator mit gleicher Zeolithgel-ringgeometrie gebaut, der in Abbildung 3.33 gezeigt ist.



Abbildung 3.33: Konventionell beheizter Applikator zum Vergleich mit dem Mikrowellenreferenzapplikator. Quelle: Technische Chemie 1, Universität Erlangen.

Zeolith Applikator	Zeolith A	VPI-5	ZSM-5
Homogener Mikrowellenapp.	sehr gutes Prozessergebnis	gutes Prozessergebnis	sehr gutes Prozessergebnis
Gradienten- Mikrowellenapp.	gutes Prozessergebnis	mittleres Prozessergebnis	gutes Prozessergebnis
Konventionell beheizter App.	sehr gutes Prozessergebnis	gutes Prozessergebnis	sehr gutes Prozessergebnis
Haushalts- mikrowellenofen	mittleres Prozessergebnis	schlechtes Prozessergebnis	mittleres Prozessergebnis

Tabelle 3.3: Ergebnis der Vergleichsmatrix.

Die Prozessierungsergebnisse hinsichtlich der Zeolithsynthese im Gradientenapplikator sind nicht überzeugend, so dass von dieser Art des Leistungseintrags Abstand genommen wird. Die Ergebnisse in Bezug auf die Kristallisation sind zwar gut, werden jedoch von allen anderen Verfahren mindestens ebenso erreicht. Einzig beim VPI-5-Gel wird die Bildung anderer Phasen vermieden. Dafür ist die Prozessierungsdauer im Gradientenapplikator für alle Gele mit Abstand am längsten.

Die konventionelle Heizung stellt nach wie vor ein gut geeignetes Mittel zur Prozessierung von Zeolithgelen dar. Sie erreicht insbesondere für Zeolith A und ZSM-5-Synthesegele sehr gute Ergebnisse.

Hingegen ist die Prozessierung in der Haushaltsmikrowelle unterschiedlich zu bewerten. Einerseits erfolgt im Inneren eine relativ homogene Heizung, die aber nur durch Wärmeleitung von den äußeren Schichten hervorgerufen wird, während andererseits die Ränder des Gefäßes stark überhitzt werden, was zu einem merklichen Anteil an überprozessierten bzw. teilweise sogar verbrannten Zeolithen führt. Diese werden bei der Auswertung nur bedingt erfasst. Die vorwiegend bewerteten Materialanteile aus der Haushaltsmikrowelle stellen hingegen auch nur konventionell prozessierte Zeolithe dar, da auf sie nur die durch Wärmeleitung ins Innere geleitete Wärme einwirkt.

Sehr gute Ergebnisse erzielt die Mikrowellenheizung mit homogenem Leistungseintrag, was insbesondere an der enormen Heizrate liegt, die durch kein anderes Verfahren erreicht wird. Dadurch ergeben sich im gesamten Volumen sehr schnell Wachstumskeime für die Kristallisation. Diesen Vorteil der schnellen Erreichung der Prozesstemperatur kann die homogene Mikrowellenheizung aber beim Kristallwachstum nicht immer umsetzen, denn die Prozessierungszeiten liegen für alle Zeolithe über denen anderer Heizmethoden. Für alle Zeolithe erreicht die homogene Mikrowellenheizung neben der konventionellen Heizung die größte Kristallreinheit und die höchste Ausbeute an Zeolithpulver aus dem Ansatzgel.

Das homogen mit Mikrowellen beheizbare Volumen ist zu klein für eine großtechnische Anwendung. Abhilfe könnte ein Verfahren bringen, bei dem eine Prozessierung im Durchfluss stattfindet, so wie es in Kapitel 4 vorgestellt wird. Solch eine Durchflussprozessierung gestattet die Kombination einer schnellen und homogenen Heizung des Zeolithgels auf Prozesstemperatur mit Hilfe von Mikrowellen und eine anschließende Aufrechterhaltung der Temperatur mit diversen konventionell heizenden Strategien. Auf diese Art können beide Vorteile miteinander kombiniert werden.



# Kapitel 4

## Applikator für den Durchflussbetrieb zur Zeolithprozessierung

In diesem Kapitel wird der Entwurf und der Aufbau eines Mikrowellenapplikators für die kontinuierliche Zeolithgelpprozessierung im Durchflussbetrieb beschrieben bzw. vollzogen. Dazu wird das Know-How aus dem Entwurf des Referenzapplikators eingebracht und ebenso für die Gestaltung des Leistungseintrags die Ergebnisse aus den ersten Prozessierungen mit dem Referenzapplikator herangezogen.

### 4.1 Methode der kontinuierlichen Prozessierung

Nachdem in Kapitel 3 die Methode der stationären Prozessierung angewendet wurde, soll hier eine Methode vorgestellt werden, die die Prozessierung großer Mengen von Zeolithen aus Zeolithgelen erlaubt [30].

Bei der stationären Prozessierung muss der Applikator vor der Prozessierung geöffnet, dann mit Material befüllt werden, erst anschließend kann die Prozessierung erfolgen. Ist das Material nach der Prozessdauer fertig prozessiert, dann muss der Applikator wiederum geöffnet werden, das Material muss herausgeholt werden und der Applikator ist von neuem einsatzbereit. Dieses Verfahren ist sehr umständlich und für die Prozessierung größerer Mengen überhaupt nicht geeignet. Zum Zwecke der Untersuchung unterschiedlicher Leistungseinträge ist es allerdings das einzig praktikable, da nur in einem stationären Applikator eindeutige Verhältnisse zu schaffen sind, die die gewünschte Untersuchung ermöglichen.

Trotzdem ist diese Methode für große Mengen nur schwer praktikabel und sollte deshalb durch ein anderes Verfahren ersetzt werden, welches hinsichtlich der

Mengen a priori keine Einschränkungen macht<sup>1</sup>. Aus anderen Verfahren ist die Methode der Prozessierung im Durchfluss bekannt, sie hat sich bereits zigfach bewährt. Deshalb soll dieses Verfahren auch hier zum Zug kommen. Es ist jedoch leider nicht damit getan, in den bereits konzipierten Referenzapplikator zwei weitere Löcher hineinzubohren, durch die das Zeolithgel auf der einen Seite hinein- und auf der anderen Seite hinausfließen kann. Vielmehr muss ein grundlegend neues Konzept erdacht und umgesetzt werden.

### 4.1.1 Erzielung größerer Mengen im Durchflussbetrieb

Bei der Prozessierung von Zeolithgelen im Durchflussapplikator geht es um den Prototyp einer industriell einsetzbaren Anlage. Bei der großtechnischen Produktion ist das wesentlichste Merkmal der Durchsatz, d. h. die pro Zeit erreichbare Menge. Folglich soll eine möglichst große Zeolithgelmenge so schnell wie möglich durch den Durchflussapplikator hindurchgedrückt werden.

Der Durchflussapplikator dient dazu, größere Mengen an Zeolith zu produzieren, d. h. mehr Zeolithgel kontinuierlich zu prozessieren. Kontinuierlich bedeutet hierbei, dass der Applikator fortlaufend mit frischem Zeolithgel von der Eingangsseite her befüllt wird und auf der anderen Seite, also am Ausgang, die fertig prozessierten Zeolithe ausgibt sowie verbleibende Reststoffe ausscheidet.

Alternativ dazu kann der Durchflussapplikator auch dazu benutzt werden, eine schnelle Hochheizung auf Prozesstemperatur zu erzielen und danach das erhitzte aber noch lange nicht fertig prozessierte Zeolithpulver mit Hilfe eines Sprühtrocknungsverfahrens in einen großen, ebenfalls auf Prozesstemperatur befindlichen Trocknungsbehälter zu geben, in dem es bis zur endgültigen Prozessierung verbleibt. In einem solchen Sprühtrocknungsbehälter wird das Zeolithpulver beim Austritt aus dem Durchflussapplikator aufgefangen und so lange darin gehalten, bis die Kristallisation beendet ist.

Beide Verfahren sind konkurrierend und bieten je nach Randbedingungen die bessere Lösung für das Problem der kontinuierlichen Prozessierung. In Abschnitt 3.11 wird die Erkenntnis gewonnen, dass für eine qualitativ hochwertige Zeolithsynthese in erster Linie die Heizrate eine Rolle spielt, also eine schnelle Erreichung der Prozesstemperatur von großer Bedeutung ist, während der Art des Leistungseintrags, also der Homogenität während der Prozessierung nur eine untergeordnete Rolle für die Qualität der Nanostrukturen zukommt. Daraus lässt sich ableiten, dass es naheliegend ist, zunächst über einen Durchflussapplikator vom Typ *schnelle Hochheizung mit anschließender Sprühtrocknung* nachzudenken und die dabei auftretenden Probleme zu lösen. Erst in einem zweiten Schritt sollte der Versuch unternommen werden, die Zeolithgele vollständig in einem Durchflussapplikator zu prozessieren, da für diese Methode eine wesentlich längere Durch-

---

<sup>1</sup>Nicht aber hinsichtlich der Menge pro Zeit, doch auf dieses Problem wird später genauer eingegangen.

laufstrecke vonnöten ist, um die geforderte Prozessdauer erreichen zu können.

All diese Gründe sprechen für das Verfahren der Sprühtrocknung, da man die eigentliche Prozessierung auf diese Art und Weise sehr elegant in einen stets auf gleicher Temperatur bleibenden konventionell beheizten Behälter verlagern kann, während der große Vorteil der fast beliebig schnellen Aufheizung mit Mikrowellen im vorgeschalteten Durchflussapplikator optimal ausgespielt werden kann und dieser Applikator trotzdem nicht mit unverträglich langen Durchflusslängen zur vollständigen Prozessierung überladen werden muss.

### 4.1.2 Anforderungen an den Applikator

Wie bereits an den Referenzapplikator, so werden auch an den Durchflussapplikator zahlreiche Anforderungen gestellt - sowohl elektromagnetischer als auch chemischer und mechanisch fertigungstechnischer Art. Dabei fließen selbstverständlich Erkenntnisse mit ein, die beim Aufbau und dem Betrieb des Referenzapplikators gewonnen wurden.

Die elektromagnetischen Anforderungen an den Applikator sind:

- homogene Feldverteilung im Zeolithgel
- mindestens 300 W Dauerleistung
- geschlossenes System
- Verhinderung von Leckstrahlung an den Durchflussöffnungen
- gute Anpassung, hoher Wirkungsgrad ( $|S_{11}| < -6$  dB )

Die chemischen Anforderungen an den Applikator sind ähnlich wie diejenigen an den Referenzapplikator, da ja die gleichen Zeolithgele im Durchfluss prozessiert werden sollen. Folgende Anforderungen müssen erfüllt werden:

- chemisch resistent
- temperaturbeständig
- druckbeständig bis 10 MPa
- glatte Oberfläche der Durchflussröhren
- geringe Wärmeableitung durch die Röhrenwände

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird erläutert, wie das Ziel, solch einen Applikator zu realisieren, erreicht wird.

Für die Prozessierung im Durchfluss interessiert zunächst verstärkt der Zeolith A, da dieser Zeolith industriell eine wesentlich größere Verbreitung erfährt als die beiden anderen in dieser Arbeit betrachteten Zeolithe VPI-5 und ZSM-5.

Zwar soll der Durchflussapplikator für alle drei Zeolithe entworfen werden, doch ist im Falle von Kompromissen stets die Lösung, welche das bessere Ergebnis für Zeolith A verspricht, vorzuziehen.

## 4.2 Zylinderapplikator mit bikonischer Einspeisung

Die hier übersprungenen Simulationen eines Applikators mit zylindrischer Geometrie und fünf zeolithgelbefüllten Teflondurchleitungen zeigen vielversprechende Ergebnisse mit hoher Homogenität [30]. Dies wird durch eine Einbettung des Zeoliths in eine Zone hoher effektiver elektrischer Feldstärke erreicht. Ein weiteres Vorteil ist die hohe Wartungsfreundlichkeit durch Verwendung von standardisierten Schläuchen, die einfach durch das Applikatormodul durchgesteckt werden können. Alleine die Anpassung des Applikatormoduls an die Impedanz der Mikrowellenleistungsquelle von  $50 \Omega$  erweist sich als unzureichend.

Um die genannten Vorteile zu erhalten, aber die Anpassung zu verbessern, wird eine andere Form der Einspeisung vorgeschlagen, die ebenfalls eine Feldverteilung mit starkem axialem elektrischen Feld erzeugen kann.

In der Antennentechnik werden bikonische Antennen als Rundstrahler eingesetzt [31]. Allerdings soll hier keine Antenne gebaut werden, sondern lediglich ein in axialer Richtung orientiertes  $E$ -Feld innerhalb des Applikators erzeugt werden. Somit erübrigen sich Fernfeldbetrachtungen und Wellenablösungsprobleme von der Einspeisung. Nichtsdestotrotz ist die Kenntnis über das Ausbreitungsverhalten der speisenden Welle beim Entwurf von Nutzen.

Der Bikonus besteht aus zwei Kegeln, welche sich an den Spitzen gegenüberstehen und dadurch den bikonischen Wellenleiter bilden. Zur Speisung wird an den Spitzen ein koaxialer Leiter derart angeschlossen, dass sein Innenleiter mit der Spitze des oberen Kegels elektrisch leitend verbunden ist, während der Außenleiter fließend in den unteren Kegel übergeht. Am Übergang geht die TEM-Mode des koaxialen Leiters in eine TEM-Mode des bikonischen Wellenleiters über [31].

Dieser Ansatz ist geeignet, um die gewünschte Feldverteilung in dem zylindrischen Resonator anzuregen, wobei die Freiheiten in der Wahl der Geometrie des bikonischen Tapers Spielraum für eine Verbesserung der Anpassung lassen.

### 4.2.1 Modell des zylindrischen Applikators mit bikonischer Einspeisung

Abbildung 4.1 zeigt ein aufgeschnittenes Modell des Applikators (links) und eine Drahtgitterdarstellung (rechts). Der bikonische Taper mit dem Konuswinkel  $\alpha$  sitzt in der Mitte des Zylinders und wird an der Oberseite mit einer N-Buchse angeschlossen. Der Konuswinkel  $\alpha$  bestimmt bei dem unendlich ausgedehnten,

bikonischen Wellenleiter den Wellenwiderstand [32]. Damit kann mit dem bikonischen Wellenleiter in einem gewissen Bereich eine Transformation im Sinne der Leitungstheorie erreicht werden. Es lässt sich gezielt die gewünschte Feldverteilung einstellen und gleichzeitig eine Anpassung an die Quelle vornehmen.

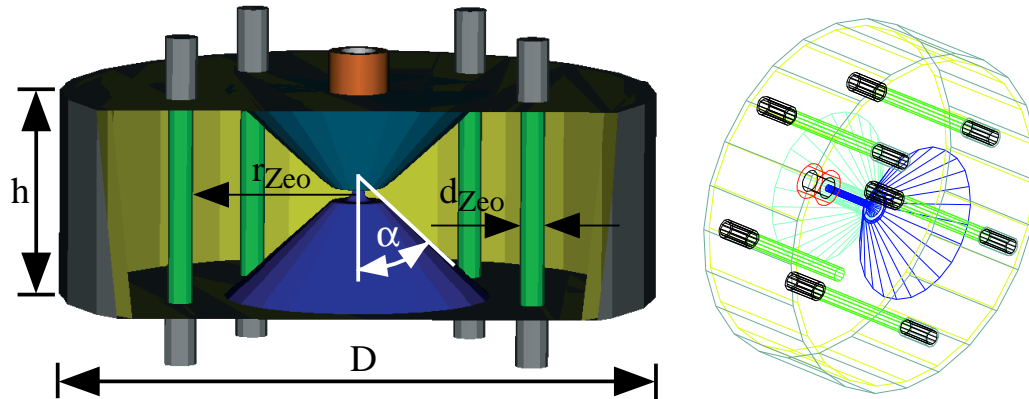


Abbildung 4.1: Links: Modell des zylindrischen Applikators mit bikonischer Einspeisung, rechts: Drahtgittermodell des Applikators mit fünf Durchleitungen.

Im Abstand  $r_{ZeO}$  vom Einspeisepunkt befinden sich die fünf Zeolithdurchleitungen mit dem Innendurchmesser  $d_{ZeO}$ . Sie sind in die Teflonfüllung des Applikatormoduls eingebettet. Zwischen Teflon und Resonatorwand befindet sich ferner das Isolationsmaterial zur Wärmedämmung.

Der zylindrische Resonator besitzt den Durchmesser  $D$  und die Höhe  $h$ . Es wird ausgehend von den bereits gemachten Erfahrungen eine heuristische Suche nach einer Kombination der Geometriegrößen durchgeführt, um zu einem Durchflussapplikator mit sehr guter Homogenität und guter Anpassung zu kommen.

Als erste Festlegung wird die Höhe  $h$  entsprechend den übersprungenen Ergebnissen bei dem Wert  $h = 50$  mm belassen. Damit wird die Anregung von höheren Moden mit einer  $z$ -Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke vermieden.

### 4.2.2 Geometrie des bikonischen Übergangs

Die Ausführung des Übergangs von dem koaxialen auf den bikonischen Wellenleiter wird ähnlich zu dem in [31] durchgeführt. Dabei werden die Abmessungen an die des koaxialen Anschlusses nach N-Norm angepasst. Der Basisdurchmesser des Bikonus und der damit verknüpfte Winkel  $\alpha$  werden während der Simulationen variiert.

### 4.2.3 Durchleitungsdurchmesser und Homogenität

Es wird zunächst die Abhängigkeit der Homogenität vom Durchmesser  $d_{ZeO}$  der Zeolithdurchleitung untersucht. Die Parameter des zylindrischen Resonators wer-

den für diese Simulationsreihe noch bei den folgenden Werten belassen:  $D = 135$  mm,  $h = 50$  mm,  $r_{zeo} = 40$  mm. Der Basisdurchmesser des Bikonus wird mit  $D_k = 25$  mm, verglichen mit späteren Simulationen, relativ schmal gewählt.

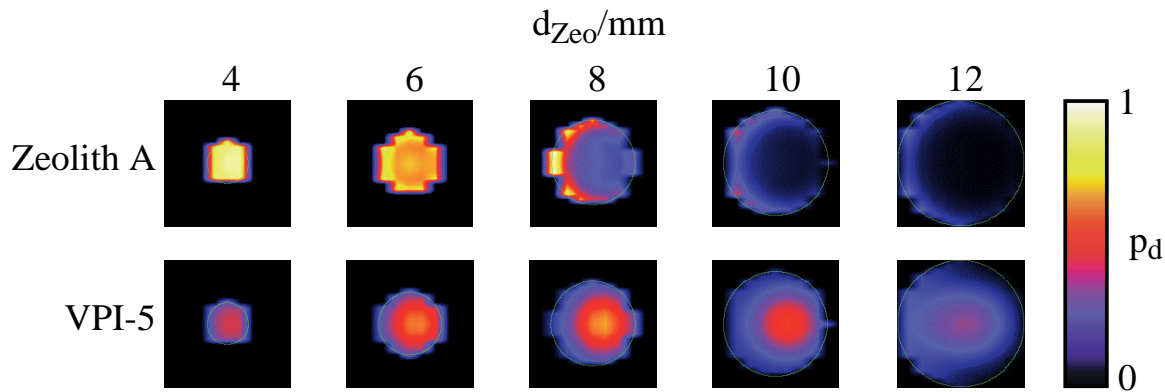


Abbildung 4.2: Verlustleistungsdichte  $p_d$  für Zeolith A und Zeolith VPI-5 in Abhängigkeit vom Querschnitt der Zeolithdurchleitung.

Als Ausgangsgröße der Simulation wird die Verteilung der Leistungsdichte im Zeolith bewertet. Bei gleicher Eingangsleistung in allen Simulationen zeigt sich folgendes Ergebnis (vgl. Abbildung 4.2): Die Homogenität steigt mit sinkendem Zeolithdurchmesser. Bei Zeolith A wird bei einem Durchleitungsdurchmesser von  $d_{zeo} = 12$  mm fast die gesamte Leistung in einer sichelförmigen Schicht von etwa 1.5 mm Dicke dissipiert. Zu kleineren Durchmessern hin verbessert sich die Homogenität überproportional. Bei einem Durchmesser von  $d_{zeo} = 6$  mm tritt eine drastische Verbesserung der Homogenität auf: Die Leistungsdichte verläuft gleichmäßig über der Querschnittsfläche.

Für das Material VPI-5 zeigt sich die gleiche Tendenz: Mit sinkendem Durchmesser  $d_{zeo}$  steigt die Homogenität. Auf Grund der geringeren Verluste dieses Materials (vgl. Abschnitt 2.2.2) wird eine gute Homogenität bereits für einen Durchmesser von 10 mm erreicht, die zu kleineren Durchmessern hin noch gesteigert wird.

Der für Zeolith A optimale Durchleitungsdurchmesser von 6 mm ist nach Auskunft vom Institut für Technische Chemie 1 in Erlangen gerade noch so zu handhaben, dass sich keine Verstopfungen auf Grund der Kristallbildung und der hohen Viskosität der Zeolithansatzmischung bilden.

#### 4.2.4 Optimierung der Anpassung

Da ein kleiner Eingangsreflexionsfaktor  $|S_{11}|$  des Applikators zu einem guten Wirkungsgrad der Anordnung beiträgt, wird nun der Einfluss der Geometrieparameter auf die Anpassung untersucht.

Um den bikonischen Taper allein zu untersuchen, wird er mit absorbierenden

Randbedingungen direkt nach dem  $90^\circ$ -Knick der Übergangszone umgeben. Es ergibt sich mit *FIMP* ein  $|S_{11}| = -13$  dB . Für die stufige Approximation des Übergangs mit *FIMP* entspricht dies einer guten Anpassung. Eine Simulation mit *HFSS* erbringt für die gesamte Struktur Anpassungswerte von  $-20$  dB .

#### 4.2.4.1 Tapergeometrie mit absorbierenden Randbedingungen

Als Nächstes wird der Basisdurchmesser des Kegels  $D_k$  und damit der Konuswinkel  $\alpha$  verändert. Der Taper bleibt zunächst mit absorbierenden Randbedingungen umgeben. Damit wird untersucht, wie gut der Übergang zwischen dem bikonischen Wellenleiter und den sich anschließenden Begrenzungen durch Deckel- und Bodenplatte der Resonatorgeometrie ist. Zusammen mit den absorbierenden Randbedingungen bilden diese eine radiale Wellenleitung.

Das Ergebnis ist als dicke Kurve in Abbildung 4.3 gezeigt. Die Simulationen ergeben eine Anpassung des  $50\ \Omega$ -Koaxialeingangs an die radiale Wellenleitung von bestenfalls  $-5$  dB .

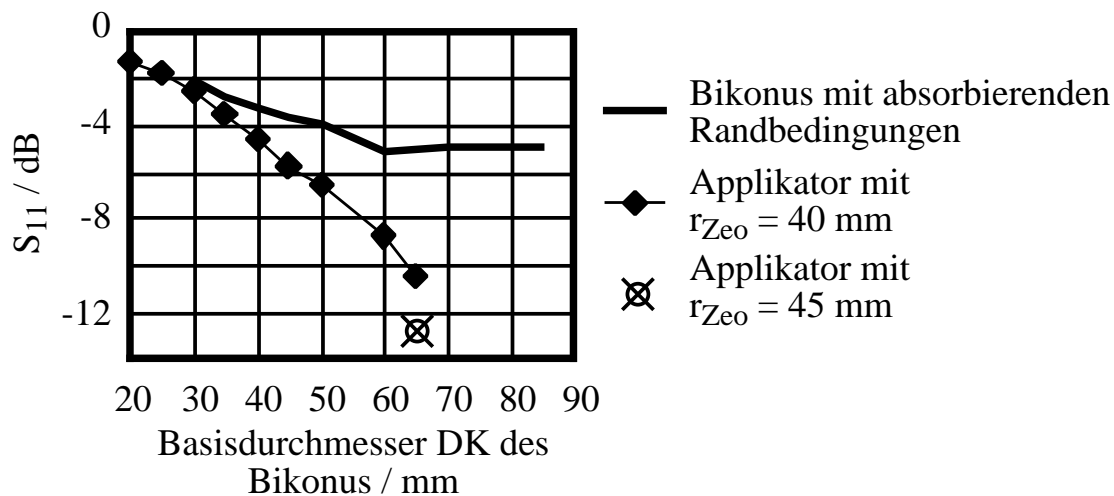


Abbildung 4.3: Ergebnis der Anpassungsoptimierung mit FIMP.

#### 4.2.4.2 Gesamtdurchmesser

Parallel zu dieser Simulationsreihe werden die unterschiedlichen Tapergeometrien auch in das Applikatormodell eingesetzt. Hierbei wird der Gesamtdurchmesser von  $D = 135$  mm bei den Untersuchungen in den beiden vorangegangenen Abschnitten auf  $D = 145$  mm erhöht. Eine weitere Erhöhung des Gesamtdurchmessers auf  $D = 150$  mm für einen fest gewählten Basisdurchmesser von  $D_K = 45$  mm des Bikonus bringt keine Verbesserung.

