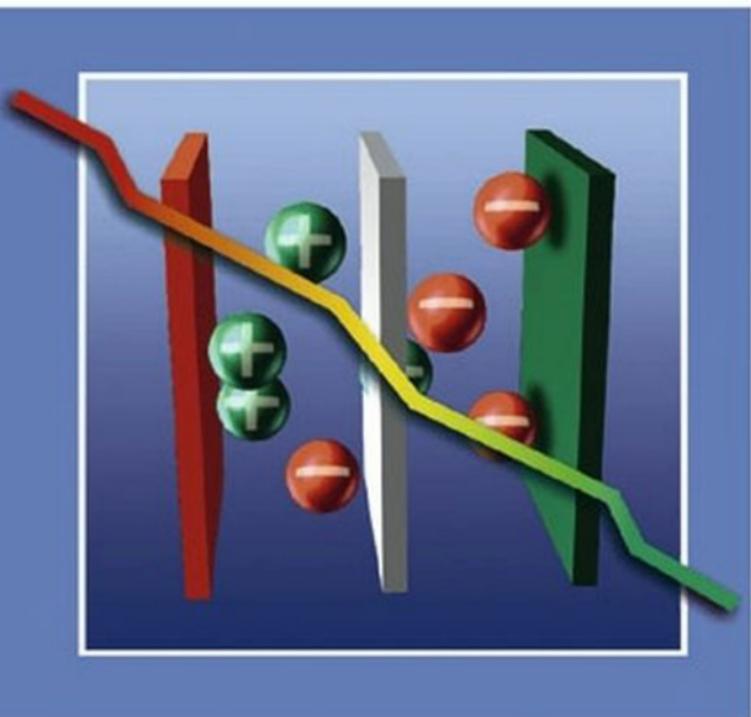


Volkmar M. Schmidt

Elektrochemische Verfahrenstechnik

Grundlagen, Reaktionstechnik,
Prozessoptimierung



Volkmar M. Schmidt

Elektrochemische Verfahrenstechnik

Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozeßoptimierung



WILEY-
VCH

WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA

V. M. Schmidt

Elektrochemische Verfahrenstechnik

Weitere empfehlenswerte Bücher

Reichwein, J., Hochheimer, G., Simic, D.

Messen, Regeln und Steuern

2003

ISBN 3-527-30572-6

Helmus, F. P.

Anlagenplanung Von der Anfrage bis zur Abnahme

2003

ISBN 3-527-30439-8

Bard, A. J., et al.

Encyclopedia of Electrochemistry

2003

(11 vols.)

ISBN 3-527-30250-6 (Set)

Volkmar M. Schmidt

Elektrochemische Verfahrenstechnik

Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozeßoptimierung



WILEY-
VCH

WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA

Prof. Dr. Volkmar M. Schmidt

Fachhochschule Mannheim – Hochschule für
Technik und Gestaltung
Institut für Elektrochemische Verfahrenstechnik
Fachbereich Verfahrens- und Chemietechnik
Windeckstr. 110
68163 Mannheim
v.m.schmidt@t-online.de

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autor und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

© 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & KGaA,
Weinheim

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Printed in the Federal Republic of Germany

Satz Kühn & Weyh, Freiburg

Druck Strauss Offsetdruck GmbH, Mörlenbach

Bindung Litges & Dopf Buchbinderei GmbH,
Heppenheim

Umschlaggestaltung Gunter Schulz, Fußgönheim

ISBN 3-527-29958-0

Inhaltsverzeichnis

Vorwort XIII

Liste der verwendeten Einheiten und Symbole XIX

Akkürzungen XXIV

Konstanten XXVIII

1	Einführung	1
1.1	Definitionen	1
1.2	Arbeitsweise in der Elektrochemischen Verfahrenstechnik	3
1.3	Elektrochemische Verfahren in Chemie und Technik	5
1.4	Grundbegriffe	10
1.4.1	Elektrochemische Zelle und Reaktor	11
1.4.2	Elektroden	16
1.4.3	Elektrolyte	18
1.4.4	Stoff- und Ladungsbilanz	19
1.4.4.1	Elektrochemische Reaktionen	19
1.4.4.2	Faraday-Gesetz	21
1.4.5	Reaktionstechnik	24
1.4.6	Elektrochemische Reaktionstypen	26
1.4.6.1	Einfacher Elektronentransfer	28
1.4.6.2	Metallabscheidung	28
1.4.6.3	Reaktionen in Oberflächenfilmen	29
1.4.6.4	Gasentwicklungsreaktionen	29
1.4.6.5	Korrosion und Passivierung	30
1.4.6.6	Gasdiffusionselektroden	30
1.4.6.7	Elektronentransfer und gekoppelte chemische Reaktionen	31
2	Elektrochemische Grundlagen	33
2.1	Ionische Leitfähigkeit und Elektrolyte	33
2.1.1	Elektrolyttypen	34
2.1.2	Spezifische Leitfähigkeit	35

2.1.3	Elektrolytische Dissoziation	38
2.1.4	Elektrolytlösungen	40
2.1.4.1	Starke und schwache Elektrolyte	42
2.1.4.2	Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit	43
2.1.4.3	Molare Leitfähigkeit, Equivalentleitfähigkeit, Grenzleitfähigkeit, Überführungszahlen	46
2.1.4.4	Spezifische Leitfähigkeit in heterogenen Systemen	50
2.1.5	Salzschmelzen	51
2.1.6	Festelektrolyte	54
2.1.6.1	Keramische Festelektrolyte	54
2.1.6.2	Polymere Festelektrolyte	57
2.2	Elektrochemische Thermodynamik	60
2.2.1	Richtung elektrochemischer Reaktionen	60
2.2.2	Maximale Nutzarbeit und Gleichgewichtsspannung	61
2.2.3	Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtsspannung	64
2.2.4	Elektrodenpotentiale und elektrochemische Spannungsreihe	66
2.2.5	Konzentrationsabhängigkeit des Standardpotentials	73
2.2.6	Aktivitäten von Elektrolytlösungen	75
2.3	Elektrolytische Doppelschicht	80
2.3.1	Phasengrenzen	81
2.3.2	Struktur der Elektrolytischen Doppelschicht	81
2.3.3	Doppelschichtkapazitäten	86
2.3.4	Anwendungen	87
2.3.5	Potentialdifferenzen an anderen Phasengrenzen	89
2.4	Elektrochemische Kinetik	92
2.4.1	Chemische und elektrochemische Geschwindigkeitskonstante	93
2.4.2	Stromdichte und Potential an einzelnen Elektroden	94
2.4.2.1	Butler-Volmer-Gleichung	94
2.4.2.2	Diskussion der Butler-Volmer-Gleichung	98
2.4.2.3	Konzentrationsüberspannung	103
2.4.2.4	Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte	105
2.4.3	Adsorption	106
2.4.4	Elektrokatalyse	109
2.4.4.1	Elektrokatalyse in der technischen Anwendung	109
2.4.4.2	Wasserstoffelektrode	111
2.4.4.3	Sauerstoffelektrode	114
2.4.4.4	Chlorelektrode	119
2.4.4.5	Weitere interessante Systeme in der Elektrokatalyse	121
2.4.5	Experimentelle Ermittlung von Strom-Potential-Kurven	123
2.4.5.1	Elektrodenpotentiale und Zellspannung	123
2.4.5.2	Messung mit drei Elektroden	125
2.4.5.3	Stationäre Strom-Potential-Messungen	126

2.4.5.4	Instationäre Messungen	128
2.4.5.5	Zyklische Voltammetrie	129
2.4.5.6	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	131
3	Transportprozesse in der elektrochemischen Verfahrenstechnik	135
3.1	Massen- und Energiebilanz elektrochemischer Reaktoren	136
3.1.1	Massenbilanz	137
3.1.2	Energiebilanz	138
3.1.3	Wärmebilanz	140
3.2	Wärmetransport	147
3.2.1	Wärmeleitung	147
3.2.2	Wärmeübergang und -durchgang	150
3.2.3	Beschreibung des Wärmeübergangs mit dimensionslosen Kennzahlen	153
3.3	Stofftransport	155
3.3.1	Diffusion	156
3.3.1.1	Grenzstromdichte und Massentransportkoeffizient	157
3.3.1.2	Zeitverhalten von Strom und Potential bei einem diffusionskontrollierten Prozeß	159
3.3.1.3	Diffusionsüberspannung	163
3.3.1.4	Überlagerung von Ladungstransfer und Diffusion	165
3.3.2	Migration	169
3.3.2.1	Kopplung von Diffusion und Migration	171
3.3.2.2	Elektrophorese	175
3.3.2.3	Elektroosmose	178
3.3.2.4	Elektrodialyse	180
3.3.3	Konvektion	185
3.3.3.1	Einführung	185
3.3.3.2	Hydrodynamische Grundlagen	189
3.3.3.3	Beschreibung des konvektiven Stofftransports in der ECVT	194
3.3.3.4	Untersuchung des Stofftransports im Labor: Rotierende Elektrode	202
3.3.3.5	Stofftransport in elektrochemischen Reaktoren	206
3.3.3.6	Ermittlung der Grenzstromdichte in elektrochemischen Reaktoren	211
3.4	Stromverteilung	215
3.4.1	Beschreibung der Stromverteilung in elektrochemischen Reaktoren	216
3.4.1.1	Primäre Stromverteilung	217
3.4.1.2	Sekundäre Stromverteilung	218
3.4.1.3	Tertiäre Stromverteilung	221
3.4.1.4	Ermittlung der Stromverteilung in elektrochemischen Reaktoren	223
3.4.2	Stromverteilung in elektrochemischen Anlagen: Streuströme	224
3.4.3	Modellierung des Stofftransports und der Stromverteilung in der ECVT	226

4	Elektrochemische Reaktionstechnik	231
4.1	Elektrolyte	232
4.1.1	Elektrochemische Stabilität	233
4.1.2	Spannungsverluste im Elektrolyten	236
4.1.3	Spannungsverluste im Elektrolyten durch Gasentwicklung	238
4.2	Elektroden	239
4.2.1	Aufbau von Elektroden	240
4.2.2	Elektrokatalysatoren	242
4.2.2.1	Oberfläche und Größe von Elektrokatalysatorpartikeln	243
4.2.2.2	Herstellung von Elektrokatalysatoren	245
4.2.2.3	Kohlenstoffmaterialien	252
4.2.2.4	Chemische und elektrochemische Stabilität von Elektrokatalysatoren	254
4.2.3	Dreidimensionale Elektroden	257
4.2.3.1	Poröse Elektroden	259
4.2.3.2	Festbettelektroden oder Partikelelektroden	261
4.2.3.3	Gasdiffusionselektroden	264
4.2.4	Hochtemperaturelektroden	274
4.2.5	Charakterisierung von Elektrokatalysatoren und Elektroden	275
4.2.5.1	Elektrochemische Methoden	276
4.2.5.2	Nicht elektrochemische Methoden	281
4.2.6	Anwendungen von technischen Elektroden	283
4.3	Separatoren	286
4.3.1	Funktion und Typen von Separatoren	286
4.3.2	Poröse Separatoren oder Diaphragmen	288
4.3.3	Membranen	290
4.4	Elektrochemische Reaktoren	292
4.4.1	Aufbau von elektrochemischen Reaktoren	292
4.4.2	Einzelzelle und Zellenstapel	296
4.4.3	Werkstoffe für den Reaktorbau	300
4.4.3.1	Materialien für Reaktorgehäuse	300
4.4.3.2	Korrosion	302
4.4.3.3	Dichtungsmaterialien	306
4.4.4	Reaktionstechnische Größen	308
4.4.5	Reaktorspannung	311
4.4.6	Beispiele für technische Reaktoren	316
4.4.7	Elektrochemische Mikroreaktoren	324
4.4.7.1	Elektrochemische Mikrosystemtechnologie	325
4.4.7.2	Mikroelektroden	326
4.4.7.3	Mikrosysteme und elektrochemische Mikroreaktoren	328
4.5	Modellierung von elektrochemischen Reaktoren	330
4.5.1	Gesichtspunkte für die Auslegung und den Betrieb von Reaktoren	330
4.5.2	Tankreaktoren	332
4.5.2.1	Potentiostatische Kontrolle	333
4.5.2.2	Galvanostatische Kontrolle	337

4.5.3	Elektrochemische Reaktoren im kontinuierlichen Betrieb	342
4.5.3.1	Durchflußreaktor	342
4.5.3.2	Kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor	345
4.5.3.3	Kontinuierlich betriebene Reaktoren mit Rückführung	347
4.5.3.4	Kaskadenreaktor	349
5	Verfahrenstechnik	353
5.1	Integration des elektrochemischen Reaktors in ein Verfahren	355
5.1.1	Reaktorauslegung und -konstruktion	357
5.1.2	Maßstabsvergrößerung	362
5.1.3	Meß- und Regeltechnik	366
5.1.4	Reaktor und Peripherie	370
5.2	Verfahrensentwicklung	374
5.2.1	Verfahrensbewertung	374
5.2.2	Entwicklungsschritte	377
5.2.3	Verfahrenskosten	382
5.3	Qualitätsmanagement	387
5.3.1	Messen und Prüfen	388
5.3.2	Sicherheit	389
5.3.3	Fehleranalyse	391
5.3.4	Umweltmanagement	397
6	Elektrolyseverfahren	401
6.1	Technische Elektrochemie der Metalle	401
6.1.1	Metallgewinnungselektrolysen	402
6.1.1.1	Aluminium-Schmelzflußelektrolyse	404
6.1.1.2	Weitere Schmelzflußelektrolysen: Natrium, Magnesium	413
6.1.1.3	Gewinnungselektrolysen für Kupfer und Zink	414
6.1.2	Elektrochemische Reinigung von Metallen	417
6.1.3	Galvanotechnik	419
6.1.3.1	Elektrochemische Metallabscheidung	419
6.1.3.2	Galvanoformung	426
6.1.3.3	Elektrochemische Metallbearbeitung	429
6.2	Chloralkalielektrolyse	431
6.2.1	Elektrodenreaktionen	433
6.2.2	Verfahren der Chloralkalielektrolyse	436
6.2.2.1	Amalgamverfahren	437
6.2.2.2	Diaphragmaverfahren	442
6.2.2.3	Membranverfahren	444
6.2.2.4	Verfahrensvergleich	449
6.2.3	Salzsäureelektrolyse	451
6.3	Weitere anorganische Elektrolyseverfahren	456
6.3.1	Oxoverbindungen des Chlors	456
6.3.1.1	Hypochlorit	456
6.3.1.2	Chlorat	457

6.3.1.3	Perchlorat	461
6.3.2	Peroxodisulfat und Wasserstoffperoxid	461
6.3.3	Produktionsverfahren in der anorganischen Elektrochemie	463
6.3.4	Wasserelektrolyse	464
6.3.4.1	Elektrochemie der Wasserelektrolyse	465
6.3.4.2	Reaktoren und Verfahrenstechnik	469
6.3.4.3	Anwendungen	471
6.4	Organische Elektrosynthesen	477
6.4.1	Reaktionstechnik in der elektroorganischen Synthese	478
6.4.1.1	Elektrochemische Reaktionen	479
6.4.1.2	Reaktoren	480
6.4.1.3	Verfahren	480
6.4.2	<i>Scale up</i> von elektroorganischen Synthesen	482
6.4.2.1	Entwicklung industrieller elektroorganischer Synthesen	482
6.4.2.2	Beispiel für <i>scale up</i> : Synthese von 1,2-Dihydrophthalsäure	484
6.4.3	Industrielle Anwendungen	486
6.4.3.1	Monsanto-Prozeß	488
6.4.3.2	Elektrosynthese aromatischer Aldehyde	490
6.4.3.3	Ferrocensynthese	491
6.4.3.4	Gepaarte Elektrosynthesen	493
6.4.4	Indirekte Elektrosynthesen	495
6.4.4.1	Benzaldehydsynthese	495
6.4.4.2	Wachsbleiche mit Chromsäure und elektrochemische Regenerierung	496
6.4.4.3	Anthrachinonsynthese	497
6.5	Elektrokinetische Techniken	499
6.5.1	Elektrodialyse	499
6.5.1.1	Anwendungen der Elektrodialyse	499
6.5.1.2	Prozeßparameter einer Elektrodialyseanlage	505
6.5.2	Elektrodialytische Salzspaltung	506
6.5.3	Elektrochemische Bodenbehandlung	508
6.5.4	Elektrophoretische Tauchlackierung	510
6.5.4.1	Prinzip	510
6.5.4.2	Verfahren	512
6.6	Umwelttechnische Verfahren	513
6.6.1	Einführung	513
6.6.1.1	Elektrochemie und Umwelttechnik	513
6.6.1.2	Elektrochemische Verfahren in der Umwelttechnik	514
6.6.2	Elektrochemische Umwelttechnik der Metalle	517
6.6.2.1	Elektrochemische Reaktoren für die Reinigung schwermetallhaltiger Abwässer	518
6.6.2.2	Verfahrenstechnik für die Behandlung schwermetallhaltiger Abwässer	519
6.6.3	Reduktionen zur Behandlung von Schadstoffen	521
6.6.3.1	Nitrat	522

- 6.6.3.2 Halogenierte Kohlenwasserstoffe 522
- 6.6.4 Oxidationen zur Behandlung von Schadstoffen 524
 - 6.6.4.1 Direkter anodischer Abbau 524
 - 6.6.4.2 Indirekte Oxidationsverfahren 530
- 6.6.5 Trinkwasseraufbereitung mit Ozon 532
- 6.6.6 Elektrochemische Behandlung von Abgasen 533

- 7 Elektrochemische Energietechnik 539**
 - 7.1 Energieumwandlung und elektrochemische Reaktoren 539
 - 7.1.1 Galvanische Elemente 541
 - 7.1.2 Energiespeicherung 544
 - 7.2 Batterien 545
 - 7.2.1 Einführung 546
 - 7.2.2 Elektrochemie der Batterien 548
 - 7.2.2.1 Elektrochemische Reaktionen 549
 - 7.2.2.2 Spezifische Ladung, Kapazität und Energie von Batterien 551
 - 7.2.2.3 Charakterisierung von Batterien 554
 - 7.2.3 Aufbau von Batterien 560
 - 7.2.4 Batterietypen 562
 - 7.2.4.1 Batterien mit Zink als negativer Masse 562
 - 7.2.4.2 Batterien mit Nickelhydroxid als positiver Masse 568
 - 7.2.4.3 Nicht wässrige Elektrolyte: Lithiumzellen und Hochtemperaturbatterien 571
 - 7.2.5 Batterieanwendungen 573
 - 7.3 Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren 577
 - 7.3.1 Einführung: Elektrostatischer Kondensator und elektrochemischer Doppelschichtkondensator 577
 - 7.3.1.1 Elektrostatische Kondensatoren 578
 - 7.3.1.2 Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren 579
 - 7.3.2 Aufbau von Doppelschichtkondensatoren 581
 - 7.3.2.1 Stromkollektoren 582
 - 7.3.2.2 Elektroden 583
 - 7.3.2.3 Elektrolyte 584
 - 7.3.2.4 EDSK-Zelle 585
 - 7.3.3 Charakterisierung von Doppelschichtkondensatoren 586
 - 7.3.4 Anwendungen von Doppelschichtkondensatoren 589
 - 7.4 Brennstoffzellen 591
 - 7.4.1 Elektrochemie und Reaktionstechnik von Brennstoffzellen 593
 - 7.4.1.1 Elektrochemische Reaktionen 593
 - 7.4.1.2 Reaktoren für Brennstoffzellen 595
 - 7.4.1.3 Elektrochemische Charakterisierung 597
 - 7.4.1.4 Wirkungsgrade 603
 - 7.4.2 Brennstoffzellentypen 606
 - 7.4.2.1 Alkalische Brennstoffzellen 607
 - 7.4.2.2 Membran-Brennstoffzellen 610

7.4.2.3	Phosphorsäure-Brennstoffzelle	615
7.4.2.4	Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle	618
7.4.2.5	Keramische Brennstoffzellen	619
7.4.3	Verfahrenstechnik von Brennstoffzellen	622
7.4.3.1	Energieträger und Speicher für Wasserstoff	623
7.4.3.2	Wasserstoff aus kohlenstoffhaltigen Energieträgern	625
7.4.3.3	Brennstoffzellensysteme	630
7.4.4	Brennstoffzellenanwendungen	632
7.4.4.1	Portable Einheiten	633
7.4.4.2	Fahrzeuganwendungen	636
7.4.4.3	Stationäre Brennstoffzellen	639

Register	645
-----------------	-----

Vorwort

Elektrochemische Verfahren sind nicht neu und werden seit über 150 Jahren in vielen Bereichen der chemischen Industrie angewendet. Zu nennen sind insbesondere die Chloralkalielektrolyse – bis heute konkurrenzlos für die Produktion der wichtigen Grundchemikalien Chlor und Natronlauge. Die Schmelzflusselektrolyse von Aluminium, Magnesium, Natrium und Kalium sowie die wässrigen Elektrolysen zur Gewinnung von Kupfer und Zink bilden Ausgangspunkte für die Herstellung metallischer Werkstoffe und chemischer Verbindungen. Weitere Beispiele sind die Galvanotechnik sowie anorganische und organische Elektrosynthesen zur Produktion von Fein- und Spezialchemikalien.

Die Erfindung der Brennstoffzelle zur Direktumwandlung von chemischer Energie in Elektrizität ist älter als der Erfindung des elektrodynamischen Prinzips und des Verbrennungsmotors. In den letzten Jahren sind auf diesem Gebiet große Fortschritte gemacht worden und mit einer Markteinführung der Brennstoffzellen-Technik für stationäre Einheiten und für Fahrzeugantriebe ist in den nächsten Jahren zu rechnen. In Verbindung mit der Wasser-Elektrolyse zur Wasserstoff-Produktion können damit mittel- bis langfristig Konzepte für eine nachhaltige Energiewirtschaft realisiert werden. Batterien in ihren verschiedenen Bauformen und Größen – ebenso galvanische Elemente wie die Brennstoffzellen – sind heute bereits nicht mehr aus dem täglichen Leben wegzudenken und liefern elektrische Energie für eine Vielzahl von elektronischen Geräten.

Die zentrale Einheit eines elektrochemischen Verfahrens ist der Reaktor, in dem chemische Stoffumwandlungen unter Beteiligung von elektrischer Energie durchgeführt werden. Neben der Massen- und Energiebilanz muß hierbei zusätzlich die Ladungsbilanz beachtet werden. Je nach der Arbeitsbilanz steht in der elektrochemischen Reaktionstechnik daher entweder die Minimierung des Energieverbrauchs eines Elektrolyse-Reaktors oder die Maximierung der Leistungs- und Energiedichte eines galvanischen Elements im Vordergrund.

Die Aufgaben in der elektrochemischen Verfahrenstechnik sind unterschiedlicher Herkunft und können nur interdisziplinär gelöst werden. Sie reichen von den naturwissenschaftlichen Grundlagen bis zu den ingenieurwissenschaftlichen Disziplinen. Ohne die letzteren ist die Realisierung einer im Labor optimierten elektrochemischen Reaktion in einem industriellen Verfahren nicht möglich. Entsprechend ist dieses Buch in die folgenden Kapitel gegliedert:

Nach einer Einführung (Kapitel 1) werden Grundlagen der Elektrochemie mit den wichtigsten Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik und Kinetik behandelt (Kapitel 2), gefolgt von einer Einführung in den Wärme- und Stofftransport (Kapitel 3). Im Kapitel über die elektrochemische Reaktionstechnik (Kapitel 4) werden die zentralen Komponenten eines elektrochemischen Reaktors diskutiert. Nach einigen einführenden Überlegungen zur Verfahrenstechnik und -entwicklung (Kapitel 5) schließen sich zwei Kapitel mit Verfahrensbeispielen an (Elektrolyse-Verfahren, Kapitel 6, und elektrochemische Energietechnik, Kapitel 7).

Die Intention dieses Buches besteht nicht in einer enzyklopädischen Auflistung bestehender Verfahren. Vielmehr sollen die in den vorangestellten Kapiteln eins bis fünf dargestellten physikalisch-chemischen und ingenieurwissenschaftlichen Grundlagen anhand von Beispielen aus der industriellen Praxis vertieft werden. Da der Schwerpunkt auf Stoff- und Energieumwandlungen gelegt wurde, fehlen deshalb die elektrochemische Analytik und die Behandlung von elektrochemischen Sensoren.

Dieses Buch richtet sich an Studierende in den Studiengängen Chemie, Chemieingenieurwesen, Verfahrenstechnik und angrenzende Fächer im Hauptstudium sowie an Berufsanfänger und Praktiker, die sich mit den Prinzipien elektrochemischer Verfahren vertraut machen wollen. Grundkenntnisse in Chemie, Physikalischer Chemie, Stoff- und Wärmeübertragung und Reaktionstechnik sind deshalb von Vorteil, aber keine Bedingung. Der Stoff wird, wenn möglich, mit Graphiken veranschaulicht und mit im Text integrierten Beispielrechnungen vertieft. Am Ende eines jeden Kapitels finden sich Verweise auf weiterführende Monographien oder Artikel über aktuelle Forschungsergebnisse.

Mein Dank gilt allen, die mich bei der Fertigstellung dieses Buches tatkräftig unterstützt haben.

Meinen Mitarbeitern Dominik P.J. Barz, Jean-François Drillet, Boris Frumkin und Natascha Heß-Mohr verdanke ich den Aufbau des elektrochemischen Labors, die Durchführung von Messungen und Korrekturen am Manuskript. Den Herren T. Schmid, M. Mohrdieck, F. Wittmann und Frau K. Lauer danke ich ganz besonders für die vielen Anregungen, für ihre Mühe und Sorgfalt bei der Anfertigung der Zeichnungen und Diagramme. Für die Überlassung von technischen Informationen danke ich Herrn Dr. Nikola Anastascijevic von Outokumpu/Lurgi Metallurgie in Oberursel, Herrn Dr. H. Pütter von der BASF AG in Ludwigshafen/Rhein, Herrn Dr. Andreas Küver und Frau U. Müller-Eisen von der Bayer AG in Dormagen und Leverkusen, Herrn J. Großfeld, Krupp Uhde GmbH in Dortmund, Herrn Dr. K.-A. Starz von OMG AG & Co. KG in Hanau-Wolfgang. Wertvolle Anregungen und Diskussionen stammen von Herrn Dr. T. Lehmann, Degussa im Industriepark Wolfgang und schließlich von meinem Kollegen, Herrn Prof. Dr. Ulrich K. Trägner, Mannheim. Für das Korrekturlesen von Teilen des Manuskriptes und Diskussionsbeiträgen danke ich ganz besonders den Herren Dr. Thomas Hartung, Sven Horn und Dr. Michael Krausa. Finanzielle Unterstützung erfolgte von der Daimler-Chrysler AG und für die fruchtbare Zusammenarbeit mit dem Kompetenzzentrum für emissionsarme Nutzfahrzeuge im Werk Mannheim danke ich Herrn Prof. Dr. C. Bader. Schließlich gilt mein Dank dem Lektor von Wiley-VCH in Weinheim,

Herrn Dr. M. Ottmar, für sein Interesse und seine Geduld bei der Anfertigung des Manuskriptes.

