

17. Seminar "Hochauflösende Geoelektrik"
und
Workshop des AK Induzierte Polarisation der DGG



SIP an Biokohlen – Neue Ergebnisse und neue Einsichten in das elektrochemische Modell von Wong (Geophysics 1979, 44(7), 1245-1265)

Franz-Hubert Haegel ⁽¹⁾, Odilia Esser ⁽¹⁾, Zhan Gao ⁽¹⁾, Egon Zimmermann ⁽²⁾, Johan Alexander Huisman ⁽¹⁾, Harry Vereecken ⁽¹⁾, Marija Ilić ⁽³⁾, Aleksandar Lolić ⁽⁴⁾, Andrijana A. Zekić ⁽⁵⁾

⁽¹⁾ Forschungszentrum Jülich, Institut für Bio- und Geowissenschaften, Agrosphäre (IBG-3)

⁽²⁾ Forschungszentrum Jülich, Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik, Systeme der Elektronik (ZEA-2)

⁽³⁾ University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology

⁽⁴⁾ University of Belgrade, Faculty of Chemistry

⁽⁵⁾ University of Belgrade, Faculty of Physics

22. September 2016

Motivation

Biokohlen können die landwirtschaftlichen Erträge von Böden steigern. SIP könnte eine geeignete Methode zum Monitoring des Wasser- und Düngemittelhaushalts sein.



Feldstandort bei Kaindorf in der Steiermark aus Soja et al., *Gaia* **2012**, 21(3), 236-238

Herstellungsverfahren

1. Pyrolyse

Karbonisierung im Kontakt mit der Gasphase unter Sauerstoffausschluss bei 300 – 800 °C mit Kontaktzeiten von Sekunden bis Stunden

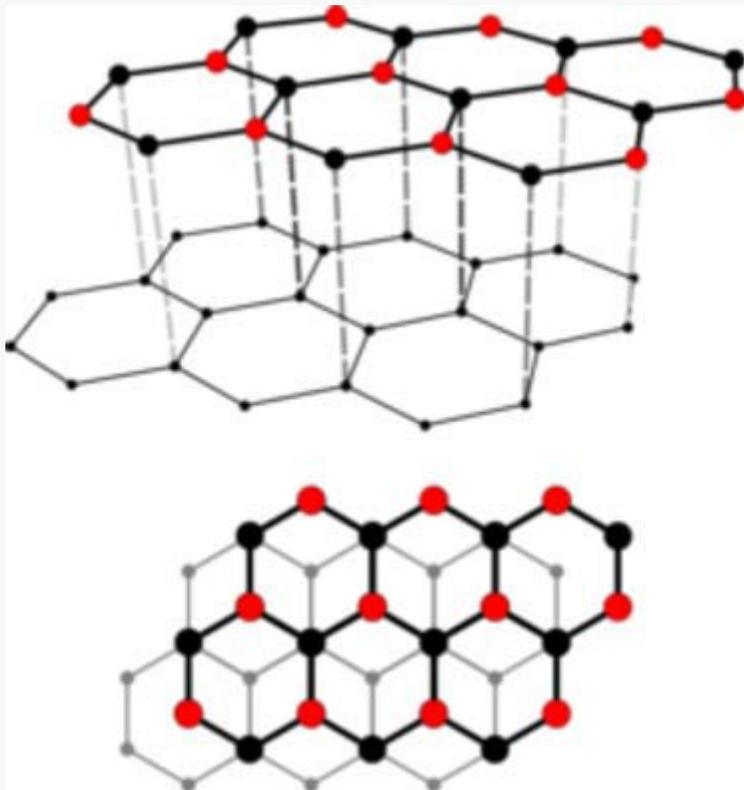
2. Vergasung

Karbonisierung im Kontakt mit der Gasphase mit einem Überschuss an Oxidationsmittel (Sauerstoff, Wasser, Kohlendioxid) bei 800 – 1200 °C und Kontaktzeiten von mehreren Sekunden bis Minuten

3. Hydrothermale Karbonisierung (HTC)

Karbonisierung im Kontakt mit Wasser unter Druck bei 150 – 300 °C mit Kontaktzeiten von Stunden