### 4.2.4.3 Basisdurchmesser des Bikonus

In dieser Simulationsreihe wird der Basisdurchmesser des Bikonus zwischen 20 mm und 65 mm verändert und die entsprechend schmalen beziehungsweise breiten Taper in das FIMP-Applikatormodell eingesetzt. Die Obergrenze von 65 mm ergibt sich aus der Notwendigkeit, dass die Teflonfüllung zwischen den breitesten Stellen des Doppelkegels und der Zeolithdurchleitung eine Mindestdicke haben muss, d. h. dass ein Abstand zwischen dem Bikonus und den Durchführungen vorhanden sein muss.

Die Simulationsergebnisse für den Eingangsreflexionsfaktor  $|S_{11}|$  dieser Anordnung sind in Abbildung 4.3 mit Rauten markiert. Die Anpassung erreicht bei einem Basisdurchmesser von  $D_K = 65$  mm den Wert -10.5 dB. Dieses Minimum liegt am Rand des Simulationsbereiches, der durch das Anstoßen an die Zeolithdurchleitungen begrenzt wird.

### 4.2.5 Abstand der Durchleitungen vom Basisdurchmesser

Um einer Variation des Basisdurchmessers mehr Raum zu geben, wird der Abstand  $r_{zeo}$  der Durchleitungen von der Applikatormittelachse von 40 mm auf 45 mm erhöht. Damit werden die Durchleitungen genau in das sich ausbildende Feldstärkemaximum gerückt, so dass die Mikrowellenleistung von allen Seiten her eingetragen werden kann. Mit dieser Festlegung ergibt sich folgender Parametersatz:  $h = 50$  mm,  $D = 145$  mm,  $r_{zeo} = 45$  mm,  $D_K = 65$  mm (dies entspricht  $\alpha = 48^\circ$ ).

Mit *HFSS* ergibt sich für diese Daten eine Anpassung von -20 dB bei 2.45 GHz. Das Simulationsergebnis für einen Frequenzbereich von 2.2 GHz bis 2.7 GHz ist zusammen mit den Messergebnissen in Abbildung 4.9 in Abschnitt 4.5 wiedergegeben.

Dieses Simulationsergebnis erscheint so vielversprechend, dass an dieser Stelle die Optimierung der Geometrieparameter des vorgestellten Applikatorkonzeptes beendet wird und zur Überprüfung des thermischen Verhaltens der Aufwand einer selbstkonsistenten Simulation mit FIMP getrieben wird.

### 4.2.6 Feldverteilung

Abbildung 4.4 zeigt die Feldverteilungen für die effektive elektrische Feldstärke  $E_{\text{eff}}$  und die Verteilung der Verlustleistungsdichte  $p_d$  des schließlich gebauten Durchflussapplikatormoduls. Die hohe Homogenität des Leistungseintrags sowohl über dem Querschnitt als auch in der z-Richtung ist gut zu erkennen. Der Querschnitt der effektiven elektrischen Feldstärke in der xy-Ebene weist ein ringförmiges Minimum im Abstand von etwa 15 mm von der Einspeisung auf.



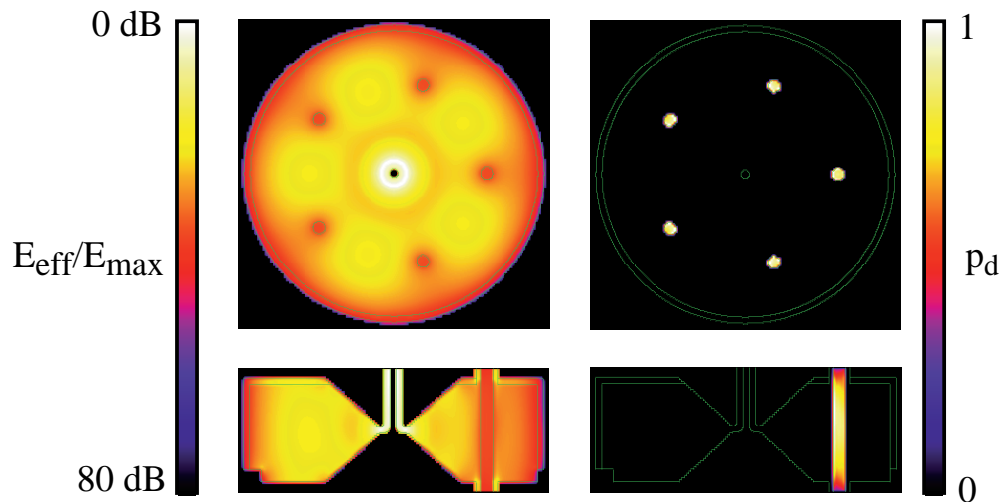


Abbildung 4.4: Schnitt durch das Applikatormodul mit bikonischer Einspeisung (Zeolith A). Links: Verteilung der effektiven elektrischen Feldstärke  $E_{\text{eff}}$ ; rechts: Verteilung der Verlustleistungsdichte  $p_d$ .

### 4.3 Thermische Analyse

Bislang wurde nur auf die elektrischen Simulationen eingegangen. Parallel zu diesen werden jedoch auch aufwändige thermische Analysen mit FIMP durchgeführt, wenn die elektromagnetischen Ergebnisse vielversprechend sind. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Simulationen werden in diesem Abschnitt zusammengefasst.

Bei einer thermischen Simulation mit FIMP wird die Wärmeleitungsgleichung im Zeitbereich numerisch gelöst. Diese verknüpft die in einem differenziellen Volumenelement dissipierte Mikrowellenleistungsdichte  $p_d$  mit der daraus resultierenden Temperaturerhöhung. In diese Gleichung gehen direkt die thermischen Stoffeigenschaften Dichte  $\rho$ , Wärmekapazität  $c$  und Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  ein, zur Berechnung der Verlustleistungsdichte  $p_d = \varepsilon''_{r,eff} |E_{\text{eff}}|^2$  werden die elektrischen Materialeigenschaften benötigt.

Im Allgemeinen sind diese Stoffeigenschaften temperaturabhängig. Das bedeutet, dass die mit der Temperatur veränderten Materialparameter eine neue Verteilung der elektrischen Feldstärke und der daraus resultierenden Verlustleistungsdichte zur Folge haben. Somit stellt sich auch eine neue Temperaturverteilung ein, die wiederum zu einer Änderung der Materialparameter führt. Besonders kritisch ist dies bei Materialien, bei denen der Verlustfaktor  $\varepsilon''_r$  mit der Temperatur steigt, da an Stellen hoher Temperatur die Verlustleistungsdichte zunimmt und so zu lokalen Überhitzungen führen kann. Auch Zeolith A gehört zu dieser Materialklasse (siehe Abschnitt 2.2.4).

Mit FIMP ist es möglich, den Aufheizvorgang selbstkonsistent zu simulieren. Selbstkonsistent bedeutet, dass die Temperaturabhängigkeiten der Stoffeigenschaften

ten berücksichtigt werden und die Simulation den Heizprozess dynamisch nachbildet.

Als Wärmetransportmechanismen sind Wärmeleitung und Wärmestrahlung in dem der numerischen Berechnung zu Grunde liegenden Modell enthalten. Auch hier erfolgt eine selbstkonsistente Modellierung, indem die Temperaturabhängigkeit der thermischen Materialeigenschaften Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität und Dichte eingerechnet werden. Nicht möglich ist jedoch die Einbeziehung des Wärmetransports, der an einen Stofftransport gebunden ist. Damit kann der Durchflussbetrieb nicht direkt simuliert werden. Auch Wärmeverluste durch Konvektion sind nicht enthalten. Jedoch bringt die simulierte Temperaturverteilung bei den vorgesehenen geringen Durchflussgeschwindigkeiten Anhaltspunkte in Form einer ersten Näherung. Insbesondere die Bewertung der Temperaturverteilung über dem Querschnitt ist für den Durchflussfall relevant. Absolute Aussagen über die Temperaturverteilung sind für die gegebene Durchflussanwendung aber nicht möglich.

Als Ausgabe der Simulation erhält man die räumliche Temperaturverteilung innerhalb des modellierten Gebietes zu diskreten Zeitpunkten. Damit lässt sich der Aufheizvorgang eines Mikrowellenapplikators berechnen. Eine eingehende Beschreibung des hierzu verwendeten FDTD-Algorithmus findet sich in [33] und [22].

### 4.3.1 Materialparameter für die thermische Analyse

Die Eingabewerte für die Stoffeigenschaften Dichte  $\rho$ , spezifische Wärmekapazität  $c$  und Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  werden [34] entnommen. Für die metallischen Teile werden die Materialparameter von Aluminium eingesetzt. Für das thermische Isolationsmaterial werden die Werte für Glaswolle eingesetzt, die dem verwendeten Isolationsmaterial ähnlich ist.

Für die thermische Modellierung von Zeolith A und VPI-5 werden wie bei der Berechnung früherer Applikatoren durch die Firma Astrium (vgl. Kapitel 3) die Daten von Wasser eingesetzt. Dies ist eine thermisch zulässige Näherung, da die Zeolithansatzmischung eine wässrige Lösung ist. Für die temperaturabhängigen (di-)elektrischen Parameter der Zeolithe werden die entsprechenden Messdaten aus Kapitel 2 verwendet.

### 4.3.2 Simulationsergebnis

Abbildung 4.5 zeigt den Aufheizvorgang als Ergebnis einer selbstkonsistenten Simulation der realisierten Version des Applikators. Es sind Schnitte durch die Temperaturverteilung in einer Zeolithdurchleitung für einzelne Zeitpunkte des Aufheizvorganges dargestellt. Die im Zeolith dissipierte Leistung beträgt 200 W. Damit ergibt sich aus der Simulation eine Aufheizzeit auf  $T_{P, NaA} = 80^\circ\text{C}$  für das stehende Zeolithgel von etwa 10 s. In dieser Simulation ist nur das Zeolithvolumen im Applikatorinneren berücksichtigt.

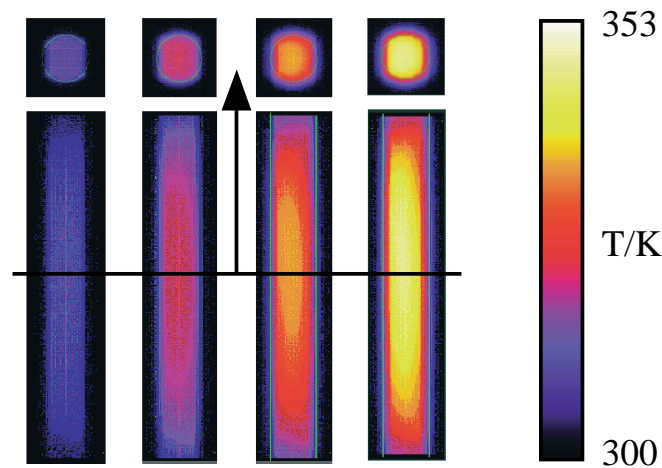


Abbildung 4.5: Aufheizvorgang in einer Durchleitungsröhre des Applikators mit bikonischer Einspeisung.

Vergleicht man die Temperaturverteilung nach 10 s simulierter Zeit, so erkennt man die erreichte hohe Homogenität der Temperaturverteilung. So wird die Ausbildung von lokalen Überhitzungen durch die ungünstige Temperaturabhängigkeit des Verlustfaktors  $\varepsilon_r''(T)$  sicher vermieden.

## 4.4 Konstruktionsgesichtspunkte

Nach Simulation und Optimierung der Geometrie der resonanten Struktur erfolgt nun die Umsetzung in eine fertigbare, thermisch und mechanisch belastbare Form. Hierzu wird das simulierte Modell zunächst in sinnvolle Baugruppen und Einzelteile gegliedert. Wegen des bei hohen Frequenzen auftretenden Skin效ektes fließen die Ströme an der Oberfläche der metallischen Bauteile. Aus diesem Grund wird ein besonderes Augenmerk auf eine nahtlose Verbindung der einzelnen Teile gelegt. Dabei muss der Durchflussapplikator zerlegbar sein, damit alle Teile zugänglich bleiben.

### 4.4.1 Aufbau

In Abbildung 4.6 ist ein Schnitt durch das Applikatormodul dargestellt. Das Modul gliedert sich in die Baugruppen **Gehäuse**, **dielektrische Füllung** und **Einspeisung**. Die Bauteile dieser Baugruppen werden im Folgenden vorgestellt.

#### 4.4.1.1 Gehäuse des Applikatormoduls

Das Gehäuse des Applikatormoduls wird von den Bauteilen Topf und Deckel gebildet. Der Topf wird aus zylindrischem Vollmaterial gefräst, damit sind Störungen

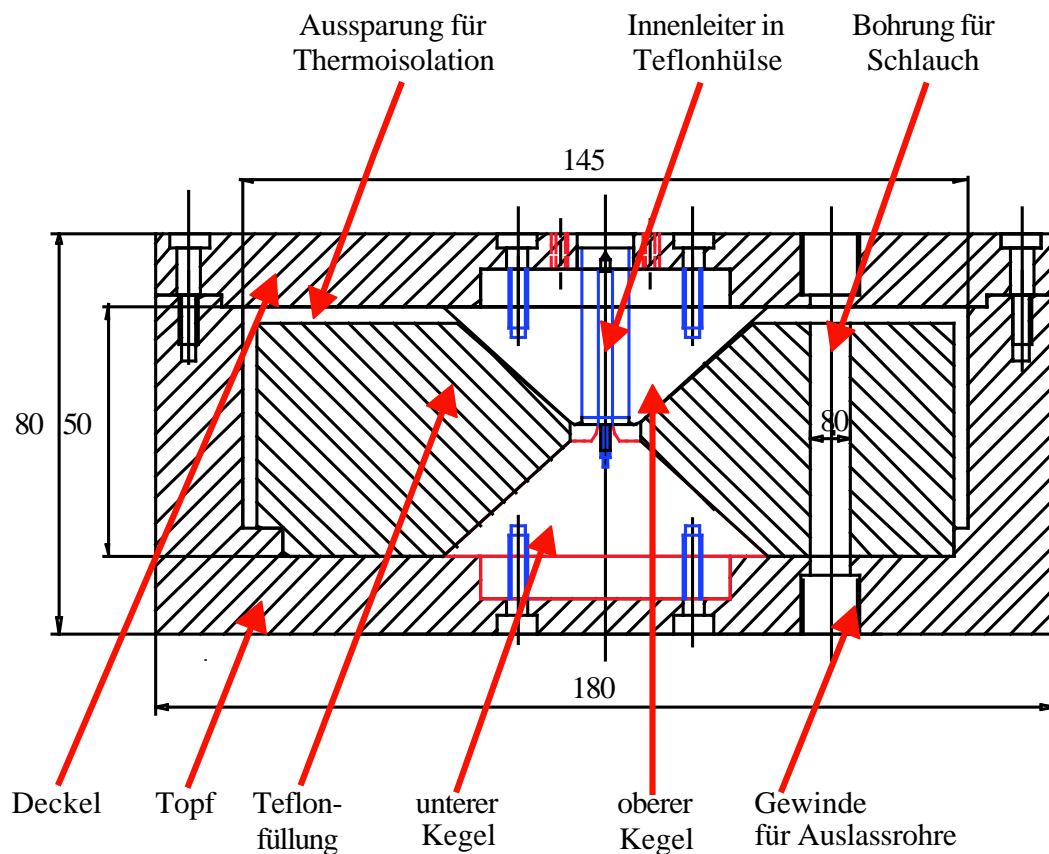


Abbildung 4.6: Querschnitt des Applikatormoduls.

der Wandströme beim Übergang von der Wand auf den Boden des Topfes ausgeschlossen. Um für den Übergang von der Wand des Topfes auf den Deckel eine vergleichbar gute Verbindung zu erhalten, wird die 17,5 mm dicke Wand des Topfes am offenen Ende mit einer 4 mm breiten Auflage versehen. Diese ist 3 mm tief und so toleriert, dass der Deckel nur hier aufliegt und am Ort der Verschraubung ein Spalt von ca. 0,2 mm bleibt. Werden nun die zwanzig gleichmäßig über den Umfang verteilten Schrauben fest angezogen, so verschwindet dieser Spalt und an der inneren Auflagefläche entsteht ein so starker Anpressdruck, dass ein gut leitfähiger Kontakt über dem gesamten Umfang entsteht.

Im Boden des Topfes sowie im Deckel sind die Bohrungen zum Durchstecken der Teflonschläuche sowie die M12-Gewinde für die Auslassrohre angebracht. Die Kanten der Bohrungen sind, wie alle auftretenden Kanten im Inneren des Moduls, gebrochen, um Feldüberhöhungen zu vermeiden. Des Weiteren soll damit die Auskopplung von Mikrowellenleistung möglichst gering gehalten werden. Deckel und Boden des Topfes sind 15 mm dick. Die Dicke wird so klein wie möglich gewählt, um den Wärmeabfluss von der erhitzten Zeolithlösung in das Applikatorgehäuse zu begrenzen. Jedoch muss auch die mechanische Stabilität der Schraubverbindung der Auslassrohre gewährleistet werden.

Deckel und Boden des Topfes enthalten die notwendigen Aussparungen und

Bohrungen für den Einbau von oberem und unterem Kegel, sowie die passenden Bohrungen für die Montage der N-Buchse. Abbildung 4.7 zeigt das geöffnete Applikatormodul.

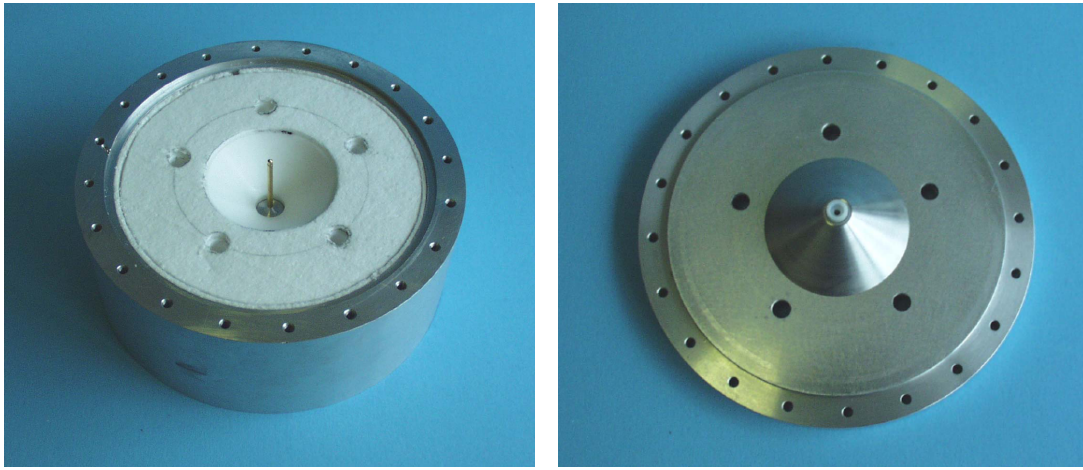


Abbildung 4.7: Topf mit abgenommenem Deckel, Deckel mit eingeschraubtem oberem Kegel.

Die Auslassrohre des Durchflussapplikators wirken als stark verlustbehaftete Koaxialleitungen mit dem Zeolith als Innenleiter. Bei dem angestrebten modularen System werden die Auslassrohre zwischen den Modulen zu Verbindungsrohren, deren Länge so reduziert werden kann, dass der Platz zwischen zwei Modulen gerade für einen N-Winkelstecker reicht. Im kontinuierlichen Betrieb sollen die Durchleitungen im Sinne einer aktiven Wärmeisolation konventionell beheizt werden. Damit wird ein Abkühlen der Zeolithlösung ausgeschlossen.

#### 4.4.1.2 Dielektrische Füllung

Der Tefloneinsatz wird aus PTFE-Rundmaterial gefertigt. Er enthält jeweils die konischen Aussparungen für den oberen und den unteren Kegel. Aus fertigungstechnischen Gründen können sich die kegeligen Aussparungen nicht spitz in der Mitte des Tefloneinsatzes schneiden. Deshalb wird dieser Bereich zylindrisch mit einem Durchmesser von 14 mm ausgespart. Um einen Sprung des Wellenwiderstandes zu vermeiden, wird die zylindrische Aussparung mit feinem Teflonpulver ausgefüllt. Dieses Pulver wird so verdichtet, dass keine Lufteinschlüsse mehr bleiben und somit der bikonische Taper vollständig von Teflon umgeben ist.

Damit das Teflon nicht im direkten thermischen Kontakt zur Wand des Applikatormoduls steht, wird es an der Stirnseite und entlang des Umfangs mit thermischem Isolationsmaterial umgeben, so dass der thermische Übergangswiderstand zwischen Heizgut und Umwelt an der heißen Seite des Moduls reduziert wird.

Die thermische Ausdehnung von Teflon ist 4 bis 7 mal größer als die des Aluminiumgehäuses. Dies wird insoweit berücksichtigt, als dass zwischen dem oberen

Kegel und dem Tefloneinsatz im kalten Zustand ein Luftspalt bleibt, der durch die thermische Ausdehnung dann geschlossen wird. Des Weiteren federt das thermische Isolationsmaterial die Wärmeausdehnung zur Wand des Topfes und zum Deckel hin ab.

Der Tefloneinsatz ist mit einer Ausfräsung (Randnut) versehen, die am Boden des Topfes das passende Gegenstück findet. Damit wird der Tefloneinsatz gegen Verdrehen gesichert und die Bohrungen für die Schlauchdurchleitungen passen genau über die entsprechenden Bohrungen im Deckel und im Boden des Topfes. Diese Lösung ist in der Fertigung etwas aufwändiger als die sonst übliche Verwendung von Passstiften, die jedoch, wie Simulationen ergeben, die Feldverteilung im Modul zu sehr stören würden.

#### 4.4.1.3 Einspeisung

Der wesentliche Bestandteil der Einspeisung ist die bikonische Taperung. Sie besteht aus dem unteren Kegel, in den der Innenleiterstift eingeschraubt ist und dem oberen Kegel sowie der Teflonhülse, die das Dielektrikum der Koaxialleitung im Inneren des oberen Kegels bildet. Die Koaxialleitung hat einen Wellenwiderstand von  $Z_L = 50 \Omega$  und ist mit ihren Abmessungen denen der N-Buchse angepasst. Der Innenleiter ( $\emptyset 2.6 \text{ mm}$ ) kann nicht zusammen mit dem unteren Kegel aus einem Stück gedreht werden, da die Fertigung zum dünnen Ende hin zu ungenau wird und die Gefahr besteht, dass der Innenleiter abbricht. Stattdessen wird die Verbindung von unterem Kegel und Innenleiterstift schraubbar als M2-Feingewinde ausgeführt. Dieses ist so präzise gefertigt, dass ein fast nahtloser Übergang zwischen Innenleiterstift und unterem Kegel entsteht.

Um den Übergang zwischen unterem Kegel und dem Boden des Topfes ohne Spalt zu gestalten, wird der untere Kegel mit einem Zapfen versehen, der in die dafür vorgesehene Aussparung am Boden des Topfes passt. Die Verschraubung erfolgt mit 4 Schrauben an diesem Zapfen; dabei ist die Höhe des Zapfens  $0.2 \text{ mm}$  kleiner als die der Aussparung. Dadurch wird beim festen Anziehen der Schrauben der Umfang des unteren Kegels fest auf den Boden des Topfes angepresst. Die Verschraubung des oberen Kegels mit dem Deckel erfolgt nach demselben Prinzip.

Nach dem Montieren des Deckels sind der Innenleiter und der Anschlusspin der N-Buchse nicht mehr von außen zugänglich, so dass ein Verlöten nicht möglich ist. Aus diesem Grund wird ein lötfreier Kontakt zwischen der N-Buchse, dem Innenleiterstift und dem oberen Kegel vorgesehen. Dieser ist ebenfalls leicht zu lösen, wenn das Modul wieder geöffnet werden soll. Hierzu wird der Innenleiterstift mit einer  $120^\circ$ -Spitze versehen, die in die  $120^\circ$ -Senkung am Anschlusspin der N-Buchse passt. Dafür wird der Anschlusspin der N-Buchse passend abgefräst, so dass der Auslauf der Bohrung des Lötkelches freigelegt wird. Um einen sicheren Kontakt zu gewährleisten, steht der Innenleiterstift um ca.  $0.3 \text{ mm}$  über und beim Einschrauben der N-Buchse wird dieser fest angedrückt. Dabei federt das Dielektrikum der N-Buchse etwas nach. Somit entsteht auch zwischen dem Außenleiter

der N-Buchse und dem oberen Kegel ein sicherer Kontakt. Der Innenleiterstift steht unter einer Druckspannung, er kann sich jedoch nicht verbiegen, da er in der Teflonhülse geführt ist. Auf Grund der höheren Beanspruchung dieses Bauteils wird es aus Messing gefertigt. Damit ist es sowohl mechanisch als auch thermisch stark belastbar.

#### 4.4.1.4 Zeolithgeldurchleitungen

Die Schläuche, durch die das Zeolithgel gedrückt wird, stehen unter Druck (bis zu 10 MPa). Da die Schläuche aber entweder innerhalb des Applikators vollständig von massivem Teflon umgeben sind, oder aber außerhalb des Applikators in Aluminiumröhren geführt werden, brauchen keine weiteren Maßnahmen zur Druckkompensation getroffen werden.