Viernheim, Juni 2003

Volkmar M. Schmidt

... und auch für R. M.,
denn Elektrochemie macht Spaß!

Liste der verwendeten Einheiten und Symbole

Symbol	Name	Einheit
a	Temperaturleitfähigkeit	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
a	Kosten pro Elektrodenfläche	€ m^{-2}
b_{a_i}	Aktivität des gelösten Stoffs i bezogen auf die Molalität b	mol kg^{-1}
c_{a_i}	Aktivität des gelösten Stoffs i bezogen auf die Molalität c	mol dm^{-3}
x_{a_i}	Aktivität des gelösten Stoffs i bezogen auf den Molenbruch x	–
A	(Elektroden)-Fläche	cm^2, m^2
A_V	A_V -Wert	$\text{cm}^{-1}, \text{m}^{-1}$
b	Kosten für elektrische Energie	€ kWh^{-1}
b	Tafel-Steigung	V Dekade^{-1}
b_i	Molalität eines gelösten Stoffs i	mol kg^{-1}
c_i	analytische Konzentration eines gelösten Stoffs i (Molarität)	mol dm^{-3}
c_p (i)	Wärmekapazität des Stoffs i bei $p = \text{const.}$	J K^{-1}
C	Kapazität	$\text{F (A s V}^{-1}\text{)}$
C_D	Doppelschichtkapazität	F cm^{-2}
C_Z	Kapazität eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators	F
$C_{Z,\text{spez}}$	spezifische Kapazität eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators	F g^{-1}
d	Abstand oder Durchmesser	cm
d_H	hydrodynamischer Durchmesser	cm
D	Diffusionskoeffizient	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
E	Energie	J
E_{spez}	spezifische Energie	J kg^{-1}
E_{Vol}	Energiedichte	J dm^{-3}
E	elektrische Feldstärke	V m^{-1}
E_A	Aktivierungsenergie	J

Symbol	Name	Einheit
f	Fugazität eines Gases	Pa
$\Delta_R G$	Freie Reaktionsenthalpie	kJ mol^{-1}
$\Delta_R G^\theta$	Freie Standardreaktionsenthalpie	kJ mol^{-1}
$H_B^\theta(i)$	Standardbildungsenthalpie des Stoffs i	kJ mol^{-1}
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie	kJ mol^{-1}
$\Delta_R H^\theta$	Standardreaktionsenthalpie	kJ mol^{-1}
I	Strom	A
j	Stromdichte	A cm^{-2} , kA m^{-2}
j_D	Durchtrittsströmdichte	A cm^{-2}
j_0	Austauschströmdichte	A cm^{-2}
j_{00}	Standardaustauschströmdichte	A cm^{-2}
$j_{\text{ox}} / j_{\text{red}}$	Oxidations- bzw. Reduktionsströmdichte	A cm^{-2}
j_{gr}	Grenzströmdichte	A cm^{-2}
J	Teilchenströmdichte	$\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$
k_M	Massentransportkoeffizient	cm s^{-1}
$k_{\text{ox}} / k_{\text{red}}$	elektrochemische Geschwindigkeitskonstante für die Oxidation bzw. Reduktion	cm s^{-1}
k_0	elektrochemische Geschwindigkeitskonstante am Gleichgewichtspotential	cm s^{-1}
k_{00}	elektrochemische Geschwindigkeitskonstante am Gleichgewichtspotential unter Standardbedingungen	cm s^{-1}
k_{exp}	empirische Geschwindigkeitskonstante für eine elektrochemische Reaktion	cm s^{-1}
K_{Betr}	Betriebskosten	€
K_E	Energiekosten	€
K_{Fix}	feste Kosten	€
K_{Ges}	Gesamtkosten	€
K_{Inst}	Instandsetzungskosten	€
K_I	Investitionskosten	€
K_P	Produktionskosten	€ a t^{-1}
K_{St}	Kosten für den Stofftransport	€
h	(Elektroden)-Höhe	cm, m
l	Länge	cm, m
L	charakteristische Länge	cm, m
L	Leitwert	Ω^{-1}
L_A	spezifische Kantenlänge	cm^{-1} , m^{-1}
n	Stoffmenge	mol
\dot{n}	Molenstrom	mol s^{-1}
m	Masse	kg, t
\dot{m}	Massenstrom	kg s^{-1}
M	Molekulargewicht	g mol^{-1}
P	Leistung	W, mW, kW
p	Druck	Pa, MPa (bar)

Symbol	Name	Einheit
q	Wärme	J
\dot{q}	Wärmestrom	J s^{-1} , W
q^+ / q^-	Ladung eines Kations bzw. Anions	C
Q	Ladungsmenge	C, A s, A h
Q_{spez}	spezifische Ladungsmenge	A h kg^{-1}
Q_{prakt}	praktisch erreichbare Ladungsmenge	A h kg^{-1}
r	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
r	Radius	cm
R	Widerstand	Ω
R_D	Durchtrittswiderstand	$\Omega \text{ cm}^2$
R_{el}	Widerstand des Elektrolyten	Ω
R_R	Reaktorwiderstand	Ω
$S^\theta(i)$	Standardentropie des Stoffs i	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\Delta_R S$	Reaktionsentropie	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\Delta_R S^\theta$	Standardreaktionsentropie	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
t	Zeit	s, min, h, a (Jahr)
t^+ / t^-	Überführungszahl einer Kationen- bzw. Anionensorte	–
T	thermodynamische Temperatur	K
T^θ	Standardtemperatur	K
ϑ	Temperatur	$^\circ\text{C}$
u^+ / u^-	Beweglichkeit eines Kations bzw. Anions	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
U	Spannung	V, mV
U_{KI}	Klemmenspannung bei $j = 0$	V, mV
U_R	Reaktorspannung bei Stromfluß ($U_R = f(j)$)	V
U_Z	Zellspannung bei Stromfluß ($U_Z = f(j)$)	V, mV
U_{00}	thermodynamische Standard-Gleichgewichtsspannung	V, mV
U_0	thermodynamische Gleichgewichtsspannung	V, mV
U_0^{th}	thermoneutrale Gleichgewichtsspannung	V, mV
v_{CV}	Potentialvorschubgeschwindigkeit	V s^{-1} , mV s^{-1}
v	(Strömungs)-Geschwindigkeit	cm s^{-1}
V	Volumen	dm^3 , L
V_R	Reaktorvolumen	dm^3 , L
$\Delta_R V$	Reaktionsvolumen	dm^3 , L
\dot{V}	Volumenstrom	$\text{dm}^3 \text{s}^{-1}$, $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
w	Arbeit	J
x_i	Molenbruch des Stoffes i	–
X	Umsatz	–, %
z	Ladungszahl	–
α	Symmetriefaktor	–
α	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{w m}^{-2} \text{k}^{-1}$

Symbol	Name	Einheit
β	Stromausbeute	–, %
${}^b\gamma_i$	Aktivitätskoeffizient des gelösten Stoffs i bezogen auf die Molalität b	–
${}^b\gamma_i$	Aktivitätskoeffizient des gelösten Stoffs i bezogen auf die Molalität c	–
${}^x\gamma_i$	Aktivitätskoeffizient des gelösten Stoffs i bezogen auf den Molenbruch x	–
δ	Grenzschichtdicke	cm, m
δ_N	Nernstsche Diffusionsschichtdicke	cm
δ_{Pr}	Prandtlsche Strömungsgrenzschicht	cm
ε	Dielektrizitätskonstante	–
ε	Lückengrad	–
ε	Emissionsfaktor	–
ζ	Zeta-Potential	V, mV
$\eta_{\text{elektr}} / \eta_{\text{prakt}}$	elektrischer / praktischer Wirkungsgrad	–, %
η_{System}	Systemwirkungsgrad	–, %
η_{theor}	theoretischer (thermodynamischer) Wirkungsgrad	–, %
η_{Umsatz}	Umsatzwirkungsgrad	–, %
η_{Zelle}	Zellwirkungsgrad	–, %
η_{an}	anodische (positive) Überspannung	V, mV
η_C	Konzentrationsüberspannung	V, mV
η_{Diff}	Diffusionsüberspannung	V, mV
η_D	Durchtrittsüberspannung	V, mV
η_{kath}	kathodische (negative) Überspannung	V, mV
η_{iR}	Überspannung im Elektrolyten	V, mV
η_i	Überspannungsanteil	V, mV
η_0	dynamische Viskosität des reinen Lösungsmittels	Pa s
η_{El}	dynamische Viskosität einer Elektrolytlösung	Pa s
θ	Kontaktwinkel	grad
θ	Bedeckungsgrad	–
κ	spezifische Leitfähigkeit	S cm ⁻¹
Λ_{eq}	Equivalentleitfähigkeit	S mol ⁻¹ cm ²
Λ_M	molare Leitfähigkeit	S mol ⁻¹ cm ²
Λ_0	Grenzleitfähigkeit	S mol ⁻¹ cm ²
λ	Wärmeleitfähigkeit	W K ⁻¹ m ⁻¹
λ^+ / λ^-	Leitfähigkeit von Kationen bzw. Anionen	S mol ⁻¹ cm ²
μ_i	chemisches Potential eines gelösten Stoffs in einem Lösungsmittel	J mol ⁻¹
μ_i^*	chemisches Potential eines gelösten Stoffs in einem Lösungsmittel bei unendlicher Verdünnung	J mol ⁻¹
μ_i^{ec}	elektrochemisches Potential eines Stoffs i	J mol ⁻¹
ν	kinematische Viskosität	cm ² s ⁻¹
ν_{El}	kinematische Viskosität der Elektrolytlösung	cm ² s ⁻¹

Symbol	Name	Einheit
ν_i	stöchiometrischer Faktor	–
ρ	spezifischer Widerstand	$\Omega \text{ cm}$
ρ	Raum-Zeit-Ausbeute	$\text{g dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, $\text{kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$
ρ	Dichte	g cm^{-3}
ρ_{El}	Dichte der Elektrolytlösung	g cm^{-3}
τ	Verweilzeit	s^{-1}
τ	Transitionszeit	s
ϕ	Fugazitätskoeffizient eines Gases	–
ω	Winkelgeschwindigkeit	s^{-1} , min^{-1}
ω_{spez}	spezifischer Energieaufwand	kWh kg^{-1}
ω_{Vol}	volumetrischer Energieaufwand (bezogen auf das Normvolumen V_N)	kWh m_N^{-3}
φ	Elektrodenpotential (bezüglich der Normalwasserstoffelektrode)	V (vs. NHE)
φ_{00}	Standard-Elektrodenpotential	V

Abkürzungen

AAM	Anionenaustauschermembran
AC	<i>alternating current</i> (Wechselstrom)
ACN	Acrylnitril
ADN	Acryldinitril
ADS	Adipinsäure
AFC	<i>alkaline fuel cell</i> (alkalische Brennstoffzelle)
AHM	äußere Helmholtzschicht
AM	aktive Masse
AN	Acetonitril
BE	Bezugselektrode
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BDD	bordotierte Diamantelektrode
BHKW	Blockheizkraftwerk
BZ	Brennstoffzelle
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
CSTR	<i>continuous stirred tank reactor</i> (kontinuierlich betriebener Durchflußreaktor)
CV	<i>cyclic voltammogram</i> (Zyklisches Voltammogramm)
Da	Damköhler-Zahl
DC	<i>direct current</i> (Gleichstrom)
DCP	Dichlorphenol
DHPA	Dihydrophthalsäure
DIN	Deutsche Industrienorm
DMF	Dimethylformamid
DMFC	<i>direct methanol fuel cell</i> (Direkt-Methanol-Brennstoffzelle)
DMSO	Dimethylsulfoxid

DOC	<i>dissolved organic carbon</i> (gelöster organischer Kohlenstoff)
DOD	<i>depth of discharge</i> (Entladetiefe)
DSA	dimensionsstabile Anode
E	Edukt
EC	Ethylencarbonat
ECVT	Elektrochemische Verfahrenstechnik
ED	Elektrodialyse
EDSK	Elektrochemischer Doppelschicht-Kondensator
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMD	Elektrolytisch (hergestelltes) Mangandioxid
EMST	Elektrochemische Mikrosystemtechnologie
EOI	<i>electrochemical oxygen index</i> (elektrochemischer Sauerstoffindex)
EtOH	Ethanol
EVU	Energieversorgungsunternehmen
EZ	Elektrolytzahl
FEP	Polyfluorethenpropen
FHTG	Fachhochschule für Technik und Gestaltung (Mannheim)
FMEA	<i>failure mode and effects analysis</i> (Fehlermöglichkeits- und Einflußanalyse)
FTA	<i>fault tree analysis</i> (Fehlerbaumanalyse)
(g)	Stoff im gasförmigen Aggregatzustand
GDE	Gasdiffusionselektrode
GDS	Gasdiffusionsschicht
GE	Gegenelektrode
Gr	Grashoff-Zahl
Γ	Geometriezahl
HDH	Hydrodehalogenierung
HMD	Hexamethyldiamin
HTBZ	Hochtemperaturbrennstoffzelle
ICE	instationäre Stromausbeute (von engl.: <i>instantaneous current efficiency</i>)
IHM	innere Helmholtzschicht
ITIES	<i>interface between two immiscible electrolyte solutions</i> (Grenzschicht zwischen zwei nicht mischbaren Elektrolyte)
jato	Jahrestonnen
KAM	Kationenaustauschermembran
KTL	kathodische Tauchlackierung
KWK	Kraftwärmekopplung
(l)	Stoff im flüssigen Aggregatzustand (von engl.: <i>liquid</i>)

LIGA	Lithographie, Galvanoformung und Abformung
MCFC	<i>molten carbonate fuel cell</i> (Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle)
MeOH	Methanol
ME	Meßelektrode
MEE	Membran-Elektroden-Einheit
MTBZ	Mitteltemperaturbrennstoffzelle
NHE	<i>normal hydrogen electrode</i> (Normalwasserstoffelektrode)
NTBZ	Niedertemperaturbrennstoffzelle
Nu	Nußelt-Zahl
Ox	oxidierte Spezies
P	Produkt
PAAG	Prognose-Auffinden-Abschätzen der Auswirkungen- Gegenmaßnahmen
PA	Polyamid
PAFC	<i>phosphoric acid fuel cell</i> (Phosphorsäure-Brennstoffzelle)
PANI	Polyanilin
PBI	Polybenzimidazol
PC	Propylencarbonat
PCB	<i>printed circuit board</i> (gedruckte Leiterplatten)
PCP	Pentachlorphenol
PFR	<i>plug flow reactor</i> (Durchflußreaktor)
PE	Polyethen
PEEK	Polyetheretherketon
PEFC	<i>polymer electrolyte fuel cell</i> (Membran-Brennstoffzelle)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropen
PR	Prandtl-Zahl
PTFE	Polytetrafluorethen
PVA	Polyvinylalkohol
PVC	Polyvinylchlorid
QM	Qualitätsmanagement
Re	Reynolds-Zahl
Red	reduzierte Spezies
RHE	<i>reversible hydrogen electrode</i> (reversible Wasserstoffelektrode)
RPZ	Risikoprioritätszahl
(s)	Stoff im festen Aggregatzustand (von engl.: <i>solid</i>)

Sc	Schmidt-Zahl
SCE	<i>saturated calomel electrode</i> (gesättigte Kalomelelektrode)
Sh	Sherwood-Zahl
SOFC	<i>solid oxid fuel cell</i> (keramische Brennstoffzelle)
SPE	<i>solid polymerelectrolyte</i>
TBA	4-tert-Butylbenzaldehyd
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TOC	<i>total organic carbon</i> (chemisch gebundener organischer Kohlenstoff)
THF	Tetrahydrofuran
Wa	Wagner-Zahl
WT	Wärmetauscher
YSZ	yttriumstabilisiertes Zirkondioxid
ZAFC	<i>zinc air fuel cell</i> (Zink/Luft-Zelle)
ZEBRA (-Batterie)	<i>zero emission battery research activities</i> (NiCl ₂ /Na -Batterie)

Konstanten

Symbol	Name	Wert
e_0	Elementarladung	$e_0 = 1,602 \times 10^{-19} \text{ A s (C)}$
ε_0	elektrische Feldkonstante	$\varepsilon_0 = 8,85435 \times 10^{-12} \text{ V A s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ (F m}^{-1}\text{)}$
F	Faraday-Konstante	$F = 96\,485,3 \text{ A s mol}^{-1} = 26,80 \text{ A h mol}^{-1}$
k	Boltzmann-Konstante	$k = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
N_A	Avogadro-Zahl	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
R	allgemeine Gaskonstante	$R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante	$\sigma = 5,67051 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^4$
V_N	Molvolumen eines idealen Gases bei Normbedingungen	$V_N = 22,414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$
V^θ	Molvolumen eines idealen Gases bei Standardbedingungen	$V^\theta = 24,789 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$
Normbedingungen		$p = 0,1013 \text{ MPa}$ $T = 273 \text{ K (0 °C)}$
Standardbedingungen		$p = 0,1 \text{ MPa}$ $T = 298 \text{ K}$ $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

1

Einführung

1.1

Definitionen

Die Aufgaben der Elektrochemischen Verfahrenstechnik (ECVT) sind die Beschreibung und Entwicklung von Verfahren für die Stoff- und Energieumwandlung mit Hilfe von elektrochemischen Reaktionen. Die ECVT stellt damit einen Zweig der chemischen Verfahrenstechnik dar, in der die Stoffumwandlungen in chemischen Reaktoren im Mittelpunkt stehen. Die Optimierung eines Verfahrens beinhaltet die Analyse der physikalisch-chemischen Prozesse in einem elektrochemischen Reaktor, die Beachtung des Stoff- und Energieeinsatzes sowie die Quantifizierung der Kosten für Bau, Betrieb und Instandsetzung der Anlage.

Die wissenschaftlich-technische Grundlage für die verfahrenstechnische Analyse liefert die Elektrochemie, in der die physikalisch-chemischen Phänomene an der Phasengrenze zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten als Ort des chemischen Umsatzes behandelt werden. Die Anwendung dieser Gesetzmäßigkeiten führt zur elektrochemischen Reaktionstechnik, die zum Ziel hat die entsprechenden Reaktoren mit ihren Komponenten auszulegen, zu konstruieren und den Betrieb mit Hilfe von mathematischen Modellen zu beschreiben.

Das Charakteristische der Elektrochemie ist, daß chemische Reaktionen unter Beteiligung von Elektronen ablaufen, die durch einen äußeren Leiterkreis fließen. Ein Reaktionspartner in einer elektrochemischen Reaktion ist stets eine Elektrode, die Elektronen entweder aufnimmt oder abgibt. Das hat für die ECVT zur Folge, daß neben der Masse und Energie zusätzlich die Ladung bzw. der Stromfluß bilanziert werden muß. In Abb. 1.1 sind die Ströme dieser drei Bilanzgrößen beim Betrieb eines elektrochemischen Reaktors schematisch dargestellt.

Durch Zufuhr von elektrischer Energie werden chemische Stoffumwandlungen im elektrochemischen Reaktor durchgeführt. Die Schnittstelle zwischen dem wechselstromführenden Netz des Energieversorgungsunternehmens und dem Reaktor in einem Betrieb ist ein sogenannter AC/DC-Wandler, der die hohe Wechselspannung heruntertransformiert und den Reaktor mit Gleichstrom versorgt.

Andererseits kann in einem elektrochemischen Reaktor auch chemische in elektrische Energie umgewandelt werden. In diesem Fall liegt ein galvanisches Element (eine Batterie oder eine Brennstoffzelle) vor und elektrische Energie kann in Form

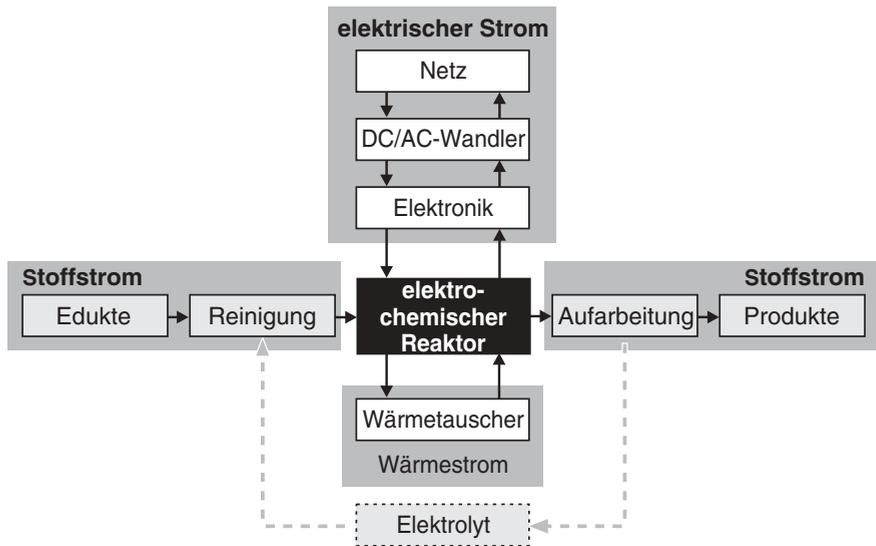


Abb. 1.1 Edukt- und Produktströme, Wärme und elektrische Energie als die wichtigsten Bilanzgrößen in einem elektrochemischen Reaktor

von Gleichstrom über eine angepaßte Leistungselektronik (DC/AC-Wandler) in das Wechselstromnetz eingespeist werden (siehe Abb. 1.1).

Im Gegensatz zum äußeren elektrischen Leiterkreis wird der Strom innerhalb eines elektrochemischen Reaktors durch Ionen in einem meist flüssigen Elektrolyten transportiert. Der Elektrolyt stellt in allen elektrochemischen Reaktoren somit ein wertvolles Betriebsmittel dar, in dem darüber hinaus die Edukte und Produkte gelöst und transportiert werden und wo vor- oder nachgelagerte chemische Reaktionen stattfinden können. Bei der Aufarbeitung der Produkte sollte er wieder in den Prozeß zurückgeführt werden. Deshalb sollte ein flüssiger Elektrolyten im Kreis geführt und die Produkte durch entsprechende Maßnahmen abgetrennt werden können. Die Abtrennung der Produkte kann durch den Einsatz sogenannter Festelektrolyte, bei denen der Elektrolyt beispielsweise in einer polymeren Matrix fixiert ist, vereinfacht werden.

Die Einbindung des elektrochemischen Reaktors in die peripheren Baueinheiten, wie Leitungen, Einheiten zur Förderung der Edukte, der Produkte und der Betriebsstoffe, mit je nach Bedarf weiteren verfahrenstechnischen Schritten führt zum gesamten elektrochemischen Produktionsprozeß.

1.2

Arbeitsweise in der Elektrochemischen Verfahrenstechnik

In der verfahrenstechnischen Beschreibung einer Produktionsanlage teilt man die einzelnen Prozessschritte in verfahrenstechnische Grundoperationen (*unit operations*) ein (siehe Tab. 1.1).

Tab. 1.1 Einteilung der Grundoperationen in der chemischen und elektrochemischen Verfahrenstechnik (*unit operations*)

Bereich	Ursache	Vorgänge zwischen	Beispiele
chemische Verfahren	Aktivierung: thermisch, elektrochemisch, elektromagnetisch	Elektronenhüllen von Atomen, chemische Bindungen in Molekülen	chemische Oxidationen/Reduktionen, chem. Synthesen, etc. Elektrolyse, galvanische Elemente (Batterien, Brennstoffzellen)
thermische Trennverfahren	thermische Energie	Atomen, Molekülen	Verdampfen, Ab- und Adsorbieren, Rektifizieren, Trocknen, Extrahieren, Sublimieren, Ausfrieren, Kristallisieren, Lösen, etc.
nicht thermische Trennverfahren	unterschiedliche Beweglichkeiten	Molekülen, Ionen	Membranverfahren, Pervaporation, Umkehrosmose, etc. Elektrodialyse, Elektrophorese, Elektroosmose
mechanische und elektrische Trennverfahren	mechanische Kräfte, elektrische Kräfte	Molekülen, Molekülgruppen, Ionen, Aggregaten	Kneten, Mischen, Rühren, Filtrieren, Dekantieren, Sieben, Zentrifugieren, Sortieren, Emulgieren, Flotieren, Agglomerieren, Elektrofiltration, etc. elektrochemische Adsorption, elektrochemische Kondensatoren

In einem elektrochemischen Produktionsverfahren gibt es in Analogie zur konventionellen chemischen Verfahrenstechnik verschiedene Prozessschritte, um von den Eingangsstoffen zu einem verkaufsfähigen Produkt zu gelangen:

1. Lagerung der Eingangs- und Betriebsstoffe
2. Vorbereitung bzw. Reinigung der Eingangsstoffe (Edukte)
3. Durchführung der elektrochemischen Reaktion in einem geeigneten Reaktor
4. Aufarbeitung der Produkte und Rückführung des Elektrolyten in den Stoffkreislauf
5. Formgebung der Produkte für den Vertrieb und die Lagerung
6. Transport des Produkts zum Kunden

Das Design, die Charakterisierung und der Betrieb eines elektrochemischen Reaktors und seine Integration in einen Betrieb sind die eigentlichen Aufgaben des elektrochemischen Verfahrenstechnikers. In der oben genannten Prozesskette können jedoch mit Blick auf Tab. 1.1 weitere elektrochemische Verfahren zum Einsatz kommen. Hierzu zählen z. B. die elektrochemischen Trennverfahren, die nicht nur in der ECVT angewendet werden, sondern überall zur Vor- oder Nachbehandlung von Stoffen in der chemischen und pharmazeutischen Industrie sowie in der Lebensmittel- und Umwelttechnik eingesetzt werden können.

Der in der ECVT arbeitende Ingenieur muß für die Verfahrensbeschreibung viele Aspekte aus unterschiedlichen Disziplinen berücksichtigen. Die physikalisch-chemischen Grundlagen aus der Elektrochemie sind genauso wichtig wie ingenieurwissenschaftliche Arbeitsmethoden und die Materialwissenschaften (siehe Abb. 1.2). Durch den Einsatz immer leistungsfähigerer Computer und der Entwicklung angepaßter Simulationsprogramme können arbeits- und kostenintensive Experimente ersetzt werden. Hierzu gehört die mathematische Simulation der physikalisch-chemischen Vorgänge an Komponenten eines Reaktors wie den Elektroden und dem Elektrolyten (*mikromodelling*) und/oder des gesamten Prozesses (*makromodelling*).