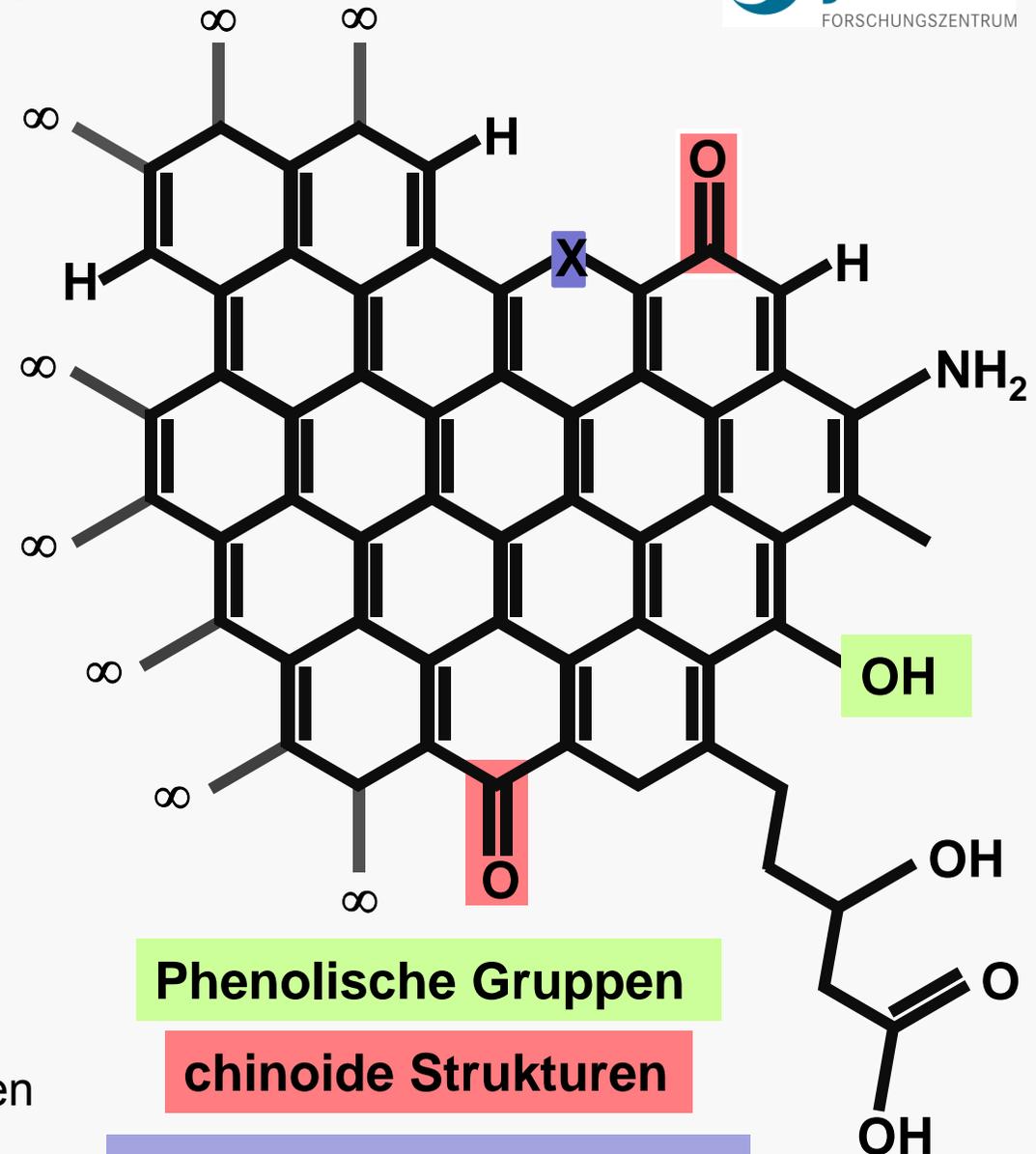
Struktur von Graphit und Biokohle



ideale Graphitstruktur

unendlich ausgedehntes
System aus Kohlenstoffsechsringen

Abbildung aus Wikipedia



Phenolische Gruppen

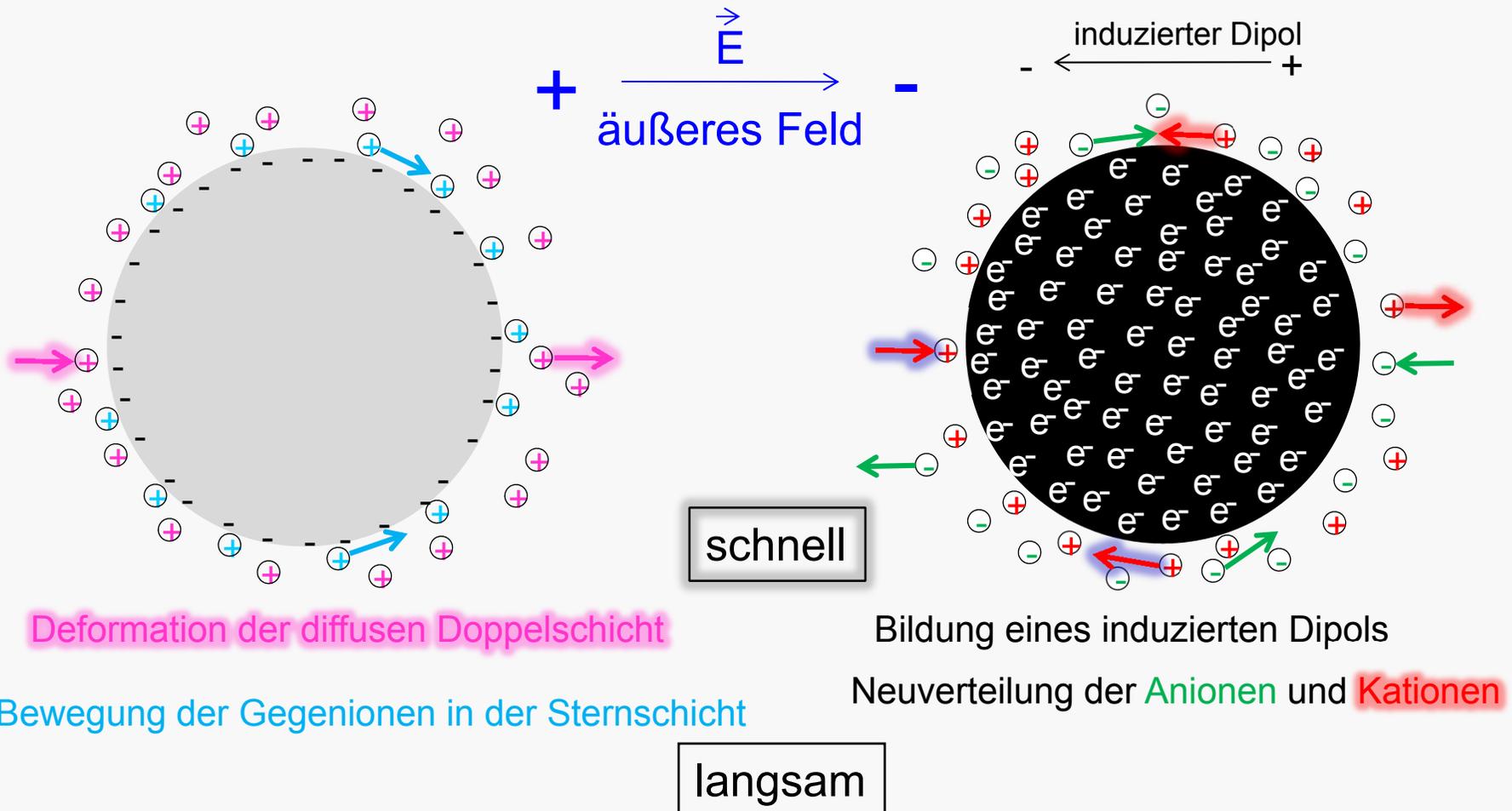
chinoide Strukturen

Heteroatome X = N, O, S

Polarisationsmechanismen

Sandpartikel

Graphitpartikel



Untersuchte Biokohlen