Eine Fotografie des zusammengebauten Applikators zeigt Abbildung 4.8.

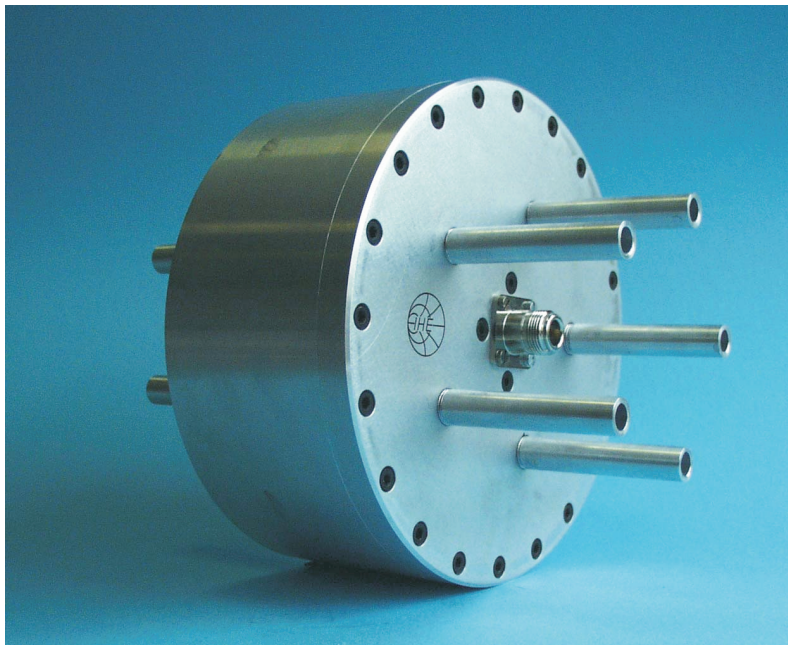


Abbildung 4.8: Fotografie des Durchflussapplikators.

In die fünf Öffnungen auf der Vorderseite sind die Auslassrohre eingeschraubt. In diese werden zur Prozessierung Teflonschläuche mit der Zeolithansatzmischung durchgesteckt. Damit lassen sich verunreinigte Schläuche einfach austauschen, ohne dass das Applikatormodul geöffnet werden muss.

## 4.5 Messergebnisse

Zur Verifikation der in Abschnitt 4.2 dargestellten Simulationsergebnisse werden verschiedene Messungen durchgeführt. Es wird der Betrag des Eingangsreflexions-

faktors  $|S_{11}|$  für verschiedene Befüllungen der Schläuche gemessen. Hierfür werden insbesondere auch zwei Zeolithproben des Zeoliths A hergestellt, mit denen vor und nach der Prozessierung vermessen wird.

Des Weiteren wird die Temperaturkurve eines stationären Aufheizvorgangs mit Zeolith A bei konstanter Mikrowellenleistung aufgenommen. Die Befüllung des Applikators mit der Ansatzlösung für Zeolith A erfolgt mittels einer Spritze, mit der die Ansatzlösung blasenfrei in die Teflonschläuche gedrückt werden kann. Zur Kontrolle wird ein zweiter Versuch mit Salzlösung durchgeführt.

Den Abschluss der Messungen bildet ein Durchflussversuch mit Kochsalzlösung. Ein Durchflusseperiment mit Zeolith A ist mit einfachen Mitteln nicht möglich, da eine geeignete Pumpe fehlt. Ohne diese kann auf Grund der hohen Viskosität der Zeolithlösung keine definierte Fließgeschwindigkeit erreicht werden.

### 4.5.1 Messung des Reflexionsfaktors

Mit dem Netzwerkanalysator (NWA) wird der Betrag des Eingangsreflexionsfaktors  $|S_{11}|$  gemessen. Die Messungen finden vor der Prozessierung (bei Zimmertemperatur) und nach der ca. einstündigen Prozessierung mit Mikrowelle statt. Bei der Messung nach der Prozessierung ist die Probe 1 bereits abgekühlt, Probe 2 jedoch noch bei  $80^{\circ}\text{C}$ .

Abbildung 4.9 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen. Bei der Betriebsfrequenz  $f = 2.45\text{ GHz}$  wird für alle Proben ein Wert besser  $-10\text{ dB}$  erreicht. Es werden bei  $|S_{11}| = -10\text{ dB}$  90% der verfügbaren Leistung im Applikator in Wärme umgewandelt. Für die erste Probe wird im kalten Zustand, das entspricht dem Beginn des besonders energieintensiven Aufheizvorgangs, eine Anpassung von  $|S_{11}| = -12.6\text{ dB}$  erreicht, das bedeutet, dass ca. 95% der verfügbaren Leistung im Applikator in Wärme umgesetzt werden. Die zweite Probe enthält etwas mehr Wasser, daher ist die Gesamtleitfähigkeit etwas geringer und damit auch die Anpassung mit  $|S_{11}| = -10.5\text{ dB}$  etwas schlechter. Das heißt, dass in diesem Fall bis zu 9% der am Eingang verfügbaren Leistung reflektiert werden. Das Minimum des Reflexionsfaktors liegt bei den verschiedenen Messungen zwischen  $-17\text{ dB}$  und  $-21\text{ dB}$ . Die Resonanzfrequenz des Applikators bei Befüllung mit Zeolith A ist gegenüber der Simulation (HFSS) um ca. 4% nach oben verschoben. Eine mögliche Ursache für diese Verschiebung kann eine Abweichung der Materialparameter von den früheren Messungen sein.

Sollte sich in weiteren Versuchen zeigen, dass die über viele Proben gemittelte Resonanzfrequenz des Durchflussapplikators tatsächlich etwas nach oben verschoben ist, so kann für die Module im Endausbau durch eine leichte Vergrößerung des Gesamtdurchmessers die Resonanzfrequenz noch näher an die Betriebsfrequenz gerückt werden. Damit kann der Spielraum für Schwankungen der Materialparameter optimiert werden. Es bleibt aber abschließend zu betonen, dass die vorgegebene Spezifikation von mindestens 75% dissipierter Leistung ( $|S_{11}| < -6\text{ dB}$ ) in allen



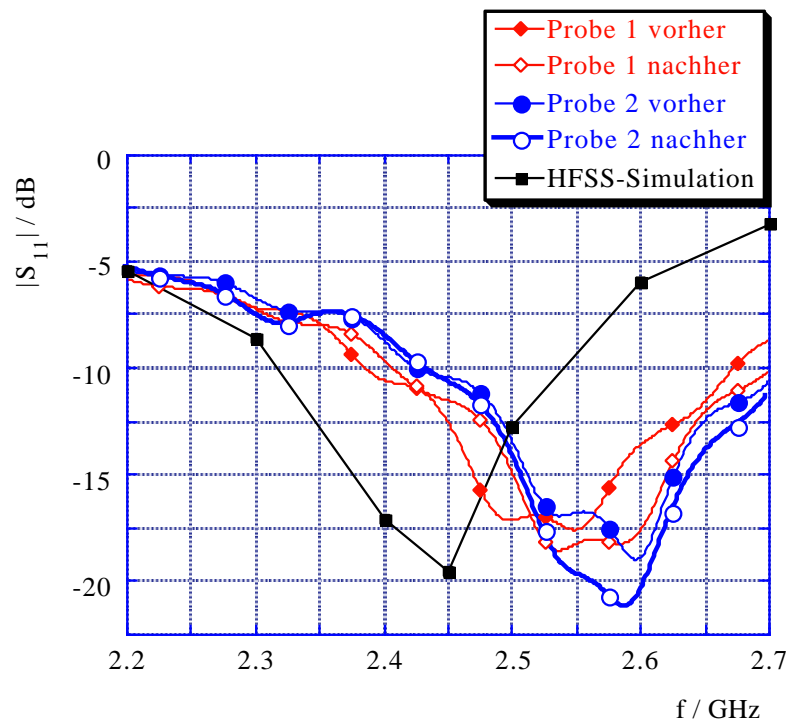


Abbildung 4.9: Frequenzgang des Betrages des Reflexionsfaktors  $|S_{11}|$  für die zwei Proben, jeweils vor und nach der Prozessierung von Zeolith A.

Messungen sehr gut erfüllt wird. Der Unterschied zwischen kalter Probe (vor der Prozessierung) und erwärmter Probe (nach der Prozessierung) ist nur gering.

Um die Abhängigkeit des Eingangsreflexionsfaktors des Applikatormoduls von verschiedenen Füllungen zu untersuchen, wird der Betrag des Reflexionsfaktors  $|S_{11}|$  für Befüllungen des Moduls mit destilliertem Wasser und mit Kochsalzlösungen unterschiedlicher Konzentrationen bestimmt. Es wird eine NaCl-Konzentrationen von 1 mol/l verwendet. Des Weiteren wird eine gesättigte NaCl-Lösung (ca. 3,5 mol/l) vermessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.10 dargestellt. In ihr wird die Abhängigkeit der Resonanz von der Größe der Verluste der Befüllung deutlich. Für geringere Verluste des eingebrachten Materials lässt sich eine Abnahme der Bandbreite der Resonanz feststellen, da die Güte des Systems steigt. Es zeigt sich, dass die Anpassung bei  $f = 2.45$  GHz mit steigender Leitfähigkeit besser wird.

## 4.5.2 Messung der Heizrate

Wie bereits erwähnt, werden zwei Proben Zeolith A mit Mikrowelle prozessiert. Bei der ersten Probe steht die Überprüfung der allgemeinen Funktion im Vordergrund und die Temperaturkurve wird nicht aufgezeichnet. In einem zweiten Versuch wird die Erwärmung an einem Punkt im Inneren eines Schlauches aufgenommen.

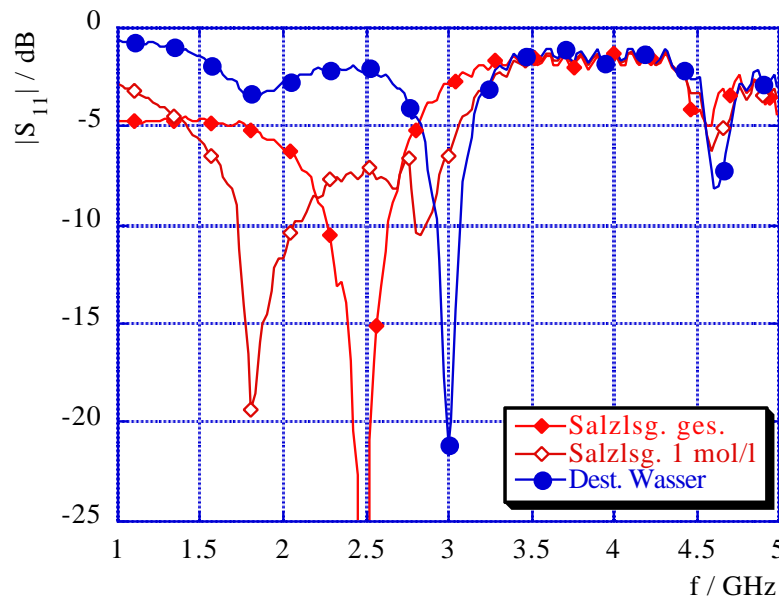


Abbildung 4.10: Messung von  $|S_{11}|$  für destilliertes Wasser, Kochsalzlösung mit der Konzentration 1 mol/l und gesättigte Kochsalzlösung.

#### 4.5.2.1 Begrenzung der Quellenleistung

Aus Sicherheitsgründen wird die Auflage gemacht, die verfügbare Leistung der Mikrowellenquelle auf  $P_V = 100$  W zu begrenzen. Eine Kontrollmessung ergibt, dass die in der Quelle eingebaute Leistungsanzeige erheblich vom tatsächlichen Wert abweicht: Bei den für alle Versuche beibehaltenen Einstellungen steht tatsächlich nur eine Leistung von  $P_V = 72$  W zur Verfügung. Die Transmissionsdämpfung des im Versuch verwendeten Kabels beträgt  $|S_{21}| = -0.5$  dB. Das bedeutet, dass nur 89% der Leistung durchgelassen werden. Das Modul selbst reflektiert bei der zweiten Probe 9% der Leistung. Damit stehen im Applikator noch  $P_d = 58$  W als Heizleistung zur Verfügung. Die Verluste im Applikator durch die endliche Leitfähigkeit des Aluminiumgehäuses scheinen vernachlässigbar.

#### 4.5.2.2 Messaufbau

Der Messaufbau ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Die Temperatur wird mit einem Sekundenthermometer gemessen. Dieses misst die Temperatur mit einer geringen Trägheit an der Spitze eines Thermosensors. Dieser besteht aus Metall und ist deswegen geeignet, die eingestellte homogene Feldverteilung zu stören. Aus diesem Grund wird er während des Aufheizvorgangs nicht am heißesten Punkt (in der Mitte) sondern am Rand der von Mikrowellen durchdrungenen Zone im Applikatorinneren platziert. Die ungefähre Position zeigt die Illustration in Abbildung 4.12 links. Damit ist die gemessene Heizrate kleiner als die maximale Heizrate.

Das Ergebnis der Messung zeigt Abbildung 4.12 (rechtes Diagramm). Von

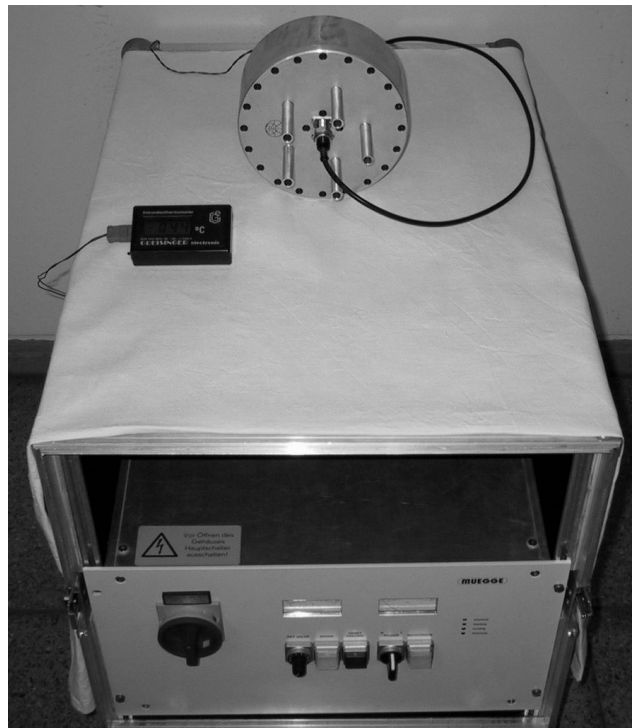


Abbildung 4.11: Prozessierung der Zeolithproben und Bestimmung der Heizrate.

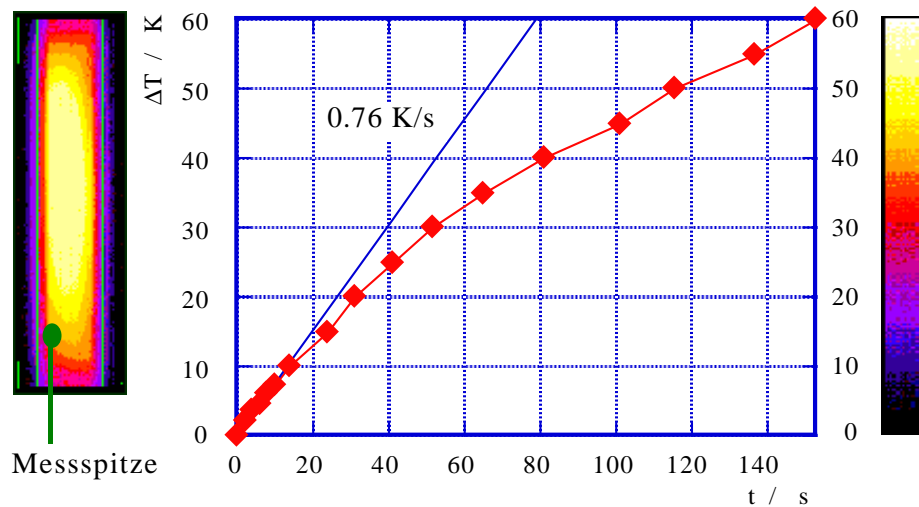


Abbildung 4.12: Messung der Heizrate. Links: Temperatursimulation mit Position des Temperatursensors; rechts: Messkurve mit Tangente im Ursprung.

$20^{\circ}\text{C}$  (Zimmertemperatur) auf Prozesstemperatur  $80^{\circ}\text{C}$  ist eine Erwärmung um  $\Delta T = 60\text{ K}$  notwendig. Zu Beginn des Versuchs hat der gesamte Durchflussapparat eine Temperatur von  $T_0 = 20^{\circ}\text{C}$ . Mit steigender Temperaturdifferenz der Zeolithprobe zur Umgebung nimmt der Wärmeabfluss an die Umgebung zu. Das

bedeutet, dass bei kaltem Applikatorgehäuse die Heizrate  $\Delta T/\Delta t$  zu hohen Temperaturen hin abnimmt. Bei geringer Erwärmung sind entsprechend auch die thermischen Verluste gering. Die Heizrate bei geringer Erwärmung ist proportional zu der eingetragenen Mikrowellenleistung. Eine direkte Berechnung der Heizrate ist aber nicht möglich, da das beheizte Zeolithvolumen im Applikatorinneren in direktem Kontakt zu dem unbeheizten Teil des Schlauches an den Auslassrohren steht und somit die Voraussetzung eines abgeschlossenen Systems verletzt ist.

Die thermische Simulation (vergleiche Abschnitt 4.3) ergibt eine über das Volumen gemittelte Heizrate von ca. 4 K/s bei einer im Modul dissipierten Leistung von 200 W. In der Simulation blieb die Heizrate während der simulierten Zeit von 10 s nahezu konstant, sie entstammt also dem linearen Teil der Erwärmungskurve, wo der Wärmeabfluss an die Umgebung noch eine untergeordnete Rolle spielt. Damit kann man diese Heizrate linear mit der dissipierten Leistung skalieren und mit der Heizrate aus dem linearen Teil von  $\Delta T(t)$  in Abbildung 4.12 vergleichen.

Für eine dissipierte Leistung von  $P_d=58$  W ergibt sich aus der Simulation somit eine über das Volumen gemittelte Heizrate von 1.16 K/s. Aus der Messkurve lässt sich eine anfängliche Heizrate von 0.76 K/s ablesen. Der Unterschied resultiert zum einen aus der Position der Messspitze, die am Rand der von Mikrowellen durchdrungenen Zone in einem Bereich mit geringerer Leistungsdichte zu liegen kommt, und zum anderen daraus, dass in der Simulation die Zeolithansatzmischung in den Auslassrohren aus Speicherplatzgründen vernachlässigt werden muss. Damit ist die in der Realität zu beheizende Zeolithmenge etwas größer als die in der Simulation enthaltene.

Es wird eine zweite Messung ( $P_d=58$  W) der Heizrate mit Salzlösung (2.5 mol/l) durchgeführt, bei der die Messspitze weiter im Inneren des Applikators und auch mehr in der Mitte des Schlauches positioniert ist. Diese ergibt für die Erwärmung von 30°C auf 48°C eine Zeit von 10 s und für die Erwärmung von 30°C auf 60°C eine Zeit von 40 s. Damit beträgt die Heizrate 1.8 K/s innerhalb von 10 s und 0.75 K/s innerhalb von 40 s. Die Werte von 0.76 K/s bei der Zeolithmessung und 1.8 K/s bei der Messung mit Salzlösung an unterschiedlichen Positionen im Applikator liegen im Rahmen der Simulation, die einen Faktor von etwa 2.5 zwischen der Leistungsdichte am Rand und im Inneren der Durchleitung vorhersagt.

Nach dem Aufheizen der zweiten Probe auf Prozesstemperatur (gemessen am Rand der mit Mikrowelle geheizten Zone) wird die Leistung so eingestellt, dass die Temperatur konstant bleibt. Ein Verschieben des Sensors in die Mitte des Applikatormoduls ergibt eine Temperaturerhöhung um ca. 6 K gegenüber dem Rand. Eine solche Temperaturzunahme zur Mitte hin stimmt gut mit den Simulationsergebnissen aus Abschnitt 4.3 überein.

### 4.5.3 Durchflussversuch mit Kochsalzlösung

Der Durchflussversuch wird mit Kochsalzlösung (2.5 mol/l) als Ersatz für die Zeolith-Ansatzmischung durchgeführt. Die zentral eingespeiste Kochsalzlösung wird mit einem Verteiler auf die fünf Durchleitungen des Applikatormoduls aufgeteilt. Vier Durchleitungen des Moduls werden nach der Befüllung verschlossen. Die Fließgeschwindigkeit wird durch geeignetes Abklemmen des Zuleitungsschlauches reguliert. Ihre Messung erfolgt mit einem Messbecher und einer Stoppuhr. Des Weiteren wird die Temperatur der Salzlösung am Ende der von Mikrowellen durchdrungenen Zone mit dem Temperatursensor gemessen. Zuvor wird die Temperatur der Lösung beim Einfüllen der Lösung gemessen. Die Differenz dieser beiden Werte ist die Erwärmung der Lösung  $\Delta T$ . Die verfügbare Leistung am Ausgang der Leistungsquelle beträgt wiederum  $P = 72 \text{ W}$ . Damit stehen entsprechend Abschnitt 4.5.2.1 wieder 58 W als Heizleistung zur Verfügung. Das Diagramm in Abbildung 4.13 zeigt die Ergebnisse dieser Messung.

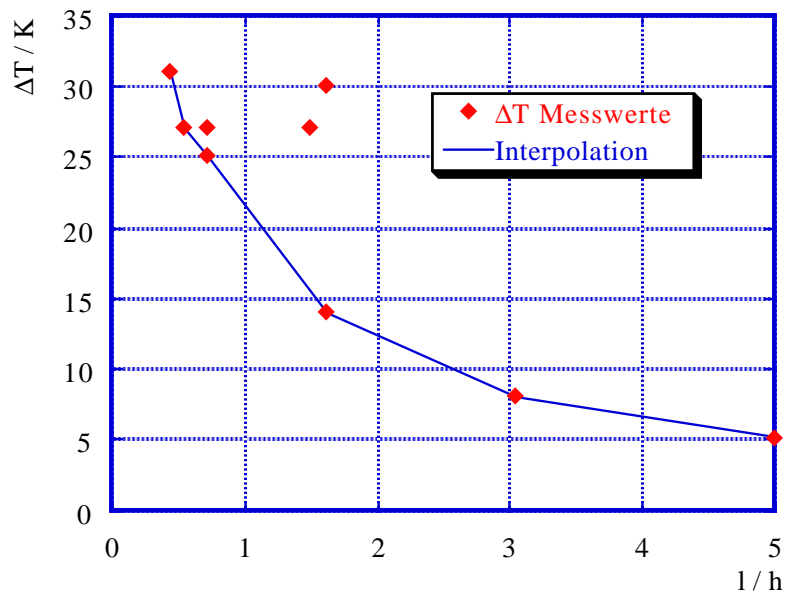


Abbildung 4.13: Messung der Erwärmung  $\Delta T$  des Applikatormoduls in Abhängigkeit von der Flussrate.

Für eine Flussrate von  $0.5 \text{ l/h}$  ergibt sich eine Erwärmung von über 30 K. Sie nimmt - wie erwartet - mit steigender Durchflussrate ab. Bei der spezifizierten Fließrate von etwa  $1 \text{ l/h}$  ergibt sich aus der Interpolation der Messwerte eine Erwärmung von  $\Delta T \approx 21 \text{ K}$ . Damit kann bei voller Leistung der Quelle  $P_{\max} = 300 \text{ W}$  auf eine Erwärmung um über 87 K geschlossen werden. Somit ist das Aufheizen um 60 K von Zimmertemperatur auf Prozesstemperatur  $T_{\text{P,NaA}} = 80^\circ\text{C}$  bereits mit einem einzigen Modul möglich.

## 4.6 Ausblick: Modulares Mikrowellenheizsystem

Wie im vorangegangenen Abschnitt ausgeführt, kann die Prozesstemperatur bei einer Durchflussrate von 1 l/h bereits mit einem einzelnen Modul (300 W) erreicht werden. Jedoch erscheint es wünschenswert, um eine allgemeinere Verwendbarkeit des Moduls zu sichern, eine ausreichende Leistungsreserve einzubauen. Dies lässt sich durch ein modulares Konzept erreichen. Die Module werden dazu in Serie geschaltet und somit wird durch den sich summierenden Leistungseintrag entweder eine stärkere Erwärmung oder eine höhere Flussrate erzielt. Zum Beispiel lässt sich mit vier in Reihe geschalteten Modulen mit jeweils 200 W, ausgehend von den Messdaten aus Abbildung 4.13, eine Durchflussrate von 31/h erreichen. Eine Illustration des modularen Konzeptes zeigt Abbildung 4.14.