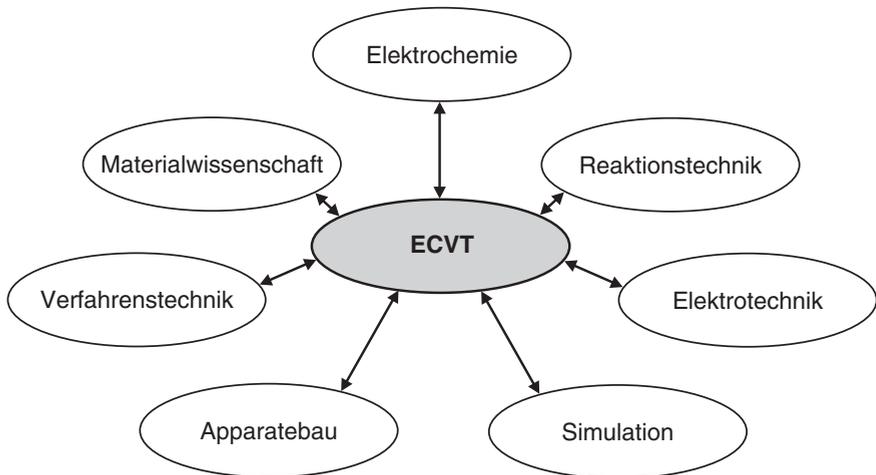


Abb. 1.2 Interdisziplinarität in der Elektrochemischen Verfahrenstechnik (ECVT)

Die ECVT ist deshalb eine interdisziplinär ausgerichtete, angewandte Wissenschaft, in der man nur in Teamarbeit mit den Ingenieuren anderer Fachgebiete zum Erfolg kommen kann. Die ingenieurmäßigen Aufgaben in der ECVT können damit wie folgt stichwortartig zusammengefaßt werden:

- Auslegung, Konstruktion und Design von elektrochemischen Reaktoren für neue elektrochemische Herstellungsverfahren
- Betrieb, mathematische Modellierung und Optimierung von Reaktoren

- Übertragung neuer elektrochemischer Verfahren aus dem Labor- in den Produktionsmaßstab
- Verfahrensentwicklung und Optimierung, Reaktorintegration in die Peripherie, Aufarbeitung der Edukte und Produkte, Sicherheitstechnik
- Verfahrensbeschreibung mit Kenngrößen, Verfahrensfließbildern und Ablaufdiagrammen und Überwachung der gesamten Anlage
- betriebswirtschaftliche Betrachtungen (Kosten für Anlageninvestitionen, Betriebs- und Instandsetzungskosten, Energiekosten)

Auf weitere Aspekte der ECVT wird nach der Behandlung der elektrochemischen und reaktionstechnischen Grundlagen in Kap. 5 eingegangen.

1.3

Elektrochemische Verfahren in Chemie und Technik

Elektrochemische Verfahren findet man in vielen Bereichen der Chemie und Technik. Sie werden zur Produktion und Trennung von Stoffen, zur Modifizierung von Werkstoffen und zur Speicherung und Umwandlung von Energie angewendet. Eine Einteilung der verschiedenen Verfahren ist in Abb. 1.3 gegeben. Sie erfolgt in erster Linie nach der elektrischen Energiebilanz: Während Elektrolyseverfahren sich dadurch auszeichnen, daß sie elektrische Energie zur Stoffproduktion verbrauchen und die chemischen Produkte im Vordergrund stehen, ist bei der elektrochemischen Energieumwandlung und -speicherung die elektrische Energie die wichtigste

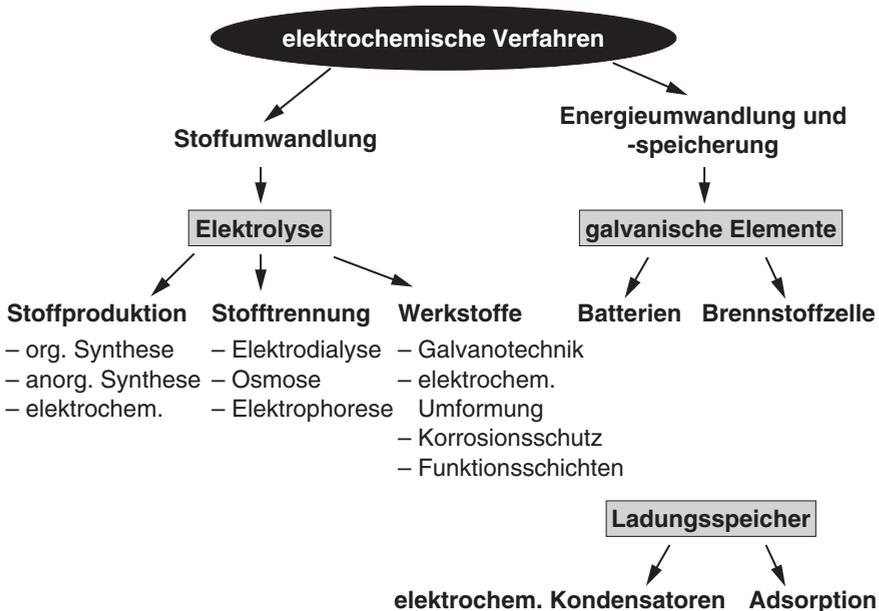


Abb. 1.3 Einteilung der elektrochemischen Verfahren

Bilanzgröße. Auf diese thermodynamisch begründete Einteilung wird näher in Abschnitt 2.2 eingegangen. Eine Sonderstellung nehmen hierbei die Ladungsspeicher ein. Bei einem elektrochemischen Kondensator oder bei der elektrochemisch induzierten Adsorption ist der Stromfluß nicht mit elektrochemischen Reaktionen gekoppelt, sondern es werden lediglich bei Stromfluß ionische Ladungsträger zwischen der Elektrode/Elektrolyt-Phasengrenze und dem Elektrolyten ausgetauscht (siehe dazu Abschnitt 2.3.3).

Die Herstellung eines chemischen Produkts mit Hilfe eines elektrochemischen Verfahrens erfordert den Einsatz von elektrischer Energie. Diese ist im allgemeinen eine „edle“ Energieform, die durch Umwandlung von chemischer Energie fossiler Energieträger, wie Kohle, Erdöl oder Erdgas, oder aus Kernenergie gewonnen werden muß. Die Bereitstellung von Elektrizität ist technologisch aufwendig und kostenintensiv. Die Energiekosten müssen deshalb bei der Wahl eines Standorts für eine elektrochemische Großproduktion berücksichtigt werden. So haben Länder wie beispielsweise Norwegen oder Kanada, die über billige Wasserkraft zur Strombereitstellung verfügen, deutliche Vorteile bei der sehr energieaufwendigen Aluminium-Schmelzflußelektrolyse. Deshalb ist hier die Minimierung des spezifischen elektrischen Energieverbrauchs für das Produkt eine der wichtigsten verfahrenstechnischen Aufgaben.

Hinsichtlich einer Ökobilanz gelten elektrochemische Verfahren bezogen auf ihren Standort in vielen Fällen als umweltfreundlich, weil die Emissionen durch höhere Effizienz und bedingt durch milde Prozeßbedingungen im Vergleich zu konventionellen Verfahren geringer sind. Ein Beispiel hierfür ist die z. Z. stark in der Entwicklung befindliche Brennstoffzellentechnologie. Wenn man jedoch die zur Zeit noch verwendeten fossilen Energieträger in die Bilanz mit einbezieht, sind elektrochemische Verfahren auch mit der Emission von Schadstoffen verbunden. Bei der Anwendung von regenerativen Energieumwandlungstechniken wie z. B. Wind- und Wasserkraft oder Photovoltaik wäre jedoch ein elektrochemisches Verfahren als nachhaltig zu bewerten. Für eine nachhaltige Energiewirtschaft steht darüber hinaus die Wasserstofftechnologie mit Wasserstoff als sekundärem Energieträger, der durch Wasserelektrolyse unter Verwendung regenerativer Energien erzeugt wird und bei Bedarf zur Bereitstellung von Elektrizität und Wärme mit Hilfe von Brennstoffzellen dient (siehe dazu Kap. 7).

Elektrochemische Verfahren stehen immer in Konkurrenz zu den konventionellen Techniken. Bei den Elektrolyseverfahren sind es die chemischen Syntheseverfahren, in der elektrochemischen Energietechnik sind es die konventionelle Energieumwandlung mit Hilfe einer Wärmekraftmaschine für die stationäre Anwendung oder der Diesel- und Ottomotor für mobile Einheiten. Die elektrochemischen Verfahren werden sich nur dann in der Industrie und auf dem Markt durchsetzen können, wenn sie die in Abb. 1.4 in Form eines Bewertungskreises zusammengestellten Bewertungskriterien erfüllen. Im Idealfall liegen alle Kriterien auf einem Kreis mit maximalem Radius. Die Kosten für ein elektrochemisches Verfahren werden oft als problematisch eingestuft. Grund dafür sind die hohen Material- und Stromkosten. Hinsichtlich der Produktqualität, der ökologischen Aspekte und des

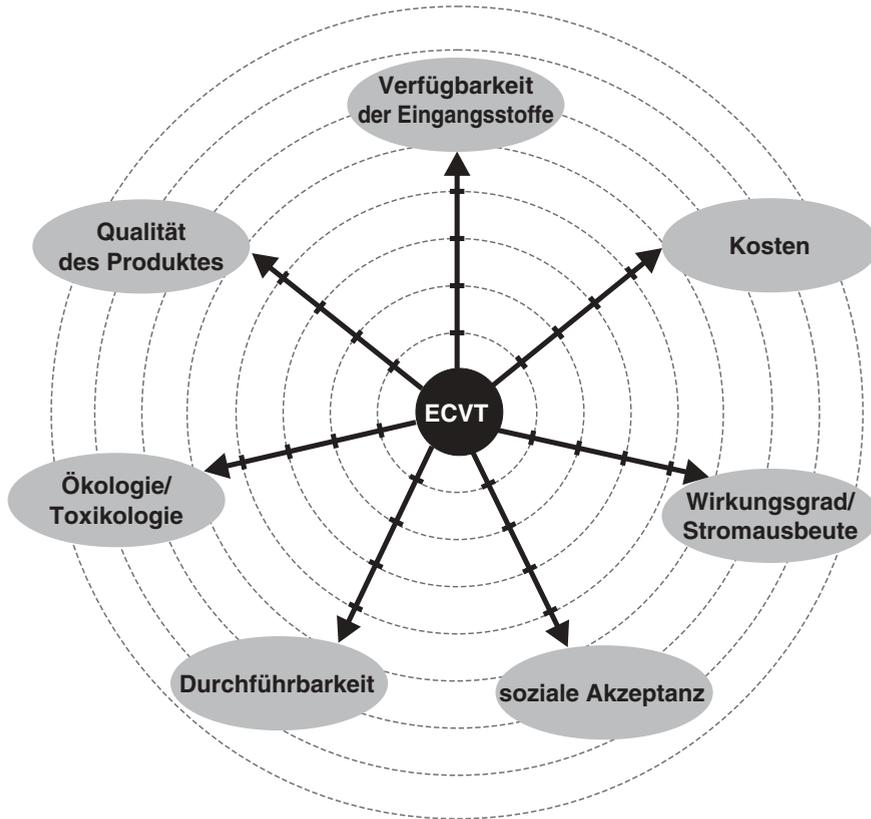


Abb. 1.4 Kriterien für die Bewertung eines elektrochemischen Verfahrens in der chemischen Technik

Wirkungsgrades bzw. Stromausbeute und Selektivität ergeben sich dagegen für die ECVT meist eindeutige Vorteile.

Trotzdem haben sich in der Vergangenheit in vielen Fällen konventionelle Techniken gegenüber den elektrochemischen durchgesetzt. So ist die Erfindung der Brennstoffzelle älter als der Elektrodynamo von Siemens oder die Diesel- und Otto-Motoren. In der Haustechnik verbrennt man nach wie vor Erdgas zur Wärmeerzeugung, statt mit einer Brennstoffzelle dezentral Strom- und Wärme zu produzieren. Einer der Gründe dafür ist sicherlich, daß elektrochemische Prozesse häufig komplex sind. Aber auch das über lange Zeit nicht ausgebildete bzw. geringe naturwissenschaftliche und ingenieurmäßige Verständnis von elektrochemischen Verfahren und Untersuchungsmethoden ist eine der Ursachen.

In den letzten zwei Jahrzehnten hat sich das jedoch durch neue Erkenntnisse in der Elektrochemie und der Reaktionstechnik sowie durch die Einführung neuer Materialien und innovativer Verfahren z. B. in der großtechnischen Chloralkalielektrolyse oder in der Brennstoffzellentechnologie spürbar geändert.

Tab. 1.2 zeigt einige Beispiele für die in Chemie und Technik bedeutsamen elektrochemischen Verfahren.

Tab. 1.2 Beispiele für moderne elektrochemische Verfahren in chemischer Industrie und Technik

Verfahren	Einsatzstoffe	Produkte	Anwendung
Chloralkalielektrolyse	NaCl	Cl ₂ , H ₂ , NaOH	Grundstoffchemie
Schmelzflußeletrolyse	Al ₂ O ₃ ; MgCl ₂ ; etc.	Al, Mg	Leichtmetallwerkstoffe, Verpackungsindustrie, Maschinenbau
wäßrige Elektrolyse	z. B. CuSO ₄ , ZnSO ₄	Cu, Zn	Metallgewinnung und -reinigung
Galvanotechnik	Metallsalze	Metallschichten (FeCo, Cr, Cu, etc.) Oxidschichten (z. B. Al ₂ O ₃)	Mikroelektronik, Schmuckindustrie Materialien Korrosionsschutz
organische Elektrochemie	organische Verbindungen	Oxidations- oder Reduktionsprodukte	organische Synthesen
Monsanto-Prozeß	Acrylnitril	Adiponitril	Nylonproduktion
Wasserelektrolyse	H ₂ O H ₂ O	H ₂ O ₃ , H ₂ O ₂	Wasserstofftechnologie elektrolytische Wasserdesinfektion
Elektrodialyse	z. B. Na ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ , NaOH	Salzspaltung, Recycling
Elektrophorese	z. B. NR ₄ ⁺ X ⁻ Stoffmischungen	Lackschichten einzelne Komponenten	Elektrotauchlackierung, Korrosionsschutz, Trennverfahren
Umkehrosiose	Meerwasser	Trinkwasser	Wasseraufbereitung
elektrochemische Umwelttechnik	organische Verbindungen; Schwermetallsalze	CO ₂ , H ₂ O; Klärschlamm bzw. Metalle	Abwasserreinigung
Energieumwandlungstechniken	Erdgas, Methanol, H ₂ Pb/PbO ₂ , etc. Graphit/Kohle	elektrische Energie	Brennstoffzellen Batterien Superkondensatoren

Das Spektrum der Produktionskapazitäten reicht bei den elektrochemischen Elektrolyseverfahren von der Herstellung von Spezialchemikalien für die pharmazeutische Industrie mit einer Jahresproduktion von nur einigen hundert Tonnen über die Herstellung von Feinchemikalien und chemischen Zwischenprodukten mit 100 bis 10 000 Jahrestonnen bis zu den großtechnischen Verfahren zur Produktion von Grundchemikalien mit über 100 000 Jahrestonnen.

Ein wichtiges Verfahren der chemischen Grundstoffproduktion ist die Chloralkalielektrolyse, mit deren Hilfe weltweit große Mengen Chlor und Natronlauge aus Kochsalz hergestellt werden. Mit einer weltweiten Jahresproduktion von ca. 45×10^6 t Chlor und einem Energieverbrauch von ca. $1,5 \times 10^{11}$ kWh ist dieser Prozeß einer

der größten industriellen Stromverbraucher. Ein Betrieb mit einer Jahreskapazität von ca. 300 000 t Chlor hat allein etwa einen elektrischen Leistungsbedarf wie die mittlere Großstadt Mannheim. Die Chloralkalielektrolyse hat sich seit nunmehr 150 Jahren als konkurrenzlos herausgestellt und bildet eine Grundlage für die chemische Grundstoffindustrie (siehe dazu Kap. 6).

Ein weiteres wichtiges Produktionsverfahren ist die bereits erwähnte Aluminium-Schmelzflußelektrolyse. Wegen der notwendigen Betriebstemperaturen von 950 – 1000 °C ist hier der spezifische Energieverbrauch durch die bereitzustellende Wärme besonders hoch. Damit wird die Energiebilanz des Gesamtsystems eine wichtige Optimierungsgröße.

In Tab. 1.2 sind als weitere Beispiele die elektroorganischen Synthesen für die Herstellung von organischen Zwischenprodukten aufgeführt. Darunter ist der Monsanto-Prozeß, mit dem Vorstufen zur Nylonproduktion hergestellt werden.

Ein eigener großer Bereich der angewandten Elektrochemie ist die Galvanotechnik, in der Metalle oder Metalloxide auf Materialien oder Werkstücke in definierten chemischen Zusammensetzungen und Schichtdicken abgeschieden werden. Die Schichten dienen zum einen als Korrosionsschutz, zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften oder zur optischen Verschönerung in der Schmuckindustrie. Darüber hinaus werden in der Mikroelektronik Kupferleiterbahnen, elektronische Schaltungen und Funktionsschichten galvanotechnisch hergestellt. Das aktive Speichermedium einer Festplatte in Computern besteht z. B. aus CoNiFe-Legierungen. Ohne die Optimierung elektrochemischer Verfahren wären die Fortschritte in der immer weiter steigenden Speicherdichte für *personal computer* nicht denkbar.

In der Umwelttechnik werden Schwermetalle (wie z. B. Chrom, Nickel, Kupfer, etc.) elektrochemisch durch Reduktionsreaktionen aus Prozeßwasser entfernt. Durch elektrochemische Oxidationsreaktionen können biochemisch schwer abbaubare Kohlenwasserstoffe zu CO₂ und H₂O mineralisiert werden. Mit der elektrochemischen Produktion von Ozon oder Wasserstoffperoxid aus Wasser bieten sich Alternativen zur Desinfektion von Trinkwasser an. Mit Hilfe von Elektrodialyseverfahren können Salze aus Prozeßlösungen abgetrennt und als Wertstoffe in den Produktionsprozeß zurückgeführt werden. Auf diese Weise wird beispielsweise Meerwasser entsalzt bzw. vollentsalztes („destilliertes“) Wasser für die Analytik hergestellt.

Einen starken Auftrieb erfährt die Elektrochemische Verfahrenstechnik in den letzten Jahren durch Entwicklungsarbeiten in der elektrochemischen Energietechnik (siehe Kap. 7). Für tragbare Einheiten in der Unterhaltungselektronik und für Fahrzeuganwendungen werden innovative Batterien mit verbesserter Leistungs- und Energiedichte entwickelt. In elektrochemischen Superkondensatoren werden hohe Ladungsmengen in der elektrolytischen Doppelschicht gespeichert. Sie sind damit innovative Leistungs- und Energiespeicher sowohl für stationäre elektrische Energieversorgungssysteme als auch für die Unterhaltungselektronik oder für die Automobilindustrie. Verschiedene Brennstoffzellentypen für einen weiten Leistungsbereich (von einigen W bis zu MW) und mit unterschiedlichen Betriebstemperaturen werden als Energiewandler entwickelt. Sie zeichnen sich durch einen hohen Wirkungsgrad und geringe Schadstoffemissionen aus und sind deshalb für

tragbare Anwendungen, für die dezentrale Strom- und Wärmebereitstellung und für elektrische Fahrzeugantriebe geeignet.

In der chemischen Analytik und der Prozeßüberwachung liefern Entwicklungen aus der ECVT Sensoren für H_2 , O_2 , CO und Alkohole. Der bei der elektrochemischen Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd meßbare Strom ist ein Maß für die Ethanolkonzentration in der Atemluft. Solche Sensoren haben mittlerweile die alten Chromoxid-Teströhrchen bei der Polizei ersetzt. Das Gebiet der elektrochemischen Analytik wird zunehmend interessant für viele analytische Fragestellungen. Da sich das vorliegende Buch jedoch schwerpunktmäßig mit den elektrochemischen Produktionsverfahren beschäftigt, kann dieser Bereich aus Platzgründen leider nicht weiter diskutiert werden.

Für die Mikroelektronik ist der angewandt arbeitende Elektrochemiker ein wichtiger Gesprächspartner und liefert neue Idee für die Mikrostrukturierung von Bauteilen. Das sogenannte LIGA-Verfahren (*Lithographie, Galvanoformung und Abformung*) ist ein wichtiges Werkzeug in der Mikrosystemtechnologie. Mit dieser und weiteren verwandten Techniken werden durch elektrochemische Abscheidereaktionen dreidimensionale Strukturen hergestellt. Damit lassen sich Mikroreaktoren und Mikromaschinen fertigen.

Die Nanotechnologie liefert leistungsfähige Katalysatoren für elektrochemische Syntheseverfahren und für die Brennstoffzellentechnologie. Metalloxydpartikel im Nanometermaßstab dienen als aktive Elektrodenmaterialien in innovativen Batterien mit hohem Energieinhalt und hoher Leistung. In Zukunft könnte man mit diesen Materialien in photoelektrochemischen Zellen durch Sonnenenergie und mit Hilfe der Wasserelektrolyse den Energieträger Wasserstoff oder andere chemische Wertstoffe herstellen.

Diese kurze Auflistung bereits bestehender und zukünftiger Anwendungsfelder macht deutlich, daß die ECVT ein wichtiger Teilbereich der chemischen Verfahrenstechnik ist. Als Querschnittsdisziplin liefert sie zusammen mit anderen Bereichen der Ingenieurwissenschaften die Grundlage für neue innovative Technologien.

1.4

Grundbegriffe

Das Ziel des folgenden Kapitels ist die Diskussion der wichtigsten Grundbegriffe in der Elektrochemie. Die physikalisch-chemischen Grundlagen werden ausführlich in Kap. 2 behandelt.

Bei der Verwendung von Größen, Einheiten und Symbolen werden im vorliegenden Buch die Empfehlungen der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) berücksichtigt [1, 2]. Überschneidungen in der Bedeutung von Symbolen (z. B. ν für die kinematische Viskosität und den stöchiometrischen Faktor; η für dynamische Viskosität, Überspannung und Wirkungsgrad) werden durch Verwendung von Indizes weitestgehend vermieden. Eine Liste der verwendeten Symbole und ihre SI-Einheiten befindet sich im Anhang.

1.4.1

Elektrochemische Zelle und Reaktor

Die Untersuchung elektrochemischer Prozesse oder die gezielte chemische Stoffumwandlung unter Beteiligung von elektrischer Energie erfolgt in einer elektrochemischen Zelle bzw. großtechnisch in einem elektrochemischen Reaktor. In dieser Zelle befindet sich der Elektrolyt, in den die Elektroden eintauchen. Eine Zelle oder ein Reaktor besteht mindestens aus den folgenden Komponenten (siehe Abb. 1.5):

- Elektrolyt
- Elektroden
- Elektronik mit elektrischen Verbindungen
- Gehäuse

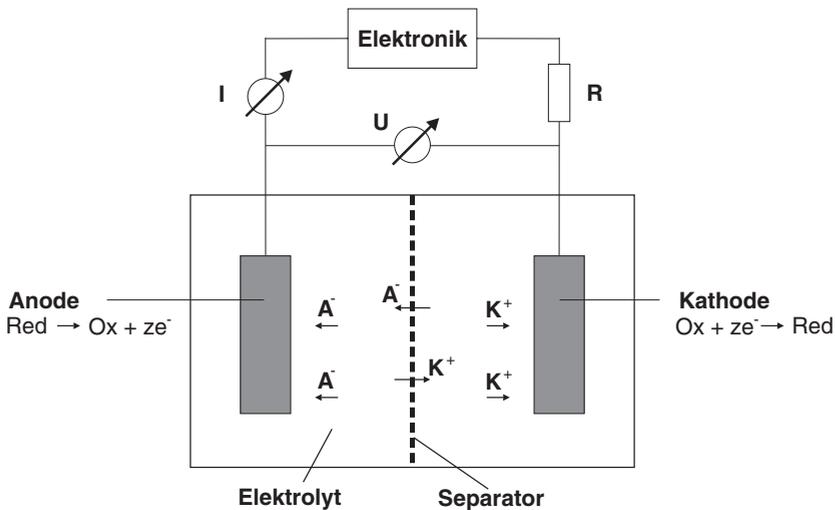


Abb. 1.5 Prinzipieller Aufbau einer elektrochemischen Zelle

Die Meß- und Regelgrößen in einer elektrochemischen Zelle sind die Spannung U zwischen den Elektroden, die als Zellspannung U_Z bezeichnet wird, der durch die Zelle fließende Strom I sowie der Widerstand R im gesamten elektrischen Leiterkreis. Der Widerstand kann auch nur innerhalb einer Zelle zwischen den Elektroden betrachtet werden. In diesem Fall handelt es sich um den Elektrolytwiderstand.

Im stromlosen Zustand ($I = 0$), d. h. wenn kein Stoff- und Ladungsumsatz an den Elektroden stattfindet, befindet sich das System im Gleichgewicht und man bezeichnet die Spannung als thermodynamische Gleichgewichtsspannung U_0 . Diese ist druck- und temperaturabhängig und wird durch die Potentialdifferenz der beiden Elektroden sowie durch die Konzentration der elektrochemisch aktiven Stoffe bestimmt. Werte für U_0 können mit Hilfe der elektrochemischen Thermodynamik berechnet werden (siehe Abschnitt 2.3).

Bei einem elektrochemischen Stoffumsatz fließt ein Strom durch die gesamte Zelle und den äußeren Leiterkreis. Dabei erfolgt der Stromtransport im äußeren Leiterkreis durch Elektronen und im Elektrolyten der Zelle durch Ionen. Die Zellspannung wird dann eine Funktion des Stroms:

$$U_Z = f(I) \quad (1-1)$$

Für ein Elektrolyseverfahren ist stets $U_Z > U_0$. Wie in Abb. 1.5 gezeigt, wird der elektrochemischen Zelle mit Hilfe der Baueinheit „Elektronik“ elektrische Energie zugeführt. Dies bedeutet, daß mit steigendem Stromfluß auch die elektrische Leistungsaufnahme P_{elektr} :

$$P_{\text{elektr}} = U_Z \cdot I \quad (1-2)$$

der Zelle zunimmt. Die Zellspannung bei Stromfluß weicht von der thermodynamischen Gleichgewichtsspannung U_0 ab. $U_Z(I)$ ergibt sich mit dem Gesamtspannungsverlust ΔU_{ges} :

$$U_Z(I) = U_0 - \Delta U_{\text{ges}} \quad (1-3)$$

Mit dem Ohmschen Gesetz

$$U = R I \quad (1-4)$$

ergibt sich für ΔU_{ges} bei einem konstanten Strom I aus den einzelnen Widerständen R_i :

$$\Delta U_{\text{ges}} = \sum R_i I \quad (1-5)$$

Der gesamte Spannungsverlust setzt sich aus einzelnen Anteilen zusammen, die durch folgende physikalisch-chemischen Phänomene hervorgerufen werden und durch die Widerstände R_i beschrieben werden:

- Reaktionswiderstände an Anode und Kathode (\rightarrow elektrochemische Kinetik): $R_{\text{Anode}}, R_{\text{Kathode}}$
- Widerstand im Elektrolyten (\rightarrow ionische Leitfähigkeit): R_{El}
- Transporthemmungen: $R_{\text{Transport}}$
- Zuleitungen und Kontakte: R_{Kontakt}
- elektronischer Leiterkreis: $R_{\text{Leitungen}}$

Die begrenzte Reaktionsgeschwindigkeit an den beiden Einzelelektroden (Anode und Kathode) führt zu den Spannungsverlusten ΔU_{Anode} und $\Delta U_{\text{kathode}}$ (siehe elektrochemische Kinetik, Abschnitt 2.5). Der Gesamtstrom durch die Zelle wird dabei hauptsächlich durch die Elektrode mit der geringeren Aktivität und damit der höheren Überspannung bestimmt.