HTC-Kohle hergestellt durch hydrothermale Karbonisierung von *Miscanthus Giganteus* (Elefantengras)

funktionelle Gruppen bestimmt durch Boehm-Titration

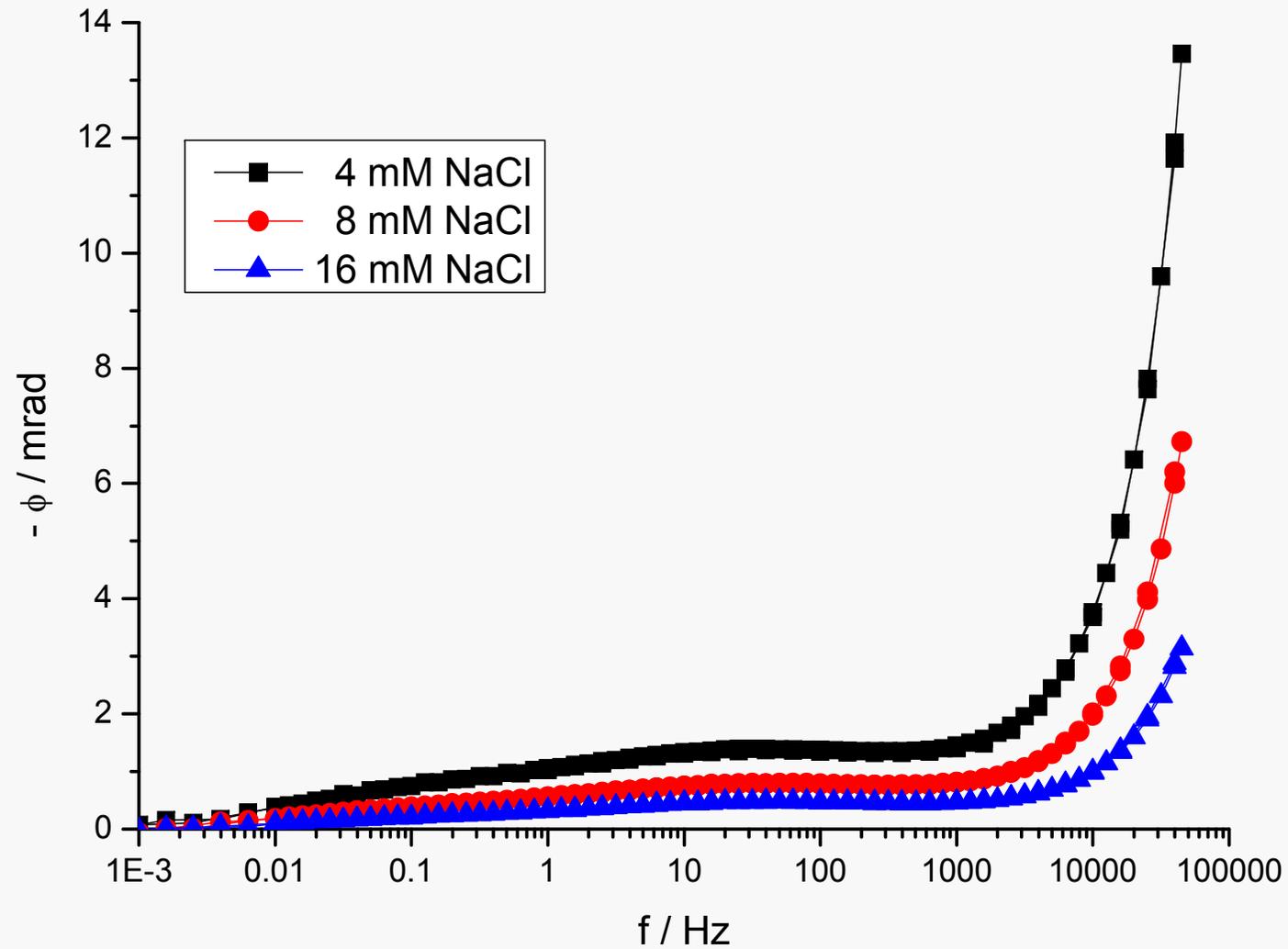
pH 5 - 6,4 (Carbonsäuren)	-0,175 mmol g ⁻¹ (⇒ basische Gruppen)
pH 6,4 - 10,3	0,234 mmol g ⁻¹
pH 10,3 - 13 (Phenole)	2,268 mmol g ⁻¹
pH (1 g auf 10 ml CaCl ₂ -Lösung)	6,0
EC (1 g auf 10 ml H ₂ O)	1019 μS cm ⁻¹