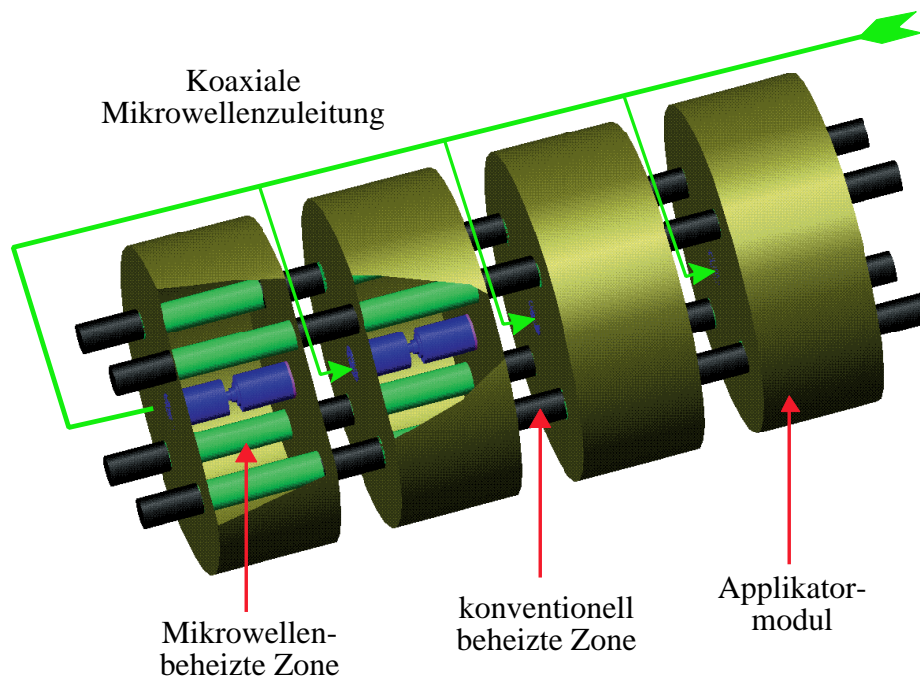


Abbildung 4.14: Illustration eines modularen Mikrowellenheizsystems zur Zeolithsynthese.

### 4.6.1 Temperaturregelung und aktive Wärmeisolation

Die Heizleistung der einzelnen Module soll temperaturgeregelt werden. Die dafür notwendigen Temperatursensoren können an den Verbindungsleitungen zwischen den Modulen angebracht werden.

Auch die zur Analyse des Kristallisationsprozesses verwendeten Ultraschallsensoren (siehe Abschnitt 3.8.1) könnten hier eingesetzt werden. Um den Wärmeabfluss über die metallische Führung der Teflonschläuche zu verringern, wird eine aktive Wärmeisolation eingesetzt, welche durch eine konventionelle Heizung mit

einer Heizwendel um das Metallrohr realisiert wird. Die Heizleistung der konventionellen Heizung kann so ausgelegt werden, dass der Temperaturgradient zwischen Zeolithansatzmischung und Metallrohr möglichst klein wird. Damit wird erreicht, dass die hohe Homogenität der Heizung über den Querschnitt erhalten bleibt.

Um die konventionell beheizte Strecke zu minimieren, kann der Abstand zweier Module auf den Platzbedarf eines N-Winkelsteckers zum Anschluss der koaxialen Zuleitung beschränkt werden.

### 4.6.2 Schritte zur Systemintegration

Im Folgenden werden die notwendigen Schritte zum Aufbau eines Gesamtsystems aufgezeigt. Die Systemintegration kann jedoch nur in einer Laborumgebung mit den notwendigen verfahrenstechnischen Voraussetzungen (zeolithtaugliche Pumpen, entsprechende Vorratsgefäße für die Chemikalien usw.) stattfinden.

Die Schnittstellen des Applikatormoduls bezüglich Ein- und Auslass der Zeolithansatzmischung sind bei dem Durchflussapplikator noch allgemein gehalten: Es werden Teflonschläuche mit einem Außendurchmesser von 8 mm und einem Innendurchmesser von 6 mm verwendet. An dieser Stelle sind für das System die Schnittstellen zu der verwendeten Pumpe und zum Einlass der sich anschließenden Analysegeräte zu definieren. Die notwendige Durchflussrate sollte im Vorfeld festgelegt werden. Sie bestimmt, wie viele Module benötigt werden. Für Zeolith A erscheint bei einer Durchflussrate bis 1 l/h ein Ausbau mit 2 Modulen sinnvoll. Aufbauend auf Versuchen mit einer solchen Anlage ließe sich das Konzept für höhere Durchflussraten mit entsprechend mehr Modulen erweitern.

## 4.7 Zusammenfassung des Durchflussapplikators

In diesem Kapitel wurde ein funktionsfähiges Konzept für einen Durchflussapplikator entworfen, das es gestattet, Nanopartikel mit wohldefiniertem Ergebnis zu gewinnen. Das vorgestellte Konzept gestattet dabei eine kontinuierliche Prozessierung von Zeolithgelen unter Erfüllung sämtlicher Voraussetzungen, die in Abschnitt 3.11 als wichtig für eine gute Zeolithgelprozessierung herausgearbeitet wurden. Die Modularität und Flexibilität dieses Konzeptes für eine kontinuierliche Prozessierung eröffnet zahlreiche Prozessierungsmöglichkeiten und überzeugt durch eine universelle Einsetzbarkeit sowohl in neuartigen Anlagen mit Sprühtrocknung als auch in Anlagen, die die gesamte Prozessierung im Durchfluss vollziehen.





# Kapitel 5

## Zeolithe als Gussformen für die Nanotechnologie

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die wohldefinierte Herstellung von Zeolithen unter genau bekanntem Leistungseintrag vorgestellt wurde, soll in diesem Kapitel die weitere Verwendung von fertig prozessierten Zeolithpulvern für neuartige Anwendungen untersucht werden.

Weiterhin wird in diesem Kapitel erstmalig die Mikrowellenheizung mit einem statischen Gleichmagnetfeld überlagert. Dadurch erhofft man sich, Kombinationseffekte zu erzielen. Dies wird in Abschnitt 5.2 erläutert.

Der Entwurf des Applikators, der für diese Anwendung nötig ist, wird in Abschnitt 5.3 beschrieben. Die zum Aufbau eingesetzten Materialien werden erläutert; weiterhin werden die Dimensionen angegeben und die eingesetzte Sensorik zur Prozessüberwachung beschrieben.

Erste Prozessierungsergebnisse werden in Abschnitt 5.4 vorgestellt. Es wird offensichtlich, dass hier ein vielversprechender Ansatz für zukunftsweisende Anwendungen gefunden wurde.

### 5.1 Einsatz fertig prozessierter Zeolithe

Wie in Kapitel 3 dargestellt, werden mit dem Referenzapplikator Zeolithe von bekannter und guter Struktur hergestellt. Einer dieser Zeolithe, nämlich der Zeolith X, sowie ferner der Zeolith Y, werden in dieser Anwendung verwendet. Ihr Einsatz soll als Gussform für Nanostrukturen erfolgen. Was darunter zu verstehen ist, wird im nachfolgenden Abschnitt erläutert. Die Zeolithe X und Y bieten sich auf Grund ihrer Röhrenstruktur besonders für eine solche Anwendung an.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass Zeolithe, wie sie mit dem Applikator aus Kapitel 3 oder auch in großtechnischen Anlagen hergestellt werden, bisher aus-

schließlich für andere Anwendungen eingesetzt werden. Die hier beschriebene Anwendung ist neu und es wird erstmalig eine solche Anlage aufgebaut und eingesetzt.

### 5.1.1 Anwendung von Zeolithen als Gussform für nanostrukturierte Teile

In diesem Abschnitt wird die Idee beschrieben, Zeolithe als Gussformen für nanostrukturierte Teile einzusetzen. Dieser Einsatz drängt sich auf Grund der Käfigstruktur in Röhrenform geradezu auf, wenn man sich vor Augen hält, dass Zeolithe bereits in anderen Anwendungen insbesondere wegen ihrer Aufnahmefähigkeit für kleinere Moleküle in den großen Zeolithkäfigen eingesetzt werden [35], [36]. Gussform bedeutet hier, dass in die Zeolithkäfige Stoffe eingebracht werden sollen, die vor der Prozessierung voneinander losgelöst sind, und die erst im Laufe der Prozessierung sowohl die Strukturform der umgebenden Zeolithkäfige annehmen als auch sich zu langen Ketten entlang der von den Zeolithkäfigen vorgegebenen Röhren verbinden. Dieser Vorgang ist dem beim metallischen Gießen ähnlich, bei dem zunächst auch Hohlräume befüllt werden und sich das Füllmaterial mit der Zeit zu festen Formen verbindet (wenn auch die eigentlichen Vorgänge gänzlich andere sind), deshalb der Ausdruck *Gussform*.

Um die Zeolithkäfige als Gussform nutzen zu können, müssen sie mit geeigneten Partikeln befüllt werden. Diese Partikel haben Abmessungen in der Größenordnung von wenigen Nanometern und sollen durch mikrowellenbasierte Erwärmung in Kombination mit einem relativ starken statischen Magnetfeld zu nanoskalig betrachtet großen Strukturen verbunden werden. Als Endprodukt erhofft man sich Nanostrukturen in der Größenordnung von mindestens einigen Mikrometern. Die Untersuchung, ob solch ein Vorgehen gelingt, ist Gegenstand der hierzu durchgeführten Studie. Im Erfolgsfall könnte das Vorgehen auf eine großtechnische Anwendung übertragen werden und eine neue Klasse von Stoffen könnte produziert werden. Zahlreiche Anwendungen lassen sich mit solchen großen Nanostrukturen umsetzen.

### 5.1.2 Befüllung der Zeolithkäfige mit fremden Molekülen

Wie bereits erwähnt, sind die Zeolithe X und Y Käfigstrukturen mit relativ großem Fassungsvermögen. In diese Käfige sollen durch Befüllung Polymere eingebracht werden, die durch die Mikrowellenprozessierung in Kombination mit dem überlagerten statischen Magnetfeld zu möglichst langen Polymerketten verbunden werden sollen.

Ein Beispiel für die Käfigstruktur von Zeolith X ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Man erkennt die vieleckige innere Berandungsstruktur der Käfige sowie die Verbindung aller Ecken, die für die periodische Fortsetzung der Käfige verantwortlich ist.

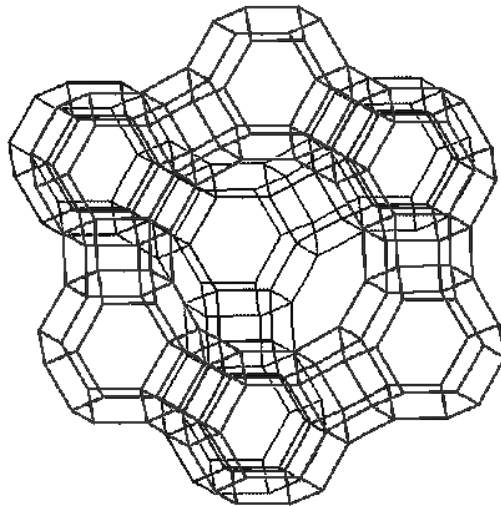


Abbildung 5.1: Käfigstruktur von Zeolith X [37].

Im Zeolithpulver sind sehr viele solcher Käfige vorhanden. Alle diese Käfige werden befüllt. Die als Füllmaterial eingesetzten Polymere sind willkürlich orientiert.

Die Befüllung der Zeolithkäfige mit den Polymeren ist im Labor relativ einfach und kann auch großtechnisch vollzogen werden. Das damit entstandene dotierte Zeolithpulver lässt sich leicht herstellen und ohne besonderen Aufwand lagern. Als Befüllungsmaterial wird vernetztes Polymethylmethacrylat (PMMA - Acrylglas) verwendet. Dabei wird Methylmethacrylat (MMA) mit dem Vernetzer 2,3-Diphenyl-Butadien (DPB) im molaren Verhältnis 10 : 1 in den Zeolithen eingelagert und thermisch polymerisiert. Als thermischer Initiator wird noch Azoisobutyronitril (AIBN) beigemischt.

Folgende Befüllungsschritte werden dabei nacheinander vollzogen:

1. Absorption von MMA, 2,3DPB und AIBN (gelöst in Diethylether) im Inneren des Zeolithen.
2. Waschen des Zeolithen mit Isooktan zur Entfernung organischer Verbindungen von der Oberfläche des Zeolithen.
3. Trocknung des dotierten Zeolithpulvers bei  $\approx 30^{\circ}C$ .

Das auf diese Art dotierte Zeolithpulver ist somit fertig für die Mikrowellenprozessierung und kann in den Applikator gegeben werden. Die Aufheizung eines solchen Pulvers resultiert ohne angelegtes Magnetfeld in ungeordneten, kurzen Polymerketten. Während der thermischen Polymerisation von Methylmethacrylat entstehen durch den thermischen Zerfall des zugesetzten Initiators (Azoisobutyronitril, AIBN) sogenannte Radikale. Hierunter versteht man Teilchen, die über ein ungepaartes Elektron verfügen. Diese werden durch ein angelegtes Magnetfeld

hinsichtlich ihrer Energien und Reaktivitäten beeinflusst [38]. Davon verspricht man sich eine Ausrichtung der Polymere in der Richtung des magnetischen Feldes.

### 5.1.3 Erwartung an dieses Einsatzfeld

Durch die Polymerisation von dotiertem Zeolithpulver erhofft man sich diverse Vorteile, wenn dabei neben der (homogenen) Mikrowellenheizung zugleich noch ein statisches Magnetfeld überlagert wird.

Zu den Vorteilen gehört ein höherer Umsetzungsgrad der Polymerreaktion [38], d. h. die Anzahl von reagierenden Monomeren pro gebildeter Polymerkette erhöht sich. Weiterhin sollte eine deutliche Verkürzung der Reaktionszeit eintreten. Darüber hinaus wird davon ausgegangen, dass sich die Polymere tatsächlich in der Richtung des statischen Magnetfeldes ausrichten, so dass längere und gleichmäßigere Polymerketten erzeugt werden sollten. Solche längeren Polymerketten bedeuten in Verbindung mit den umgebenden Zeolithkristallen, dass die dabei entstehenden Kompositmaterialien eine höhere Beständigkeit aufweisen als solche, die ohne statisches Magnetfeld prozessiert werden und deshalb kürzere Polymerketten hervorbringen.

Darüber hinaus ist es Ziel der Untersuchungen, mögliche Synergieeffekte der Mikrowellenheizung und des statischen Magnetfeldes in Anwesenheit eines zeolithischen Käfigs zu untersuchen und für eine homogenere Reaktion des Polymers (PMMA) im Templatzeolithen auszunutzen. Die Übertragung der Ergebnisse der Flüssigphase [38] auf ein (nano-)heterogenes Reaktionsgemisch sind dabei keinesfalls gesichert.

Es sei hier angemerkt, dass das eigentliche Ziel dieser Prozessierung von Polymerketten mit überlagertem statischen Magnetfeld die Züchtung von langen, gleichmäßigen Polymerketten ist. Solange die Zeolithkäfige noch nicht von den Polymerketten abgelöst sind, spricht man von Kompositmaterialien, die aus der Verbindung von umgebenden und eingelagerten Molekülen bestehen. Solche Kompositmaterialien haben ebenfalls ihr Einsatzfeld. Dabei macht man sich die Eigenschaft zunutze, dass diese Kompositmaterialien sowohl die mechanischen Eigenschaften des einen als auch des anderen Materials kombinieren. Damit können sich Kombinationen mechanischer (oder auch chemischer) Eigenschaften ergeben, die jede einzelne der Komponenten nicht aufzuweisen vermag.

Konkret bedeutet das im Falle der polymerdotierten Zeolithpulver, dass man bei den Kompositmaterialien darauf verzichtet, nach der Mikrowellenprozessierung die umgebenden Zeolithkäfige wegzuätzen. Dadurch ergibt sich von außen die relativ hohe Stabilität der Zeolithkäfige gegen widrige Einflüsse und von innen bedingt durch die vorhandenen flexiblen Polymerketten, die ja (nano-)mechanisch gegen zerstörerische Einflüsse durch die Zeolithkäfige geschützt sind, eine hohe Flexibilität, was die spröden Zeolithkäfigverbindungen vor Bruch schützt. Auf diese Art lassen sich also Materialien herstellen, die je nach verwendetem Zeolith und auch je

nach verwendetem Dotierpolymer in gewissem Umfang einstellbare Eigenschaften haben werden.

## 5.2 Entwurf eines Mikrowellenmagnetfeldapplikators

In diesem Abschnitt wird die Berechnung eines Applikators beschrieben, der mit dotiertem Zeolithpulver gefüllt werden soll. Während der Polymerisation des Dotierungsstoffes wird ein statisches Magnetfeld überlagert.

Bei der Entwicklung eines solchen Applikators gibt es insbesondere zwei Schwerpunkte. Der eine ist die elektromagnetische Berechnung des Mikrowellenfeldes zur Heizung. Der andere ist die Konstruktion und Berechnung einer geeigneten Vorrichtung zur Erzeugung des statischen Magnetfeldes, welches mit dem Mikrowellenfeld kombiniert werden kann.

### 5.2.1 Zeolithe mit Dotierung in einem Magnetfeld

Beim Magnetfeld muss es sich entweder um ein statisches Gleichmagnetfeld handeln, oder um ein gepulstes Feld das stets in die gleiche Richtung orientiert ist.

Wäre das überlagerte Magnetfeld kein derartiges Feld, sondern ein wie auch immer wechselndes Magnetfeld beliebiger (vorwiegend niedriger) Frequenz, so wäre durch die dadurch verursachte Umkehrung der magnetischen Dipole innerhalb der Polymere jegliche Ausrichtung sofort zerstört, da die Polymerdipole versuchen würden, dem magnetischen Wechselfeld zu folgen und somit eventuell bereits gebildete Ketten durch die Wendebewegung wieder aufreißen würden.

### 5.2.2 Überlagerung des Magnetfeldes

Dem Mikrowellenfeld soll ein statisches Gleichmagnetfeld überlagert werden. Dazu sind beispielsweise folgende Konzepte denkbar:

- Mikrowellenapplikator in einer Magnetspule positioniert und vollständig von der Spule umgeben.
- Mikrowellenapplikator selbst als Hohlleiter ausgeführt mit spulenförmig geschlitzten Wänden, wobei durch die Hohlleiterwandspule ein großer Strom fließt.
- Mikrowellenapplikator innerhalb eines großen Ankerjochs platziert, wobei auf den Anker eine Spule aufgebracht ist, die innerhalb des Ankers ein starkes Magnetfeld erzeugt.

Aus den drei Verfahren soll dasjenige ausgewählt werden, das den geringsten Aufwand erfordert, wobei gleichzeitig das gewünschte Ergebnis mit zufriedenstellendem Magnetfeld erreicht wird. Der gesamte Applikator muss mit einem Schwerpunkt auf einfache Handhabbarkeit entworfen werden. Ebenso muss sichergestellt sein, dass keine Mikrowellenleckstrahlung an die Umgebung abgegeben wird, da Personen in der Nähe der Anlage arbeiten. Dieser Punkt schließt das zweite mögliche Verfahren aus, da durch die geschlitzten Hohlleiterwände voraussichtlich zu viel Strahlung abgegeben würde.

Aus Gewichtsgründen scheidet das Verfahren der Erzeugung des statischen Magnetfeldes mit Hilfe eines Ankerjoches aus, da schließlich der gesamte Bereich des Applikators, in dem sich dotiertes Zeolithpulver befindet, homogen vom Magnetfeld durchflossen sein soll. Um dies zu erreichen, ist ein Magnetfeld auf einer Länge von ca. 50 cm nötig bei einer gleichzeitigen Breite von ca. 10 cm. Außerdem soll der Spalt, damit der Mikrowellenapplikator in der Höhe hineinpasst, eine Ausdehnung von ca. 5 cm haben. Daraus lässt sich ersehen, dass das Joch eine immense Ausdehnung haben müsste, um die geforderte Menge von lediglich 50 ml dotiertem Zeolithpulver zu prozessieren. Solch eine Anordnung wäre extrem unhandlich, schwer und aufwändig in der Benutzung, so dass von diesem Konzept Abstand genommen wird.

Somit verbleibt als Konzept der Wahl dasjenige, bei dem der Mikrowellenteil des Mikrowellenmagnetfeldapplikators als alleinstehendes Teil in eine davon unabhängige Spule eingebracht wird. Dieses Konzept bietet den Vorteil der Zerlegbarkeit der einzelnen Komponenten. Beide Teile lassen sich getrennt berechnen. Im Folgenden soll die Berechnung des Magnetfeldes stattfinden. Die Berechnung des Mikrowellenfeldes erfolgt später. Die Zusammenführung beider Teile zum Mikrowellenmagnetfeldapplikator wird in Abschnitt 5.3 beschrieben. Dort entsteht der gesamte Applikator als Einheit, die zur Prozessierung von polymerdotiertem Zeolithpulver zum Einsatz kommen soll.

Als Zwischenergebnis auf der Suche nach einem geeigneten Konzept für den Mikrowellenmagnetfeldapplikator bleibt festzuhalten, dass der magnetische Teil aus einer langgestreckten Zylinderspule erstellt werden soll. Die Entwicklung dieser Spule bzw. deren Dimensionierung und sonstige Kenngrößen werden nachfolgend beschrieben.

Für die Prozessierung des polymerdotierten Zeolithpulvers wird an magnetischen Forderungen folgendes erhoben [35]:

- Stärke des magnetischen Flusses: mindestens 10 mT
- Homogenes Magnetfeld beliebiger Richtung
- Einwirkungsdauer mindestens 30 Min.

Die Stärke des Magnetfeldes ergibt sich aus Schätzungen von den am Projekt beteiligten Chemikern, die diese Zahl aus Erfahrungen bei anderen Experimenten

mit Polymeren unter Magnetfeldeinfluss nennen. Es bleibt bei den Schätzungen zunächst offen, ob die genannte Stärke von 10 mT stark genug für die vollständige Dominanz des erhofften Effekts ist. Allerdings gilt als gesicherte Aussage, dass selbst im Falle einer nur knapp ausreichenden Stärke dieses Magnetfeldes sich der Effekt bereits zeigen müsste, wenn auch nicht in seinem ausgeprägtesten Stadium. In diesem Falle müsste dann an dieser Stelle nachgebessert werden und der Applikator für ein stärkeres Magnetfeld erneut entworfen werden. Mit den Prozessierungsergebnissen, die von dem hier beschriebenen Applikator gewonnen werden, kann allerdings bereits eine klare Aussage gemacht werden, ob die Vermutungen richtig sind.

Das Magnetfeld sollte innerhalb des polymerdotierten Zeolithpulvers homogen sein. Die Homogenität ist wichtig, um garantieren zu können, dass alle Polymerketten gleichmäßig ausgerichtet werden, so dass die Chance zum Zusammenwachsen groß ist. Ferner soll das Magnetfeld keine Richtungsabhängigkeit aufweisen, so dass die Ausrichtung im gesamten Pulvervolumen in die gleiche Richtung erfolgt.

Die Einwirkungsdauer von mindestens 30 Min. wird gefordert, um sicherstellen zu können, dass das polymerdotierte Zeolithpulver lange genug sowohl den Mikrowellen- als auch Magnetfeldeinwirkungen ausgesetzt werden kann. Beabsichtigt ist, die Einwirkungsdauer im Bereich von 5 Min. bis 30 Min. variieren zu können. Kritisch ist diese mindestens geforderte Einwirkungsdauer vor allem wegen der zu erwartenden Aufheizung der Magnetfeldspule durch ohm'sche Verluste des fließenden Gleichstromes. Die Erwärmung darf während der 30 Minuten nicht so stark sein, dass die Spule dabei beschädigt wird. Zusätzlich zur Aufheizung durch ohm'sche Verluste ist davon auszugehen, dass der Mikrowellenapplikator während einer dreißigminütigen Prozessierungsdauer ebenfalls vom Inneren der Spule her Wärme an die Spule abgibt, die diese schneller an die kritische Temperatur der Plastikisolierung treiben. Ferner muss auch das Applikatormaterial, in dem sich das polymerdotierte Zeolithpulver befindet, mindestens 30 Minuten lang der Prozessierungstemperatur stand halten, ohne dabei die Form zu verändern. Der Applikator soll zudem reproduzierbar zahlreiche Prozessierungsdurchgänge überstehen und zwar derart, dass die mechanischen Teile stets ineinander passen.

Zur Erreichung der geforderten magnetischen Daten wird eine langgestreckte Zylinderspule verwendet, in die der Mikrowellenapplikator hineingesteckt werden kann. Die so eingegrenzte Zylinderspule für die Magnetfelderzeugung berechnet sich nach folgender Gleichung [39]:

$$B = \mu_0 \cdot n \cdot I/L \quad (5.1)$$

Dabei ist  $n$  die Windungszahl und  $L$  die Länge der Spule,  $I$  ist der Spulenstrom und  $B$  der erzeugte magnetische Fluss. Die Spule zur Erreichung eines magnetischen Flusses von 10 mT bei einem Strom von 1.5 A muss bei einer Länge von 50 cm eine Windungszahl von 2600 haben.

### 5.2.3 Mikrowellenausbreitung im Mikrowellenmagnetfeldapplikator

Der Mikrowellenapplikator ist der Teil des Mikrowellenmagnetfeldapplikators, der die Aufheizung des polymerdotierten Zeolithpulvers besorgt<sup>1</sup>. Durch das einwirkende Mikrowellenfeld werden die ausgerichteten Polymere aber nicht in ihrer Orientierung gestört.