Darüber hinaus tritt ein Spannungsverlust ΔU_{El} auf Grund der begrenzten Wanderungseigenschaften der Ionen im Elektrolyten (Elektrolytwiderstand) auf (siehe

ionische Leitfähigkeit, Abschnitt 2.1). Wenn der Transport der elektrochemisch aktiven Substanzen an die Elektrodenoberfläche langsam im Vergleich zu den Reaktionen ist, tritt ein weiterer Term, die Transporthemmung $\Delta U_{\text{Transport}}$ auf. Schließlich ergeben sich weitere Widerstände bei den Leitungen und bei der Kontaktierung der Elektroden mit den Zuleitungen ($\Delta U_{\text{Kontakt}}$, $\Delta U_{\text{Leitungen}}$).

Bei einem angelegten Strom stellt sich dann mit dem Gesamtwiderstand der Zelle eine Zellspannung ein. Umgekehrt richtet sich der Strom bei einer von außen angelegten Spannung nach dem Gesamtwiderstand.

Im Falle eines galvanischen Elements kehrt sich die Richtung des Stromflusses um und die „Elektronik“ in Abb. 1.5 besteht aus einer elektronischen Last. In diesem Fall sinkt die Zellspannung bei Stromfluß und es ist $U_Z < U_0$ (siehe dazu Abschnitt 2.2).

Das Ziel in der ECVT ist es nun, die aufgeführten Spannungsverluste zu identifizieren, zu quantifizieren um sie dann möglichst zu minimieren. Die in einer Zelle erzielten Erkenntnisse sollten dann auf den elektrochemischen Reaktor mit einem größeren Maßstab übertragen werden. Ein elektrochemischer Reaktor ist die technische Ausführung einer Zelle, deren wichtigste Komponenten mit ihren Funktionen in Tab. 1.3 zusammengestellt sind.

Tab. 1.3 Die wichtigsten Komponenten eines elektrochemischen Reaktors

Komponente	Funktion	Anforderungen
Anode	Ort der Oxidation von Substanzen	– hohe elektronische Leitfähigkeit
Kathode	Ort der Reduktion von Substanzen	– Stabilität – hohe elektrochemische Aktivität – Materialkosten gering – nicht toxisch
Elektrolyt	– Transport von ionischen Ladungsträgern (Kationen und Anionen) – Lösen der Edukte und Produkte – Ort vor- oder nachgelagerter chemischer Reaktionen	– ionische Leitfähigkeit – chemisch inert (keine Zersetzung) – geringer Dampfdruck
Separator	Trennung von Anoden- und Kathodenraum	– elektrischer Isolator – elektrochemisch inert – Aufnahmefähigkeit für Elektrolyten
Gehäuse	– Aufnahme der Elektroden und des Elektrolyten – Durchführung elektrochemischer Reaktionen	– kompakter Aufbau – geringes Volumen und Gewicht – kostengünstige Materialien
Peripherie/ Anlage	– Transport von Edukten und Produkten – Kühlen oder Heizen des Reaktors – Meß- und Regeltechnik – Sicherheitstechnik	– Integration des Reaktors in Anlage – effizienter Einsatz von Edukten und Betriebsmitteln – geringer Gesamtenergieaufwand – geringe Schadstoffemissionen – geringe Gesamtkosten

Je nach Anwendungsfall kommen bei einem Reaktor noch folgende Baueinheiten hinzu:

- Separator
- Einrichtungen zum Stofftransport (Rührer, Pumpen)
- Wärmetauscher
- Meß- und Regeltechnik
- Sicherheitstechnik

In manchen Fällen ist ein Separator notwendig, der die Zelle in einen Anoden- und Kathodenraum trennt (siehe auch Abb. 1.5). Dies wird zur Vermeidung von Nebenreaktionen notwendig, wenn z. B. die an einer Elektrode gebildeten Produkte mit Produkten von der anderen Elektrode oder an ihr reagieren können. Auch der Einsatz von Separatoren führt in der Regel zu einem zusätzlichen Spannungsverlust bzw. Widerstand. Demgegenüber würden jedoch die unerwünschten Nebenreaktionen zu einem höheren Energieeintrag führen.

Abb. 1.6 zeigt beispielhaft die Konstruktion von zwei technischen Reaktoren: eine Batterie und ein Reaktor für die Stoffproduktion. Man erkennt bereits an Hand dieser beiden Beispiele, daß ein elektrochemischer Reaktor verschiedene Bauformen und Größen haben kann. Wir werden auf die verschiedenen Reaktortypen noch in Kap. 4 eingehen. Eine einzelne Batterie weist meist geringe Spannungen von < 2 V auf, erlaubt nur geringe Strombelastungen und hat Kapazitäten von einigen Milliamperestunden, während Produktionsreaktoren in der Industrie Elektrodenflächen von einigen Quadratmetern aufweisen, durch die Ströme von einigen hundert bis tausend Ampere fließen. Darüber hinaus ist in diesem Zusammenhang noch ein weiterer Aspekt zu nennen. Ein elektrochemischer Reaktor kann wie im Fall einer Batterie, eines elektrochemischen Sensors oder einer Brennstoffzelle ein Produkt für den Endverbraucher sein und für verschiedene Anwendungen einge-

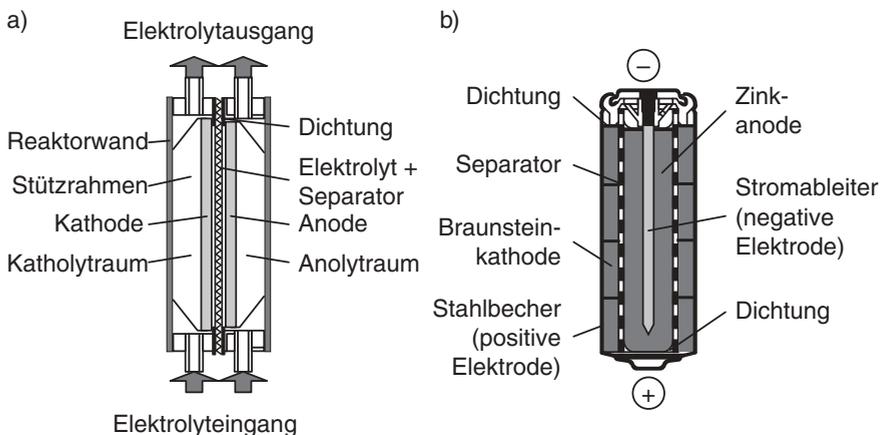


Abb. 1.6 Beispiel für a) die Konstruktion eines elektrochemischen Reaktors mit Separator und getrennten Zu- und Abläufen für Anolyt und Katholyt; b) den Aufbau einer alkalischen Zink/Braunstein-Batterie

setzt werden. Auf der anderen Seite ist er in einer chemischen Produktionsanlage eine *unit operation* als Teil eines Gesamtsystems.

Das Beispiel in Abb. 1.6a zeigt einen elektrochemischen Durchflußreaktor mit einem getrennten Anoden- und Kathodenraum für ein Elektrolyseverfahren. Beide Elektrodenräume werden durch eine Membran voneinander getrennt. Der Elektrolyt teilt sich dann in einen Anolyten (im Anodenraum) und einen Katholyten (im Kathodenraum) auf. Beide können je nach Anwendungsfall unterschiedliche chemische Zusammensetzungen haben. Anolyt und/oder Katholyt können zur Erhöhung des Stofftransports gerührt oder – wie in Abb. 1.6a gezeigt – durch den Reaktor gepumpt werden.

Wie bei einem herkömmlichen chemischen Reaktor kommen in der ECVT die peripheren Baueinheiten hinzu wie Pumpen, Mischer, Vorratsbehälter, Wärmetauscher, Meß- und Regeltechnik, Analysengeräte, etc. Abb. 1.7 zeigt ein vereinfachtes verfahrenstechnisches Fließbild für den Betrieb eines elektrochemischen Durchflußreaktors mit getrennten Anolyten- und Katholytenkreisläufen. Die Edukte werden jeweils auf beiden Seiten gemischt und über Vorratstanks in den elektrochemischen Reaktor gepumpt. Wärmetauscher dienen zum Einbringen oder Abführen

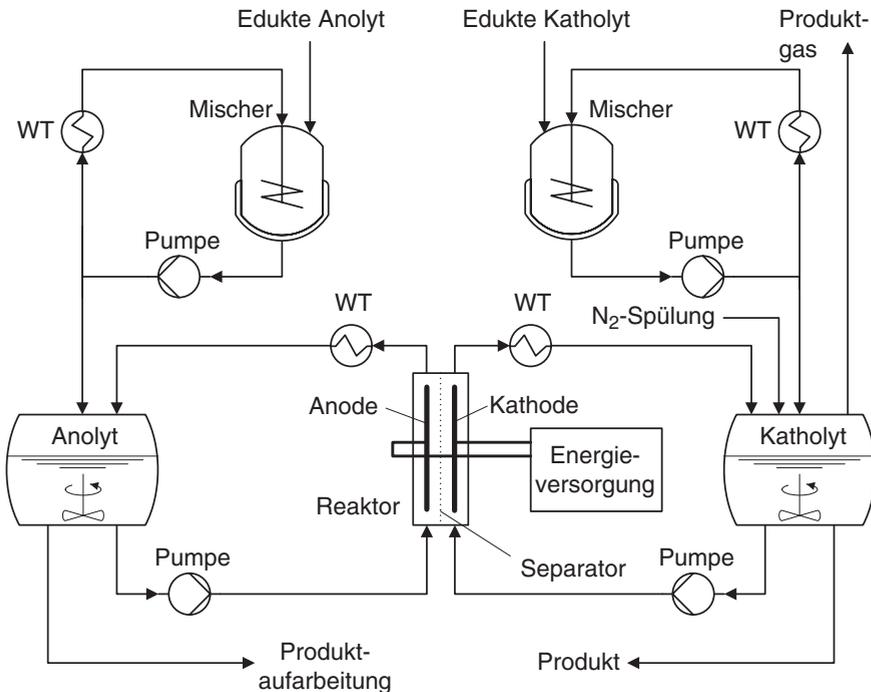


Abb. 1.7 Vereinfachtes Verfahrensflißbild für den Betrieb eines elektrochemischen Durchflußreaktors im Labormaßstab; durch einen Separator ist der Reaktor in zwei Elektrolytkreisläufe mit dem Elektrolyten für den Anodenraum (Anolyt) und für den

Kathodenraum (Katholyt) getrennt; an der Kathode entsteht ein Gas (z. B. H₂); der Kathodenraum kann während des An- und Abfahrens des Reaktors mit Stickstoff gespült werden

von Wärme. Aus dem Vorratstank für den Anolyten wird in dem vorliegenden Beispiel das Produkt auf der Anodenseite zur weiteren Aufarbeitung aus dem Reaktorsystem geleitet. Auf der Kathodenseite entsteht zusätzlich ein Produktgas (z. B. Wasserstoff). Deshalb ist in diesem Fall zur Sicherheit die Spülung mit Stickstoff vorgesehen. Anlagen dieser Art werden für reaktionstechnische Untersuchungen einzelner Reaktorkomponenten verwendet (z. B. zur Charakterisierung von Elektroden oder zur Untersuchung des Stofftransports) oder dienen dem Test eines Verfahrens im Labormaßstab.

Das Beispiel macht deutlich, daß ein elektrochemischer Reaktor nicht isoliert betrachtet werden kann. Die Integration des Reaktors in ein Gesamtsystem mit einer eventuellen Aufarbeitung der Produkte ist bei der Verfahrensbewertung genauso wichtig wie eine optimale Konstruktion und der Betrieb des Reaktors.

Um ein Prozeßablauf zu visualisieren, bedient sich der Chemie-Ingenieur standardisierter graphischer Symbole für die einzelnen Komponenten. Wie in der Elektrotechnik gelangt man zu einem Schaltplan oder einem Verfahrensfleißbild. Die graphischen Symbole und Kennbuchstaben werden in dem vorliegenden Buch nach Möglichkeit nach DIN für Fließbilder von verfahrenstechnischen Anlagen und für die Prozeßleittechnik verwendet [3, 4].

1.4.2

Elektroden

Die Elektroden sind die eigentlichen aktiven Komponenten in einem elektrochemischen Reaktor. An deren Oberflächen finden die elektrochemischen Reaktionen statt. Sie fungieren damit als Elektrokatalysator. Sie können einfach aus dem katalytisch wirksamen Metall bestehen (Vollelektroden) oder aber auch komplexer aufgebaut sein, wenn z. B. ein Substrat als Träger des meist kostenintensiven Elektrokatalysators fungiert. Materialien sind meist Metalle und deren Legierungen, Kohle bzw. Graphit, elektrisch leitfähige Polymere, Metalloxide mit einer hohen elektronischen Leitfähigkeit und Halbleiter (z. B. in der Photoelektrochemie).

Elektroden leiten den elektrischen Strom und die Ladungsträger sind Elektronen. Sie werden auch als Leiter erster Klasse bezeichnet. Je nachdem welcher elektrochemische Prozeß an der Elektrode abläuft, werden sie als Anoden oder Kathoden bezeichnet. An der Anode treten Elektronen aus dem Elektrolyten in die Elektrode ein. Dabei nimmt die Anode von dem im Elektrolyten vorliegenden Reaktionspartner (Red) Elektronen auf. Es findet damit eine elektrochemische Oxidationsreaktion statt (siehe Abb. 1.5):



und es wird die oxidierte Spezies (Ox) gebildet. Die Oxidationsstufe der reagierenden Substanz wird dabei erhöht.

An der Kathode treten Elektronen aus der Elektrode in den Elektrolyten. Die oxidiert vorliegende Substanz (Ox) nimmt die Elektronen auf. Es findet eine Reduktionsreaktion statt:



und reduzierte Spezies (Red) werden gebildet. Die Oxidationsstufe der reagierenden Substanz wird erniedrigt. Die Zahl der pro elektrochemisch aktivem Teilchen ausgetauschten Elektronen wird in Gl. 1-6 und 1-7 durch die Ladungszahl z erfaßt.

Die Spezies Red und Ox können dabei sowohl Ionen (z. B. Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ , H_3O^+ , OH^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ...) als auch neutrale Verbindungen sein (z. B. H_2 , O_2 , H_2O , CH_3OH , ...).

Mit Hilfe der Elektronik kann eine definierte Spannung zwischen den Elektroden vorgegeben oder ein konstanter Strom durch die Zelle mit einer Konstantstromquelle eingestellt werden. Der Stromfluß durch die Elektroden wird in der Technischen Elektrochemie auf die geometrische Oberfläche A der Elektroden bezogen und durch die Stromdichte j (meist in der Einheit A cm^{-2} oder in der Technischen Elektrochemie auch kA m^{-2}) ausgedrückt:

$$j = \frac{I}{A} \quad (1-8)$$

Genauer betrachtet ist die geometrische Stromdichte eine integrale Größe, die sich aus den Strömen durch die lokalen Flächenelemente $dx \cdot dy$ auf der wahren Elektrodenoberfläche ergibt:

$$j = \int_x \int_y I \cdot dx \cdot dy \quad (1-9)$$

Das verfahrenstechnische Ziel ist die Realisierung eines auf die geometrische Oberfläche bezogenen hohen Stromflusses. Das bedeutet, daß die elektrochemisch aktive Elektrodenoberfläche größer sein sollte als die geometrisch zur Verfügung stehende Fläche. Dies kann in einfachster Weise durch Aufrauen der Elektrode geschehen. Komplexere Elektrodensysteme ergeben sich bei der Verwendung von porösen, sogenannten dreidimensionalen Elektroden mit großen inneren Oberflächen (siehe dazu Kap. 4).

Die Verteilung des Stroms über die gesamte Elektrode kann lokal unterschiedlich sein. Dies führt dann zu einem orts aufgelöst ungleichmäßigen Umsatz im Reaktor. Lokal auftretende Nebenreaktionen auf den Elektroden bzw. durch hohe Ströme hervorgerufene lokale Erwärmungen führen zur Herabsetzung der Ausbeute oder zur Zerstörung der Elektroden. Es wird daher in der elektrochemischen Reaktionstechnik eine möglichst gleichmäßige Stromdichteverteilung angestrebt (siehe dazu Kap. 3).

1.4.3

Elektrolyte

Der Ladungstransport im äußeren Leiterkreis erfolgt durch Elektronen, die an der Anode aus dem Elektrolyten in den Leiterkreis eintreten und an der Kathode wieder herauskommen. Demgegenüber erfolgt der Stromfluß im Elektrolyten durch den Transport von geladenen Teilchen (Ionen) zwischen den Elektroden. Im Gegensatz zu den Elektroden werden Elektrolyte als Leiter zweiter Klasse bezeichnet. Elektrolyte bestehen meist aus einer Mischung eines Lösungsmittels und darin gelöster Ionen. Elektrolyte sind für viele Produktionsverfahren flüssig und meist dient Wasser als Lösungsmittel. Aber auch Salzschnmelzen und Festelektrolyte kommen je nach Anwendung (z. B. in der elektrochemischen Analytik oder in der elektrochemischen Energietechnik) zum Einsatz (siehe dazu Abschnitt 2.1).

Der Ladungstransport im Elektrolyten erfolgt durch geladene Atome oder Moleküle, die Ionen. Dabei wird zwischen Anionen und Kationen unterschieden:

- Anionen:** negativ geladene Ionen, die in einem elektrischen Feld zur Anode wandern
- Kationen:** positiv geladene Ionen, die in einem elektrischen Feld zur Kathode wandern

Eine wichtige Eigenschaft des Elektrolyten ist die Beweglichkeit der Ionen im elektrischen Feld, das sich bei Anlegen einer Spannung zwischen den Elektroden ausbildet. Die wichtige physikalisch-chemische Meßgröße dafür ist die ionische Leitfähigkeit (siehe Abschnitt 2.1). Aufgrund der im Vergleich zu Metallen meist relativ geringen Leitfähigkeit des Elektrolyten bewirkt der Elektrolytwiderstand R_{El} einen großen Teil des gesamten Spannungsverlusts ΔU_{ges} in einem Reaktor. Die Optimierung des Elektrolyten ist deshalb eine wichtige reaktionstechnische Aufgabe in der ECVT.

Neben dem Ladungstransport hat der Elektrolyt noch weitere wichtige Aufgaben, die beim Betrieb eines Reaktors zu beachten sind. Im Elektrolyten werden zumeist die Edukte zu den Elektroden hin- und Produkte von den Elektroden wegtransportiert. Zur Erhöhung des Stofftransports kann der Elektrolyt gerührt oder an den Elektroden entlang geführt werden. In diesem Fall muß die Viskosität des Elektrolyten beachtet werden. Eine Mischungsbildung mit den Edukten und/oder Produkten macht oft eine Abtrennung des Elektrolyten erforderlich (vgl. Abb. 1.1). Durch die Wahl der chemischen Zusammensetzung des Elektrolyten können chemische Reaktionen gezielt beeinflußt werden. Dies ist besonders in der elektroorganischen Synthese von Bedeutung. Weiterhin können im Elektrolyten vor- bzw. nachgelagerte chemische Reaktionen stattfinden. Schließlich kann der Elektrolyt als Wärmeüberträger dienen. Seine physikalischen Eigenschaften, wie die Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit, müssen dann für die Wärmebilanz des Reaktors berücksichtigt werden.

1.4.4

Stoff- und Ladungsbilanz

Wie bereits in Abschnitt 1.1 erwähnt, müssen bei der Aufstellung der elektrochemischen Reaktionsgleichungen die Elektronen als Reaktionspartner berücksichtigt werden. Ferner ist für das stöchiometrische Rechnen die Beziehung zwischen der Stoff- und Ladungsmenge wichtig.

1.4.4.1 **Elektrochemische Reaktionen**

Beim Ablauf von elektrochemischen Reaktionen reagieren die Elektroden (Anode oder Kathode) unter Aufnahme oder Abgabe von Elektronen. Deshalb werden elektrochemische Reaktionen als anodische und kathodische Teilreaktionen unter Beachtung der ausgetauschten Elektronen (Ladungszahl z) wie in Gl. 1-6 und 1-7 gezeigt, formuliert.

Die Reaktionsgleichung für die Gesamtreaktion ist hinsichtlich der Ladungsbilanz neutral. Es gilt also in der Elektrochemie neben dem Gesetz von der Erhaltung der Masse zusätzlich die Konstanz der Ladungen, d. h. es können während einer elektrochemischen Reaktion keine Ladungen verschwinden oder gebildet werden. Einige Beispiele für elektrochemische Teilreaktionen an der Anode und der Kathode sind in Tab. 1.4 zusammengefasst.

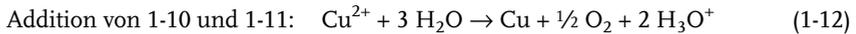
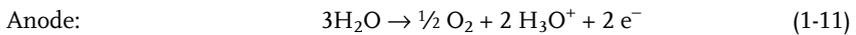
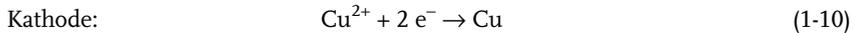
Tab. 1.4 Einige Beispiele für elektrochemische Reaktionen an Anode und Kathode

Elektrode	Reaktion	Beispiele	z
Anode: nimmt Elektronen auf	Oxidation	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	1
		$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	1
		$\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$	2
		$3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$	2
		$2 \text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	2
		$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$	3
Kathode: gibt Elektronen ab	Reduktion	$\text{CH}_3\text{OH} + 7 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6 \text{H}_3\text{O}^+ + 6 \text{e}^-$	6
		$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	1
		$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	1
		$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	2
		$2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	2
		$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O}$	2
		$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}^-$	2
		$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	3
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{e}^- + 14 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 21 \text{H}_2\text{O}$	6		

Wegen der Konstanz der Ladungen sind deshalb stets Reaktionen an der Anode und der Kathode miteinander gekoppelt. Dies lässt sich durch die galvanische Metallabscheidung demonstrieren. Die Bildung einer Kupferschicht auf einem metallischen Substrat als Kathode erfolgt durch die Reduktion der Kupfer-Ionen im Elektrolyten. In einer elektrochemischen Zelle ist diese Reduktion mit einer Oxida-

tion an einer Anode gekoppelt. Bei Einsatz von wässrigen Elektrolyten handelt es sich dabei meist um die Bildung von Sauerstoff aus Wasser.

Die elektrochemischen Teilreaktionen und die Gesamtreaktion als Addition von Anoden- und Kathodenreaktion sind dann die folgenden:



In diesem Fall wird die Abscheidelösung vor der Anode durch die Bildung von Protonen in Gl. 1-11 sauer, d. h. der pH-Wert der Lösung wird im Laufe der Reaktion absinken. Freie Protonen, d. h. H^{+} -Ionen, treten in wässrigen Lösungen nicht auf. Vielmehr sind die Protonen – wie in Gl. 1-11 formuliert – stets an mindestens einem Wassermolekül angelagert und man bezeichnet die H_3O^{+} -Ionen als Hydronium-Ionen.

Die elektrochemische Cu-Abscheidung (Gl. 1-10) ist ein Beispiel aus der Galvanotechnik, in der Werkstücke durch elektrochemische Prozesse behandelt werden. In diesem Fall ist nur eine Elektrodenreaktion von technologischem Interesse, während das Produkt an der Gegenelektrode – in diesem Fall Sauerstoff – nur ein „notwendiges Übel“ ist. Dagegen kann als Vorteil gesehen werden, daß das Koppelprodukt der galvanischen Abscheidung gasförmig ist. Damit entweicht es leicht aus dem Reaktor und hält den Elektrolyten durch die aufsteigenden Gasblasen in Bewegung.

In einem elektrochemischen Reaktor entstehen somit stets mindestens zwei Produkte: ein Oxidationsprodukt an der Anode und ein Reduktionsprodukt an der Kathode. Ein ähnlicher Fall wie das Beispiel der Kupferabscheidung tritt bei elektrochemischen Synthesen auf, wenn sich der präparativ arbeitende Chemiker nur für das Produkt an einer Elektrode interessiert. Das bedeutet, daß die Hälfte der elektrischen Energie in unerwünschte Produkte geht, die im ungünstigsten Fall auch noch entsorgt werden müssen. In der ECVT ist es deshalb eine wichtige ingenieurmäßige Aufgabe möglichst an beiden Elektroden Wertstoffe zu produzieren. In der präparativen Elektrochemie spricht man deshalb auch von „*paired electrosynthesis*“. Werden beide Koppelprodukte einer Elektrolyse genutzt, können damit Investitions- und Betriebskosten gespart und der apparative Aufwand der Anlage vereinfacht werden. Ein erfolgreiches Beispiel in der chemischen Industrie ist die Chloralkalielektrolyse: An der Anode entsteht Chlor und an der Kathode Natronlauge und Wasserstoff. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens hängt wesentlich daran, daß beide Produkte verwendet werden können. Ursprünglich war die Natronlauge das gewünschte Produkt und Chlor galt als Abfall bis man eine Chlorchemie aufgebaut hatte, in der Chlor für die Synthese von chlorhaltigen Zwischenprodukten sowie für die Herstellung von PVC verwendet wird.

Auf der anderen Seite müssen beide Elektrodenreaktionen im Fall der Batterien oder der Brennstoffzellen gleichwertig betrachtet werden, um einen möglichst hohen elektrischen Wirkungsgrad bzw. eine hohe Energiedichte zu erzielen.

1.4.4.2 Faraday-Gesetz

Die Beziehung zwischen der Massenbilanz in einer elektrochemischen Reaktion und der Bilanz der dabei ausgetauschten Ladungen wird durch das Faraday-Gesetz beschrieben. Dazu betrachten wir folgende Gleichung für eine einfache elektrochemische Reduktionsreaktion. Unter Beachtung der stöchiometrischen Faktoren ν_E bzw. ν_P für das Edukt und Produkt sowie der Ladungszahl z gilt:



Die Beziehung zwischen der chemischen Stoffmenge n (Einheit: mol) und der elektrischen Ladungsmenge Q ist das Faraday-Gesetz:

$$Q = n z F \quad (1-14)$$

Die Ladung Q ist als Produkt von Strom und Zeit definiert und hat die Einheit Coulomb C ($C = A s$). F ist die Faraday-Konstante und hat den Wert:

$$F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1} = 26,80 \text{ A h mol}^{-1}$$

Anschaulich ist die Faraday-Konstante die Ladungsmenge, die einem Mol Elektronen entspricht. Mit Elementarladung $e_o = 1,6021 \times 10^{-19} \text{ C}$ und der Avogadro-Zahl $N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ gilt dann:

$$F = e_o \cdot N_A \quad (1-15)$$

Den elektrochemischen Strom I kann man auch als zeitliche Änderung der Ladung ausdrücken:

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (1-16)$$

und aus Gl. 1-14 wird dann:

$$I = \frac{dn}{dt} \cdot z \cdot F \quad (1-14a)$$

Wenn man mit der Stoffmenge n die des Produkts P in Gl. 1-13 verbindet, erkennt man, daß die Produktionsrate für P – dn_P/dt – mit dem Stromfluß nach Gl. 1-14a korreliert ist. Je höher der Strom, desto schneller wird das Produkt gebildet.