Pyrolysekohle hergestellt durch langsame Pyrolyse von Kiefernholz bei 400°C

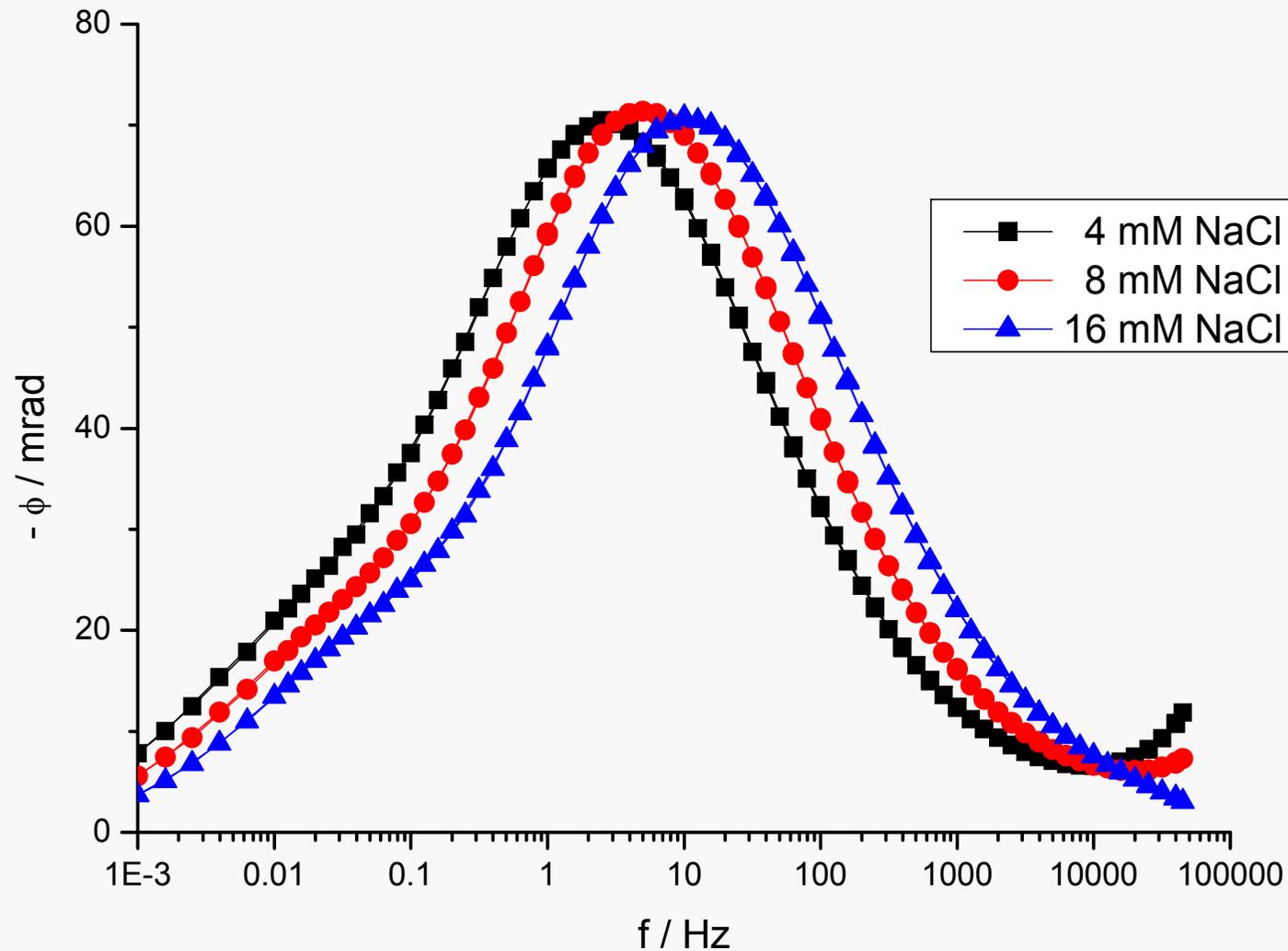
funktionelle Gruppen bestimmt durch Boehm-Titration