Zunächst werden verschiedene Applikatorkonzepte vorgestellt und verglichen, das erfolgversprechendste wird weiter verfolgt und in seiner Berechnung und seinem Design ausführlich beschrieben. Die aus Abschnitt 3.6 bekannte Methode der statistischen Analyse von Leistungsdichteverteilungen wird wiederum angewendet, um die Güte der Homogenität zu beurteilen.

An den Mikrowellenteil des Mikrowellenmagnetfeldapplikators werden folgende Anforderungen gestellt:

- 50 ml Fassungsvermögen für das polymerdotierte Zeolithpulver
- homogene Heizung
- hohe Heizrate
- Mikrowellenheizleistung von mindestens 100 W
- einfache Handhabung (Befüllung und Entnahme)
- Magnetfeldtransparenz

Das Volumen von 50 ml ist relativ willkürlich gewählt. Es ist so bemessen, dass einerseits eine ausreichende Menge an polymerdotiertem Zeolithpulver für die Auswertung zur Verfügung steht und andererseits für diese Probeexperimente keine allzu großen Mengen benötigt werden.

Die Forderung nach einer homogenen Heizung resultiert aus der späteren Analyse des Materials. Um sicherzustellen, dass das zu analysierende Pulver unter den vorgegebenen Bedingungen prozessiert wird, ist eine homogene Heizung notwendig, da nach einer homogenen Prozessierung der Ort der Entnahme des zu untersuchenden Pulvers keine vorrangige Rolle spielt, weil an allen Orten die gleiche Prozessierung stattgefunden hat.

Die hohe Heizrate wird gefordert, um möglichst schnell die Prozesstemperatur zu erreichen. Aus diesem Wunsch ergibt sich auch die Forderung einer Leistungsaufnahmefähigkeit von wenigstens 100 W. Um diese 100 W in den Applikator hineinzubekommen, muss die Einspeisung robust und durchschlagsicher entworfen werden.

Wie bereits für den magnetischen Teil gefordert, soll natürlich aus praktischen Überlegungen der Applikator sowohl einfach in der Fertigung als auch in der Handhabung sein.

---

<sup>1</sup>Durch das Magnetfeld werden die Polymere lediglich ausgerichtet, aber nicht erwärmt.



Als letzte Bedingung ist gefordert, dass der Mikrowellenappikator magnetfeldtransparent sein soll. Dies ist die grundlegende Voraussetzung für die Anwendung der modularen Applikatorbauweise, da nur so sichergestellt ist, dass das in der Spule erzeugte Magnetfeld auch dort seine Wirkung verbreitet, wo dies beabsichtigt ist.

Als geeignete Geometrie für den Mikrowellenteil bietet sich ein Rechteckhohlleiter an, in den eine Wanne für das Zeolithpulver eingefräst wird. Beabsichtigt man, den Hohlleiter in der Grundmode ( $TE_{10}$ -Mode) zu betreiben, so ist die Lage der Wanne unabhängig von der Höhe, auf der sie innerhalb des Applikators zum Liegen kommt, da keine  $y$ -Abhängigkeit für das elektrische Feld besteht. Selbstverständlich könnte man auch einen anderen Querschnitt wählen, beispielsweise einen zylindrischen oder elliptischen. Der zylindrische Querschnitt hat allerdings den Nachteil eines kleineren stabilen Bereichs der Grundmode, was für diese Anwendung wichtig ist, da in die Hohlleiterbefüllung noch höher permittives Material, nämlich das polymerdotierte Zeolithpulver eingebracht wird, so dass der Bereich der stabilen Grundmode durch das eingebrachte Material noch schneller verlassen würde. Der elliptische Hohlleiter scheidet aufgrund seiner aufwändigen Fertigung aus.

Das polymerdotierte Zeolithpulver soll in eine Wanne eingebettet werden. Um Reflexionen an Dielektrikumsprüngen zu vermeiden, sowie im gesamten Hohlleiter die gleichen Ausbreitungsbedingungen zu schaffen (abgesehen vom pulverbefüllten Abschnitt), wird der gesamte Hohlleiter mit Teflon gefüllt und nicht nur ein kleiner Abschnitt um die Pulverwanne herum.

### 5.2.3.1 Berechnungen des leeren und wannenbestückten Hohlleiters

Vor der Befüllung des Rechteckhohlleiters mit einer Zeolithpulverwanne werden die grundlegenden Geometriedaten des teflongefüllten Hohlleiters berechnet.

Die Betriebsfrequenz beträgt 2.45 GHz. Damit erhält man eine Freiraumwellenlänge von  $\lambda_0 = 0.12$  m sowie eine Wellenlänge im Teflon von  $\lambda_{Tef} = 0.083$  m. Somit ergibt sich eine Cut-Off-Breite des Hohlleiters von mindestens  $\lambda_{Tef}/2 = 0.041$  m. Der technische Hauptbereich des Hohlleiters, also der Bereich, in dem der Hohlleiter weder zu hohe Verluste aufweist noch die Möglichkeit zur Anregung höherer Moden gegeben ist, liegt bei  $f = 1.25 \cdot f_c$  bis  $1.9 \cdot f_c$  [61]. In Wellenlängen bedeutet dies:  $\lambda_c = 1.25 \cdot \lambda_0$  bis  $1.9 \cdot \lambda_0$ . Um auch bei befülltem Hohlleiter mit höher permittivem Material noch weit genug von der Grenze zur Anregung höherer Moden entfernt zu sein, wird ein Wert an der unteren Grenze des technischen Hauptbereichs gewählt, denn durch das Einbringen des höher permittiven Materials verschiebt sich dieser Bereich. Deshalb wird die Cut-Off-Wellenlänge zu  $\lambda_c = 1.3 \cdot \lambda_0$  gewählt. Mit diesem Wert ist sichergestellt, dass auch später der technische Hauptbereich der Grundmode beibehalten wird, solange das eingebrachte Zeolithpulver keine extremen Materialparameter aufweist.

Somit ergibt sich als Breite  $a$  des teflongefüllten Hohlleiters  $a = 55$  mm. Im

Allgemein wird bei Hohlleitern ein Seitenverhältnis von ungefähr 2 : 1 gewählt. Damit ergibt sich für die Höhe  $b$  des Hohlleiters  $b = 28 \text{ mm}$ . Mit diesen beiden Werten ist der Hohlleiter weitgehend charakterisiert. Die Länge ergibt sich aus der geforderten Mindestbefüllmenge an polymerdotiertem Zeolithpulver. Die gesamte Wanne muss auf die Hohlleiterlänge verteilt hineinpassen. Außerdem sollte vor und hinter der Wanne ein Bereich existieren, in dem sich die Grundmode des Hohlleiters ausbilden kann. Ein Prinzipbild für den Mikrowellenapplikator ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

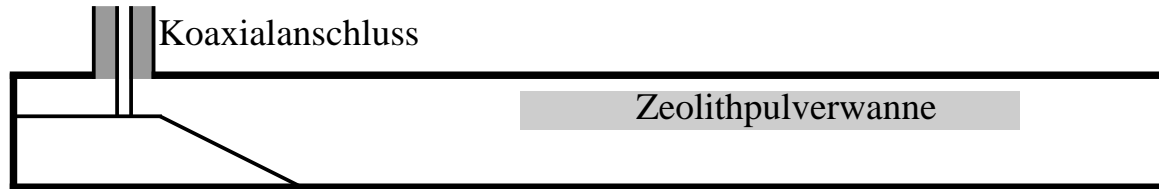


Abbildung 5.2: Prinzipbild des Mikrowellenapplikators.

Für die Materialparameter des polymerdotierten Zeolithpulvers werden die gemittelten Werte für beide Pulver aus Abschnitt 2.3 angenommen. Der Wert für die Permittivität des Pulvers ist relativ nahe bei dem Wert von Teflon ( $\epsilon'_r = 2.2$ ), allerdings weist das Pulver deutlich höhere Verluste auf. Somit steht zu erwarten, dass sich eine ausreichend homogene Leistungsverteilung erzielen lässt, während durch die Materialverluste im Pulver sowie die Verlustarmut von Teflon die Heizung durch die Mikrowelle tatsächlich nur im polymerdotierten Zeolithpulver stattfindet.

Als Mittel zur Beeinflussung der Homogenität innerhalb der Zeolithpulverwanne werden verschiedene Hohlleiterabschlüsse untersucht, welche die von der hinlaufenden Welle verbleibende Leistung, welche nicht absorbiert wird, reflektieren. Simulationen verschiedener Abschlüsse ergeben jedoch, dass als Reflexionsfläche unabhängig von der Geometrie immer eine bestimmte Ebene auftritt, die sich in Abhängigkeit von der gewählten Geometrie lediglich in ihrer Lage verschiebt. Somit wird bei allen weiteren Simulationen nur mit einer glatten, senkrechten Kurzschlussfläche gerechnet. Eine Leistungsdichteverteilung mit einem geschickt platzierten Abschluss, für den sich bereits eine homogene Leistungsdichteverteilung einstellt, ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

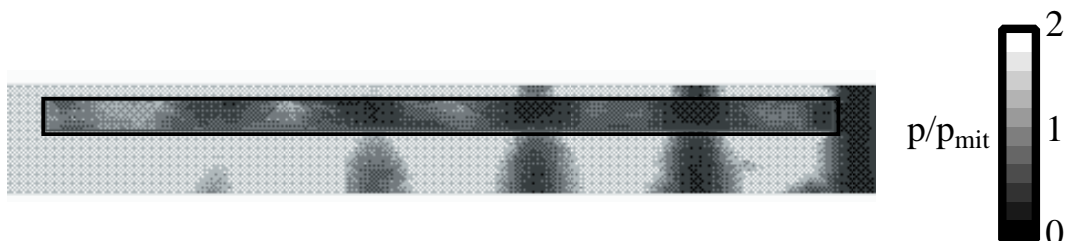


Abbildung 5.3: Simulationsergebnis der Zeolithpulverwanne im Hohlleiter mit Kurzschluss als Abschluss.

Die in Abbildung 5.3 zu erkennende Leistungsverteilung ist das Ergebnis einiger vorausgegangener Optimierungsschritte. Es lässt sich daraus ableiten, dass die reflektierte Leistung einen signifikanten Anteil zur Heizung beiträgt.

Wie bereits beim Referenzapplikator in Abschnitt 3.6 wird auch für den Mikrowellenmagnetfeldapplikator eine Beurteilung der Homogenität anhand einer statistischen Auswertung vollzogen. Das Balkendiagramm für den Applikator aus Abbildung 5.3 ist in Abbildung 5.4 dargestellt.

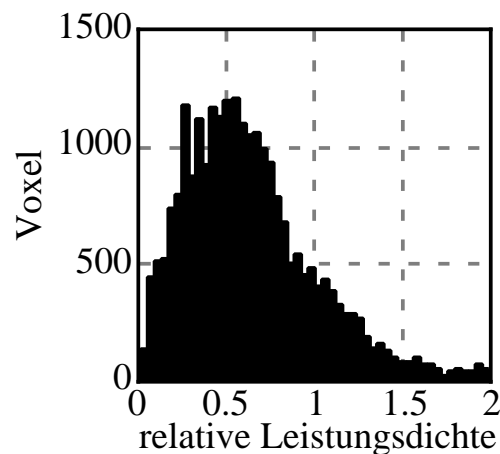


Abbildung 5.4: Leistungsdichteverteilung im kurzgeschlossenen Hohlleiter.

Die Häufigkeitsverteilung zeigt um einen Schwerpunkt der mittleren relativen Leistungsdichte von 0,6 herum eine breite Verteilung sowie einen Abfall zu hohen relativen Leistungsdichten hin. Das bedeutet, dass große Bereiche zwar unterdurchschnittlich, aber doch relativ homogen beheizt werden, während zugleich auch einige kleine Bereiche mit einer sehr hohen relativen Leistungsdichte geheizt werden.

Diese Verteilung entspricht nur bedingt den in Abschnitt 1.3.2 aufgestellten Anforderungen an eine homogene Verteilung. Daher wird im Folgenden untersucht, ob dieses Ergebnis verbessert werden kann.

### 5.2.3.2 Berechnungen mit eingebrachten Teilleitern

In diesem Abschnitt wird die Berechnung des Hohlleiters mit eingebetteter Zeolithpulverwanne dargestellt, wobei in den Hohlleiter um die Wanne herum zur Leistungs- bzw. Feldführung Teilleiterstrukturen eingebracht sind, die eine größere Homogenität bewirken sollen. Wie und ob dieses Ziel der größeren Homogenität erreicht wird, ist Gegenstand der folgenden Betrachtungen.

Ausgehend von der  $TE_{10}$ -Mode im Rechteckhohlleiter und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass diese Mode keine  $y$ -Abhängigkeit aufweist, liegt der Gedanke nahe, die in den Hohlleiter eingespeiste Leistung durch parallel geschaltete Teilhohlleiter in vergleichbar große Anteile aufzuteilen. Diese Anteile werden über unterschiedliche Distanzen getrennt geführt und über entsprechende Nachspeisun-

gen dem polymerdotierten Zeolithpulver nach und nach zugeführt, so dass sich über die gesamte Länge der Zeolithpulverwanne eine gleichmäßigere Leistungsverteilung einstellt.

Zwei prinzipielle Ansätze zur Aufteilung der im Hohlleiter laufenden Leistung sind in Abbildung 5.5 dargestellt. In der oberen Darstellung wird die Leistung bereits direkt nach der Einspeisung aufgeteilt und bis zur beabsichtigten Nachspeisung in getrennten Hohlleiterstrukturen geführt. In der unteren Darstellung wird die Leistung erst während des Laufens aufgeteilt bzw. vom Eindringen in das Zeolithpulver durch die metallischen Stege gehindert.

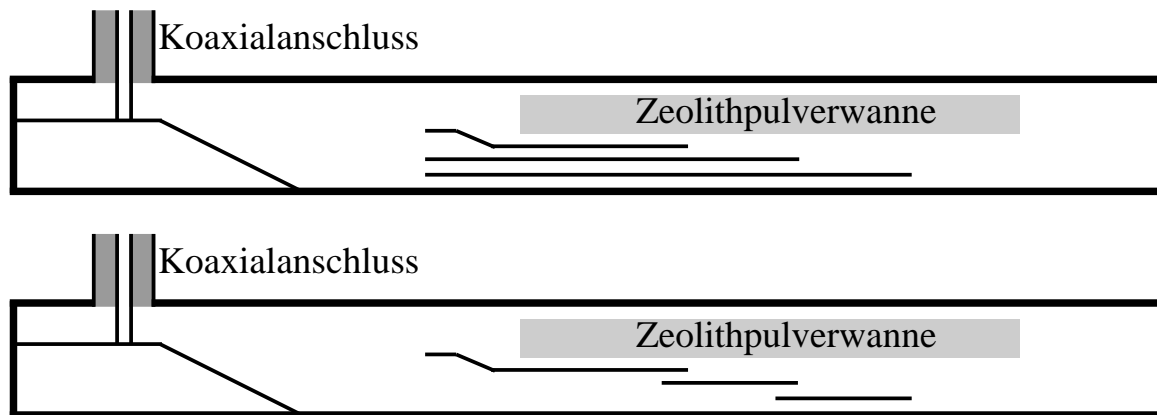


Abbildung 5.5: Eingebrachte Teilleiterstrukturen im Hohlleiter.

Simulationen zeigen, dass die untere Darstellung aus Abbildung 5.5 keine guten Ergebnisse hinsichtlich der Homogenität liefert. Hingegen ist das Ergebnis aus der oberen Darstellung erfolgversprechend.

Die tatsächliche Länge der einzelnen Teilleiter wird in mehreren Schritten optimiert, wobei das beste gefundene Ergebnis im weiteren Verlauf detailliert beschrieben wird. Die praktische Realisierung eines solchen Hohlleiters mit eingebetteten Teilleiterstrukturen ist unproblematisch. So können die Teflonschichten in dem Bereich, in dem die Teilleiterstrukturen vorhanden sind, tatsächlich als einzelne Teflonlagen in den Applikator hineingelegt werden. Zwischen die einzelnen Teflonlagen wird dünne Aluminiumfolie gelegt, die Wanne wird ganz oben eingebracht.

Nach einigen Simulationen mit variierenden Längen der einzelnen eingebrachten Teilleiter wird hier eine gute Lösung vorgestellt. Es handelt sich um einen Ansatz mit der Wanne für das polymerdotierte Zeolithpulver im oberen Bereich des Hohlleiters sowie darunterliegend drei Teilleiter von unterschiedlicher Länge, jedoch mit fast gleichem Abstand zwischeneinander im Bereich unter der Zeolithwanne. Im Bereich nahe bei der Einspeisung ist der oberste Teilleiter etwas nach oben angehoben, um mehr Leistung in die zweite Teflonlage abzuzweigen. Der oberste Leiter wird über eine schräge Fläche ein wenig abgesenkt und endet kurz vor der Mitte der Zeolithpulverwanne nach ungefähr 40% der Wannenzlänge. Der zweite Leiter endet nach ca. 60% der Zeolithpulverwanne und der dritte Leiter endet nach ca. 80% der Wanne. In den Simulationen ist die unterschiedliche Pha-

sengeschwindigkeit in dem Bereich der Zeolithpulverwanne gegenüber den Bereichen der Teilleiterstrukturen bedingt durch die unterschiedlichen Permittivitäten deutlich zu erkennen. Dies lässt darauf hoffen, dass eine bessere Superposition der Leistungsanteile gegenüber dem Hohlleiter ohne Teilleiterstruktur auftritt. Dass dem nur bedingt so ist, erkennt man in der Darstellung des Simulationsergebnisses in Abbildung 5.6. Allerdings sieht man deutlich, dass der vordere Bereich der Wanne leistungsmäßig nicht mehr so stark bevorzugt wird wie beim Applikator ohne Teilleiter.

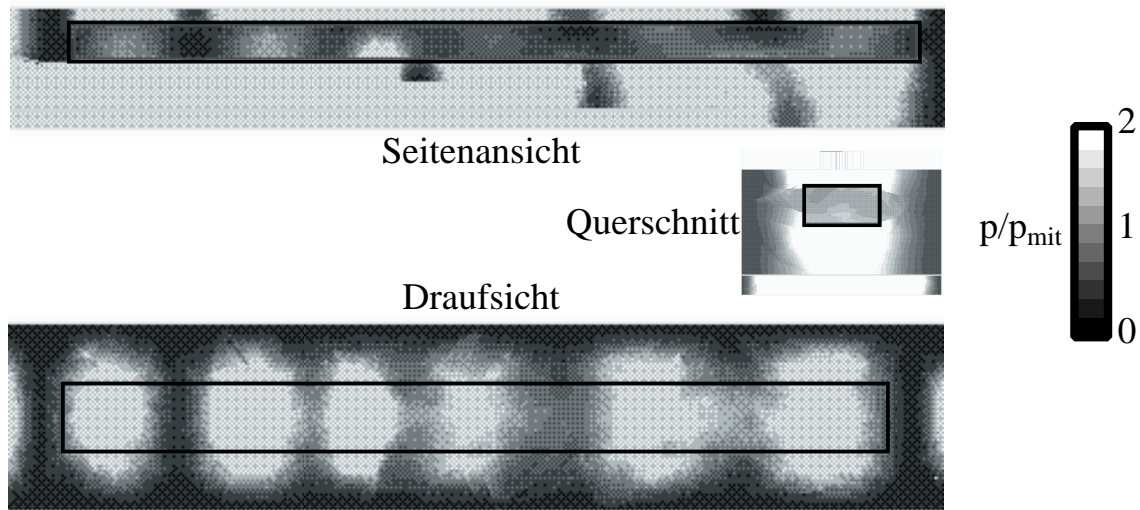


Abbildung 5.6: Leistungsverteilung im Hohlleiter mit eingebrachten Teilleiterstrukturen.

Als Pendant zur statistischen Auswertung beim Applikator ohne Teilleiterstrukturen ist das Balkendiagramm für den optimierten Applikator mit eingebrachten Teilleiterstrukturen in Abbildung 5.7 dargestellt.

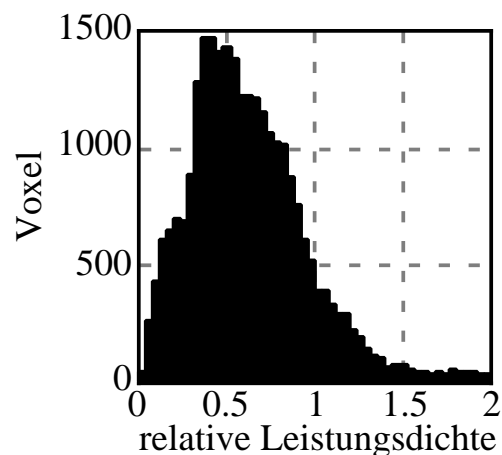


Abbildung 5.7: Leistungsdichteverteilung im Hohlleiter mit eingebrachten Teilleiterstrukturen.

Diese Leistungsdichteverteilung zeigt eine um den Schwerpunkt der mittleren

relativen Leistungsdichte von 0.7 konzentrierte Häufigkeitsverteilung. Insgesamt ist in diesem Applikator eine etwas homogenere Heizung zu erwarten als in dem ohne eingebrachte Teilleiter. Allerdings ist der Vorteil nur recht gering, so dass zunächst der in Abschnitt 5.2.3.1 berechnete Applikator ohne Teilleiterstrukturen gebaut wird. Diese Entscheidung wird vor dem Hintergrund getroffen, dass sich in ersten Versuchen mit einem nicht ganz optimal homogen heizenden Applikator zunächst ansatzweise die erhofften Phänomene zeigen sollten.

## 5.3 Realisierung des Mikrowellenmagnetfeldapplikators

Nachdem die Berechnungen sowohl des magnetischen Teils als auch des Mikrowellenteils abgeschlossen sind, wird der Mikrowellenmagnetfeldapplikator als Ganzes aufgebaut.

### 5.3.1 Aufbau des Mikrowellenmagnetfeldapplikators

Der Mikrowellenmagnetfeldapplikator besteht aus dem magnetfelderzeugenden Teil sowie dem Mikrowellenapplikator. Der Aufbau der gesamten Anordnung ist so vorgesehen, dass der Mikrowellenapplikator von der magnetfelderzeugenden Spule in weiten Bereichen umschlossen ist. Der Rechteckhohlleiter, der die Mikrowelle führt, wird in eine speziell konstruierte Halterung eingebracht, um die die Spule herumgewickelt ist. Diese Halterung für die Spule sowie die darum gewickelte Spule ist in Abbildung 5.8 dargestellt.

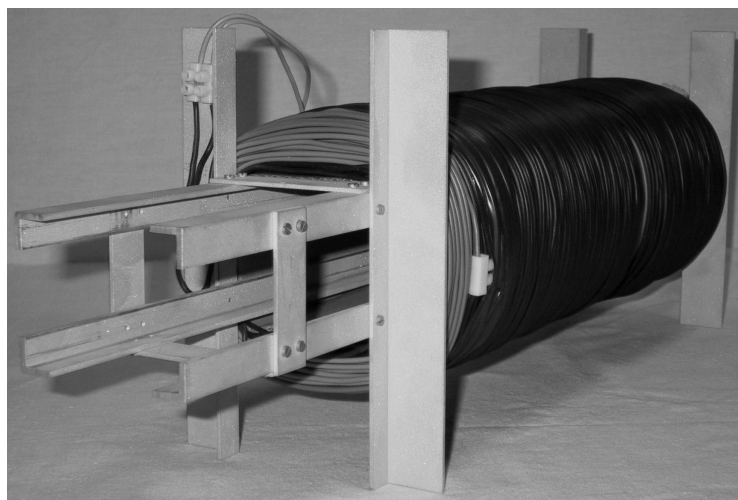


Abbildung 5.8: Magnetfelderzeugende Spule auf dem Träger.

Der Träger für die Spule besteht aus Aluminiumprofilen, die durch Stege verschraubt sind, welche wiederum für einen sicheren Stand der gesamten Anordnung sorgen.

Im Inneren des zur Mikrowellenheizung eingesetzten Rechteckhohlleiters befinden sich (von der Einspeisung her betrachtet) der Übergang vom Koaxialleiter auf die Hohlleitergeometrie mittels eines Metallkeils, ein ungestörter rechteckiger Hohlleiterabschnitt, die Wanne für das polymerdotierte Zeolithpulver und vor dem Kurzschlussabschluss nochmals ein Stück ungestörter rechteckiger Hohlleiter. Das gesamte Innere des Hohlleiters ist mit Teflon ausgefüllt. Die einzelnen Komponenten des Hohlleiters sind in Abbildung 5.9 dargestellt.