Mit der Stromausbeute β berücksichtigt man, daß bei einem elektrochemischen Verfahren nicht unbedingt die gesamte Ladungsmenge in die Bildung eines Pro-

dukts fließt. Sie wird als das Verhältnis von tatsächlicher Masse an erzeugtem Produkt m_p zur theoretisch zu erwartenden Produktmenge m_{th} angegeben:

$$\beta = \frac{m_p}{m_{th}} = \frac{m_p \cdot z \cdot F}{M_p \cdot I \cdot t} \quad (1-17)$$

wobei M_p das Molekulargewicht des Produkts ist. Wenn der Wert $\beta < 1$ wird, finden Nebenreaktionen statt oder es fließen im Reaktor Verlustströme oder auf der Elektrodenoberfläche ist die Stromverteilung nicht gleichmäßig. In der Technischen Elektrochemie werden Werte von $\beta > 0,95$ angestrebt (siehe Bewertungskreis, Abb. 1.4).

Mit Hilfe des Faraday-Gesetzes kann somit unter Berücksichtigung der Stromausbeute die Masse eines elektrochemisch gebildeten Produkts m_p über die Integration des verbrauchten Stroms berechnet werden:

$$m_p = \beta \cdot \frac{\nu_p \cdot M_p}{z \cdot F} \cdot \int I \cdot dt \quad (1-18)$$

Beispiel 1.1

Die großtechnischen Herstellung von metallischem Zink erfolgt aus einer schwefelsauren Lösung nach folgender Reaktionsgleichung:



Wieviel Gramm Zink werden pro Quadratcentimeter Elektrodenfläche in einer Stunde abgeschieden, wenn die Stromdichte $j = 0,57 \text{ A cm}^{-2}$ beträgt ($M(\text{Zn}) = 65,39 \text{ g mol}^{-1}$)?

In einem separaten Experiment wurde durch Wiegen und eine exakte Ladungsmessung die Stromausbeute ermittelt: $\beta = 0,9$; zusätzlich wurde als weiteres Produkt der Elektrolyse Wasserstoff identifiziert.

Lösung:

Eigentlich sollte die Reaktion aus thermodynamischer Sicht gar nicht stattfinden, weil Zink ein unedles Metall ist und in der elektrochemischen Spannungsreihe bezogen auf Wasserstoff ein negatives Gleichgewichtspotential hat (siehe dazu Abschnitt 2.2.4 und Tab. 2.7). Die Antwort auf diesen scheinbaren Widerspruch liefert die elektrochemische Kinetik: An Zn beobachtet man für die Wasserstoffentwicklung eine kinetische Hemmung. Zink kann damit in wässrigen Lösungen elektrochemisch reduziert werden und die Wasserstoffbildung beansprucht nur 10 % von der gesamten Ladungsmenge.

Wenn man in Gl. 1-18 die Stromdichte einsetzt, erhält man die Masse bezogen auf die Elektrodenfläche. Nach Einsetzen der Werte für eine Elektrolysedauer von einer Stunde erhält man:

$$m(\text{Zn}) = \frac{3600 \cdot \text{s} \cdot 0,57 \cdot \text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot 0,9 \cdot 65,39 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \cdot 96\,485 \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,626 \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Mit der Dichte von Zink ($\rho = 7,714 \text{ g cm}^{-3}$) erhält man unter der Annahme eines homogenen Schichtwachstums nach einer Stunde folgende Schichtdicke d für Zn:

$$d = \frac{0,626 \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot 1 \cdot \text{cm}^2}{7,14 \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 0,0877 \text{ cm}$$

Die Wachstumsrate beträgt demnach $0,88 \text{ mm h}^{-1}$. Dies ist eine Abschätzung, weil die Schicht sicher nicht gleichmäßig mit der theoretischen Dichte aufwachsen wird.

Bei dem Einsatz von Gasen als elektrochemisch aktive Substanzen kann der Strom auch als Funktion des Volumenstroms des Gases angegeben werden. Ausgehend vom idealen Gasgesetz bei Normbedingungen ($p = 0,1013 \text{ MPa}$ und $\vartheta = 0 \text{ °C}$):

$$p V_N = n RT \quad (1-20)$$

ergibt sich für den Strom als Funktion des Volumenstroms:

$$I = z \cdot F \frac{p}{R \cdot T} \cdot \frac{dV_N}{dt} \quad (1-21)$$

Bei einem Elektrolyseverfahren wird oft der elektrische Gesamtstrom durch den Reaktor vorgegeben (galvanostatische Betriebsführung) und damit die Höhe des Stoffumsatzes im elektrochemischen Reaktor eingestellt.

Beispiel 1.2

In einem elektrochemischen Reaktor entsteht in einer sauren Lösung (z. B. H_2SO_4) gasförmiger Wasserstoff nach:



Es werden dazu Elektroden mit jeweils einer Fläche von 100 cm^2 verwendet und die Stromdichte beträgt $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$. Zu berechnen ist die Elektrolysezeit für die Herstellung von $40 \text{ L}_N \text{ H}_2$. Die Stromausbeute beträgt $\beta = 0,98$, und es wird ideales Gasverhalten angenommen (Normvolumen $V_N = 22,41 \text{ L mol}^{-1}$).

Lösung:

Stoffmenge von H_2 bei Normbedingungen (0 °C , $0,1013 \text{ MPa}$):

$$n(\text{H}_2) = \frac{40 \text{ L}}{22,41 \text{ L mol}^{-1}} = 1,785 \text{ mol}$$

Integration von Gl. 1-21 und einsetzen ergibt für die Zeit t :

$$t = \frac{1,785 \text{ mol} \cdot 2 \cdot 26,80 \text{ A h mol}^{-1}}{0,98 \cdot 0,2 \text{ A cm}^{-2} \cdot 100 \text{ cm}^2} = 4,88 \text{ h}$$

Die Elektrolysezeit beträgt danach $4,88 \text{ h}$.

Reaktionstechnik

Die elektrochemischen Vorgänge finden stets an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt statt. Die Phasengrenze ist damit die Reaktionsschicht, die auch als elektrolytische Doppelschicht bezeichnet wird (siehe dazu Abschnitt 2.3). Sie bildet sich immer dann aus, wenn eine Elektrode mit einem Elektrolyten in Kontakt kommt. Da am Reaktionsort zwei Phasen aufeinandertreffen, hat man es in der Elektrochemie mit heterogenen Reaktionen zu tun. Abb. 1.8 zeigt schematisch die möglichen physikalisch-chemischen Vorgänge in der Reaktionsschicht vor der Elektrodenoberfläche.

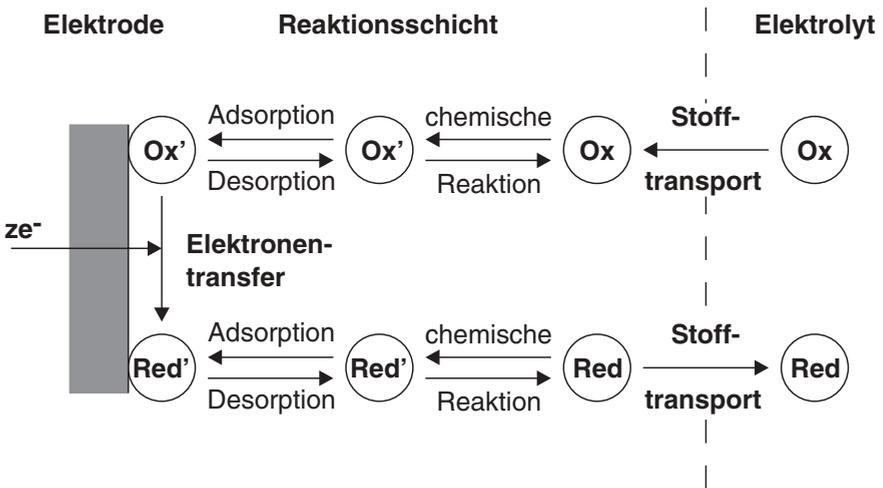


Abb. 1.8 Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt und mögliche physikalisch-chemische Prozesse in der Reaktionsschicht vor der Elektrodenoberfläche am Beispiel einer Reduktion

Eine Aufgabe der elektrochemischen Reaktionstechnik ist die Aufklärung der einzelnen Prozesse in der Reaktionsschicht: die vor- oder nachgelagerten chemischen Reaktionen, die Ad- bzw. Desorption von Edukt- und Produktmolekülen sowie die eigentliche elektrochemische Reaktion mit dem Elektronentransfer. Hier arbeitet man eng mit den Elektrochemikern und den Oberflächenwissenschaftlern zusammen und bedient sich moderner spektroskopischer Methoden zur Untersuchung der Elektrodenoberfläche, der Identifikation von Zwischenprodukten und Adsorbaten.

Während der Reaktion verringert sich die Konzentration des Edukts in der Reaktionsschicht und es muß aus dem Inneren des Elektrolyten nachgeliefert werden. Gleichzeitig muß das Produkt vom Reaktionsort abtransportiert werden. Zusätzlich zur elektrochemischen Reaktion an der Elektrodenoberfläche müssen deshalb – wie in der heterogenen Katalyse – die Transportprozesse beachtet werden.

Das ingenieurmäßige Ziel in der elektrochemischen Reaktionstechnik besteht nun in der Übertragung der oben genannten Erkenntnisse in den technischen Maßstab und in der Bestimmung der optimalen Betriebsbedingungen. Im Zentrum der elektrochemischen Reaktionstechnik steht dabei der Reaktor. Die Parameter und Einflußgrößen für einen elektrochemischen Reaktor sind in Abb. 1.9 zusammengefaßt.

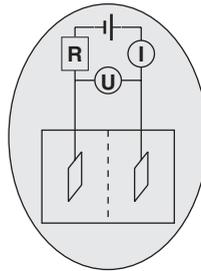
Eigenschaften der Elektroden

Material
Oberfläche
Geometrie
Oberflächenbeschaffenheit

Variablen des Massen- und Stofftransports

Massentransportkoeffizient k_M
Diffusionskoeffizient D
Art der Konvektion
Massenstrom \dot{m}
Wärmestrom \dot{q}
Bedeckungsgrad θ
Konzentration c

elektrochemischer Reaktor



externe Variablen

Temperatur T
Druck p
Zeit t

elektrochemische Variablen

Elektrodenpotential φ
Zellspannung U_Z
Strom I
Stromdichte j
Ladung Q
Stromdichteverteilung $j(x,y,z)$
Potentialverlauf $\varphi(x)$

Eigenschaften des Elektrolyten

Konzentration der aktiven Verbindungen
Konzentration der Zusatzstoffe
Konzentration des Elektrolyten
Konzentrationsprofile
ionische Leitfähigkeit
Material des Separators
Widerstand des Separators

Abb. 1.9 Einflußgrößen für den Betrieb eines elektrochemischen Reaktors

Die elektrochemische Reaktionstechnik stellt eine Kernkompetenz innerhalb der ECVT dar und der größte Teil des vorliegenden Buches widmet sich deshalb den verschiedenen Aspekten dieses Themas. In Kap. 2 werden die elektrochemischen Grundlagen zur Beschreibung des Elektrolyten und des Strom-Spannungs-Verhaltens von Elektroden diskutiert. Kap. 3 schließt sich mit der Behandlung der Massen- und Energiebilanz und den Transportprozessen innerhalb eines Reaktors an. Die Reaktorkomponenten, Kenngrößen zur Beschreibung und die Dynamik des Reaktors während eines elektrochemischen Prozesses werden in Kap. 4 vorgestellt. Diese Daten und Erkenntnisse münden schließlich in die Konstruktion und den Bau von Reaktoren sowie ihre Integration in den gesamten Verfahrensablauf (Kap. 5).

Der Gegenstand der ECVT erstreckt sich somit von den atomaren Dimensionen in der elektrolytischen Doppelschicht und dem Elektronentransfer über den Reaktor bis zum Betrieb einer ganzen Anlage. „Raum und Zeit“ in der ECVT mit ihren jeweiligen Bereichen sind in Abb. 1.10 dargestellt.

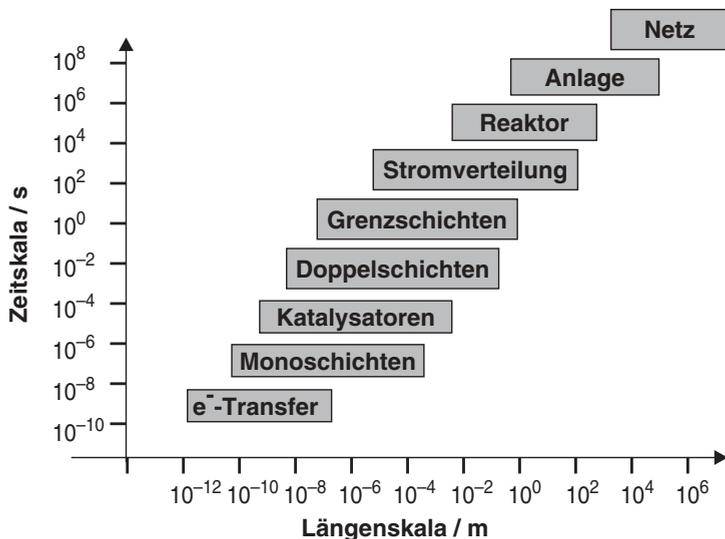
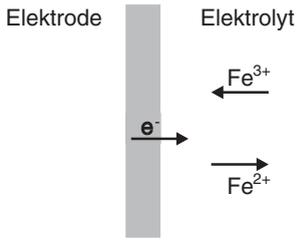
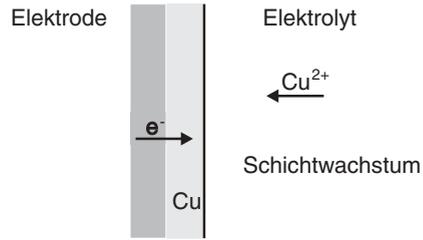
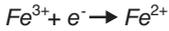
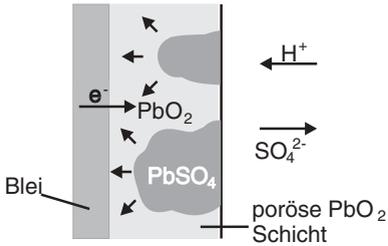
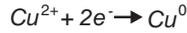
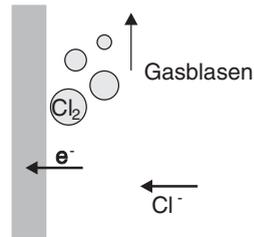
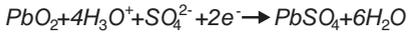
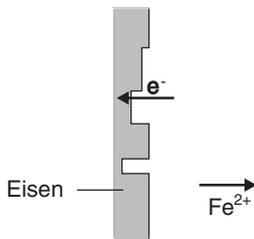
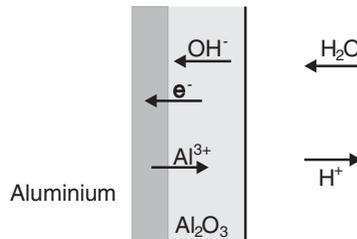
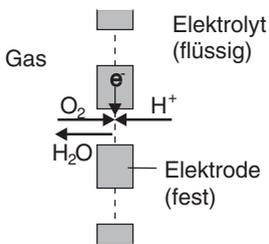
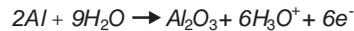
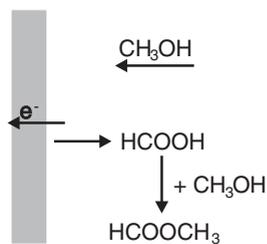
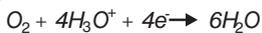


Abb. 1.10 Raum und Zeit in der ECVT; die Zeitskala skizziert die Halbwertszeit von Prozessen bzw. die Lebensdauer; die Längenskala symbolisiert die räumliche Ausdehnung bzw. die charakteristischen Längen

1.4.6

Elektrochemische Reaktionstypen

Zum Abschluß dieses einführenden Kapitels gehen wir zurück zu den elektrochemischen Reaktionen. Ein Reaktor kann erst dann verfahrenstechnisch ausgelegt werden, wenn die Art der ablaufenden Reaktionen bekannt ist. Elektrochemische Reaktionen an den Elektroden können in verschiedene Typen eingeteilt werden (siehe dazu Abb. 1.11), die im folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

**a) einfacher Elektronentransfer****b) Metallabscheidung****c) Reaktionen im Oberflächenfilm****d) Gasentwicklung****e) Korrosion****f) Passivierung****g) Gasdiffusionselektrode****h) Elektronentransfer und gekoppelte chemische Reaktionen***(Elektrosynthesen)***Abb. 1.11** Elektrochemische Reaktionstypen (Erläuterungen siehe Text)

1.4.6.1 Einfacher Elektronentransfer

Bei diesem einfachsten Reaktionstyp fungiert die Elektrode als Katalysator für den Transfer von Elektronen an der Phasengrenze (Abb. 1.11a). Die elektrochemisch aktive Substanz adsorbiert in diesem Fall nicht an der Elektrodenoberfläche. Dies bedeutet, daß sie keine physikalische oder chemische Bindung mit den Oberflächenatomen der Elektrode eingeht. Die elektrochemisch aktive Verbindung ändert lediglich ihre Oxidationsstufe und bleibt in Lösung; chemische Bindungen im Molekül werden nicht verändert. Mit diesem Reaktionstyp werden grundlegende Untersuchungen zum Strom-Potential-Verhalten von Elektroden durchgeführt und kinetische Daten über Elektronentransferreaktionen gewonnen.

Ein weiteres Beispiel für ein Redoxpaar ist:



Ce^{4+} -Ionen sind starke Oxidationsmittel und werden in chemischen Synthesen eingesetzt. Die $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ -Ionen dienen in diesem Fall als sogenannte Mediatoren. Ce^{4+} -Ionen oxidieren in einer chemischen Reaktion das Edukt und verbrauchte Ce^{3+} -Ionen werden durch die elektrochemische Reaktion 1-22 wieder regeneriert. Man spricht dann von indirekter elektrochemischer Synthese.

1.4.6.2 Metallabscheidung

Ein Elektrokatalysator ist dadurch charakterisiert, daß er Reaktionen beschleunigt und selbst chemisch unverändert bleibt. Dies ist für einfache Elektrodenreaktion auch der Fall. Jedoch kann die Elektrode durch den elektrochemischen Prozeß selbst modifiziert werden. Sie kann z. B. in der Galvanotechnik als Werkstück fungieren und mit einer Metallschicht versehen werden (Abb. 1.11b). Weitere Beispiele für Metallabscheidungen auf einem Substrat, das als Kathode fungiert, sind die folgenden:



Die Reaktionen 1-24 und 1-26 stellen jeweils die Gesamtreaktion dar. Die Abscheidung verläuft bei Komplex-Ionen in mehreren Schritten. Das Metall wird aus einem negativ geladenen Ion an der negativ geladenen Kathode abgeschieden. Die treibende Kraft für den Stofftransport ist hierbei interessanterweise nicht die Wanderung der Ionen im elektrischen Feld. Schließlich sollten die Komplex-Anionen in Gl. 1-24 und 1-26 von der negativen Kathode abgestoßen werden. Vielmehr sorgt die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten vor der Elektrode für den Transport zur Elektrodenoberfläche.

Bei diesem Reaktionstyp verändert sich die Form und die Masse der Elektroden während der Reaktion. Dies hat naturgemäß Konsequenzen für die Konstruktion eines Reaktors. Die Elektroden oder Substrate für Metallabscheidungen könnte man beispielsweise nicht in dem in Abb. 1.6 gezeichneten Durchflußreaktor einsetzen. Vielmehr sollte der Reaktor ein größeres Volumen haben und so gebaut sein, daß man das Werkstück leicht ein- bzw. wieder ausbauen kann. Auf der anderen Seite sollte der Reaktor auf eine Weise gebaut sein, die eine gleichmäßige Stromverteilung und damit qualitativ hochwertige Schichten mit definierter Dicke gewährleistet.

Metallgewinnungselektrolysen wie die Reaktionen 1-23 bis 1-26 finden in wäßrigen Lösungen bei Betriebstemperaturen zwischen 20 und 80 °C statt. Metallabscheidungen können auch aus einer Metallsalzschnmelze erfolgen. Ein Beispiel ist die Herstellung von metallischem Natrium aus einer NaCl-Schnmelze:



Durch Zugabe von CaCl_2 zur NaCl-Schnmelze kann der Schnmelzpunkt von über 800 °C auf ca. 600 °C herabgesetzt werden.

Bei Reaktion 1-27 ist zu beachten, daß an der Gegenelektrode gasförmiges Chlor entsteht, womit eine Reaktion eines anderen Typs (Abb. 1.11d) gleichzeitig im Reaktor stattfindet (siehe Abschnitt 1.4.6.4).

Eine weiteres wichtiges technisches Verfahren ist die Aluminium-Schnmelzflußelektrolyse, auf die in Abschnitt 6.1.1.1 ausführlich eingegangen wird.

1.4.6.3 Reaktionen in Oberflächenfilmen

Elektroden können im Falle einer Batterie auch als Energiespeicher dienen. Sie werden dann während des Entladeprozesses verbraucht bzw. modifiziert (Abb. 1.11c). Die Gegenreaktion zu der in Abb. 1.11c gezeigten elektrochemischen PbO_2 -Reduktion in einem Blei-Akkumulator ist die Oxidation von elementarem Blei in Schwefelsäure und die Bildung von schwerlöslichem Bleisulfat auf der Elektrodenoberfläche:



Ein weiteres Beispiel für diesen Reaktionstyp ist die Reaktion der Nickeloxidelektrode in Nickel/Cadmium- oder Nickel/Metallhydrid-Batterien während des Ladevorgangs:



1.4.6.4 Gasentwicklungsreaktionen

Bei der Entstehung von Gasblasen an der Elektrodenoberfläche (Abb. 1.11d) wird Elektrolyt verdrängt und damit die Leitfähigkeit erniedrigt. Gleichzeitig wird durch die aufsteigenden Gasblasen der Elektrolyt durchmischt und damit der Stofftrans-

port verbessert. Weitere technologisch wichtige Reaktionen in diesem Zusammenhang sind die Elektrolyse von Wasser bzw. die Entstehung von Wasserstoff und Sauerstoff entweder aus sauren Lösungen (z. B. H_2SO_4):



oder in alkalischen Elektrolyten (z. B. KOH):



Die H_2 -Bildung ist oft die Gegenreaktion bei elektrochemischen Oxidationen und die Konkurrenzreaktion bei der Metallabscheidung. Die Bildung von O_2 ist die Gegenreaktion bei der Metallabscheidung und die Konkurrenzreaktion bei Oxidationsreaktionen.

1.4.6.5 Korrosion und Passivierung

In der Korrosionsschutztechnik müssen Reaktionen betrachtet werden, bei denen sich die Elektrode entweder auflöst (Abb. 1.11e) oder sich Schutzschichten auf ihr bilden, die einen weiteren korrosiven Angriff verhindern (Abb. 1.11f). Meist sind Korrosionsreaktion und Oxidschichtbildung miteinander gekoppelt.

Die gezielte Auflösung z. B. von Kupfer:



kann auf der anderen Seite dazu genutzt werden, Werkstücke gezielt durch elektrochemische Abtragung zu modifizieren (*electrochemical machining* und Elektropolieren).

1.4.6.6 Gasdiffusionselektroden

Neben den verschiedenen Reaktionstypen an den Elektroden beeinflusst auch die Struktur der Elektroden den elektrochemischen Umsatz. Ein komplexes Elektroden-system sind die Gasdiffusionselektroden (Abb. 1.11g). Hier handelt es sich um hochporöse dreidimensionale Elektroden, in denen sich eine Dreiphasenzone aus dem festen Elektrokatalysator, dem meist flüssigen Elektrolyten und der Gasphase ausbildet. Diese Elektroden zeichnen sich durch eine hohe innere Oberfläche aus, d. h. die elektrochemisch aktive Oberfläche ist um ein Vielfaches höher als die geometrische Fläche. Damit lassen sich hohe Ströme bzw. Umsätze erzielen. Für die Reaktorkonstruktion stellen sich Fragen nach den Zu- und Ableitungen der Gase, dem Transport, dem Bau einer Zelle mit angepaßtem Elektrolyten, etc. Probleme können beim Abdichten von Gas- und Flüssigkeitsraum entstehen.

Eingesetzt werden Gasdiffusionselektroden in der elektrochemischen Synthese (z. B. in der Chloralkalielektrolyse) und in der Energietechnik (Brennstoffzellen).

Die elektrochemisch aktive Substanz ist meist ein Gas und wird über den Gasraum an die Dreiphasenzone transportiert und dort umgesetzt. Die Reaktionsgleichungen für die Oxidation von Wasserstoff und die Reduktion von (Luft-) Sauerstoff in einer Brennstoffzelle in saurer oder alkalischer Lösung sind dann die Reaktionen 1-29 bis 1-32 jeweils in umgekehrter Richtung.

In saurem Elektrolyten werden für diese Reaktionen meist Gasdiffusionselektroden mit feinverteilten Platinpartikeln verwendet, die auf einem porösen Kohlenstoffträger aufgebracht sind. In alkalischen Elektrolyten dienen Ag oder Ni als Katalysator.

Gasdiffusionselektroden können auch in Schmelzen eingesetzt werden. Ein Beispiel ist die Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle. Die H_2 -Oxidation an NiCr-Anoden wird dann wie folgt formuliert:



und die O_2 -Reduktion an NiO-Elektroden:



In keramischen Festelektrolyten mit Sauerstoff-Ionenleitern – wie z. B. in mit Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 – ergeben sich für die H_2 -Oxidation und O_2 -Reduktionen folgende Gleichungen:



Man erkennt an diesen Beispielen, daß beim Aufstellen der elektrochemischen Reaktionsgleichungen die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten eine große Rolle spielt. Je nach Art der an der Reaktion beteiligten Ladungsträger aus dem Elektrolyten ergeben sich die vorgestellten Reaktionsgleichungen, wie z. B. für H_2 -Oxidation die Gl. 1-34 bzw. 1-36 oder für die H_2 -Entwicklung die Gl. 1-29 und 1-31.

1.4.6.7 Elektronentransfer und gekoppelte chemische Reaktionen

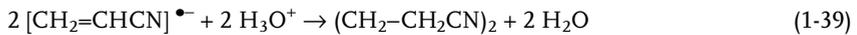
Der letzte Reaktionstyp (Abb. 1.11h) ist im eigentlichen Sinne vergleichbar mit dem in Abb. 1.11a skizzierten Typ. Hierbei dienen Elektroden als Reaktionspartner für eine Vielzahl von elektrochemischen Umsetzungen in der anorganischen und organischen Synthese. Der Reaktionsmechanismus ist oft komplex und erfolgt über mehrere Schritte, teilweise über an der Elektrodenoberfläche adsorbierte Zwischenstufen. Die elektrochemische Reaktion kann mit vor- oder nachgelagerten chemischen Reaktionen gekoppelt sein (siehe Abb. 1.8). Die Elektrodenmaterialien müssen an die gewünschte elektrochemische Reaktion angepaßt werden, und der Elektrolyt hat einen großen Einfluß auf den Reaktionsmechanismus. So werden in der industriellen Praxis z. B. PbO_2 -Elektroden für elektrochemische Oxidationen oder

Hg-Elektroden für Reduktionen eingesetzt. Ein anderer Aspekt ist hierbei der Ersatz solcher z. T. toxischen und umweltrelevanten Elektrodenmaterialien.