pH 5 - 6,4 (Carbonsäuren)	0,085 mmol g ⁻¹
pH 6,4 - 10,3	0,120 mmol g ⁻¹
pH 10,3 - 13 (Phenole)	0,369 mmol g ⁻¹
pH (1 g auf 10 ml CaCl ₂ -Lösung)	8,0
EC (1 g auf 10 ml H ₂ O)	736 μS cm ⁻¹

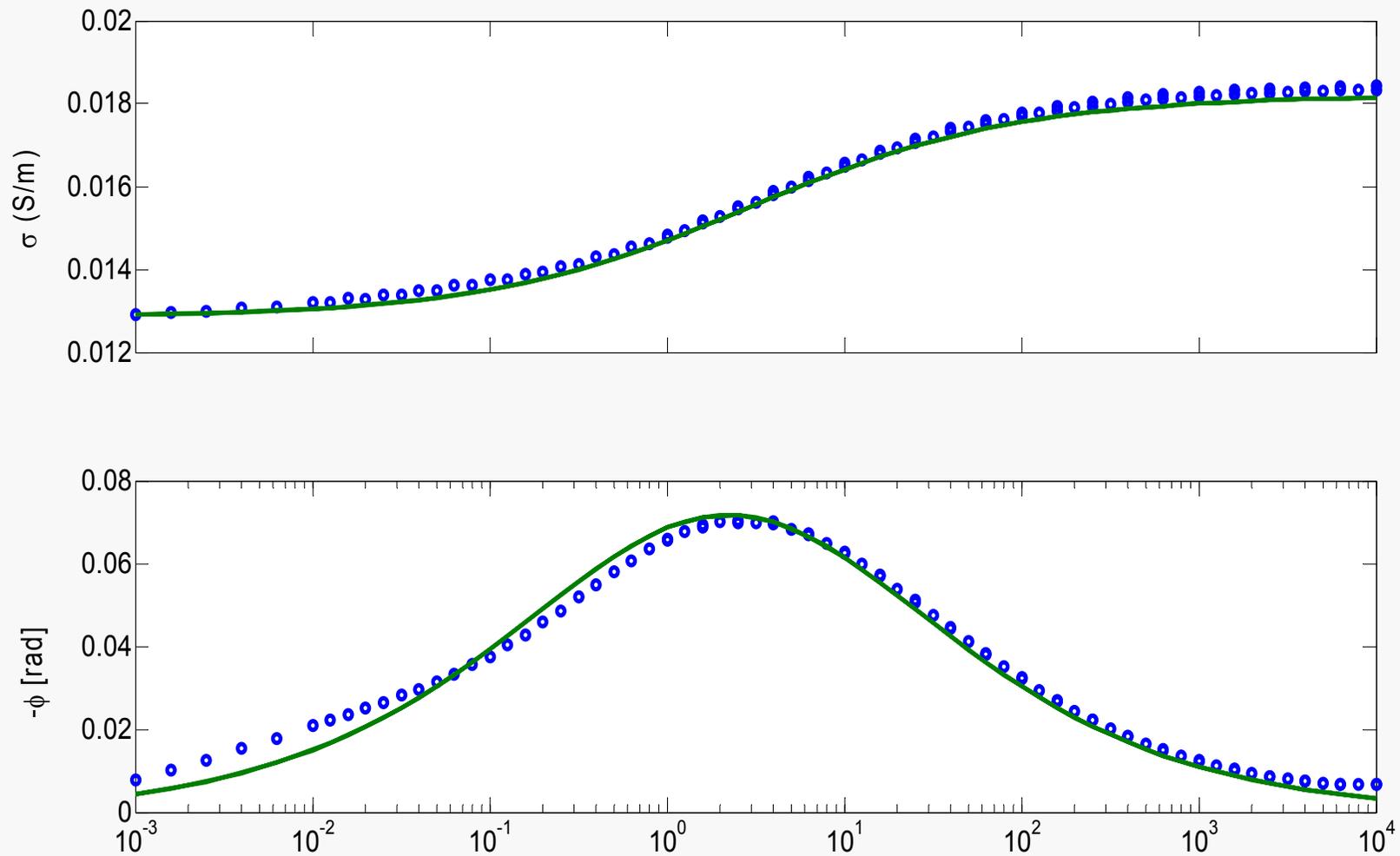
1 % HTC-Kohle (Miscanthus) in Sand



1 % Pyrolysekohle (Kiefer) in Sand



Modellierung für 1 % Pyrolysekohle (Kiefer) in Sand + 4 mM NaCl nach Wong (1979)



Grundzüge des Modells von Wong

Die elektronisch leitenden Partikel sind harte Kugeln mit dem Radius a in einer Matrix der DC-Leitfähigkeit σ_0 .