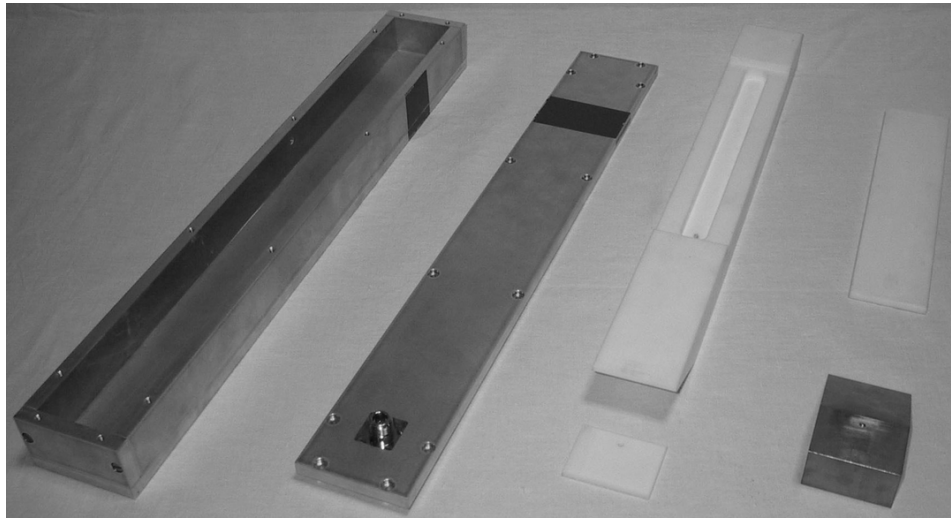


Abbildung 5.9: Einzelteile des Rechteckhohlleiters.

Links ist der leere offene Rechteckhohlleiter zu sehen, daneben der Metalldeckel des Hohlleiters. Beide haben eine farbige Markierung, die eine schnelle Orientierung beim Zusammenbau erlaubt. Rechts daneben liegt das kleine Teflonplättchen, das direkt unter den Koaxialanschluss kommt, aber aus Gründen der Austauschbarkeit und der einfacheren Fertigung nicht an einem Stück mit dem Teflonkeil gefertigt ist. Darüber befindet sich der Tefloneinsatz mit dem keilförmigen Übergang der Einspeisung sowie der eingefrästen Wanne für das Zeolithpulver und der Aussparung für den Wannendeckel. In diese Aussparung wird von oben der ganz rechts liegende dünne Teflondeckel hineingelegt. Ganz rechts unten befindet sich der Metallkeil vom Übergang des Koaxialleiters zum Hohlleiter.

Der weitgehend zusammengebaute, aber noch geöffnete Hohlleiter ist in Abbildung 5.10 zu sehen.

Somit sind alle Komponenten des Mikrowellenmagnetfeldapplikators bekannt. Nach erfolgtem Zusammenbau kann mit der Prozessierung begonnen werden. Zuvor werden im nächsten Abschnitt die Materialien angegeben.

### 5.3.2 Abmessungen, Materialien und Prozessierungsbedingungen

Die 50 cm lange Spule zur Erzeugung des Magnetfeldes besteht aus 500 m Installationskupferdraht mit einem Querschnitt von  $1.5 \text{ mm}^2$  und einer aus der Drahtlänge

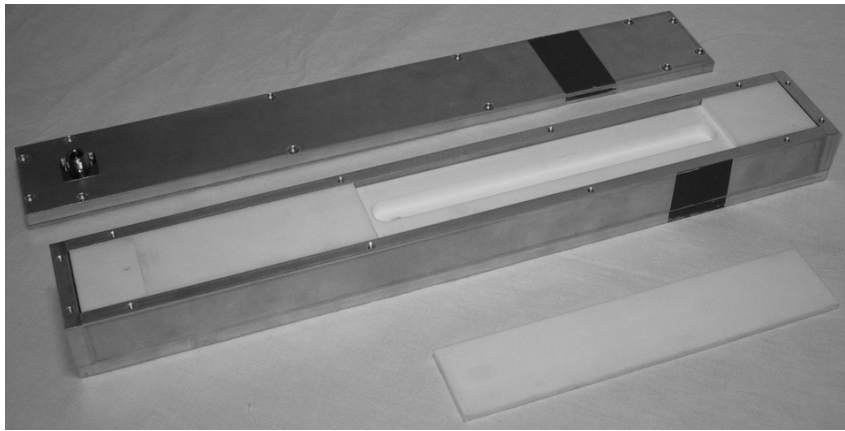


Abbildung 5.10: Zusammengebauter, noch geöffneter Hohlleiter.

und dem mittleren Umfang von ca. 20 cm geschätzten Windungszahl von ca. 2400 Windungen. Der spezifische Widerstand des Kupferdrahtes lässt bei längerem Betrieb darauf schließen, dass sich die Temperatur der gesamten Spule nur langsam erhöht. Um die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung zu überprüfen, wird die Spule leer betrieben und die Spulentemperatur gemessen. In Versuchen bestätigt sich, dass die Spulentemperatur bei Betrieb mit einem Strom von 5 A über den Zeitraum von einer Stunde auf ca. 80°C ansteigt und damit unter dem kritischen Wert von 100°C bleibt. Die gemessenen 80°C werden bereits nach ca. 45 Min. erreicht, bleiben dann aber durch die Wärmeabfuhr über die Luft näherungsweise konstant. Der Gleichstromwiderstand der Spule steigt von 6 Ω bei Zimmertemperatur auf 7.6 Ω bei 80°C.

Das gesamte Trägermaterial für die Spule ist aus Aluminium bzw. Aluminiumprofilen, dieses ist paramagnetisch. Somit erfährt das Feld im Inneren der Spule keine Beeinflussung. Durch die Länge der Spule ist sichergestellt, dass sich das Feld im Inneren homogen ausbreitet und die bei der Berechnung angenommene Gleichung für lange Zylinderspulen Gültigkeit behält.

Die Wände des Applikators sind aus Aluminium gefertigt und verschraubt, wobei durch eventuell vorhandene Schlitze zwischen den einzelnen Wandplatten bzw. auch zwischen dem Deckel und dem eigentlichen Applikator - bedingt durch die unterbrochenen Wandströme - Leckstrahlung auftreten kann. Dieses Phänomen wird in Kauf genommen, um die Fertigung dieses Versuchsprototypapplikators einfach zu halten.

Bedingt durch das im Hohlleiter verarbeitete Teflon ist die maximale Temperatur, bis zu der das polymerdotierte Zeolithpulver aufgeheizt werden kann, auf ca. 200°C beschränkt. Die anvisierte Prozessierungstemperatur liegt bei lediglich 100°C, so dass dies ausreicht.

Um eine reproduzierbare Prozessierung durchführen zu können, ist es unerlässlich, wohldefinierte Prozessparameter zu kennen und stets gleich einstellen zu können. Insbesondere zählen hierzu in der vorliegenden Anwendung die Stärke des Magnetfeldes sowie die im Applikator vorherrschende Temperatur des Zeolithpul-



vers. Die dazu benötigte Sensorik sowie die Einstellung dieser Parameter wird im folgenden Abschnitt betrachtet.

### 5.3.3 Sensorik zur Messung von Temperatur und Magnetfeld

Zur Messung der Temperatur innerhalb des Mikrowellenapplikators wird in selbigen der bereits aus Abschnitt 4.5.2 bekannte Temperatursensor eingebracht. Prinzipiell besteht bei eingebrachtem Metall immer die Gefahr, dass dieses die Feldkonfiguration verändert. Dies kann umgangen werden, wenn das Metall senkrecht zu elektrischen Feldlinien eingebracht wird. Auf diese Art wird der verwendete Thermosensor von der Seite her in den Applikator sowie das Zeolithpulver hineingesteckt. Damit steht das elektrische Feld, welches vom Boden zum Deckel des Hohlleiters verläuft, senkrecht zum Thermosensor, der von links nach rechts orientiert ist.

Um den Thermosensor einbringen zu können, muss eine Wand des Hohlleiters mit einer kleinen Bohrung versehen werden, und zwar in der Höhe, in der sich die Zeolithwanne befindet. Ebenfalls muss an der gleichen Stelle das Teflon durchbohrt werden, so dass der Sensor tatsächlich bis ins Pulver ragt. Damit ist dann die Messung der Temperatur des polymerdotierten Zeolithpulvers möglich. Sobald die Temperatur am Sensor  $100^{\circ}\text{C}$  erreicht hat, wird die Mikrowellenleistung zurückgefahren, bis sie nur noch die Prozesstemperatur hält.

Zur Verifikation der Homogenität innerhalb der Zeolithpulverwanne während der Heizung wird zwischen das polymerdotierte Zeolithpulver und den darüber angeordneten Teflondeckel Thermopapier eingebracht, das sich im Temperaturbereich zwischen  $80^{\circ}\text{C}$  und  $90^{\circ}\text{C}$  von weiß nach schwarz verfärbt. Damit lässt sich zwar nicht die Prozesstemperatur von  $100^{\circ}\text{C}$  überwachen, aber für den Test auf Homogenität ist die absolute Temperatur nur von untergeordneter Bedeutung. Mit diesem Thermopapier ist eine extrem einfache Methode gefunden, dieses Verhalten zu verifizieren. Das Ergebnis des Tests mit Thermopapier ist in Abbildung 5.11 dargestellt.

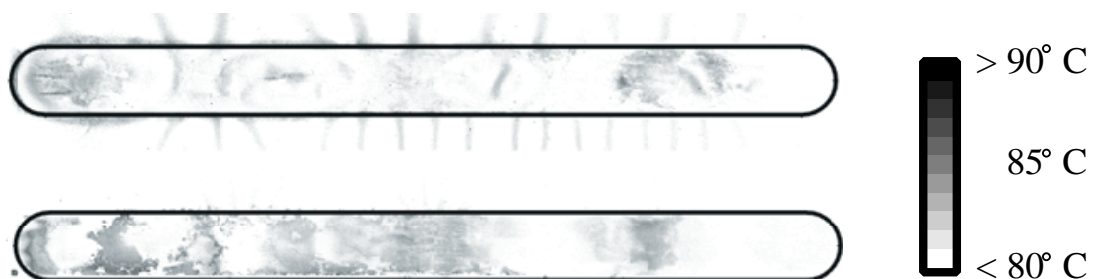


Abbildung 5.11: Temperaturmessung mit Thermopapier. Oben: bis  $85^{\circ}\text{C}$ ; unten: bis  $90^{\circ}\text{C}$ .

Im oberen Teil des Bildes ist die erste Messung gezeigt. Diese wurde bei Erreichen der Temperaturmarke von  $85^{\circ}\text{C}$  am Thermosensor beendet. Allerdings war dies etwas zu früh, da sich das Papier nur sehr wenig verfärbt hat. Im unteren Teil ist die zweite Messung bis  $90^{\circ}\text{C}$  gezeigt. Hier sind schon deutlicher die Graustufen der unterschiedlichen Temperaturen zu erkennen. Es muss jedoch bedacht werden, dass ein Temperaturbereich von nur  $10^{\circ}\text{C}$  bei einer Heiztemperatur von  $85^{\circ}\text{C}$  dargestellt ist, so dass diese Bilder optisch sehr sensible Messergebnisse liefern.

Man kann deutlich erkennen, dass die linke Seite der beiden Messungen etwas höhere Temperaturen anzeigt (dunklere Stellen), was darauf zurückzuführen ist, dass sich diese Seite nahe bei der Einspeisung befindet.

Die dunklen Streifen außerhalb des Wannenbereichs kommen von austretendem Wasser, das ebenfalls Mikrowellenleistung absorbiert und sich dabei erwärmt. Dieses Wasser ist in dem polymerdotierten Zeolithpulver gespeichert und tritt bei der Polymerisation aus.

Die Messung des Magnetfeldes geschieht mit einem Hallsensor [39], der in die Spule hineingehalten wird. Er ist dabei so orientiert, dass er das maximale magnetische Feld entlang der Spulenchse erfasst. Im gleichen Diagramm in Abbildung 5.12 ist auch die Berechnung der Spule aufgetragen, wobei die offensichtliche Abweichung eindeutig auf die nicht genau bekannte Anzahl an Windungen bei der praktisch realisierten Spule zurückzuführen ist. Aus einer Rückrechnung anhand der Diagrammkurve kann diese Windungszahl zu ca. 1700 bestimmt werden. Zur Überprüfung der Homogenität des Magnetfeldes innerhalb der Spule wird die Lage des Hallsensors variiert. Es ergibt sich ein sehr gleichmäßiges Magnetfeld innerhalb der Spule.

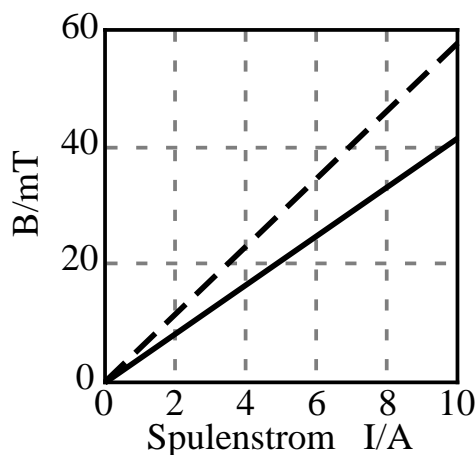


Abbildung 5.12: Messung und Rechnung der Flussdichte in der Zylinderspule.  
Messung (—), Rechnung (- - -).

Im Anforderungskatalog für das magnetische Feld bzw. die magnetische Flussdichte ist eine Stärke von mindestens  $10\text{ mT}$  gefordert. Wie aus der gemessenen Kurve leicht zu erkennen ist, wird diese Flussdichte bereits mit einem Strom von  $2.5\text{ A}$  erreicht. Betreibt man die Spule bei der problemlos über längere Zeit

einprägbaren Stromstärke von 5 A, so ergibt sich eine Flussdichte von 20 mT, was deutlich über der geforderten liegt. Damit ist sichergestellt, dass die gewünschte Prozessierung auf alle Fälle vollzogen werden kann.

### 5.3.4 Einsatz des Mikrowellenmagnetfeldapplikators

Zunächst muss die Wanne des geöffneten Hohlleiters mit polymerdotiertem Zeolithpulver gefüllt werden. Anschließend wird die Wanne mit der Teflonabdeckung verschlossen und schließlich der Hohlleiter geschlossen, indem der Deckel mit übereinstimmenden Farbmarkierungen aufgeschraubt wird.

Der gesamte Rechteckhohlleiter wird in die Zylinderspule eingeführt, und zwar so, dass die Öffnung für den Thermosensor zugänglich bleibt. Der Thermosensor wird dann so weit in den Hohlleiter hineingeschoben, dass die Temperatur während der Prozessierung möglichst in der Mitte der Zeolithpulverwanne gemessen wird.

Als Nächstes werden die Komponenten verkabelt, d. h. die Spule wird an eine Stromquelle mit mindestens 5 A Stromfähigkeit angeschlossen. Der N-Stecker-Koaxialeingang des Rechteckhohlleiters wird über ein verlustarmes Leistungs-koaxialkabel mit dem 7/16-Stecker-Koaxialausgang der Mikrowellenquelle verbunden.

Wenn alle Komponenten verbunden sind, muss zuerst der Strom in der Spule langsam hochgefahren werden. Sobald dieser die Sollstärke von 5 A erreicht hat, ist das polymerdotierte Zeolithpulver einer magnetischen Flussdichte von 20 mT ausgesetzt und die Prozessierung mit Mikrowellen kann begonnen werden (siehe Abbildung 5.13). Um eine hohe Heizrate zu erhalten, d. h. die Prozess-temperatur schnell zu erreichen, wird die Mikrowellenquelle am Anfang mit voller Leistung gefahren. Sobald die Endtemperatur (100°C) erreicht ist, wird die Leistung auf den Wert zurückgefahren, mit dem diese Temperatur lediglich gehalten wird.

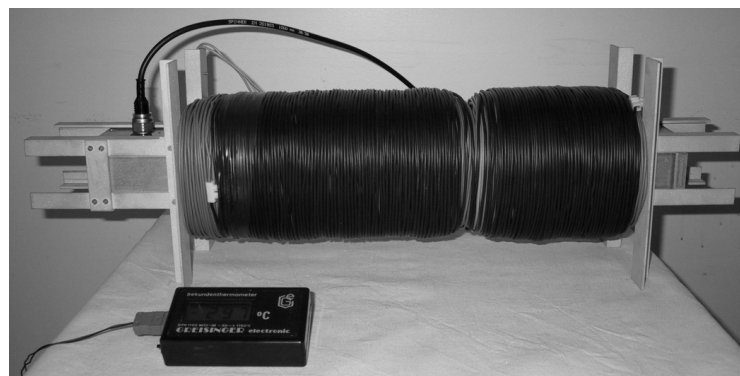


Abbildung 5.13: Prozessierung im Mikrowellenmagnetfeldapplikator.

Nach dem Absolvieren der Prozessdauer wird zunächst die Mikrowellenquelle ausgeschaltet und dann der Spulenstrom langsam auf Null reduziert. Hiernach kann die Apparatur auseinandergenommen werden, um die fertig prozessierten Nanostrukturen zu entnehmen.

## 5.4 Prozessierungsergebnisse des dotierten Zeolithpulvers

In diesem Abschnitt werden die Prozessierungsergebnisse mit dem erstmalig eingesetzten Mikrowellenmagnetfeldapplikator vorgestellt. Besonderes Augenmerk wird darauf gerichtet, welche anfänglichen Erwartungen erfüllt werden bzw. welche nicht, oder welche Erwartungen sogar übertroffen werden.

Für erste Prozessierungsversuche werden die folgenden vier Prozessparameter gewählt:

- kein statisches Magnetfeld; Prozessierungsdauer 5 Min.
- kein statisches Magnetfeld; Prozessierungsdauer 30 Min.
- statisches Magnetfeld von 20 mT ; Prozessierungsdauer 5 Min.
- statisches Magnetfeld von 20 mT ; Prozessierungsdauer 30 Min.

Diese vier Prozesse werden nacheinander abgearbeitet und die Ergebnisse ausgewertet. Davon werden die Ergebnisse der Versuche mit 30 Min. Prozessierungsdauer besprochen, da diese die höhere Aussagekraft haben. Anhand der Analyse der Ergebnisse wird eine Aussage gemacht, ob die erwarteten Effekte eintreten und welche weiteren Erkenntnisse gewonnen werden können.

Das polymerdotierte Zeolithpulver vor der Prozessierung ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Wie bei allen nun folgenden Aufnahmen handelt es sich bei dem Bild um eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme, die im Labor für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe entstand.

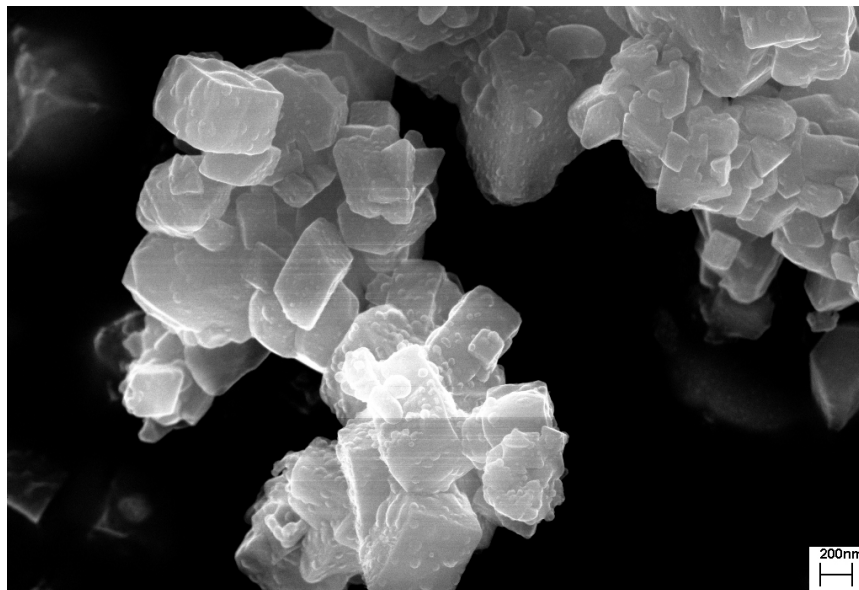


Abbildung 5.14: Rasterelektronenmikroskopaufnahme des dotierten Pulvers vor der Prozessierung. Skala: 200 nm.

Man erkennt sehr schön die Würfelform der befüllten Zeolithkäfige. Ebenso ist keine ausgerichtete Struktur zu erkennen. Die gezeigten Teilchen sind sehr klein, wie am Maßstab von 200 nm rechts unten im Bild zu sehen ist.

Die Prozesse ohne statisches Magnetfeld werden in Abschnitt 5.4.1 ausgewertet, jene mit statischem Magnetfeld in Abschnitt 5.4.2.

### 5.4.1 Ergebnisse im Applikator ohne überlagertes Magnetfeld

Die Ergebnisse ohne überlagertes statisches Magnetfeld sind unter Chemikern bereits aus zahlreichen Experimenten bekannt [35], allerdings unter Einsatz konventioneller Heizmethoden. Unter diesem Aspekt sind auch diese Ergebnisse neu und interessant, da sie eine Aussage erlauben, ob allein schon der Einsatz der Mikrowelle veränderte Ergebnisse bringt. Außerdem sind diese Ergebnisse als Referenz gegenüber denen, die unter dem Einfluss des statischen Magnetfeldes gewonnen werden, anzusehen.

Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme, bei der das Pulver während der Prozessierung keinem Magnetfeld ausgesetzt war und eine Prozessierungsdauer von 30 Minuten hinter sich hat, ist in Abbildung 5.15 zu sehen.

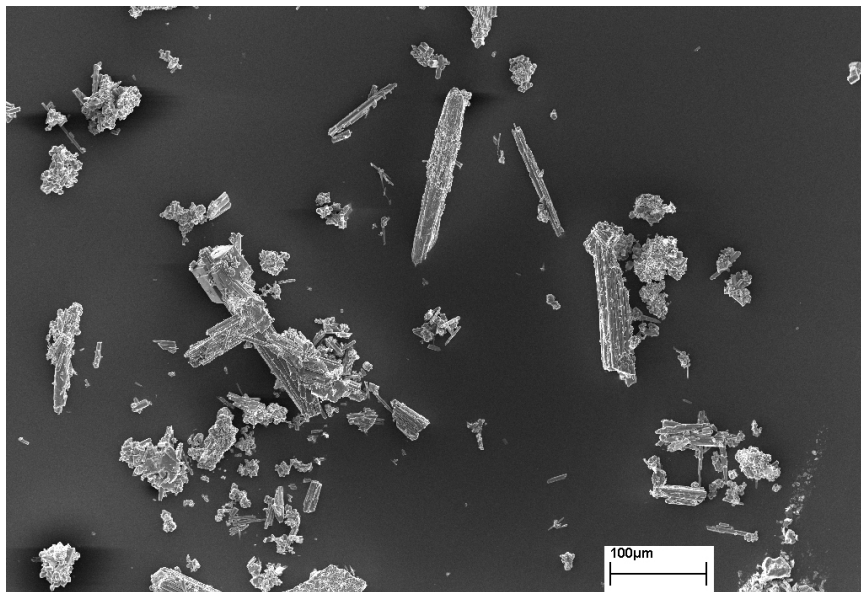


Abbildung 5.15: Rasterelektronenmikroskopaufnahme des dotierten Pulvers nach 30 Minuten Prozessierung ohne Magnetfeld. Skala: 100  $\mu\text{m}$ .

Man erkennt keine besonders ausgeprägte Ausrichtung der Polymere. Chemische Analysen weisen aber einen höheren Umsetzungsgrad gegenüber konventionell prozessierten Proben auf. Somit liegt der Verdacht eines Vorteils der Mikrowelle nahe.

Das dotierte Pulver mit einer Prozessierungsdauer von 30 Minuten ohne angelegtes Magnetfeld ist in Abbildung 5.16 zu sehen. Die Aufnahme hat eine zehnfach größere Auflösung.

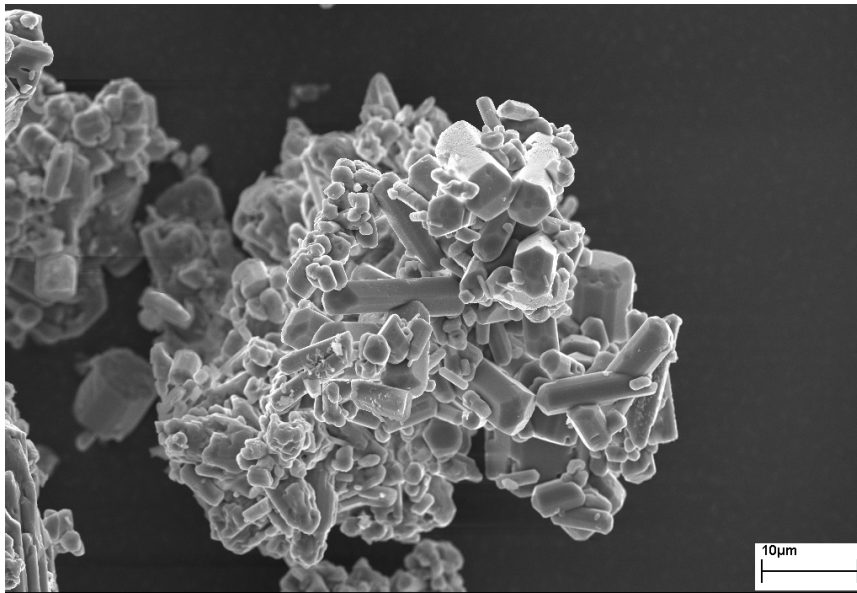


Abbildung 5.16: Rasterelektronenmikroskopaufnahme des dotierten Pulvers nach 30 Minuten Prozessierung ohne Magnetfeld. Skala:  $10\ \mu\text{m}$ .