Ein Beispiel aus der Technischen Elektrochemie ist die Hydrodimerisierung von Acrylnitril ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$) zu Adiponitril, das eine Vorstufe der Nylonproduktion ist und in einer Jahresproduktion in der Größenordnung von 200 000 t weltweit hergestellt wird (siehe Tab. 1.1). Die Reaktionsfolge beginnt mit der elektrochemischen Reduktion des Acrylnitril zu einem reaktiven Radikalanion:



Als Kathode dienen hier mit Cadmium beschichtete Edelstahl-Elektroden. Anschließend erfolgt in Gegenwart von Wasser über mehrere Schritte die chemische Dimerisierung zum Endprodukt Adiponitril:



Die Hydrolyse von Adiponitril führt zur Adipinsäure ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$)₂, die für die Herstellung von Nylon weiterverarbeitet wird.

Diese kurze Aufstellung der verschiedenen Reaktionstypen und die gezeigten Beispiele zeigen deutlich, daß die Art der elektrochemischen Reaktion die Auswahl des Elektrodenmaterials bestimmt und Auswirkungen auf die Konstruktion und Betriebsweise des Reaktors hat.

Literatur

- 1 International Union of Pure and Applied Chemistry: *Größen, Einheiten und Symbole in der Physikalischen Chemie*, übersetzt von M. Hausmann, K.-H. Homann (Hrsg.), VCH: Weinheim, 1996.
- 2 G. Gritzner, G. Kreysa: *Nomenclature, Symbols and Definitions in Electrochemical Engineering*, J. Electroanal. Chem., 360 (1993) 351–362.
- 3 DIN-Norm 28004: *Fließbilder verfahrenstechnischer Anlagen*, Normenausschuß Chemischer Apparatebau im Deutschen Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Mai 1988.
- 4 DIN-Norm 19227: *Graphische Symbole und Kennbuchstaben für die Prozeßleittechnik*, Deutsche Elektrotechnische Kommission und Normenausschuß Chemischer Apparatebau im Deutschen Institut für Normung e.V., Oktober 1993.

2

Elektrochemische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für die Beschreibung der physikalisch-chemischen Prozesse in elektrochemischen Reaktoren wichtigen Aspekte der Elektrochemie behandelt. Dies sind insbesondere die ionische Leitfähigkeit der verschiedenartigen Elektrolyte, die elektrochemische Thermodynamik zur Berechnung von Elektrodenpotentialen und der Zellspannung sowie die elektrolytische Doppelschicht, die die Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt darstellt. Die elektrochemische Kinetik beschreibt das Strom-Spannungs-Verhalten während des elektrochemischen Stoffumsatzes. Sie ist damit die Grundlage für die Reaktionstechnik. Eine kurze Übersicht der Methoden zur experimentellen Ermittlung von Strom und Spannung in einer elektrochemischen Zelle schließen das Kap. 2 ab. Bei der Diskussion wird der Schwerpunkt besonders auf die Anwendung in der Verfahrenstechnik gelegt. Für ein vertiefendes Studium der Elektrochemie sei auf entsprechende Lehrbücher verwiesen [1, 2].

2.1

Ionische Leitfähigkeit und Elektrolyte

Der Elektrolyt ist neben den beiden Elektroden die aktive Komponente in einem elektrochemischen Reaktor und der Ort, wo die elektrochemischen Prozesse stattfinden. Der Elektrolyt hat vielfältige Funktionen: Es findet der Ladungstransport in Form der Wanderung von Anionen und Kationen statt. Gleichzeitig trennt der Elektrolyt die Elektroden voneinander. Je nach Typ und Betriebstemperatur besteht ein Elektrolyt aus einem Lösungsmittel und einem gelösten Salz oder aus einer Schmelze oder er liegt als Festkörper vor. Weiterhin werden durch den Elektrolyten die Edukte zum Reaktionsort – der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt – an- bzw. die gebildeten Produkte durch Diffusion oder Konvektion abtransportiert.

Aus den Funktionen ergeben sich je nach Anwendungsfall verschiedene Anforderungen an das Elektrolytsystem: Während des elektrochemischen Umsatzes sollte der Elektrolyt chemisch stabil sein, d. h. chemische und/oder elektrochemische Reaktionen zwischen dem Elektrolyten und den Edukten/Produkten bzw. den Elektroden sollten im angewendeten Temperatur- und Druckbereich nicht stattfinden. Im Falle einer Elektrolytlösung sollte diese gute Lösungseigenschaften für die an

der Reaktion beteiligten Stoffe haben. Soll der Elektrolyt flüssig durch den Reaktor gefördert werden, muß die Viskosität der Flüssigkeit beachtet werden, um die erforderliche Pumpleistungen im System zu minimieren. Bei der Bildung eines heterogenen Systems (z. B. Gasblasenentwicklung oder Feststoffbildung) müssen eventuell zusätzlich auftretende Transportprobleme beachtet werden.

Zur Gewährleistung eines hohen Stromflusses durch den Reaktor sollte die Wanderungsgeschwindigkeit der Ladungsträger hoch, also der Widerstand des Elektrolyten R_{El} möglichst gering sein. Der Stromfluß I durch den Elektrolyten verursacht nämlich einen Spannungsverlust in der Zelle oder dem Reaktor, den man als ΔU_{IR} oder als Überspannung im Elektrolyten η_{IR} bezeichnet:

$$\Delta U_{\text{IR}} = \eta_{\text{IR}} = I \cdot R_{\text{El}} \quad (2-1)$$

Die stoffspezifische Größe zur Charakterisierung der Ionenbeweglichkeit im Elektrolyten ist die ionische Leitfähigkeit κ . Die spezifische Leitfähigkeit spielt nicht nur in der Technischen Elektrochemie eine große Rolle, sondern dient darüber hinaus auch als physikalisch-chemische Meßgröße in folgenden Bereichen:

- Prozeßüberwachung (als Sensorsignal)
- Charakterisierung von Wasser (Summenparameter für Trinkwasser, Abwasser, Prozeßwasser)
- elektrochemische Analytik (Konduktometrie)
- chemische Kinetik/Reaktionstechnik
- elektrochemische Energieumwandlung (Brennstoffzellen, Batterien, Superkondensatoren)

2.1.1

Elektrolyttypen

Elektrolyte sind definitionsgemäß Stoffe und Stoffmischungen, in denen sich geladene Atome oder Moleküle frei bewegen können. In Abb. 2.1 sind die wichtigsten Elektrolytsysteme zusammengefaßt. Die Anwendungsaspekte in der Reaktionstechnik werden in Abschnitt 4.1 behandelt.

Das chemisch einfachste System eines Elektrolyten ist die Schmelze eines reinen Salzes. Im festen Zustand sind Salze Isolatoren (Ionenbindung), die den elektri-

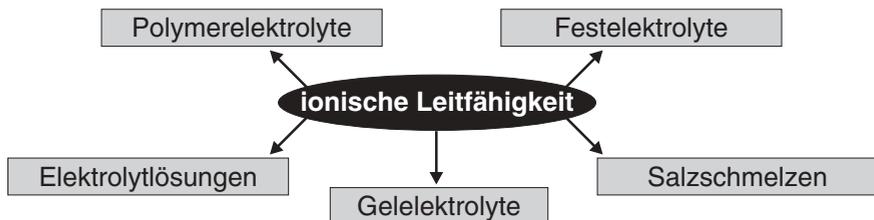


Abb. 2.1 Ionische Leitfähigkeit und Elektrolytsysteme in der Elektrochemischen Verfahrenstechnik

schen Strom nicht leiten. Oberhalb des Schmelzpunktes dissoziieren sie in frei bewegliche Kationen und Anionen. Die flüssige Salzschnmelze weist daher im allgemeinen eine hohe ionische Leitfähigkeit auf.

Wird ein festes Salz in einem (flüssigen) Lösungsmittel gelöst, bezeichnet man die homogene Mischphase als Elektrolytlösung. Meist handelt es sich in der Praxis um wässrige Systeme. Elektrolyte in organischen Lösungsmitteln spielen ebenfalls in der elektrochemischen Synthese und in der Batterietechnologie eine große Rolle.

Ein ionischer Festelektrolyt besteht aus Ionen, die durch Ionenbindung in einem Kristall angeordnet sind. Eine Ionensorte (d. h. Kationen bzw. Protonen oder Anionen bzw. Hydroxid-Ionen) ist in diesem Ionengitter bei erhöhter Temperatur frei beweglich. Der Ladungstransport erfolgt über Gitterfehlstellen und Platzwechselprozesse. Anwendung finden diese Elektrolyte bei den sogenannten Hochtemperatur-Brennstoffzellen (Betriebstemperaturen um 900 °C) oder in der Lambda-Sonde zur Messung der Sauerstoffkonzentration in Automobilabgasen.

In einem polymeren Festelektrolyten liegt ein zweiphasiges System aus einer festen und einer flüssigen Phase mit darin frei beweglichen Ionen vor. Meist wird Wasser als Lösungsmittel verwendet. Die ionischen Gruppen (wie z. B. SO_3^- - oder NR_3^+ -Gruppen) sind durch kovalente Bindungen an Polymerketten fixiert. Es handelt sich hierbei um Ionenaustauschermembranen (Kationen- bzw. Anionenaustauschermembranen), die als dünne Folien von einigen hundert μm Dicke hergestellt und auf denen z. B. die Elektroden direkt aufgebracht werden können. Auf diese Weise fungiert der Elektrolyt gleichzeitig als Separator zwischen dem Anoden- und Kathodenraum (siehe Abb. 1.5 und 1.6). Beispiele dafür sind die Nafion[®]-Membranen (DuPont), die in der Chloralkalielektrolyse, für leitsalzfreie Synthesereaktionen und in Niedertemperatur-Brennstoffzellen eingesetzt werden.

Ein Gelelektrolyt besteht ebenfalls aus zwei Phasen. In einer flüssigen Elektrolytlösung befindet sich ein nanokristalliner Feststoff, der aus organischen Polymeren oder anorganischen Oxiden besteht. Durch die Zugabe einer ionisch nicht leitfähigen festen Phase sinkt zwar die spezifische Leitfähigkeit im Vergleich zu einem reinen flüssigen Elektrolyten. Gleichzeitig wird aber die Viskosität erhöht und der fließfähige Elektrolyt auf diese Weise fixiert. In einer Blei/Gel-Batterie werden z. B. der wässrigen Schwefelsäure nanometergroße SiO_2 -Partikel mit einer großen Oberfläche zugefügt. In Gelelektrolyten für Lithiumbatterien sind es lösliche Polymere, wie Polyethylenoxid (PEO), Polypropylenoxid (PPO), Polyacrylnitril (PAN), etc.

2.1.2

Spezifische Leitfähigkeit

Werden zwei Elektroden mit Flächen A mit dem Abstand d voneinander in einen Elektrolyten mit frei beweglichen Ionen eingetaucht und wird von außen eine Gleichspannung U angelegt, dann wandern die positiv geladenen Kationen mit der Wanderungsgeschwindigkeit v^+ zur negativ geladenen Kathode und die negativ geladenen Anionen mit v^- zur positiv geladenen Anode. Die Wanderung findet unter der Wirkung des elektrischen Felds E und der Spannung U zwischen den Elektroden mit dem Abstand d statt:

$$E = \frac{U}{d} \quad (2-2)$$

Die Geschwindigkeit v der Ionen ist proportional zur Feldstärke:

$$v^+ = u^+ E \quad \text{bzw.} \quad v^- = u^- E \quad (2-3)$$

Der Proportionalitätsfaktor ist die stoffspezifische Beweglichkeit $u^{+/-}$ der jeweiligen Ionen. Für u ergibt sich nach Gl. 2-3 die Einheit $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Die Ionenwanderung im Feld erzeugt durch den Elektrolyten und den äußeren Leiterkreis einen Stromfluß I . Der Ionenwanderung im Elektrolyten wirkt der Widerstand des Elektrolyten R_{El} zwischen den Elektroden entgegen. Es gilt das Ohmsche Gesetz:

$$R_{\text{El}} = \frac{U}{I} \quad (2-4)$$

Der Widerstand R_{El} ist um so größer, je größer der Abstand d zwischen den Elektroden ist, und um so kleiner, je größer der Querschnitt des Elektrolyten ist. Für eine quaderförmige Zelle, bei der das Elektrolytvolumen durch die Elektrodenflächen A und deren Abstand d charakterisiert ist, gilt:

$$R_{\text{El}} = \rho \cdot \frac{d}{A} \quad (2-5)$$

Der Proportionalitätsfaktor wird als spezifischer Widerstand ρ bezeichnet, der meist in der Einheit $\Omega \text{ cm}$ angegeben wird. Er ist definitionsgemäß der Widerstand eines Leitermaterials von 1 cm^2 Querschnittfläche und 1 cm Länge.

Der Leitwert L eines Leiters ist der Kehrwert des Widerstands (in der Einheit Ω^{-1} oder Siemens S),

$$L = \frac{1}{R_{\text{El}}} \quad (2-6)$$

und die spezifische Leitfähigkeit κ ist der Kehrwert des spezifischen Widerstands mit der Einheit $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (oder $S \text{ cm}^{-1}$):

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (2-7)$$

Es ergibt sich dann mit Gl. 2-5 für κ :

$$\kappa = \frac{d}{A} \cdot L \quad (2-8)$$

Gl. 2-8 gilt sowohl für die elektronische als auch für die ionische Leitfähigkeit. Für Elektronenleiter wird κ dadurch bestimmt, daß man z. B. mit der Vierpolmethode Strom-Spannungs-Messungen durchführt und damit den Widerstand des Leitermaterials mit bekannter Länge und Querschnitt erhält.

Die spezifische Ionenleitfähigkeit eines Elektrolyten wird experimentell durch die Messung des Widerstands zwischen zwei Elektroden mit bekannter Oberfläche und festem Abstand voneinander (siehe Abb. 2.2) ermittelt. Dazu ist nicht die ideale Quaderform der Zelle erforderlich. Es eignet sich vielmehr im Prinzip jede beliebige Zellgeometrie. Die Zelle weicht dann um einen konstanten Faktor von der idealen Geometrie ab. Dieser Faktor kann durch Eichmessung mit einer Lösung bekannter ionischer Leitfähigkeit leicht bestimmt werden. In der Praxis ermittelt man nicht d , A und den Eichfaktor, sondern nur das Verhältnis d/A , welches als Zellkonstante bezeichnet wird.

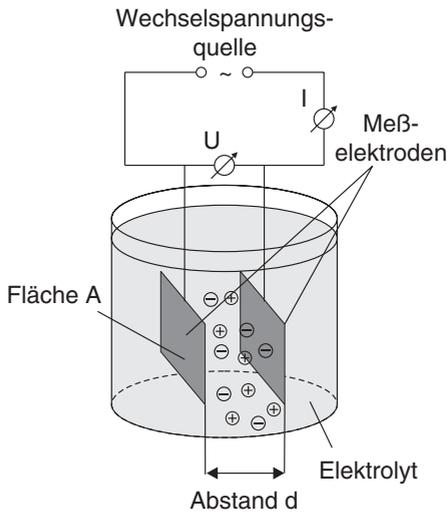


Abb. 2.2 Ermittlung der spezifischen Leitfähigkeit eines Elektrolyten mit Hilfe von Wechselspannungsmessung

Die spezifische Ionenleitfähigkeit wird mit Hilfe einer Wheatstone-Brückenschaltung unter Verwendung einer Wechselspannung von 1 – 10 kHz gemessen. Bei Verwendung von Gleichspannung würde die Strom-Spannungs-Kurve durch die elektrochemischen Reaktionen an Anode und Kathode überlagert, was eine Auswertung erheblich erschwert. Nähere Einzelheiten zur Messung von Leitfähigkeiten werden z. B. in [1] diskutiert. In Tab. 2.1 sind Werte für κ von einigen Elektrolyten zusammengefaßt. Zum Vergleich ist die elektronische Leitfähigkeit von Kupfer gegeben.

Tab. 2.1 Spezifische Leitfähigkeit κ einiger ausgewählter Elektrolyte; aq: hydratisiert; l: flüssig; s: fest; solv: solvatisiert

Elektrolyte	T / °C	κ / S cm ⁻¹	Ladungsträger
H ₂ O (destilliert)	20	10 ⁻⁶ bis 10 ⁻⁵	H ₃ O ⁺ (aq); OH ⁻ (aq); (Autoprotolyse)
1 mol dm ⁻³ NaCl in H ₂ O	25	0,086	Na ⁺ (aq); Cl ⁻ (aq)
1 mol dm ⁻³ LiCl in H ₂ O	25	0,073	Li ⁺ (aq); Cl ⁻ (aq)
1 mol dm ⁻³ LiClO ₄ in H ₂ O	25	0,071	Li ⁺ (aq); ClO ₄ ⁻ (aq)
0,66 mol dm ⁻³ LiClO ₄ in PC	25	0,005	Li ⁺ (aq); ClO ₄ ⁻ (aq)
1,16 mol dm ⁻³ LiClO ₄ in DMF	25	0,022	Li ⁺ (solv); ClO ₄ ⁻ (aq)
1,6 mol dm ⁻³ LiAsF ₆ in THF	25	0,016	Li ⁺ (solv); AsF ₆ ⁻ (solv)
0,1 mol dm ⁻³ KOH in H ₂ O	25	0,025	K ⁺ (aq); OH ⁻ (aq)
1 mol dm ⁻³ KOH in H ₂ O	25	0,223	K ⁺ (aq); OH ⁻ (aq)
5,68 mol dm ⁻³ HCl	25	0,849	H ₃ O ⁺ (aq); Cl ⁻ (aq)
0,1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ in H ₂ O	25	0,048	H ₃ O ⁺ (aq); HSO ₄ ⁻ (aq)
1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ in H ₂ O	25	0,346	H ₃ O ⁺ (aq); HSO ₄ ⁻ (aq)
1 mol dm ⁻³ CH ₃ COOH	25	1,3 × 10 ⁻³	H ₃ O ⁺ (aq); CH ₃ COO ⁻ (aq)
RbAg ₄ I ₅ (s)	25	0,3	Ag ⁺
Na ₂ O / β-Al ₂ O ₃ (s)	25	0,014	Na ⁺
PEO ₁₀ LiCF ₃ SO ₃ (s)	25	1 – 2 × 10 ⁻⁶	Li ⁺
Nafion [®] 117 (s)	80	0,05 – 0,1	H ₃ O ⁺ (aq) / Na ⁺ (aq)
Na ₃ Zr ₂ (SiO ₄) ₃ (NASICON); (s)	300	2 × 10 ⁻²	Na ⁺
Li ₂ CO ₃ / Na ₂ CO ₃ / K ₂ CO ₃ (l)	650	1,0	Li ⁺ (l); Na ⁺ (l); K ⁺ (l); CO ₃ ²⁻ (l)
Na ₃ AlF ₆ (Kryolith) (l)	1000	2,8	Na ⁺ (l); AlF ₆ ³⁻ (l); AlF ₄ ⁻ (l); F ⁻ (l)
NaCl (l)	1000	4,17	Na ⁺ (l); Cl ⁻ (l)
(ZrO ₂) _{0,85} (Y ₂ O ₃) _{0,15} (s)	1000	0,05	O ²⁻
Kupfer	20	6,452 × 10 ⁵	Elektronen (e ⁻)

2.1.3

Elektrolytische Dissoziation

Die elektrostatische Anziehungskraft zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen in einem Ionenkristall wird durch das Coulomb-Gesetz beschrieben:

$$F_{\text{elektrost.}} = \frac{q^+ \cdot q^-}{\epsilon \cdot r^2} \quad (2-9)$$

Hierbei sind q^+ bzw. q^- die Ladungen der Kationen und Anionen, r der Abstand der Teilchen im Gitter voneinander und ϵ die Dielektrizitätskonstante. Wenn nun ein Salz in ein Lösungsmittel mit einer hohen Dielektrizitätskonstante gegeben wird, ist $F_{\text{elektrost.}}$ herabgesetzt und es bilden sich solvatisierte Ionen. Diesen Vorgang bezeichnet man als elektrolytische Dissoziation. Im Fall von Wasser als Lösungsmittel spricht man von Hydratation.

Die Dielektrizitätskonstante ϵ eines Stoffs ist das Verhältnis der Kapazität C eines Plattenkondensators mit diesem Stoff als Dielektrikum zwischen den Platten zur entsprechenden Kapazität des Plattenkondensators im Vakuum:

$$\varepsilon = \frac{C_{\text{Dielektrikum}}}{C_{\text{Vakuum}}} \quad (2-10)$$

Die Einheit für die Kapazität ist das Farad F ($F = A \text{ s } V^{-1}$). Weiter gilt zwischen der Ladung Q und der Spannung U die Beziehung:

$$Q = C \cdot U \quad (2-11)$$

mit der Kapazität C des Kondensators als Proportionalitätskonstante. Dielektrizitätskonstanten von einigen Lösungsmitteln sind in Tab. 2.2 gegeben.

Tab. 2.2 Physikalische Eigenschaften von reinen anorganischen und organischen Lösungsmitteln (Auswahl): Schmelz- und Siedepunkte, sowie Dielektrizitätskonstanten ε , dynamische Viskosität η^0 und Dichte ρ bei 25 °C [aus 3]

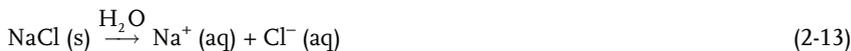
Lösungsmittel	Abk.	Schmp. / °C	Sdp. / °C	ε	η^0 / cP ^(*)	ρ / g cm ⁻³
Aceton		-94,7	56,29	6,20	0,303	0,7844
Acetonitril	AN	-48,84	81,6	35,95	0,341	0,7768
γ -Butyrolacton	γ -BL	-43,53	204	39,1	1,7315	1,1242
N,N-Dimethylformamid	DMF	-60,44	153,0	36,71	0,794	0,9439
Dimethylsulfoxid	DMSO	18,54	189,0	47,0	1,99	1,0955
Essigsäure		16,76	117,9	6,20	1,135	1,0436
Ethanol	EtOH	-114,15	78,29	24,35	1,087	0,7850
Ethylencarbonat	EC	36,5	238	90,36	1,9	1,321
				(40 °C)	(40 °C)	(40 °C)
Glycerin		18,18	290,0	42,5	945	1,2582
Methanol	MeOH	-97,68	64,51	32,63	0,543	0,7864
Propylencarbonat	PC	-54,53	242	64,95	2,51	1,200
Schwefeldioxid		-75,46	-10,01	15,6	0,428	1,46
				(0 °C)	(0 °C)	(-10 °C)
Thionylchlorid		-104,5	77	8,67	0,603	1,629
Wasser	H ₂ O	0	100	78,36	0,8903	0,9970
Tetrahydrofuran	THF	-108,5	65,96	7,4	0,46	0,8819

* 1 cP = 10⁻³ Pa s = 1 mPa s

Die elektrolytische Dissoziation eines Salzes in einem Lösungsmittel kann am Beispiel von NaCl wie folgt formuliert werden:



bzw. für Wasser:



Erhitzt man ein Salz über seinen Schmelzpunkt, so wird durch die thermische Bewegung der Ionen die Ionenbindung im Kristallverband geschwächt und schließlich dissoziiert das Salz beim Schmelzvorgang in seine Ionen. Das Beispiel ist jetzt festes NaCl-Salz:



2.1.4

Elektrolytlösungen

Ein in einem Lösungsmittel gelöstes Salz wird in der Literatur oft als Elektrolyt und die dabei gebildete homogene Mischphase als Elektrolytlösung bezeichnet. Genauso häufig wird aber auch die Elektrolytlösung nur als Elektrolyt bezeichnet, wenn z. B. vom Elektrolytwiderstand oder anderen Eigenschaften der Lösung die Rede ist. Elektrolytlösungen werden in anorganische und organische Systeme unterteilt (siehe Abb. 2.3). Organische Systeme werden für elektroorganische Synthesen sowie in Batterien und elektrochemischen Superkondensatoren eingesetzt (siehe Kap. 7). Die nicht organischen Systeme werden in wässrige Lösung und nicht wässrige Systeme eingeteilt. Die nicht wässrigen anorganischen Lösungsmittel, wie Thionylchlorid, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, u. a., haben in der chemischen Technik eine untergeordnete Bedeutung. Für die Anwendungen sind die wässrigen Systeme am weitesten verbreitet. Im folgenden wird daher der Schwerpunkt der Diskussion bei den wässrigen Elektrolytlösungen liegen.

Bei den Elektrolytlösungen ist neben der spezifischen Leitfähigkeit die Viskosität oder Zähigkeit eine wichtige Materialeigenschaft der Flüssigkeit. Dies wird dann von Bedeutung, wenn der Elektrolyt in einem Reaktor bewegt oder durchgepumpt wird. Scherspannungen parallel zur Strömungsrichtung wirken der Bewegung der Flüssigkeit entgegen. Ein charakteristisches Maß für die molekularen Wechselwir-

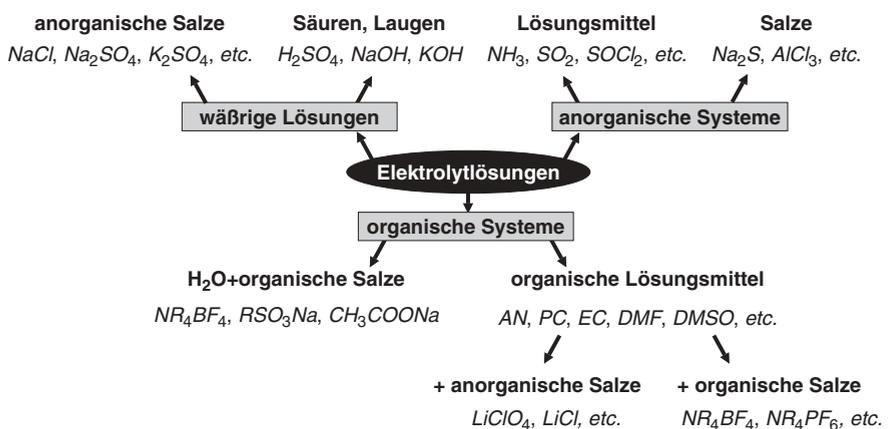


Abb. 2.3 Einteilung der Elektrolytlösungen

kungen zwischen den Flüssigkeitsteilchen ist der Viskositätskoeffizient oder die Zähigkeitszahl η in der Einheit Pa s. Daneben wird häufig noch die Einheit cP (centiPoise) verwendet (1P(oise) = 100 cP = 0,1 Pa s). Dieser Koeffizient quantifiziert den Widerstand, den eine Flüssigkeit ihrer Bewegung entgegensetzt. Liegt ein linearer Zusammenhang zwischen der Scherkraft und dem Geschwindigkeitsgradienten vor, ist die Steigung der dynamische Viskositätskoeffizient η . Wenn dieses Reibungsgesetz erfüllt ist, spricht man auch von einer Newtonschen Flüssigkeit. Werte für den Viskositätskoeffizienten von reinen Lösungsmitteln (η_0) finden sich in Tab. 2.2.