Beim Anlegen eines elektrischen Feldes bildet sich über das Partikel ein Dipolmoment aus.

Diese Dipolmoment (Störung) verändert den Fluss von Anionen und Kationen auf die Oberfläche des Partikels.

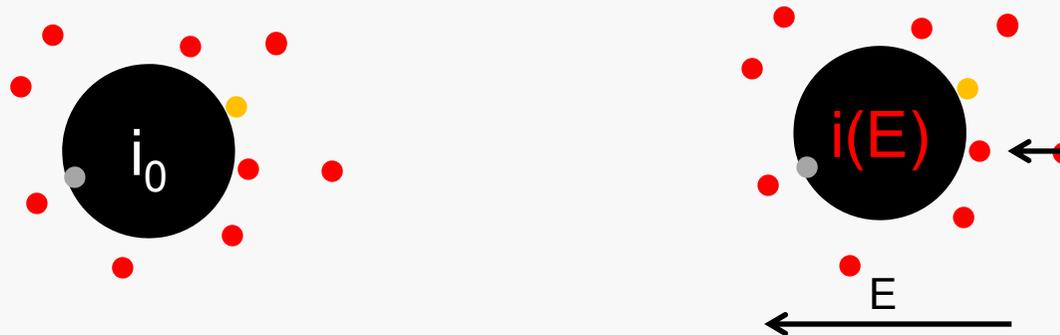
Anionen und Kationen bewegen sich gleich schnell.

Ein Teil der Kationen (aktive Kationen) kann an der Oberfläche reduziert werden.

Entsprechend werden Atome aus dem Partikel durch Oxidation als Kationen in Lösung gehen. Ohne Feld geschieht die mit der Austauschstromdichte i_0 .

Die Redoxreaktionen sind schnell gegenüber der Diffusion der Ionen.

Nur durch die Redoxreaktion ist ein Ladungstransfer über die Grenzfläche zwischen den Partikeln und der Matrix möglich. Dieser Leckstrom führt immer zu einer Verringerung der Polarisierung und zu einer Veränderung der Frequenzabhängigkeit.



$$\frac{\sigma(\omega)}{\sigma_0} = \frac{1 + 2vf(\omega)}{1 - vf(\omega)}$$

Mischungsgesetz

$$f(\omega) = 1 + \frac{3 \left(1 + \frac{\beta a}{D} f_3 \right) + \frac{3c_2}{c_2 - 2c_0} \left(\frac{\alpha}{\mu} - 1 \right)}{\frac{c_2}{c_2 - 2c_0} \left[f_1 + \frac{\alpha}{\mu} (f_2 - 2) + \frac{\beta a \lambda_1^2}{D 2\mathcal{X}^2} + 2 \right] - (2 + f_1) \left(1 + \frac{\beta a}{D} f_3 \right)}$$

$$f_1 = \frac{\lambda_1^2 a^2 + 2\lambda_1 a + 2}{(\lambda_1 a + 1) 2\mathcal{X}^2} i\omega/D$$

$$f_2 = \frac{\lambda_1^2 a^2 + 2\lambda_1 a + 2}{(\lambda_1 a + 1)}$$

$$f_3 = \frac{\lambda_2 a + 1}{\lambda_2^2 a^2 + 2\lambda_2 a + 2}$$

$$\lambda_1^2 = 2\mathcal{X}^2 + i\omega/D$$

a = Radius der Partikel

v = Volumenanteil der Partikel

μ = Beweglichkeit der Ionen

D = Diffusionskoeffizient der Ionen

c_2 = **Konzentration der aktiven Ionen**

c_0 = Konzentration aller Ionen

α = **Reaktionsparameter**

β = **Reaktionsparameter**

ε = Permittivität

e = Elementarladung

l = Position der äußeren Helmholtz-Schicht

i_0 = Austauschstromdichte

$$\sigma_{el} = 2\mu c_0 e$$

$$\mu = zeD/(kT)$$

$$\alpha = i_0 l / (c_2 kT)$$

$$\beta = i_0 / (ec_2)$$

$$\alpha = \beta e l / (kT)$$

$$\sigma_0 = \sigma_{el}$$

$$\lambda_2^2 = i\omega/D$$

$$2\mathcal{X}^2 = \sigma_0 / (\varepsilon D)$$

Zusammenfassung der Ergebnisse der Modellierung nach Wong

Wir finden keine Abhängigkeit der DC-Leitfähigkeit vom Volumenanteil der leitfähigen Partikel, wie er durch das Mischungsgesetz postuliert wird.