Zu erkennen ist eine ausgeprägte Unordnung. Nur wenige Polymere haben sich zu längeren Ketten verbunden, es sind fast ausschließlich kleine Blöcke zu sehen.

Abbildung 5.17 zeigt eine andere Stelle des Polymers, an dem auch ohne Magnetfeld eine gewisse Ausrichtung stattgefunden hat. Allerdings ist dies eher zufällig bedingt durch die Lage der Zeolithketten bei der Prozessierung.

Abbildung 5.18 zeigt eine sehr stark vergrößerte Aufnahme mit einer Skala von  $1\ \mu\text{m}$ . Die ungeordnete Verkettung der Polymere ist im Detail deutlich zu erkennen.

Als Fazit der Prozessierung der polymerdotierten Zeolithpulver im Mikrowellenapplikator ohne angelegtes statisches Magnetfeld kann festgehalten werden, dass die Mikrowellenheizung gegenüber der konventionellen Heizung zu einem höheren Umsetzungsgrad führt, d. h. mehr Polymere werden in Polymerketten umgewandelt. Es sei an dieser Stelle aber ausdrücklich darauf hingewiesen, dass es sich hierbei nicht um einen Mikrowelleneffekt handelt. Dieses Phänomen ist vor allem auf die enorme Heizrate der Mikrowelle sowie den direkten Energieeintrag zurückzuführen und könnte mit entsprechendem Aufwand auch mit anderen Heizverfahren erreicht werden.

Ohne angelegtes Magnetfeld ist aber, wie zu erwarten, keine Ausrichtung der Polymerketten zu erkennen und die Ketten sind auch nicht außergewöhnlich lang. Ob sich bei der Prozessierung mit angelegtem Magnetfeld daran etwas ändern wird, ist Gegenstand der Untersuchungen im nächsten Abschnitt.

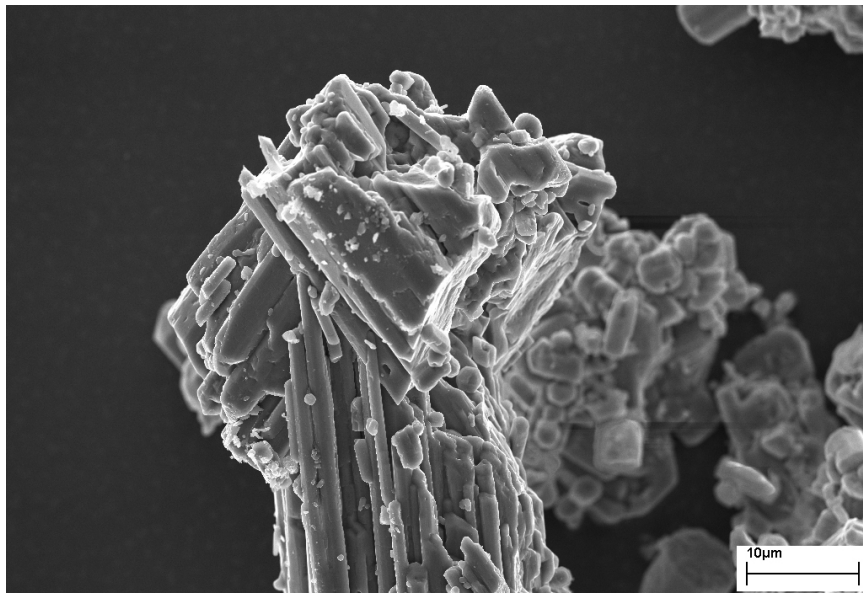


Abbildung 5.17: Rasterelektronenmikroskopaufnahme des dotierten Pulvers nach 30 Minuten Prozessierung ohne Magnetfeld. Skala:  $10\ \mu\text{m}$ .

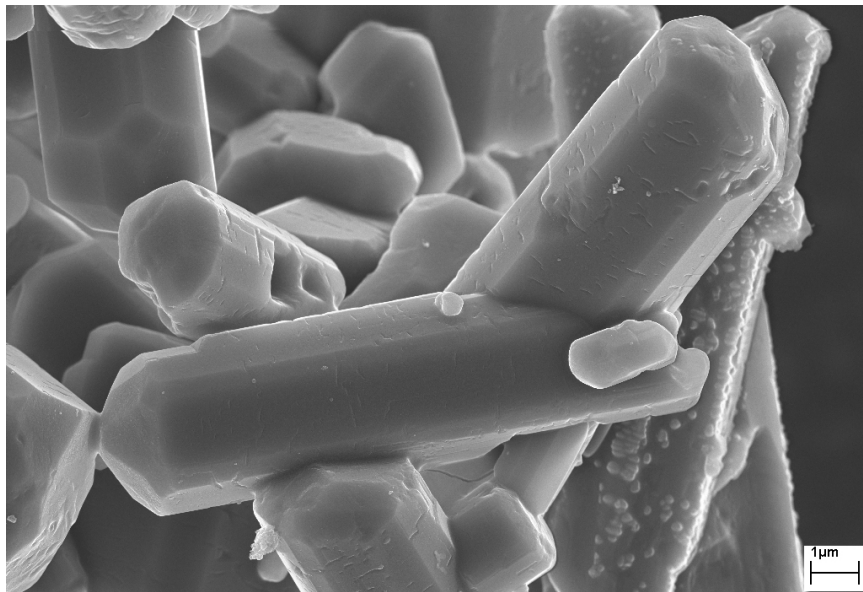


Abbildung 5.18: Rasterelektronenmikroskopaufnahme des dotierten Pulvers nach 30 Minuten Prozessierung ohne Magnetfeld. Skala:  $1\ \mu\text{m}$ .

#### 5.4.2 Ergebnisse im Applikator mit überlagertem Magnetfeld

Die Ergebnisse mit überlagertem statischen Magnetfeld werden hier weltweit erstmalig vorgestellt. Als Vergleichsreferenz dienen die Ergebnisse aus Abschnitt 5.4.1, die ohne den Einfluss des statischen Magnetfeldes gewonnen wurden.

Wiederum wird unter den einleitend in Abschnitt 5.4 angegebenen Bedingun-

gen mit Polymeren dotiertes Zeolithpulver prozessiert.

Abbildung 5.19 zeigt das Ergebnis des Pulvers, das bei der Prozessierung einem Magnetfeld von 20 mT ausgesetzt war und eine Prozessierungsdauer von 30 Minuten hinter sich hat.

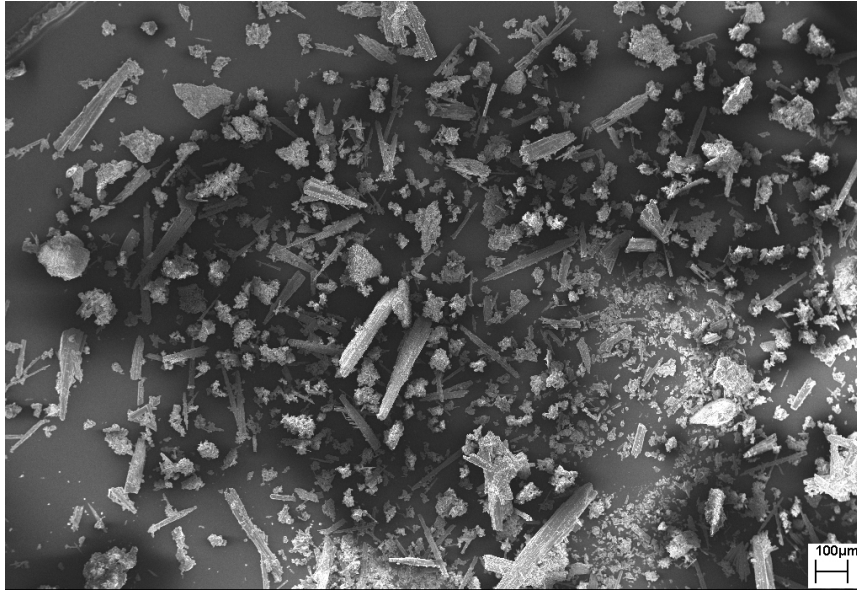


Abbildung 5.19: Rasterelektronenmikroskopaufnahme des dotierten Pulvers nach 30 Minuten Prozessierung mit Magnetfeld. Skala: 100  $\mu\text{m}$ .

Im Gegensatz zu Abbildung 5.15 erkennt man eine ausgeprägte Ausrichtung der Polymere. Chemische Analysen weisen auch hier einen höheren Umsetzungsgrad gegenüber konventionell prozessierten Proben auf. Wiederum ist die Heizung mit Mikrowellen von Vorteil.

Eine andere Skalierung (Abbildung 5.20) zeigt den Effekt der Ausrichtung noch etwas deutlicher, ohne bereits in die Details zu gehen.

Nochmals erkennt man die ausgeprägte Ausrichtung der Polymere. Das Magnetfeld ist offensichtlich Ursache für diese Ausrichtung und die Bildung langer Ketten.

Abbildung 5.21 zeigt nochmals vergrößert einen Bildausschnitt.

Hier gilt das bereits bei Abbildung 5.19 bzw. Abbildung 5.20 Gesagte. Sehr schön zu erkennen ist die Gleichmäßigkeit der Ausrichtung sowie die bisher nie gesehene Länge der Polymerketten.

Das dotierte Pulver mit einer Prozessierungsdauer von 30 Minuten mit angelegtem Magnetfeld ist in Abbildung 5.22 bei gleicher Skalierung an einer anderen Stelle zu sehen.

Als Fazit der Prozessierung der polymerdotierten Zeolithpulver im Mikrowellenapplikator mit angelegtem statischen Magnetfeld bleibt festzustellen, dass die Mikrowellenheizung gegenüber der konventionellen Heizung zu einem höheren Umsetzungsgrad führt, wie bereits in Abschnitt 5.4.1 gesehen. Zusätzlich ergibt sich



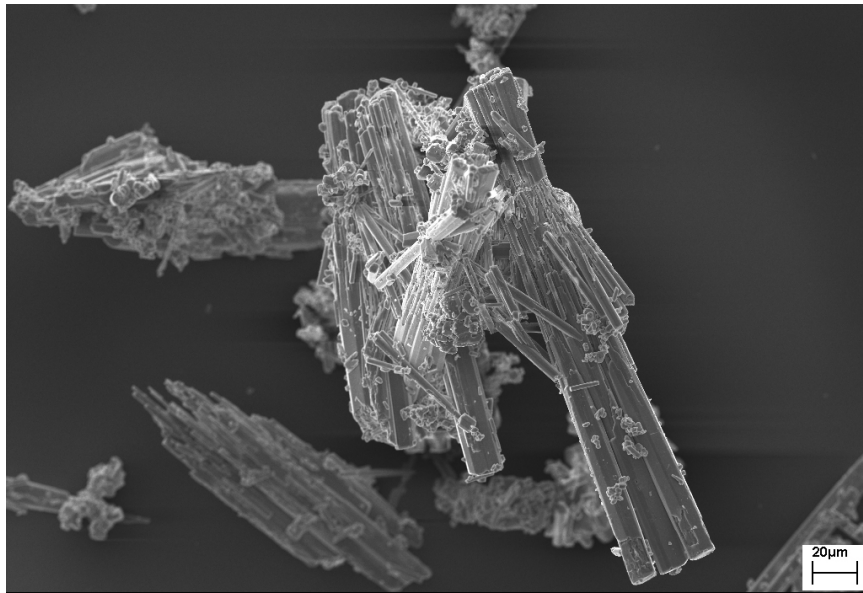


Abbildung 5.20: Rasterelektronenmikroskopaufnahme des dotierten Pulvers nach 30 Minuten Prozessierung mit Magnetfeld. Skala:  $20\ \mu\text{m}$ . Lange Ketten sind zu erkennen.

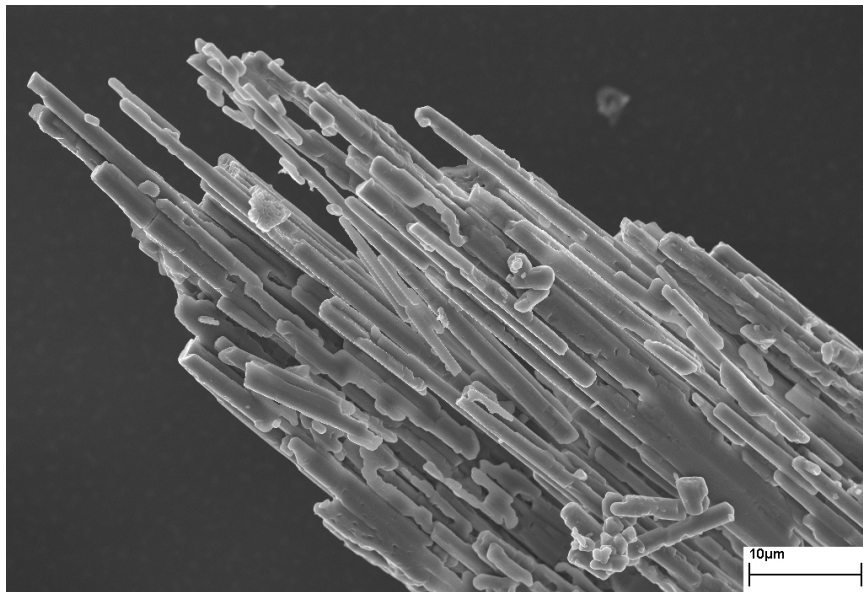


Abbildung 5.21: Rasterelektronenmikroskopaufnahme des dotierten Pulvers nach 30 Minuten Prozessierung mit Magnetfeld. Skala:  $10\ \mu\text{m}$ . Lange Stäbe durch die Ausrichtung sind deutlich zu erkennen.

durch das angelegte statische Magnetfeld eine signifikante Ausrichtung der Polymerketten sowie ebenfalls bedingt durch das statische Magnetfeld längere Ketten, welche auf die stattfindende Ausrichtung zurückzuführen sind. Das angelegte Magnetfeld verursacht somit eindeutig Effekte in den Polymerketten.



Abbildung 5.22: Rasterelektronenmikroskopaufnahme des dotierten Pulvers nach 30 Minuten Prozessierung mit Magnetfeld. Skala:  $10\ \mu\text{m}$ . In der Mitte ist ein Ring deutlich zu erkennen.

## 5.5 Prozessierung unter statischem Magnetfeld

Die Ausrichtung der Polymerketten durch das Magnetfeld konnte bewiesen werden. Ebenso ist der Umsetzungsgrad im Mikrowellenprozess deutlich höher als im konventionellen Prozess.

Es hat sich gezeigt, dass der konstruierte Applikator sowohl von der Homogenität der Mikrowellenheizung her als auch von der Stärke des Magnetfeldes für diese Anwendung alle Anforderungen sehr gut erfüllt.

Die leichte und einfache Handhabung dieses Applikators macht weitere Untersuchungen einfach und gestattet, aufgetretene Phänomene genauer einzugrenzen, indem die Parameter *Magnetfeldstärke*, *Prozessdauer* und *Polymerdotierungsstärke* systematisch variiert werden.

# Zusammenfassung

Nanostrukturen werden in Zukunft eine immer größere Bedeutung erlangen, da mit fortschreitender technologischer Beherrschung der Herstellung kleinerer Strukturen immer breitere Anwendungsbereiche für diese erschlossen werden. Im Rahmen des in dieser Arbeit behandelten interdisziplinären Projekts wurde hierfür durch die Anwendung der Mikrowellenheizung in der nanotechnologischen Prozesstechnik ein wichtiger Beitrag geleistet. Erstmals können Zeolithkäfige und Zeolithröhren als formgebende Elemente (Gussformen) für Nanobausteine erfolgreich eingesetzt werden. Der speziell hierfür entwickelte Applikator gestattet die hybride Prozessierung von Nanostrukturen durch die Überlagerung eines wohldefinierten Mikrowellenfeldes mit einem statischen Magnetfeld.

Ausgangspunkt für sämtliche Berechnungen war die erstmalig in diesem Umfang durchgeführte Vermessung der dielektrischen Eigenschaften der Zeolithe und Zeolithgele, insbesondere deren Temperatur- und Frequenzverhalten sowie deren Verhalten bei der Prozessierung. Zum ersten Mal war es somit möglich, Mikrowellenapplikatoren für die Zeolithsynthese nicht mit ungesicherten Näherungswerten von Wasser oder Kochsalzlösungen zu berechnen, sondern die genauen Materialparameter einzubeziehen.

Basis für die Auslegung künftiger Heizanlagen zur Zeolithgelprozessierung sind die Untersuchungen zum Einfluss der gewählten Verteilung des Leistungseintrags. Der dazu entworfene Referenzapplikator ermöglicht die Prozessierung mit verschiedenen definiert vorgebbaren Leistungseinträgen im Prozessgut. Damit ist eine wissenschaftlich fundierte Untersuchung des Einflusses der Heizstrategie auf die Qualität des Endprodukts möglich. Die Überwachung des Heizprozesses erfolgt mit einer auf Ultraschall basierenden In-Situ-Diagnostik. Durch Vergleich mit bekannten Referenzmessungen lässt sich damit eine genaue Aussage über den Stand der Prozessierung treffen. Ein Vergleich mit der konventionellen Beheizung des Applikators liefert eine für die Mikrowellenheizung wesentlich höhere erreichbare Heizrate als wichtigsten Vorteil. Ein sogenannter Mikrowelleneffekt kann nicht beobachtet werden.

Zur Prozessierung größerer Mengen von Zeolithen aus Zeolithgelen ist ein Durchflussapplikator entwickelt worden. Dieser gestattet es, die engen Vorgaben,

die für einen guten Kristallisationsvorgang erforderlich sind, auch im kontinuierlichen Durchflussbetrieb sicher zu erreichen. Eine solche Prozessierung im kontinuierlichen Betrieb war bis dahin lediglich in konventionell beheizten Anlagen möglich. Für eine sehr hohe Qualität der Zeolithkristalle ist aber der Einsatz einer Mikrowellenheizstufe zur schnellen Erreichung der Prozesstemperatur unabdingbar. Erst die damit erreichbare hohe Güte der Prozessierungsprodukte lässt eine großtechnische Realisierung lohnend erscheinen.

In dieser Arbeit wurde dafür der Weg von der dielektrischen Charakterisierung der Prozessierungsstoffe über die Möglichkeiten der Zeolithgelprozessierung bis hin zur großtechnischen Herstellung und eine sich daran anschließende neuartige Anwendung in der Nanostrukturgewinnung aufgezeigt.

# Anhang A

## Dielektrische Eigenschaften der Materialien

Der Einfluss des elektromagnetischen Feldes auf Materie beruht auf der Wechselwirkung zwischen der elektrischen Feldstärke und der Ladung der Elementarteilchen, also der positiv geladenen Atomrümpfe und der negativ geladenen Elektronen bzw. der Existenz polarisierbarer Dipole. Diese werden vom einwirkenden Feld mit dessen Frequenz zu Schwingungen angeregt. Dies führt zu Wärmeverlusten und wird in den dielektrischen Eigenschaften der Materie berücksichtigt.

### A.1 Wechselwirkung der Materie mit dem elektrischen Feld

Geladene Teilchen, welche nicht am Leitungsmechanismus beteiligt sind, erfahren unter Einwirkung eines elektrischen Feldes eine begrenzte Auslenkung aus ihrer Ruhelage. Da eine derartige Auslenkung für positive und negative Teilchen in entgegengesetztem Sinne erfolgt, resultiert eine Ladungstrennung im elektrischen Feld (elektrische Polarisation) [43], [40], [41], [42]. Dabei werden Dipole induziert oder permanente Dipole ausgerichtet. In einem elektrischen Wechselfeld bewirkt dies einen Verschiebungsstrom.

Zur Beschreibung dielektrischer Erscheinungen dienen die Feldgrößen  $\vec{E}$  (elektrische Feldstärke) und  $\vec{D}$  (dielektrische Verschiebung) sowie die Polarisation  $\vec{P}$ . Die Größen  $\vec{E}$  und  $\vec{D}$  sind in Anwesenheit polarisierter Materie durch die Beziehung

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \quad \text{bzw.} \quad (\text{A.1})$$

$$\vec{D} = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot \vec{E} \quad (\text{A.2})$$

mit der Dielektrizitätszahl (Permittivität)  $\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$  miteinander verknüpft.

Die Gültigkeit von Gleichung (A.2) setzt einen linearen Zusammenhang zwischen  $\vec{D}$  und  $\vec{E}$  voraus. Ferner wird angenommen, dass die Vektoren des elektrischen Feldes und der dielektrischen Verschiebung in die gleiche Richtung weisen. Ist die letzte Voraussetzung nicht erfüllt, so ist  $\varepsilon_r$  ein Tensor, dessen Komponenten von den Eigenschaften des betrachteten kristallinen Mediums und von der Wahl des Koordinatensystems in Bezug auf die Kristallachsen abhängen [11], [41], [42].

## A.2 Polarisationsmechanismen

Durch die positive Ladung der Atomrümpfe und die negative Ladung der Elektronen findet normalerweise eine Ausrichtung dieser Ladungen entlang des angelegten elektrischen Feldes statt (Elektronen zeigen in die Richtung des (+)-Pols, Atome in die Richtung des (-)-Pols). Ähnliche Effekte beobachtet man auch für Ionen bzw. Dipole. Man nennt solche Ausrichtungen Polarisation.

Je nach Art der Polarisation unterscheidet man zwischen Elektronenpolarisation, Ionenpolarisation und Orientierungspolarisation.

### Elektronenpolarisation

Bei der Elektronenpolarisation findet eine Verschiebung bzw. Deformation der Elektronenhülle eines Atoms statt. Dies wird durch ein Dipolmoment beschreibbar, wobei dieses abhängig von der Ladung des Atomkerns und der Anzahl seiner Hüllelektronen ist. Die Polarisierbarkeit des Einzelatoms ist nur vom Atomradius abhängig und infolge der geringen Masse der Elektronen noch bei sehr hohen Frequenzen wirksam [44], [41], [42].

### Ionenpolarisation

In Substanzen, die Ionen enthalten, tritt ein ionischer Anteil der elektrischen Polarisierbarkeit auf. Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes wird eine gegenläufige Verschiebung positiver und negativer Ionen hervorgerufen. Genauso wie bei der Elektronenpolarisation wird hier auf Grund der Ionenverschiebung ein Dipolmoment induziert [44], [41], [42].

### Orientierungspolarisation

Im Gegensatz zur Elektronen- und Ionenpolarisation werden bei der Orientierungspolarisation permanente Dipole ausgerichtet. In Abwesenheit eines elektrischen Feldes sind die Orientierungen der Dipole infolge der thermischen Bewegung statistisch verteilt, so dass makroskopisch keine Polarisation des Mediums existiert. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes werden die Dipole partiell in Richtung des

elektrischen Feldes orientiert; die vektorielle Addition der Dipolmomente liefert dann eine makroskopische Polarisierung des Mediums, welche mit der Feldrichtung zusammen fällt [44], [41], [42].

### A.3 Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätszahl

Im statischen Fall (Anlegen eines Gleichfeldes) erfährt die gespeicherte elektrische Energie zwischen zwei Platten eine Vervielfachung um den Faktor der relativen Dielektrizitätszahl (Vakuum:  $\varepsilon_r = 1$ ). Ist das Material elektrisch nicht leitend, so findet keine Energieumwandlung auf Grund von Stromfluss durch das Material bei angelegter Spannung über das Material entsprechend dem ohmschen Gesetz statt. Das gleiche (elektrisch nicht leitfähige) Material kann aber im Falle eines Wechselfeldes durchaus zu Verlusten führen, die durch ein Umdrehen der Dipole des polarisationsfähigen Materials verursacht werden. Dies rührt daher, dass zum Umdrehen der Dipole Energie aufgewendet werden muss, die man dem angelegten Wechselfeld entnimmt. Man drückt diesen Sachverhalt dadurch aus, dass man die relative Dielektrizitätszahl als komplexe Zahl einführt, wobei der Realteil nach wie vor dem tatsächlichen Vervielfachungsfaktor entspricht [40], [14], [41], [42], [44]. Der Anteil der in Wärme umgewandelten elektrischen Energie am gesamten Polarisationsfähigkeitsvermögen des Materials wird mathematisch durch den Imaginärteil der relativen komplexen Dielektrizitätszahl beschrieben. Man definiert folglich ein komplexes  $\underline{\varepsilon}_r = \varepsilon_r' - j\varepsilon_{r,D}''$ .

Die Elektronen- bzw. Ionenpolarisation beruht auf der Auslenkung von Ladungsträgern aus ihrer Ruhelage. Da die Ladungsträger (Elektronen, Ionen) eine Masse besitzen, ist die Dielektrizitätszahl eines Mediums frequenzabhängig. Aus der Auslenkung der Ladungsträger resultieren dielektrische Verluste, welche durch den Imaginärteil  $\varepsilon_{r,D}''$  der Dielektrizitätszahl charakterisiert werden.