Wird ein Elektrolyt in einem Lösungsmittel mit der Viskosität η_0 gelöst, verändert sich die Viskosität der entstandenen Elektrolytlösung η_{El} mit der Konzentration c . Diese Abhängigkeit wird mit der empirischen Jones-Dole-Gleichung beschrieben:

$$\frac{\eta_{\text{El}}}{\eta_0} = 1 + A \cdot c^{1/2} + B \cdot c \quad (2-15)$$

In Gl. 2-15 sind A und B stoffspezifische Konstanten, die experimentell ermittelt werden können. Der Koeffizient A ist stets positiv und beschreibt die Geometrie zwischen Anionen und Kationen. Der Faktor B kann positiv und negativ sein und beschreibt die Ionengröße, die Struktur des Lösungsmittels und die Wechselwirkungen zwischen Ionen und Lösungsmittel. Ist $B < 0$, kann bei steigender Konzentration die Viskosität der Lösung kleiner werden als die des reinen Lösungsmittels. Negative B-Werte werden insbesondere bei wässrigen Systemen beobachtet und damit erklärt, daß die hydratisierten Ionen die Wasserstruktur stören und dadurch die Zähigkeit herabgesetzt wird [4].

Mit steigender Temperatur nimmt die Viskosität ab, und die Temperaturabhängigkeit kann mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden:

$$\eta_{\text{El}} = A_{\eta} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,\eta}}{R \cdot T}\right) \quad (2-16)$$

In Gl. 2-16 ist $E_{A,\eta}$ die Aktivierungsenergie für die Viskosität.

Die dynamische Viskosität beeinflusst die Wanderungsgeschwindigkeit der Kationen und Anionen (v^+ und v^-) und damit die Beweglichkeiten u^+ bzw. u^- (siehe Gl. 2-3). Für mittlere Wanderungsgeschwindigkeit des Ions gilt beispielsweise für ein Kation [1]:

$$v^+ = \frac{z \cdot e_0 \cdot E}{6 \cdot \pi \cdot \eta_{\text{El}} \cdot r_{\text{Kation}}} \quad (2-17)$$

wobei r_{Kation} der Radius des solvatisierten Kations und E die Feldstärke zwischen den beiden Meßelektroden ist. Gl. 2-17 gilt nur dann, wenn sich der Radius des geladenen Teilchens in molekularen Dimensionen bewegt.

Die Viskosität der Lösung ist ein wichtiger Parameter für die Auslegung eines elektrochemischen Reaktors mit bewegtem flüssigen Elektrolyten. Der Quotient aus dynamischer Viskosität η_{El} und der Dichte der Elektrolytlösung ρ_{El} wird als kinematische Viskosität ν_{El} bezeichnet (Einheit: $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} = 1 \text{ St(okes)} = 100 \text{ cSt}$):

$$\nu_{\text{El}} = \frac{\eta_{\text{El}}}{\rho_{\text{El}}} \quad (2-18)$$

Die kinematische Viskosität bestimmt die Reynolds-Zahl bei Konvektion einer Flüssigkeit und ist damit eine wichtige experimentelle Größe zur Beschreibung der Strömungsverhältnisse in einem elektrochemischen Reaktor (siehe Abschnitt 3.3.3).

2.1.4.1 Starke und schwache Elektrolyte

Salze, Säuren und Laugen, die in einem Lösungsmittel (hier meist Wasser) vollständig in ihre Ionen (Kationen K und Anionen A) dissoziieren, nennt man starke Elektrolyte. Die elektrolytische Dissoziation wird wie folgt formuliert:



Beispiele hierfür sind: NaCl, KCl, HCl, H₂SO₄, K₂SO₄, Na₂SO₄, etc. Elektrolyte, die nicht vollständig dissoziieren, nennt man schwache Elektrolyte (z. B. Essigsäure, CH₃COOH). Gl. 2-19 wird dann als Gleichgewicht geschrieben



und man wendet das Massenwirkungsgesetz an, welches das Verhältnis zwischen dissoziierten und undissoziierten Molekülen beschreibt:

$$\frac{c[\text{K}^{z+}]^n \cdot c[\text{A}^{z-}]^m}{c[\text{K}_n\text{A}_m]} = K_{\text{D}} \quad (2-20)$$

mit der Dissoziationskonstanten K_D. So wird z. B. für Essigsäure das Gleichgewicht mit Wasser wie folgt formuliert:



wobei c[H₃O⁺] und c[A⁻] die Konzentrationen der dissoziierten Moleküle sind und c_o die Konzentration der eingesetzten Essigsäure. Man führt bei schwachen Elektrolyten den sogenannten Dissoziationsgrad α ein, der das Verhältnis zwischen dissoziierten (c_{diss}) und (c_o) undissoziierten Molekülen angibt:

$$\alpha = \frac{c_{\text{diss}}}{c_{\text{o}}} \quad (2-22)$$

Mit c[H₃O⁺] = c[A⁻] = αc_{o} und c[HA] = (1 - α) c_o ergibt sich das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz für schwache Elektrolyte:

$$K_{\text{D}} = \frac{\alpha^2 \cdot c_{\text{o}}}{1 - \alpha} \quad (2-23)$$

Schwache Elektrolyte haben im allgemeinen eine geringe spezifische Leitfähigkeit (vgl. Tab. 2.1). Sie werden deshalb nicht so oft als Grundelektrolyt für elektrochemische Reaktionen verwendet.

2.1.4.2 Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit

Die spezifische Leitfähigkeit ist von der Konzentration des Elektrolyten und der Temperatur der Elektrolytlösung abhängig:

$$\kappa = \kappa(c, T) \quad (2-24)$$

Die Konzentrationsabhängigkeit bei konstanter Temperatur kann modellhaft unter Verwendung einer Potenzreihenentwicklung nach der Art:

$$\kappa = \kappa(c) = A + B c + C c^2 + D c^3 \dots \quad (2-25)$$

beschrieben werden. A, B, C, D etc. sind stoffspezifische Konstanten, die ihrerseits temperaturabhängig sind.

In Abb. 2.4 sind experimentelle Werte für κ von H_2SO_4 , NaOH und Na_2SO_4 als Funktion der Elektrolytkonzentration bei konstanter Temperatur dargestellt. Man erkennt, daß die spezifische Leitfähigkeit zunimmt und der Verlauf bei kleinen Konzentrationen nahezu linear ist. Die Koeffizienten C, D,... in Gl. 2-25 sind danach null. Wenn der Elektrolyt, wie im Fall der Schwefelsäure und des Natriumhydroxids, gut in Wasser löslich ist, beobachtet man ein Maximum der spezifischen Leitfähigkeit, das für Schwefelsäure bei ungefähr 5 mol dm^{-3} liegt.

Bei sehr hohen Elektrolytkonzentrationen nimmt die spezifische Leitfähigkeit wieder ab. Dies wird auf die Bildung von Assoziaten bzw. von Ionenpaaren zurückgeführt. D.h. auch starke Elektrolyte sind dann nicht mehr vollständig dissoziiert. Die Assoziante sind nach außen neutral und tragen damit nicht mehr zur ionischen Leitfähigkeit bei.

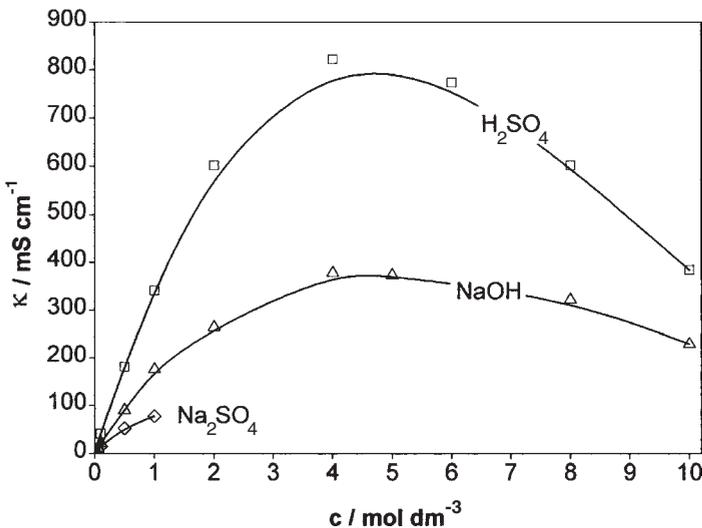


Abb. 2.4 Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit κ von NaOH, Na_2SO_4 und H_2SO_4 bei $22 \text{ }^\circ\text{C}$

Mit steigender Temperatur nimmt die spezifische Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung zu. Dies kann mit der höheren Beweglichkeit der Ionen bei steigenden Temperaturen erklärt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen wird durch einen Temperaturkoeffizienten α_κ ausgedrückt. Wenn man von der spezifischen Leitfähigkeit bei Standardtemperatur ($\vartheta = 25\text{ °C}$) ausgeht (κ^θ), kann man folgenden linearen Ansatz machen:

$$\kappa(\vartheta) = \kappa^\theta (1 + \alpha_\kappa \vartheta) \quad (2-26)$$

wobei der Temperaturkoeffizient α_κ meist in der Einheit $^\circ\text{C}^{-1}$ angegeben wird. Abb. 2.5 zeigt die Temperaturabhängigkeit von κ für wässrige Lösungen von H_2SO_4 , Na_2SO_4 und NaOH mit $c = 1\text{ mol dm}^{-3}$. Man erkennt, daß im Temperaturbereich zwischen 0 bis 80 °C der Temperaturanstieg von κ nach Gl. 2.26 annähernd linear verläuft. Typische Werte der Temperaturkoeffizienten α_κ von wässrigen Elektrolytsystemen liegen um $0,02\text{ °C}^{-1}$ (siehe dazu auch [5]).

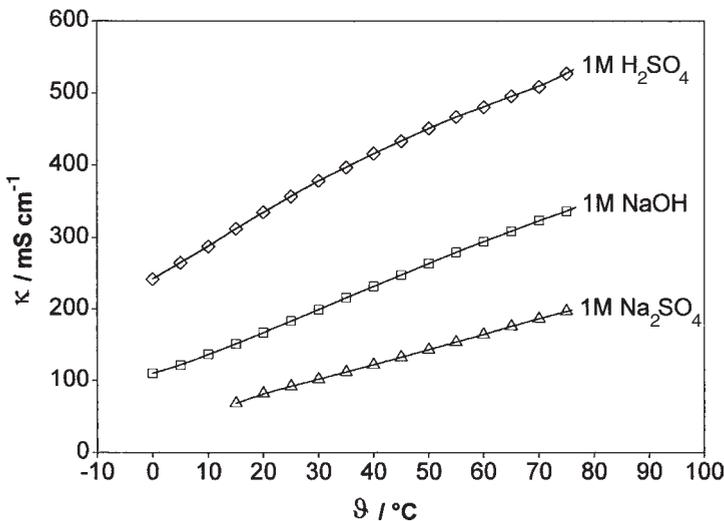


Abb. 2.5 Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit κ von NaOH , Na_2SO_4 und H_2SO_4 ($c = 1\text{ mol dm}^{-3}$)

Abb. 2.6 zeigt schließlich die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von NaCl und HCl bei unterschiedlichen Temperaturen.

In der Chloralkalielektrolyse ist eine NaCl -Lösung der Eingangsstoff. Für die Praxis bedeuten diese Daten, daß man eine konzentrierte Lösung von etwa 5 mol dm^{-3} bei Temperaturen um 100 °C anstrebt. Unter diesen Bedingungen ist dann der Elektrolytwiderstand und damit der Leistungsverlust im Elektrolyseur am geringsten.

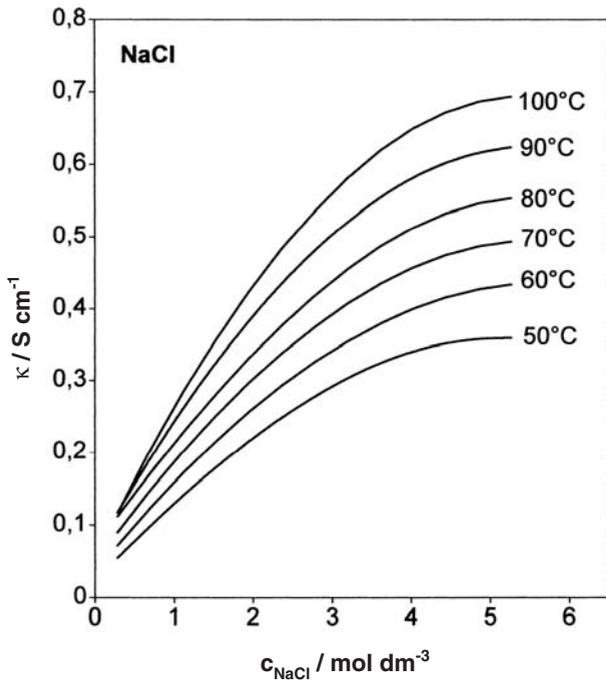
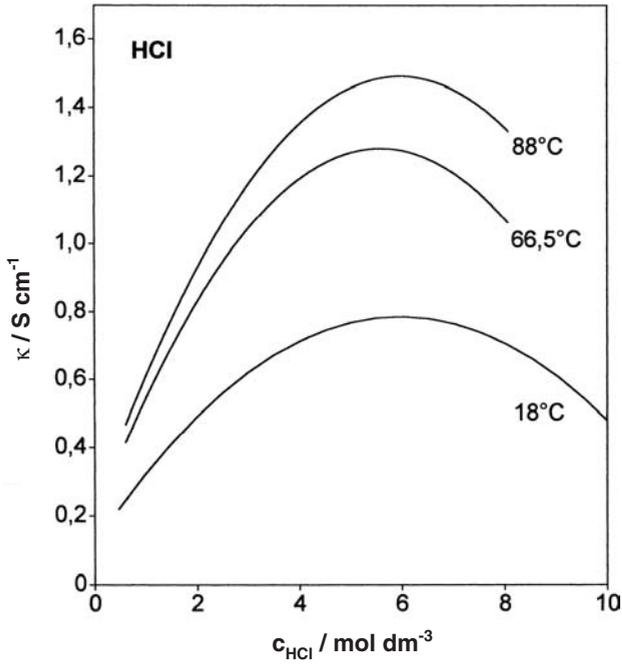


Abb. 2.6 Spezifische Leitfähigkeiten von wässrigen HCl- und NaCl-Lösungen (aus [5])

2.1.4.3 Molare Leitfähigkeit, Equivalentleitfähigkeit, Grenzleitfähigkeit, Überführungszahlen

Die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit wird durch die Einführung der molaren Leitfähigkeit Λ_M berücksichtigt, die wie folgt definiert ist:

$$\Lambda_M = \frac{\kappa}{c} \quad (2-27)$$

Die Einheit der molaren Leitfähigkeit ist entsprechend $\text{S mol}^{-1} \text{cm}^2$. Die Temperaturabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit kann mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden:

$$\Lambda_M = A_A \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,A}}{R \cdot T}\right) \quad (2-28)$$

mit dem präexponentiellen Faktor A_A und der Aktivierungsenergie $E_{A,A}$ für die molare Leitfähigkeit.

Dividiert man Λ_M durch die Ladungszahl z , d. h. die Zahl der pro Elektrolytmolekül bei dessen Dissoziation freigesetzten positiven oder negativen Ladungen, so erhält man die Equivalentleitfähigkeit Λ_{eq} :

$$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\Lambda_M}{z} = \frac{\kappa}{c \cdot z} \quad (2-29)$$

Die Einheit der Equivalentleitfähigkeit ist wie die der molare Leitfähigkeit Λ_M : $\text{S mol}^{-1} \text{cm}^2$.

Die Equivalentleitfähigkeit eines Elektrolyten setzt sich additiv aus den Leitfähigkeiten der Kationen und Anionen zusammen. Mit Gl. 2-19 ergibt sich das sogenannte Additivitätsgesetz:

$$\Lambda_{\text{eq}} = n \lambda^+ + m \lambda^- \quad (2-30)$$

Die spezifische Leitfähigkeit einer Lösung κ_{ges} , die aus mehreren Elektrolyten besteht, ist dann die Summe der einzelnen spezifischen Leitfähigkeiten. Mit Gl. 2-29 und 2-30 ergibt sich für κ_{ges} :

$$\kappa_{\text{ges}} = \sum \kappa_{\text{Elektrolyte}} = \sum z_i \cdot c_i \cdot \Lambda_{\text{eq},i} \quad (2-31)$$

Bei Anwesenheit von z. B. KCl und Na_2SO_4 in Wasser ergibt sich die Gesamtleitfähigkeit der Lösung unter Beachtung der jeweiligen Konzentrationen als Addition der Einzelleitfähigkeiten von KCl und Na_2SO_4 . Werte für κ_{ges} von Lösungen sind deshalb als Summenparameter ein Maß für die Konzentration der gelösten Ionen. Messungen der spezifischen Leitfähigkeit dienen in der Technik als Kenngröße zur Überwachung von Prozeßabläufen (wie z. B. bei chemischen Reaktionen, in der Abwasser- und Umwelttechnik, etc.).

Für verdünnte Elektrolytlösungen von starken Elektrolyten wurde empirisch folgende Abhängigkeit zwischen Λ_{eq} und c gefunden:

$$\Lambda_{\text{eq}} = \Lambda_0 - K \cdot c^{\frac{1}{2}} \quad (2-32)$$

Gl. 2-32 wird als Kohlrausch-Gesetz bezeichnet. Hierbei ist Λ_0 die Grenzleitfähigkeit, die sich aus der Equivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ergibt. Es handelt sich um einen idealen Zustand, in dem es keine Wechselwirkungen mehr zwischen den einzelnen Ionen gibt. Die Grenzleitfähigkeit von verdünnten Elektrolytlösungen kann nach Gl. 2-32 bei kleinen Elektrolytkonzentrationen ($c < 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) durch Auftragung von Λ_{eq} gegen $c^{1/2}$ und Extrapolation auf $c = 0$ ermittelt werden. Bei Konzentrationen bis $1 - 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$ wird oft eine Abhängigkeit von Λ_{eq} nach $c^{1/3}$ gefunden [6].

Für einen schwachen Elektrolyten gilt das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz in der Form:

$$\frac{1}{\Lambda_{\text{eq}}} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{\Lambda_{\text{eq}} \cdot c}{K_D \cdot \Lambda_0^2} \quad (2-33)$$

Das Verhältnis zwischen der Equivalentleitfähigkeit und der Grenzleitfähigkeit für einen schwachen Elektrolyten ist der Dissoziationsgrad:

$$\Lambda_{\text{eq}} = \alpha \cdot \Lambda_0 \quad (2-34)$$

Für die Grenzleitfähigkeit von Elektrolytlösungen gilt allgemein analog das Additivitätsgesetz:

$$\Lambda_0 = n \cdot \lambda_0^+ + m \cdot \lambda_0^- \quad (2-35)$$

mit den Grenzleitfähigkeiten der einzelnen Ionen. In der Grenzleitfähigkeit der Ionen ist somit kein Einfluß von Wechselwirkungen zwischen den Ionen mehr enthalten. Werte für λ_0^+ bzw. λ_0^- sind für das jeweilige Lösungsmittel stoffspezifisch. In Tab. 2.3 sind für einige Ionen Werte für λ_0^+ und λ_0^- in Wasser zusammengestellt. In anderen Lösungsmitteln ergeben sich andere Werte für die Grenzleitfähigkeiten. So ist z. B. nach Tab. 2.3 für Cl^- in Wasser $\lambda_0^- = 76,35 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, während in Acetonitril bei gleicher Temperatur (25°C) $\lambda_0^- = 92,36 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ gefunden wird [3].

H_3O^+ -Ionen haben einen besonders hohen Wert für λ_0^+ (siehe Tab. 2.3). Diese Extraleitfähigkeit wird mit dem sogenannten Grotthus-Mechanismus erklärt. Danach wandern einzelne Protonen über Wasserstoffbrücken von einem H_2O -Molekül zum nächsten. Aus diesem Grund bewegt sich ein einzelnes H^+ -Ion nicht mit der gesamten Hydrathülle zwischen den H_2O -Molekülen, sondern nur um die Länge einer Wasserstoffbrückenbindung. Die Übertragungsgeschwindigkeit wird teilweise durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der die H^+ -Ionen von einem H_2O -Molekül zum nächsten tunneln und mit der sich die Wassermoleküle in eine passende Orientierung drehen. Folgerichtig ist die Grenzleitfähigkeit der Protonen in aprotischen Lösungsmitteln wie Acetonitril, in denen Wasserstoffbrückenbindungen unbedeutend sind, wesentlich geringer und mit den λ_0^+ -Werte anderer Kationen

vergleichbar ($\lambda_0^+(\text{H}^+ \text{ in } \text{H}_2\text{O}) = 349,8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$; $\lambda_0^+(\text{H}^+ \text{ in Acetonitril}) = 94 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ [3]).

Tab. 2.3 Equivalentleitfähigkeiten von Kationen λ_0^+ und Anionen λ_0^- in Wasser bei unendlicher Verdünnung und 25 °C (aus [7])

Kation	$\lambda_0^+ / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ z}^{-1}$	Anion	$\lambda_0^- / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ z}^{-1}$
Ag ⁺	62,9	Br ⁻	78,14
Al ³⁺	63	BrO ₃ ⁻	55,4
Ca ²⁺	59,5	Cl ⁻	76,35
Cr ³⁺	67	ClO ₃ ⁻	64,6
Cu ²⁺	55	ClO ₄ ⁻	67,3
Fe ²⁺	53,5	CO ₃ ²⁻	69,3
Fe ³⁺	68	CrO ₄ ⁻	83
H ⁺	349,8	Fe(CN) ₆ ³⁻	99,1
K ⁺	73,5	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	111
Li ⁺	38,6	HCO ₃ ⁻	44,5
Mg ²⁺	53,0	HSO ₄ ⁻	52
NH ₄ ⁺	73,5	SO ₄ ²⁻	80
N(CH ₃) ₄ ⁺	44,9	I ⁻	76,9
N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺	32,6	MnO ₄ ⁻	61,3
N(C ₃ H ₇) ₄ ⁺	23,4	NO ₃ ⁻	71,4
N(C ₄ H ₉) ₄ ⁺	19,4	OH ⁻	198,3
Na ⁺	50,1	CH ₃ COO ⁻	40,9
Pb ²⁺	70	C ₆ H ₅ COO ⁻	32,3
Zn ²⁺	54	C ₂ O ₄ H ⁻	40,2

Aus der Extraleitfähigkeit der Protonen in Wasser folgt, daß Säuren im Vergleich zu anderen Elektrolytlösungen gleicher Konzentration die höchsten spezifischen Leitfähigkeiten zeigen. Die gleichen Überlegungen gelten für Basen. Hier ist die Wanderungsgeschwindigkeit der OH⁻-Ionen geringer als die der Protonen, aber immer noch deutlich höher als die anderer Anionen (vgl. Tab. 2.3) Aus diesem Grund werden Säuren und Basen häufig als Elektrolyte für elektrochemische Reaktoren benutzt.

Bezieht man die Grenzleitfähigkeiten auf ein einzelnes Ion, erhält man durch Division mit der Faraday-Konstante die Beweglichkeiten u^+ bzw. u^- der einzelnen Ionen (vgl. Gl. 2-3):

$$u^+ = \frac{\lambda_0^+}{F} \quad (2-36)$$

bzw.

$$u^- = \frac{\lambda_0^-}{F} \quad (2-37)$$

Leitfähigkeitsmessungen von Elektrolytlösungen definierter Zusammensetzung liefern allerdings nur Werte für Λ_0 . Eine Aufspaltung in λ_0^+ bzw. λ_0^- ist wegen der

ausgeglichenen Ladungsbilanz in einem Elektrolyten experimentell nicht möglich. Um die Werte für die Kationen und Anionen zu erhalten, wird die Überföhrungszahl t^+ des Kations bzw. t^- für das Anion eingeföhrt. Diese wird als Bruchteil der Kationen bzw. Anionen an dem durch den Elektrolyten fließenden Gesamtstrom definiert. Sind I^+ bzw. I^- der durch Kationen- bzw. Anionenwanderung verursachte Strom und Q^+ bzw. Q^- die entsprechenden Ladungen, dann gilt für die Überföhrungszahlen der während einer Elektrolyse wandernden Ionen:

$$t^+ = \frac{I^+}{I^+ + |I^-|} = \frac{Q^+}{Q^+ + |Q^-|} \quad (2-38)$$

bzw.

$$t^- = \frac{|I^-|}{I^+ + |I^-|} = \frac{|Q^-|}{Q^+ + |Q^-|} \quad (2-39)$$

Aus dieser Definition folgt:

$$t^+ + t^- = 1 \quad (2-40)$$

d. h. die Überföhrungszahlen sind von der Art der Gegenionen abhängig. Mit dieser Definition können Überföhrungszahlen auch durch die Einzelleitfähigkeiten ausgedrückt werden (mit m und n aus Gl. 2-19):

$$t^+ = \frac{m \cdot \lambda^+}{\mathcal{A}_{\text{eq}}} \quad (2-41)$$

bzw.

$$t^- = \frac{n \cdot \lambda^-}{\mathcal{A}_{\text{eq}}} \quad (2-42)$$

Die Überföhrungszahl eines Ions ist um so größer, je größer der Leitfähigkeitsbeitrag des Ions ist. Für die Grenzleitfähigkeit gilt in entsprechender Weise unter Beachtung von Gl. 2-19:

$$\lambda_0^+ = \frac{t_0^+ \cdot \mathcal{A}_0}{m} \quad (2-43)$$

$$\lambda_0^- = \frac{t_0^- \cdot \mathcal{A}_0}{n} \quad (2-44)$$

Überföhrungszahlen können experimentell durch Massenbilanz im Kathoden- bzw. Anodenraum nach der Elektrolyse innerhalb einer definierten Zeit bestimmt werden. Werte für Überföhrungszahlen einiger 1-1 Elektrolyte (d. h. $m = n = 1$) sind in Tab. 2.4 gegeben.

Tab. 2.4 Überföhrungszahlen von Anionen und Kationen einiger wäßriger Elektrolytlösungen für 25 °C (aus [1])

Elektrolyt	t_0^+	t_0^-
KCl	0,4906	0,5094
NH ₄ Cl	0,4909	0,50
HCl	0,821	0,179
KOH	0,274	0,726
NaCl	0,3962	0,6038
NaOOCCH ₃	0,5507	0,4493
CuSO ₄	0,375	0,625

2.1.4.4 Spezifische Leitfähigkeit in heterogenen Systemen

Heterogene Mischungen, wie z. B. Schlämme, Emulsionen, Dispersionen und Schäume, kommen in der chemischen Verfahrenstechnik häufig vor. Ein entsprechendes heterogenes Elektrolytssystem besteht aus mindestens zwei nicht mischbaren Phasen, die entweder beide ionisch leitfähig sind oder von denen eine Phase nicht leitend ist. Beispiele für den zweiten Fall sind feste Partikel oder Gasblasen in einer Elektrolytlösung. Im folgenden werden nur solche heterogenen Mischphasen behandelt, bei denen die nicht lösliche Komponente keine ionische Leitfähigkeit aufweist (für weitere Informationen siehe [8]).