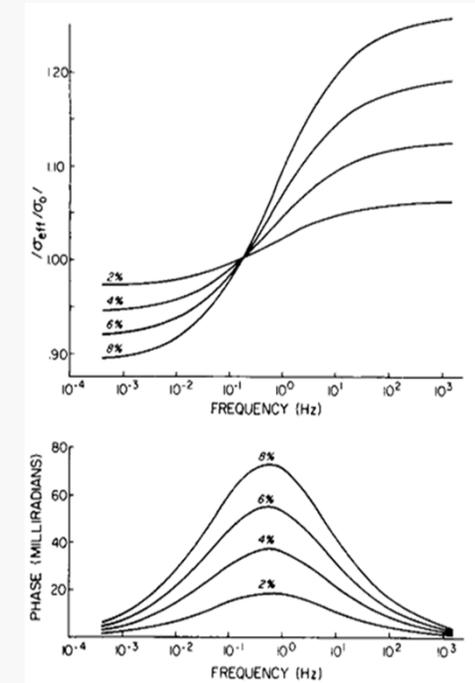
Die DC-Leitfähigkeit der Matrix muss deshalb immer angepasst werden.

Wir finden sehr wohl eine Zunahme der Polarisierung bei Zunahme des Volumenanteils.

Auch andere Abhängigkeiten (z.B. von der Partikelgröße) werden korrekt wiedergegeben.

Mit $\alpha = 0$, $\beta = 0$ und $c_2 = 0$, also ohne Redoxreaktion sind die Peaks viel zu scharf.

Unsere Peaks sind immer zu klein, wenn der Volumenanteil der Partikel nicht deutlich über die vorgegebene Menge hinausgeht.



Betrachtung der Reaktionsparameter

Nach Wong ist das Verhältnis von α und β gegeben durch $\alpha/\beta = el/(kT)$ mit der Dicke der äußeren Helmholtz-Schicht l .

Nach Wong ist l etwa $1 \cdot 10^{-10} - 5 \cdot 10^{-10}$ m, d.h. bei 20 °C sollte $\alpha/\beta \approx 0,4 - 2 \cdot 10^{-8} \text{ m V}^{-1}$ sein.

Wong verwendet in seinen Grafiken $\alpha = 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $\beta = 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$.

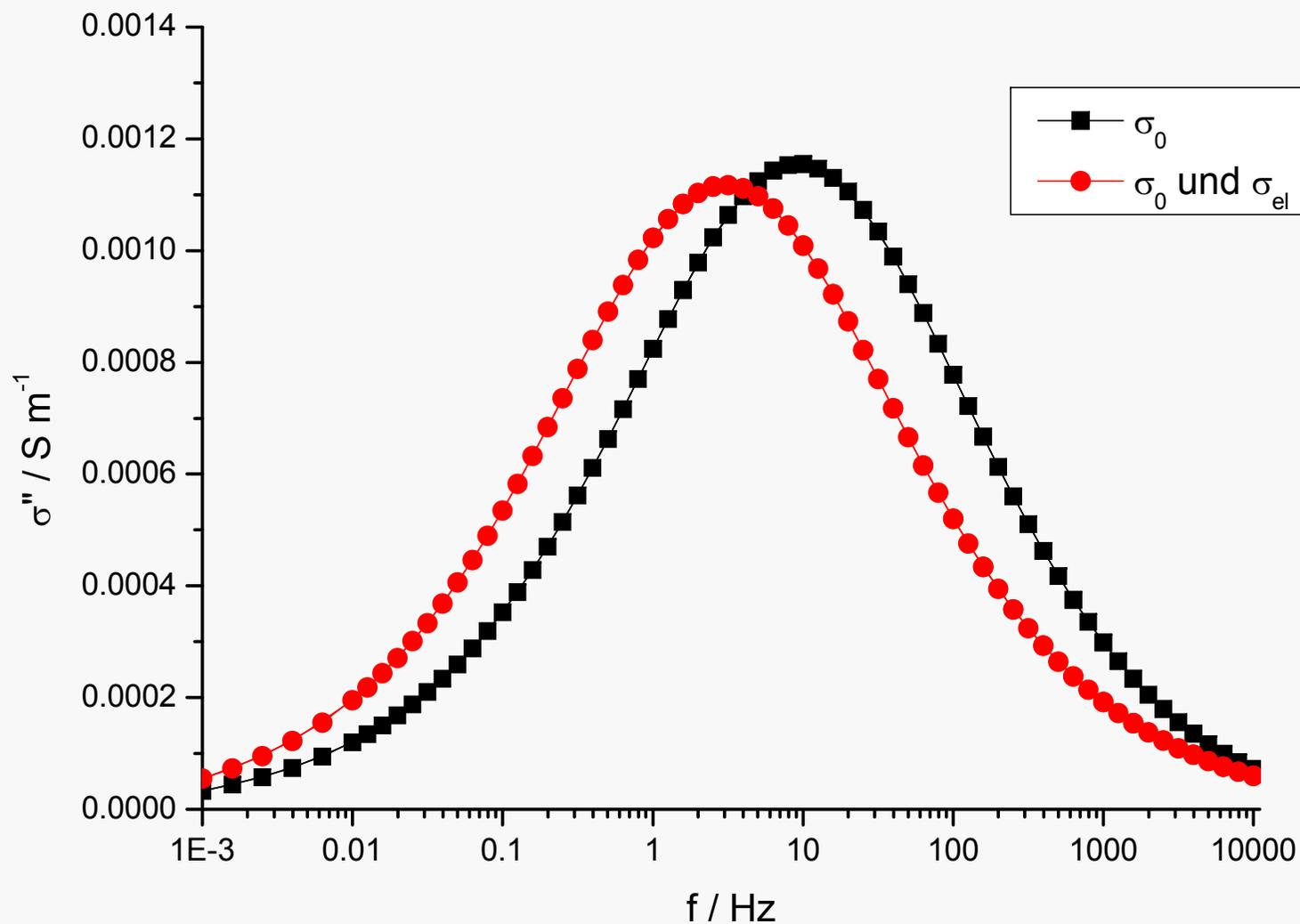
Placencia-Gomez und Slater finden in Geophysics 2014, 79(6), EN91-EN106 für verschiedene Eisensulfide nach dem Modell von Wong (molbezogene)