### A.4 Leitfähigkeit als Anteil der dielektrischen Verluste

Besitzt ein Material im Gegensatz zur bisherigen Annahme eine elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ , so führt dies bereits bei einer Frequenz von null Hertz (Gleichstrom) zur Wärmeumwandlung im Material. Diese Umwandlung von elektrischer Energie in thermische geschieht durch Stromfluss. Dieses physikalische Phänomen (ohmsches Gesetz) ist frequenzunabhängig und bleibt auch bei Wechselstrom bis zu sehr hohen Frequenzen erhalten.

Geht man vom Durchflutungsgesetz der Maxwellgleichungen aus (Gleichung (A.3)), so lassen sich die Verluste mathematisch in den Imaginärteil der relativen, komplexen Dielektrizitätszahl einrechnen, indem die Stromdichte  $\vec{J}$ , welche mit dem elektrischen Feld  $\vec{E}$  durch die Leitfähigkeit  $\sigma$  verknüpft ist, durch die

elektrische Feldstärke allein ausgedrückt wird, während die Leitfähigkeit in die dielektrische Verschiebung  $\vec{D}$  eingerechnet wird. Dies ist in folgenden Umformungen verdeutlicht, wobei harmonische Zeitabhängigkeit vorausgesetzt ist ( $\partial/\partial t \Rightarrow j\omega$ ):

$$\begin{aligned}\nabla \times \vec{H} &= \vec{J} + j\omega\vec{D} = \sigma\vec{E} + j\omega\varepsilon_0\varepsilon_r\vec{E} = (\sigma + j\omega\varepsilon_0(\varepsilon_r' - j\varepsilon_r''))\vec{E} \\ &= j\omega\varepsilon_0\vec{E} \cdot (\varepsilon_r' - j(\varepsilon_r'' + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}))\end{aligned}\quad (\text{A.3})$$

Man fasst die Verluste zusammen:

$$\varepsilon_r'' = \varepsilon_{r,D}'' + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}\quad (\text{A.4})$$

Somit erhält man

$$\nabla \times \vec{H} = j\omega\varepsilon_0\vec{E} \cdot (\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'')\quad (\text{A.5})$$

$\varepsilon_r''$  repräsentiert dabei die gesamten Verluste des Materials. Dies ist nur bei Dielektrika gültig, da für metallische Leiter keine Permittivität definiert ist<sup>1</sup>. Ferner definiert man den Verlustfaktor  $\tan \delta$  durch  $\tan \delta = \varepsilon_r''/\varepsilon_r'$ .

---

<sup>1</sup>ohne  $\varepsilon_r'$  kann kein  $\varepsilon_{r,D}''$  existieren.



# Anhang B

## Umwandlung elektromagnetischer Energie in Wärme

Elektromagnetische Energie wird im Material durch Verluste in Wärme umgesetzt. Dies geschieht gemäß dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik, der besagt, dass die in einem System enthaltene Gesamtenergie stets konstant bleibt [39], [45], [22]. Der 1. Hauptsatz besagt weiterhin, dass die einem System zugeführte Energie gleich der vom System aufgenommenen Energie abzüglich der abgegebenen Energie ist. Dies bedeutet, dass zugeführte elektromagnetische Energie entweder im Material in Wärme umgewandelt wird oder das Material wieder verlässt. Der Anteil, der in Wärme umgewandelt wird, hängt dabei von den Materialeigenschaften ab, insbesondere von der Fähigkeit des Materials, mit dem elektromagnetischen Feld zu wechselwirken.

Die zugeführte elektromagnetische Leistung  $P_{z,el}$  wird dabei zum Teil  $P_{h,el}$  in Wärme umgewandelt und zum Teil  $P_{r,el}$  reflektiert bzw.  $P_{t,el}$  transmittiert. Angestrebt wird dabei, dass möglichst  $P_{z,el} = P_{h,el}$  ist, während  $P_{r,el} = 0$  und  $P_{t,el} = 0$  sind. Die Heizleistung  $P_{h,el}$ , welche sich im Beobachtungszeitraum  $t$  zur Energie  $W_h$  aufsummiert, sorgt für eine Erhöhung der Temperatur des Materials gemäß der Wärmekapazität  $c_{Mat}$  des Materials:

$$W_h = P_{h,el} \cdot t = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c_{Mat} \cdot dT = m \cdot c_{Mat} \cdot \Delta T \quad (\text{B.1})$$

$\Delta T$  steht dabei für die Zunahme der Temperatur,  $m$  ist die Masse des beheizten Materials. Die Wärmekapazität  $c_{Mat}$  selbst kann temperaturabhängig sein, wobei dann anstelle von  $\Delta T$  das Integral über die Temperatur von  $T_1$  bis  $T_2$  angesetzt

werden muss.

## B.1 Wellengrößen im Material

Die Verluste im Material werden durch den Verlustfaktor des Materials  $\tan \delta$  bzw.  $\varepsilon_r''$  beschrieben. Weitere Größen, die das Heizverhalten eines Materials bestimmen, sind die Eindringtiefe  $\delta$  sowie die Wellenlänge im Material  $\lambda_{Mat}$ . Beide haben Einfluss auf die räumliche Verteilung der elektromagnetischen Energie im Material und sind sowohl abhängig von  $\varepsilon_r'$  als auch von  $\varepsilon_r''$ .

Die Wellenlänge  $\lambda_{Mat}$  hängt von der Betriebsfrequenz  $f_{MW}$  der Mikrowellenquelle und der Permittivität des Materials ab. Von der Wellenlänge wiederum hängt die Größenordnung der Eindringtiefe ab, wobei die Stärke der Feldabschwächung durch die Materialverluste bestimmt wird.

Die Wellenlänge in einem Material mit Verlusten berechnet sich nach einigen Umformungen der in [8] angegebenen Gleichungen aus

$$\lambda_{Mat} = \lambda_0 \cdot \sqrt{\frac{2}{\mu_r \varepsilon_r' \cdot \left( \sqrt{1 + (\varepsilon_r''/\varepsilon_r')^2} + 1 \right)}} \quad (\text{B.2})$$

wobei  $\lambda_0$  für die Freiraumwellenlänge im Vakuum steht ( $\lambda_0 = c_0/f_{MW}$ ). Die Dämpfungskonstante in einem Material mit Verlusten berechnet sich ebenfalls nach einigen Umformungen weiterer in [8] angegebener Gleichungen zu

$$\alpha_{Mat} = \frac{\sqrt{\mu_r \varepsilon_r' \cdot \left( \sqrt{1 + (\varepsilon_r''/\varepsilon_r')^2} - 1 \right)}}{\sqrt{2} \cdot \lambda_0} \quad (\text{B.3})$$

Daraus lässt sich sofort die Eindringtiefe angeben, die aus  $e^{-\alpha z} = 1/e$  bestimmt werden kann. Die Eindringtiefe  $\delta$  ergibt sich aus  $e^{-\alpha \delta} = e^{-1}$  zu  $\delta = 1/\alpha_{Mat}$ .

## B.2 Zusammenhang der Feldgrößen und Ströme mit der Wärmeleistung

Die elektrischen Verluste führen zu einer Temperaturerhöhung des Materials entsprechend der ortsabhängigen, lokal existierenden elektrischen Feldstärke  $\vec{E}$  gemäß der sich daraus ergebenden lokalen elektromagnetischen Verlustleistungsdichte  $p_{V,el}$  mit

$$p_{V,el} = \frac{1}{2} \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'' \cdot \vec{E} \cdot \vec{E}^* \quad (\text{B.4})$$

Die Heizleistung im zu heizenden Volumen  $V$  erhält man aus der Integration der Verlustleistungsdichte über das Volumen, womit Gleichung (B.4) folgende Form annimmt:

$$P_{h,el} = \int_V p_{V,el} dV = \frac{1}{2} \omega \varepsilon_0 \int_V \varepsilon_r'' \cdot \vec{E} \cdot \vec{E}^* dV \quad (\text{B.5})$$

$\varepsilon_r''$  ist dabei selbst bei homogenem Material bedingt durch die unterschiedlichen Temperaturen vom Ort abhängig, da die Mikrowelle das Material je nach Stärke der Verluste auch nur insofern von innen heizt, wie die Verluste dies zulassen<sup>1</sup>.

Abschließend sei noch angemerkt, dass es auch Materialien gibt, die eine magnetische Polarisierbarkeit haben und magnetische Verluste aufweisen. Bisher wurde stillschweigend von der Voraussetzung ausgegangen, dass die Materialien eine Permeabilität von  $\mu_r = 1$  haben und magnetisch verlustfrei sind. Dies trifft im Wesentlichen auch für alle in dieser Arbeit betrachteten Prozessierungsstoffe zu. Lediglich in Kapitel 5 sowie damit verbunden in Abschnitt 2.3.2 wird hiervon geringfügig abgewichen, dort wird dieses Problem aber gesondert behandelt.

---

<sup>1</sup>So ist beispielsweise der Verlustfaktor von Holz stark vom Wassergehalt abhängig. Hat man einen dicken Baumstamm, den man trocknen möchte, so werden zuerst die äußeren Ringe durch die Mikrowelle getrocknet und wenn in diesen kaum noch Wasser vorhanden ist, nimmt in diesem Bereich die Eindringtiefe zu, da die Verluste ohne Wasser sinken. Erst dann werden die inneren Bereiche stärker von der Mikrowelle erwärmt und erst dann steigt auch dort die Temperatur merklich an.

# Anhang C

## Leistungsverteilung im Gradientenapplikator

Die Berechnung des Gradienten bzw. der zugehörigen auf den Mittelwert normierten Leistungsdichteverteilung ist hier kurz aufgeführt. Das Volumen habe  $N$  Voxel, die alle eine gleichmäßig zunehmende normierte Leistungsdichte besitzen. Damit ist die normierte Gesamtleistungsdichte im Volumen nach der Gaußschen Summenformel:

$$\sum_1^N n = \frac{N \cdot (N + 1)}{2} \quad (\text{C.1})$$

Der Mittelwert für die normierte Leistungsdichte ergibt sich zu:

$$\bar{n} = \frac{N \cdot (N + 1)}{N \cdot 2} = \frac{(N + 1)}{2} \quad (\text{C.2})$$

Für die untere Grenze ergibt sich bei sehr vielen Voxeln ( $\lim_{N \rightarrow \infty}$ ):

$$\min = 1/\bar{n} = \frac{1}{\frac{(N+1)}{2}} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2}{(N + 1)} \approx 0 \quad (\text{C.3})$$

Für die obere Grenze ergibt sich bei sehr vielen Voxeln ( $\lim_{N \rightarrow \infty}$ ):

$$\max = N/\bar{n} = \frac{N}{\frac{(N+1)}{2}} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N \cdot 2}{(N + 1)} \approx 2 \quad (\text{C.4})$$

# Anhang D

## Zusammensetzung der Zeolithgelansatzmischungen

Die Zusammensetzung der einzelnen Zeolithgele ist in Tabelle D.1 aufgestellt.

Materialname	<i>Si/Al</i>	Verhältnis der Ausgangsstoffe
Zeolith A	1	$Al_2O_3 : Na_2O : SiO_2 : H_2O$ 1 : 2.5 : 2 : 60
Zeolith X	2	$Al_2O_3 : Na_2O : SiO_2 : H_2O$ 1 : 5 : 4 : 205
VPI-5 oder auch ALPO	-	$Al_2O_3 : P_2O_5 : DPA : H_2O$ 1 : 1.05 : 1 : 40
ZSM-5	20	$Al_2O_3 : Na_2O : SiO_2 : TPABr : H_2O$ 1 : 25 : 300 : 20 : 4500

Tabelle D.1: In dieser Arbeit verwendete Zeolithe.



# Literaturverzeichnis

- [1] R. Herrmann, W. Schwieger und O. Scharf, *Scientific Survey on Microwave Processing of Zeolites*, ESTEC Contract No. 12599/97, Work Package 2100/2300, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 1998
- [2] J. Caro, *Relevance and benefits of zeolite synthesis under microgravity*, ESTEC Contract No. 12599/97, Work Package 2200, Berlin, 1998
- [3] Y. Venot, *Entwicklung eines prozessorgesteuerten Mikrowellengenerators zur hydrothermalen Kristallsynthese von Zeolithen*, Diplomarbeit, Inst. f. Höchstfrequenztechnik und Elektronik, Universität Karlsruhe, 1998
- [4] C. Stenzel, M. Brinkmann, J. Müller, R. Schertlen, Y. Venot und W. Wiesbeck, *A Novel Microwave Applicator for Tailoring the Energy Input for Hydrothermal Synthesis of Zeolites*, Journal of Microwave Power and Energy (IMPI), Vol. 36, No. 3, S. 155-168, Mär. 2001
- [5] G. Fetter, F. Hernandez, A.M. Maubert, V.H. Lara und P. Bosch, *Microwave irradiation effect on hydrocalcite synthesis*, Journal of Porous Materials, S. 27-30, Apr. 1997
- [6] A.F. Hollemann, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, 101. Auflage, 1995
- [7] R. Herrmann and O. Scharf and W. Schwieger, *GSTP Study Report*, Universität Erlangen, ESTEC Contract No. 12599/97, 2000
- [8] A.C. Metaxas und R.J. Meredith, *Industrial Microwave Heating*, IEE Power Engineering Series 4, Peter Peregrinus Ltd., 1993
- [9] Homepage der RegTP, Internet: [www.regtp.de](http://www.regtp.de), *Funk auf ISM-Frequenzen*, <http://www.regtp.de/service/02166/01/index.html>, Regulierungsbehörde für Telekommunikation und Post
- [10] Homepage der ITU, Internet: [www.itu.int](http://www.itu.int), *What is meant by ISM applications?*, <http://www.itu.int/brterr/faq/ISM.htm>, International Telecommunication Union

- [11] R.E. Hummel, *Electronic properties of materials*, Springer Verlag, New York; Berlin; Heidelberg, 2. Auflage, 1992
- [12] A.R. von Hippel, *Dielectric Materials and Applications*, Artech House, Boston; London, 1995
- [13] A.R. von Hippel, *Dielectrics and Waves*, Artech House, Boston; London, 1995
- [14] J.B. Hasted, *Aqueous Dielectrics*, Chapman and Hall, London, 1973
- [15] M. Schmachtl, T.J. Kim, W. Grill, R. Herrmann, W. Schwieger, R. Schertlen und Ch. Stenzel, *Ultrasonic Monitoring of Zeolite Synthesis in Real-time*, Proceedings: International Conference on Ultrasonics, S. 809-812, Kopenhagen (Denmark), Jun. 1999
- [16] Hewlett Packard Company, *Material Measurement Basics*, Palo Alto (U.S.A.), Jul. 1999
- [17] Hewlett Packard Company, *Product Overview: Dielectric Probe Kit*, Palo Alto (U.S.A.), Jun. 1999
- [18] Hewlett Packard Company, *Application Note 1217-1: Basics of measuring the dielectric properties of materials*, Palo Alto (U.S.A.), Mär. 1992
- [19] G. Boekhoff, *Charakterisierung von Zeolithen während der Prozessierung anhand des dielektrischen Verhaltens*, Studienarbeit, Inst. f. Höchsthfrequenztechnik und Elektronik, Universität Karlsruhe, Mär. 2000
- [20] R. Schertlen and W. Wiesbeck, *Dielectric Properties of Zeolite Solutions*, Book of Abstracts, S. KV13, 13. Deutsche Zeolithtagung, Erlangen, Mär. 2001
- [21] K.S. Cole and R.H. Cole, *Journal of Chemical Physics*, S. 341, Sep. 1941
- [22] J. Haala, *Analyse von Mikrowellenheizprozessen mittels selbstkonsistenter finiter Integrationsverfahren*, Forschungsberichte aus dem Institut für Höchsthfrequenztechnik und Elektronik, Band 27, Karlsruhe, Jun. 2000
- [23] M.S. Mirotznik, D.W. Prather und J.N. Mait, *A hybrid finite element-boundary element method for the analysis of diffractive elements*, *Journal of Modern Optics*, Vol. 43, S. 1309-1321, Hrsg. Taylor & Francis Ltd., Jul. 1996
- [24] D.W. Prather, M.S. Mirotznik und J.N. Mait, *Boundary integral methods applied to the analysis of diffractive optical elements*, *Journal of the Optical Society of America*, Vol. 14, S. 34-43, Jan. 1997
- [25] Ansoft Company, *HFSS User Manual*, Palo Alto (U.S.A.), 2000



- [26] R. Ehlers and A.C. Metaxas, *Finite Element Modelling of Thin Metallic Films for Microwave Heating*, Proceedings: 8<sup>th</sup> International Conference on Microwave and High Frequency Heating, Bayreuth, Sep. 2001
- [27] W. Wetzel, *Experimente an einer Mikrowellenanordnung zur hydrothermalen Synthese von Zeolithkristallen*, Diplomarbeit, Inst. f. Thermodynamik der Luft- und Raumfahrt, Universität Stuttgart, 1997
- [28] J. Haala und W. Wiesbeck, *Berechnung der elektromagnetischen Feldverteilung in Mikrowellenapplikatoren mittels FDTD*, Mikrowelleneinsatz in den Materialwissenschaften, der chemischen Verfahrenstechnik und in der Festkörperchemie, Kap. 1 - Grundlagen, S. 62-96, Hrsg. M. Willert-Porada, Shaker Verlag, Aachen, 2. Auflage, 1998
- [29] Astrium, *GSTP Study Report*, ESTEC Contract No. 12599/97, Friedrichshafen, 2000
- [30] W. Sörgel, *Entwicklung eines Durchflussapplikators für die Zeolithsynthese*, Diplomarbeit, Inst. f. Höchsthfrequenztechnik und Elektronik, Universität Karlsruhe, Mai 2001
- [31] F. Demmerle, *Bikonische Antenne mit mehrmodiger Anregung für den räumlichen Mehrfachzugriff (SDMA)*, Forschungsberichte aus dem Institut für Höchsthfrequenztechnik und Elektronik, Band 18, Karlsruhe, Mai 1998
- [32] C.A. Balanis, *Advanced Engineering Electromagnetics*, John Wiley & Sons, 1989
- [33] J. Haala and W. Wiesbeck, *Simulation of Microwave, Conventional and Hybrid Ovens Using a New Thermal Modelling Technique*, Journal of Microwave Power and Energy (IMPI), S. 6-15, Vol. 35, No. 1, Jan. 2000
- [34] A.F. Mills, *Heat Transfer*, Prentice Hall, 1999
- [35] S. Bossmann, *Private Mitteilungen*, Engler-Bunte-Institut für Umweltmesstechnik, Universität Karlsruhe, 2000
- [36] M. Setzer, *Aufbau eines Mikrowellenapplikators mit überlagertem statischen Gleichmagnetfeld zur Polymerisation im Festkörper*, Studienarbeit, Inst. f. Höchsthfrequenztechnik und Elektronik, Universität Karlsruhe, Okt. 2000
- [37] Homepage der IZA, Internet: [www.iza-structure.org](http://www.iza-structure.org), *Zeolithdatenbank*, <http://www.iza-structure.org/databases>, International Zeolite Association
- [38] A.P. Chiriac und C.I. Siminonescu, *Magnetic Field Polymerisation*, Progress in Polymer Science, Vol. 25 (2), S. 219-258 2000

- [39] E. Hering, R. Martin und M. Stohrer, *Physik für Ingenieure*, 5. überarbeitete Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1995
- [40] V.V. Daniel, *Dielectric Relaxation*, Academic Press, London and New York, 1967
- [41] C.J.F. Böttcher, *Theory of electric polarization - Dielectrics in static fields*, Band 1, 2. Auflage, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1973
- [42] C.J.F. Böttcher, *Theory of electric polarization - Dielectrics in time-dependent fields*, Band 2, 2. Auflage, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1973
- [43] G. Lehner, *Elektromagnetische Feldtheorie für Ingenieure und Physiker*, Springer Verlag, Berlin; Heidelberg; New York, 1990
- [44] G. Roussy und J.A. Pearce, *Foundations and industrial applications of microwave and radio frequency fields: physical and chemical processes*, John Wiley & Sons, New York, 1995
- [45] E. Schmutzer, *Grundlagen der theoretischen Physik*, Band 1, B.I. Wissenschaftsverlag, Mannheim; Wien; Zürich, 1989
- [46] E. Schmutzer, *Grundlagen der theoretischen Physik*, Band 2, B.I. Wissenschaftsverlag, Mannheim; Wien; Zürich, 1989
- [47] A.C. Metaxas, *Foundations of Electroheat*, John Wiley & Sons, 1996
- [48] F. Pivitt, *Aufbau eines Leistungsverstärkermoduls für die Mikrowellenheizung*, Studienarbeit, Inst. f. Höchsthfrequenztechnik und Elektronik, Universität Karlsruhe, 1999
- [49] J. Chamberlain und G.W. Chantry, *High frequency dielectric measurement*, IPC Science and Technology Press Ltd, Guildford, 1973
- [50] T.V.C.T. Chan und H.C. Reader, *Understanding Microwave Heating Cavities*, Artech House, London, 2000
- [51] A. Taflove, *The Finite-Difference Time-Domain Method*, 2. Auflage, Artech House, Boston (MA), 1995
- [52] R. Schertlen, Y. Venot, C. Stenzel, W. Schwieger, W. Grill, R. Herrmann, M. Schmachtl, H. Toufar und J. Caro, *An Applicator for Homogeneous and Gradient Heating of High Lossy Dielectric Zeolites*, Proceedings: 7<sup>th</sup> International Conference on Microwave Heating, S. 161-164, Valencia (Spain), Sep. 1999

- [53] R. Schertlen, C. Stenzel und W. Grill, *Experimental Characterization of a System for Processing Zeolite Solutions with Homogenous and Gradient Power Distribution During Microwave Heating*, Proceedings: 2<sup>nd</sup> World Congress on Microwave and RF-Processing, S. 3, Orlando (Florida, USA), Apr. 2000
- [54] F. Demmerle, W. Wiesbeck und C. Stenzel, *A new applicator design for microwave processing of zeolites*, Proceedings: 1<sup>st</sup> World Congress on Microwave and RF-Processing, S. 120-121, Orlando (Florida, USA), 1997
- [55] R. Herrmann and W. Grill and O. Scharf and R. Schertlen and M. Schmachtl and W. Schwieger and C. Stenzel and Y. Venot, *Crystallization Time from conventional and Microwave heated Zeolite Syntheses*, Recent Research Report, S. R08, 13. Deutsche Zeolithtagung, Erlangen, Mär. 2001
- [56] R. Schertlen and W. Wiesbeck, *Dielectric Characterisation of Zeolite Solutions*, Proceedings: 4<sup>th</sup> International Conference on Electromagnetic Wave Interaction with Water and Moist Substances, S. 423-429, Weimar, Mai 2001
- [57] R. Schertlen and S. Bossmann and W. Wiesbeck, *Design of an Applicator for Nanoscale Zeolite / Polymer Processing with Superposed Static Magnetic Field*, Proceedings: 8<sup>th</sup> International Conference on Microwave and High Frequency Heating, S. 5-6, Bayreuth, Sep. 2001
- [58] Dornier, *Design Review Noordwijk*, ESTEC Contract No. 12599/97, Friedrichshafen, Sep. 1998
- [59] P.M. Slangen, J.C. Hansen und H. van Bekkum, *The effect of ageing on the microwave synthesis of zeolite NaA*, Microporous Materials, S. 259-265, Sep. 1997
- [60] W. Wiesbeck, *Grundlagen der Hochfrequenztechnik*, Inst. f. Höchsthfrequenztechnik und Elektronik, Universität Karlsruhe, Skript zur Vorlesung, 1990
- [61] W. Wiesbeck, *Hochfrequenztechnik I*, Inst. f. Höchsthfrequenztechnik und Elektronik, Universität Karlsruhe, Skript zur Vorlesung, 1998
- [62] D.A. Mlynski, *Elektrodynamik*, Inst. f. Theoretische Elektrotechnik und Messtechnik, Universität Karlsruhe, Skript zur Vorlesung, 1994



# Curriculum Vitae

## *Persönliche Daten:*

Name: Ralph Schertlen  
Geburtsdatum: 26. September 1969  
Geburtsort: Stuttgart  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

## *Schulbildung:*

1989 Raichberg-Gymnasium, Ebersbach a. d. Fils:  
Allgemeine Hochschulreife

## *Grundwehrdienst:*

1989 - 1990 Gebirgspanzerjäger Landsberg/Lech:  
Richt-/Ladeschütze

## *Studium und Berufsweg:*

1990 - 1992 Studium der Elektrotechnik an der Universität Ulm  
Grundstudium: Vordiplom

1992 - 1996 Studium der Elektrotechnik an der Universität Karlsruhe (TH)  
Europäisches Austauschprogramm für Elektrotechnikstudenten  
Vertiefungsrichtung: Theoretische Elektrotechnik  
Diplomarbeit: Koplanare Speisetzwerke für Schlitzantennen

1994 - 1995 Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Lausanne (CH)

1995 Aalborg Universitet, Aalborg (DK)

seit 1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Höchstfrequenztechnik und Elektronik der Universität Karlsruhe (TH)  
Mitarbeit in Forschung und Lehre