Werte von $1 - 12 \cdot 10^{14} \text{ A s}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ für α und $0,2 - 8 \cdot 10^{22} \text{ m mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für β .

Das entspricht Werten von $\alpha = 1,7 - 20 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $\beta = 0,3 - 13 \text{ m s}^{-1}$ sowie Verhältnissen von $\alpha/\beta \approx 2 \cdot 10^{-6} - 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ m V}^{-1}$.

Wir finden Werte von z.B. $1,18 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für α und $0,182 \text{ m s}^{-1}$ für β , also $6,5 \cdot 10^{-7} \text{ m V}^{-1}$ für das Verhältnis α/β . Dabei ist die Modellierung relativ wenig sensibel bezüglich der absoluten Werte von α und β , aber sehr sensibel bezüglich des Verhältnisses α/β .

Fehlerkorrektur



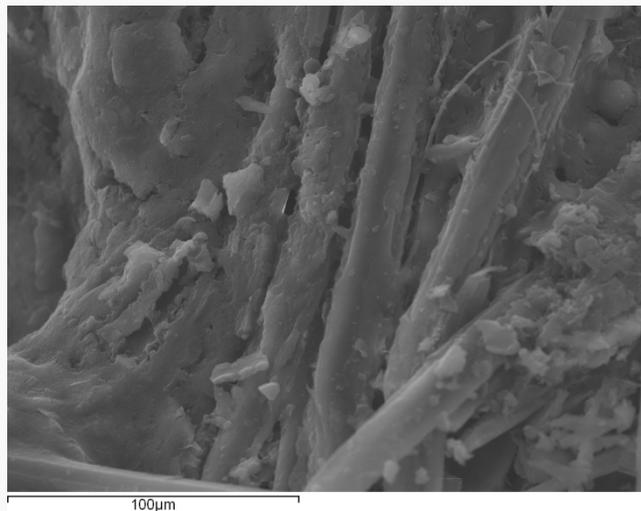
Morphologie der Kohlen

Die Kohlepartikel sind bei weitem nicht kugelförmig.

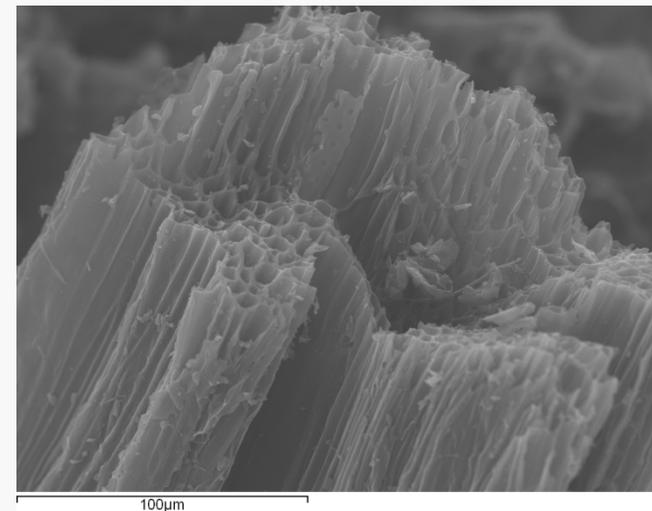
Je nach Herstellungsverfahren sind die Produkte eher faserig (HTC-Kohle) oder porös (Pyrolysekohle).



HTC-Kohle



Pyrolysekohle



Zusammenfassung

Biokohlen zeigen sehr unterschiedliches Verhalten bei der induzierten Polarisation, sowohl bezüglich der Werte, als auch bezüglich der Abhängigkeit vom Elektrolytgehalt.

Die Pyrolysekohle zeigt eine sehr starke Polarisation, die vermutlich durch Elektronenleitfähigkeit bedingt ist.

Die Spektren lassen sich nach dem Modell von Wong nur bei Annahme von Redoxreaktionen gut anpassen.

Einige der Modellparameter müssen anders gesetzt werden als sie nach Wong zu erwarten wären.

Der notwendige höhere Volumenanteil könnte eine Konsequenz der Porosität der Kohlen sein, weil die Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und Partikeln deutlich größer ist als für starre Kugeln angenommen.

Die Porosität könnte eventuell auch die fehlende Abhängigkeit der DC-Leitfähigkeit vom Kohlegehalt erklären.

Die Reaktionsparameter sind fragwürdig, da die Reaktion wahrscheinlich an funktionellen Gruppen an der Oberfläche stattfindet und nicht durch aktive Ionen verursacht wird.