Elektrolytlösungen mit Gasblasen spielen eine wichtige Rolle in der Technischen Elektrochemie (siehe Abb. 1.11). Dieses heterogene System bildet sich immer dann aus, wenn an der Elektrode durch eine elektrochemische Reaktion Gasblasen entstehen bzw. Gas in den Elektrolyten geleitet wird. Beispiele dafür sind die Chloralkalielektrolyse (Cl₂-Gasentwicklung) und die Wasserelektrolyse (Entwicklung von H₂- und O₂-Gas). In Metallgewinnungselektrolysen wird an der Kathode oft Sauerstoff entwickelt. Zusätzlich wird in der Galvanotechnik der Elektrolyt zur Erhöhung des Stofftransports mit Luft gespült [9].

Die Anwesenheit von Gasblasen hat zur Folge, daß in dem Zweiphasenfluid der ionenleitende Elektrolyt ein geringeres Volumen als das Gesamtvolumen aufweist. Damit steigt der spezifische Widerstand an. Dies ist besonders in unmittelbarer Nähe zur Elektrodenoberfläche der Fall. Die Größe von Gasblasen liegt hier je nach Gasart, der Art des Elektrolyten, der Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten und der Stromdichte im Bereich von 10 bis 100 µm.

Zur Beschreibung des heterogenen Systems wird der Lückengrad ε eingeföhrt, der mit dem Volumen der nicht mischbaren Komponente V_x und dem Gesamtvolumen V_{ges} des heterogenen Systems wie folgt definiert ist:

$$\varepsilon = \frac{V_x}{V_{\text{ges}}} \quad (2-45)$$

Zwischen dem Lückengrad ε , der spezifischen Leitfähigkeit der reinen Elektrolytlösung (κ_0) und der des heterogenen Systems (κ) kann in erster Näherung ein linearer Ansatz formuliert werden [7]:

$$\kappa = \kappa_0 (1 - \varepsilon) \quad (2-46)$$

Gl. 2-46 beschreibt jedoch häufig die Realität nicht hinreichend, und verschiedene theoretische Modelle für das Verhältnis κ/κ_0 sind in der Literatur bekannt. Dabei wird angenommen, daß die nicht leitende Komponente kugelförmige Gestalt hat und aus Feststoffpartikeln oder Gasblasen besteht.

Für Gasentwicklung in Elektrolyseuren wird mit Hilfe der Bruggemann-Gleichung:

$$\frac{\kappa}{\kappa_0} = (1 - \varepsilon)^{3/2} \quad (2-47)$$

eine gute Übereinstimmung mit experimenteller Werten gefunden [10]. Abb. 2.7 zeigt den Verlauf der relativen Leitfähigkeit κ/κ_0 als Funktion von ε für das lineare Modell und nach der Bruggemann-Gleichung.

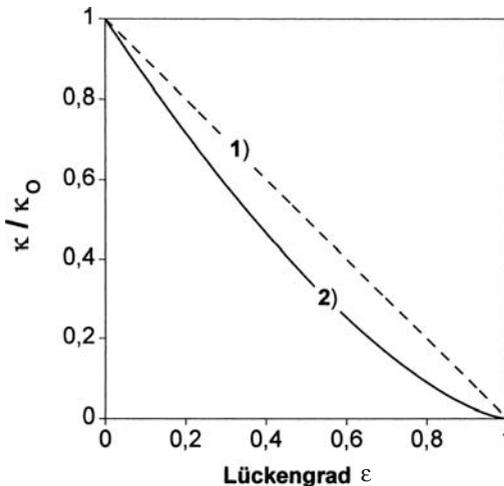


Abb. 2.7 Relative spezifische Leitfähigkeit (κ/κ_0) in Abhängigkeit von ε (Bruggemann-Modell, Gl. 2-47)

2.1.5

Salzschmelzen

Schmelzen von Salzen, Oxiden und Basen verfügen wie Elektrolytlösungen über eine ionische Leitfähigkeit (siehe Werte für κ in Tab. 2.1). Auch hier unterscheidet man starke und schwache Elektrolyte. Starke Elektrolyte sind Salzschmelzen, die im festen Zustand Ionengitter bilden – wie z. B. die Alkali- und Erdalkalihalogenuide, Hydroxide, Nitrate, Carbonate, Sulfate – und im flüssigen Zustand (d. h. oberhalb des Schmelzpunkts) vollständig in Ionen dissoziiert sind. Die schwachen Elektrolyte sind im festen Zustand meist Übergangs- oder Molekülgitter und enthalten im flüs-

sigen Zustand neben Ionen noch undissoziierte Moleküle, z. B. AlCl_3 , ZnCl_2 und HgCl_2 .

Tab. 2.5 zeigt, daß die physikalisch-chemischen Eigenschaften von ionenleitenden Schmelzen denen von konzentrierten Elektrolytlösungen etwa vergleichbar sind. Schmelzen von reinen Salzen haben in der Schmelzflußelektrolyse zur Gewinnung von Metallen (Mg aus $\text{MgCl}_2(\text{l})$, Na aus $\text{NaOH}(\text{l})$) eine große technische Bedeutung.

Tab. 2.5 Vergleich von physikalisch-chemischen Eigenschaften einer wäßrigen NaCl-Lösung und geschmolzenem NaCl (aus [7])

Elektrolyt	$\eta / \text{Pa s}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\kappa / \text{S cm}^{-1}$	$\Lambda_M / \text{Scm}^2 \text{mol}^{-1}$
$5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl in H}_2\text{O (25}^\circ\text{C)}$	$8,95 \times 10^{-3}$	1	2,13	42
$\text{NaCl (l) (850}^\circ\text{C)}$	$12,5 \times 10^{-3}$	1,539	3,58	117

Schmelzflüssige Lösungen liegen dann vor, wenn ein Salz in einer als Überschuß vorliegenden Schmelze eines Feststoffs mit hoher ionischer Leitfähigkeit aufgelöst wird. Meist ist mit der Zugabe einer zweiten Komponente eine Erniedrigung des Schmelzpunkts verbunden (eutektisches Gemisch). Ein Beispiel dafür ist die Schmelzflußelektrolyse zur Gewinnung von Aluminium. Hier ist Kryolith (Na_3AlF_6) das schmelzflüssige Lösungsmittel und Al_2O_3 – der Rohstoff für die Aluminiumproduktion – ist der Elektrolyt. Das Phasendiagramm des Systems $\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ (siehe Abb. 2.8) zeigt ein Eutektikum bei 10,5 % Al_2O_3 und einen

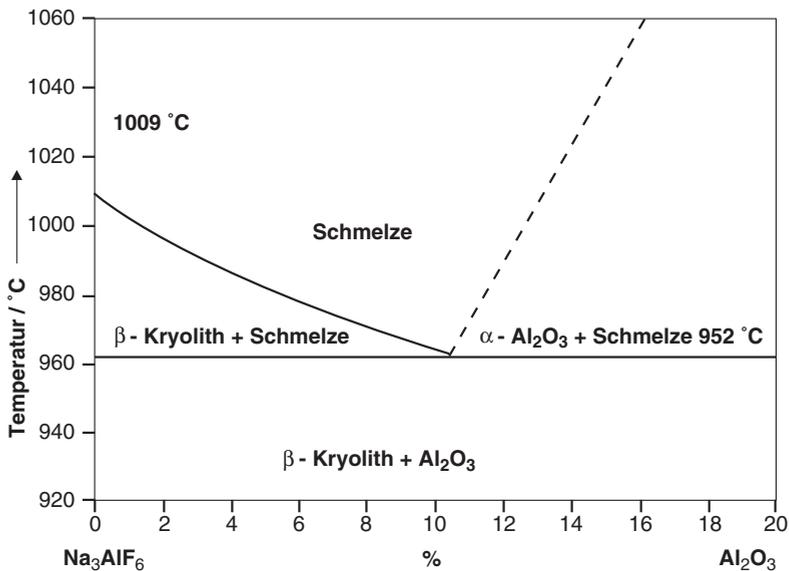


Abb. 2.8 Bildung eines eutektischen Gemisches im System $\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ (nach [11])

Schmelzpunkt von 962 °C. Dem Elektrolyten für die Al-Schmelzflußelektrolyse werden je nach Verfahren noch weitere Salze, wie AlF_3 , CaF_2 , Li_2CO_3 und MgF_2 zugesetzt [11].

Die spezifische Leitfähigkeit von reinem Kryolith beträgt bei 1000 °C $\kappa = 2,8 \text{ S cm}^{-1}$ (siehe Tab. 2.1). Zusätze zu dieser Schmelze beeinflussen die spezifische Leitfähigkeit (siehe Abb. 2.9). Eine geringere Leitfähigkeit des Elektrolyten hat eine Erhöhung der praktischen Zellspannung bei Stromfluß zur Folge und damit eine erhöhte elektrische Leistungsaufnahme der Zelle. So muß für das elektrochemische Verfahren ein Kompromiß gefunden werden aus einem möglichst geringen Schmelzpunkt, der einen Einfluß auf die Wärmebilanz des Systems hat, und einer hohen ionischen Leitfähigkeit, mit der die Reaktorspannung und die elektrische Energiebilanz verknüpft sind.

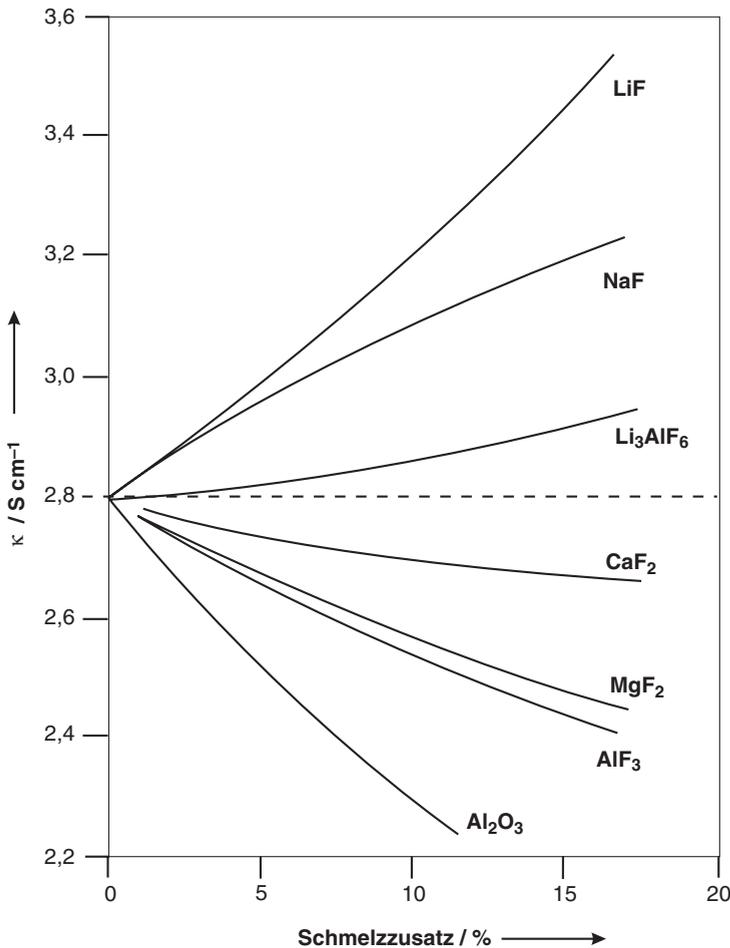


Abb. 2.9 Spezifische Leitfähigkeit einer Kryolithschmelze bei Zugabe eines zweiten Salzes (nach [11])

Ein weiteres Beispiel für schmelzflüssige Lösungen in der Anwendung ist die Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle (MCFC, siehe Kap. 7). Hier dienen Mischungen von Li, Na- und K-Carbonaten bei Betriebstemperaturen von 600 bis 700 °C als Elektrolyt.

2.1.6

Festelektrolyte

Der Temperaturbereich, in dem feste Stoffe ionische Leitfähigkeit zeigen, reicht je nach Stoffart von 0 °C bis etwa 1000 °C. Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 erwähnt (siehe dazu auch Abb. 2.1), unterscheidet man ionische und polymere Festelektrolyte. Ionisch aufgebaute Festelektrolyte müssen nicht notwendigerweise kristallin sein. Auch Gläser (z. B. Chalkogenide, Aluminiumborate, Borate, Silikate, Alkali- und Silberhalogenide, etc.) weisen ionische Leitfähigkeiten auf. Sie werden in der elektrochemischen Analytik verwendet (z. B. pH-Elektrode).

2.1.6.1 Keramische Festelektrolyte

Klassische Festelektrolyte sind keramische Materialien mit einer hohen ionischen Leitfähigkeit, in denen entweder Anionen oder Kationen in einem Festkörpergitter beweglich sind. Daneben wird oft eine geringe elektronische Leitfähigkeit (Ladungsträger: Elektronen) beobachtet. Diese Eigenschaft ist natürlich für einen Elektrolyten unerwünscht, weil sie zu einer elektrischen Kurzschlußbildung zwischen den Elektroden führt. Keramische Mischleiter sind auf der anderen Seite als Elektrodenmaterialien in der Elektrochemie fester Stoffe von Interesse. Ein Beispiel ist Lanthanmanganat (LaMnO_3), das mit verschiedenen Mengen an Sr^{2+} -Ionen dotiert wird. Diese Verbindungen kristallisieren in der Perowskit-Struktur mit der allgemeinen Formel ABO_3 . Diese Materialien werden als Kathoden in den Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC) verwendet (siehe Kap. 7).

Die Festkörper-Elektrochemie ist ein eigener Zweig der angewandten Elektrochemie, in der die Strukturen fester Elektrolyte, der Ladungstranport, der Aufbau von elektrochemischen Zellen und Reaktionen in und an festen Stoffen untersucht werden (siehe dazu als Einführung [12]).

Die aus einem Ionengitter aufgebauten Materialien sind die klassischen Festelektrolyte. Beim Anlegen eines elektrischen Felds kann der Transport von Ladungen in einem Festkörper nach verschiedenen Mechanismen erfolgen (siehe dazu Literatur über Festelektrolyte [12, 13]):

- von einem unbesetzten Gitterplatz (Leerstelle) zum nächsten unbesetzten Gitterplatz
- von einem Zwischengitterplatz zum nächsten Zwischengitterplatz
- von einem Zwischengitterplatz zu einem Gitterplatz unter Verdrängen des Ions auf dem Gitterplatz in dem nächsten Zwischengitterplatz

Keramische Festelektrolyte bestehen meist aus Oxiden, in denen der Ladungstransport durch O^{2-} -Ionen erfolgt. Abb. 2.10 zeigt schematisch den Leitungsmechanismus in einem Perowskit-Kristall. Ein O^{2-} -Ion wandert unter dem Einfluß eines

von außen angelegten elektrischen Felds von einem unbesetzten Gitterplatz zum nächsten. Wenn das Perowskit aus einem Sr-dotierten Lanthanmanganat besteht, benutzt man die allgemeine Formel $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. Darin bezeichnet der Index x den Sr-Anteil und der Index δ die Zahl der unbesetzten O^{2-} -Gitterplätze.

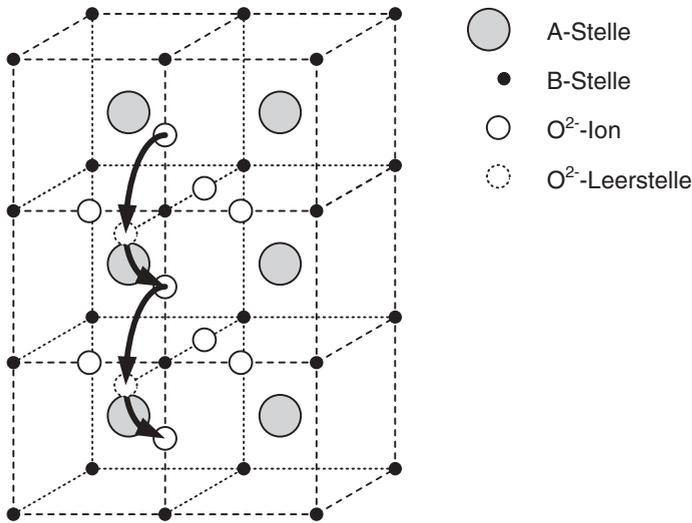


Abb. 2.10 Mechanismus des Ionentransport in keramischen Festelektrolyten am Beispiel eines Perowskits mit der allgemeinen Formel ABO_3 ; die O^{2-} -Ionen sind die ionischen Ladungsträger und wandern von einem freien Gitterplatz zum nächsten

Mit steigender Temperatur nimmt die Beweglichkeit der Ionen auf den Zwischengitterplätzen und auf den Fehlstellen zu und man beobachtet eine Temperaturabhängigkeit von κ nach einem Arrhenius-Ansatz:

$$\kappa = \kappa_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k \cdot T}\right) \quad (2-48)$$

Abb. 2.11 zeigt exemplarisch die ionische Leitfähigkeit von einigen Festelektrolyten in der Arrhenius-Auftragung ($\log \kappa$ gegen $1/T$). Zum Vergleich ist die ionische Leitfähigkeit von konzentrierter Schwefelsäure eingezeichnet. Man erkennt, daß in Festelektrolyten die Ionen erst deutlich oberhalb der Raumtemperatur eine merkliche Beweglichkeit haben und im allgemeinen eine geringere spezifische Leitfähigkeit als bei Elektrolytlösungen beobachtet wird. Die ohmschen Spannungsverluste im Festelektrolyten müssen deshalb durch eine verbesserte elektrochemische Kinetik bei den hohen Temperaturen kompensiert werden. Im linken Teil des Diagramms erkennt man zwei Materialien, die erst bei sehr hohen Temperaturen ionisch leitfähig sind, nämlich CaF_2 und mit Y_2O_3 stabilisiertes ZrO_2 . Die meisten Festkörper besitzen keine ionische Leitfähigkeit und befinden sich demnach im Diagramm von Abb. 2.11 unterhalb und links von den Kurven für CaF_2 . Weitere

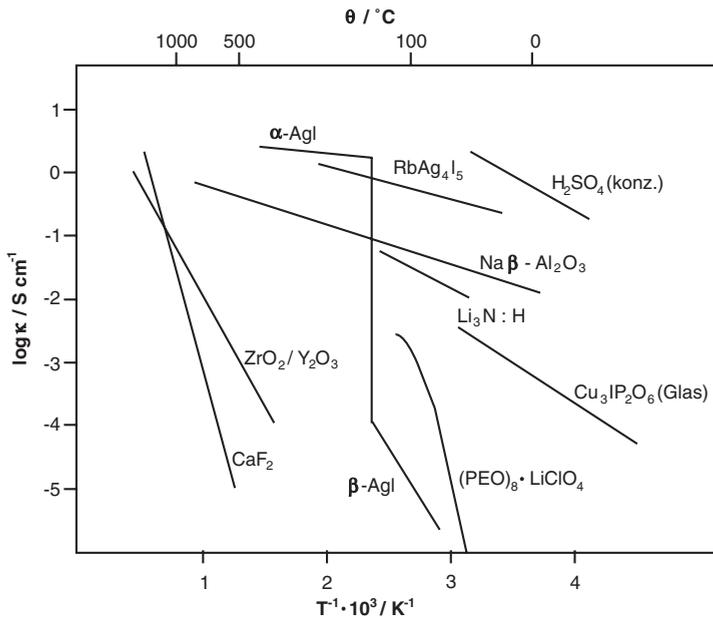


Abb. 2.11 Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von Festelektrolyten (Arrhenius-Auftragung); zum Vergleich sind die Daten für wässrige konzentrierter Schwefelsäure (H_2SO_4) eingezeichnet (nach [14])

Daten zur Temperaturabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von Festkörpern finden sich z. B. in [13].

Von praktischer Bedeutung in der Elektrochemischen Verfahrenstechnik sind insbesondere ZrO_2 , das mit 8 – 10 Mol% Y_2O_3 dotiert ist und als YSZ (Yttrium stabilisiertes Zirkondioxid) bezeichnet wird. ZrO_2 kristallisiert in der Fluoritstruktur (CaF_2). Die Ladungsübertragung erfolgt durch O^{2-} -Ionen über Fehlstellen im Kristallgitter (siehe Abb. 2.12).

YSZ wird als Elektrolyt in Hochtemperatur-Brennstoffzellen eingesetzt. Ein bekannte Anwendung ist die Verwendung als Elektrolyt in der Lambda-Sonde, mit deren Hilfe man die Sauerstoffkonzentration in Automobilabgasen ermittelt. Weitere keramische Elektrolyte auf der Basis von $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ werden in Hochtemperaturbatterien verwendet (siehe Kap. 7).

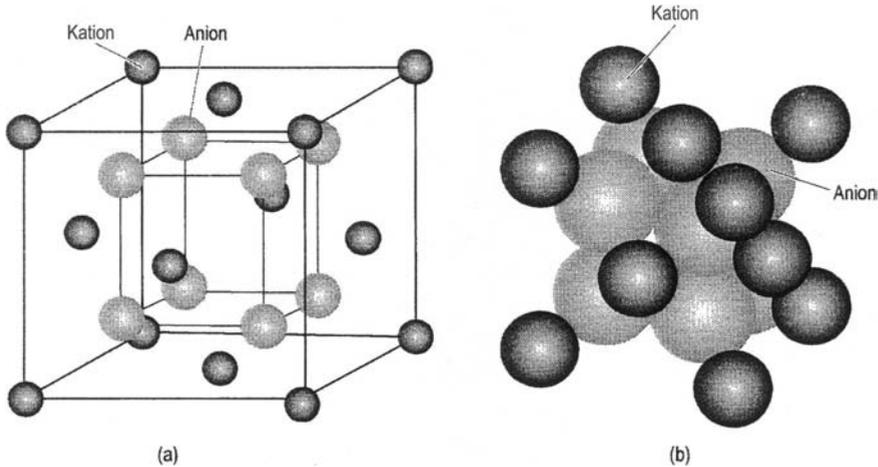


Abb. 2.12 Kristallstruktur von ZrO_2 ; die O^{2-} -Ionen wandern zwischen unbesetzten Gitterplätzen

2.1.6.2 Polymere Festelektrolyte

In den letzten Jahren sind zahlreiche polymere Festelektrolyte entwickelt worden, die ionische Leitfähigkeiten von $> 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei Temperaturen von $25 - 100^\circ\text{C}$ aufweisen. Im Vergleich zu den keramischen Festelektrolyten können sie flexibel und als dünne Schichten hergestellt werden.

Zu der großen Familie der Polymerelektrolyte zählen verschiedene Materialien:

1. *Polymerelektrolyt* bestehend aus einem in einer polaren Polymermatrix gelösten Salz
2. *Gelelektrolyt* bestehend aus einem polaren Lösungsmittel, in dem ein Salz gelöst ist und dem ein nicht leitendes Polymer zugesetzt wird (zur Erhöhung der mechanischen Stabilität)
3. *Polymerelektrolyt* wie 1.), dem zur Erhöhung der Leitfähigkeit ein polares Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante zugesetzt wird
4. *Ionischer Kleber* bestehend aus einem niedrigschmelzenden Salz und geringen Mengen eines Polymers
5. *Ionomermembran* aus einem Polymergerüst mit fixierten Ladungen und einem polaren Lösungsmittel für den Ionentransport (Ionenaustauschermembranen vom Typ Nafion[®])

Die Polymerelektrolyte vom Typ 1 bis 4 werden in erster Linie für Batterieanwendungen und Sensoren entwickelt. Diese Materialien enthalten meist Polyethylenoxid (PEO) oder Polypropylenoxid (PPO) als Gerüstketten, die zur Verbesserung der mechanischen und chemischen Eigenschaften vernetzt werden (siehe Abb. 2.13). Als Salze werden LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiAsF_6 , LiI oder LiSCN verwendet (siehe [15]).

Polymerelektrolyte können je nach Herstellung oder Temperatur kristallin oder amorph sein. Im letzteren Fall zeigen diese Materialien eine Glasübergangstempe-

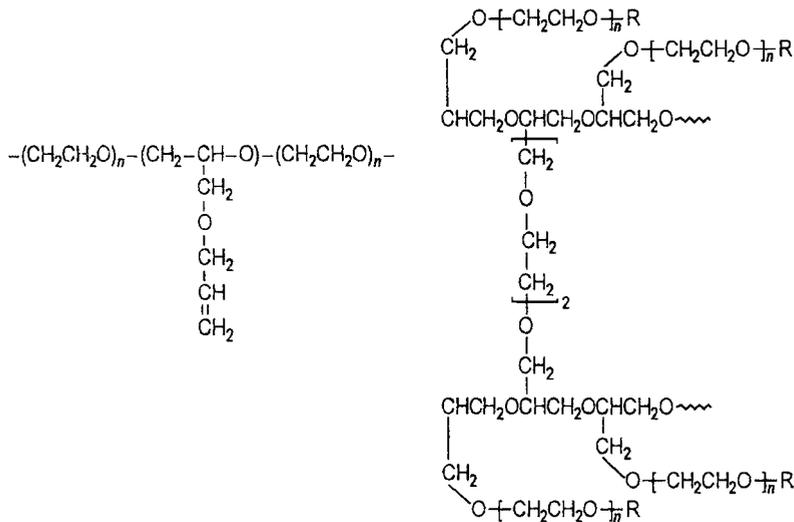


Abb. 2.13 Strukturen von Polyethylenoxid (PEO)

ratur, oberhalb derer die Leitfähigkeit stark ansteigt. Das Temperaturverhalten folgt dann nicht einem Arrhenius-Ansatz (Gl. 2-48, siehe dazu auch die temperaturabhängige Leitfähigkeit von $(\text{PEO})_8\text{LiClO}_4$ in Abb. 2.11). Die Beweglichkeit der Polymerketten und die Wechselwirkungen mit den zugesetzten Salzen müssen berücksichtigt werden. In der Literatur sind dazu verschiedene phänomenologische Ansätze veröffentlicht worden. Eine Modellvorstellung ist z. B. die nach Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) [15]:

$$\kappa = \kappa_0 \cdot \exp\left(-\frac{B}{T-T_0}\right) \quad (2-49)$$

Der B-Term hat im Vergleich zur klassischen Beschreibung (Gl. 2-48) hier die Dimension einer Temperatur. Mit T_0 ist die Glasübergangstemperatur T_G korreliert. Im allgemeinen ist T_0 etwa $0,8 T_G$ (weitere Details in [16]).

Zum Typ 5 der polymeren Festelektrolyten gehören die Ionenaustauschermembranen. Die chemischen Strukturen einiger Materialien für den Aufbau von Kationenaustauschermembranen sind in Abb. 2.14 gegeben. An perfluorierten Polyethenketten sind je nach Dotierungsgrad unterschiedlich viele Sulfonsäuregruppen ($-\text{SO}_3^-$) gebunden, die die fixierten Ladungen darstellen. Je nach Herstellung und Vorbehandlung sind die beweglichen Ionen hydratisierte Na^+ oder H_3O^+ -Ionen. Die Polymere werden als dünne Membranen mit einer Dicke in der Größenordnung von $100 \mu\text{m}$ hergestellt. Bei den Anionenaustauschermembranen werden meist quartäre Alkylammoniumgruppen ($-\text{NR}_3^+$) als Träger der negativen Festladungen verwendet.

Die hohe Festionenkonzentration in dem polymeren Netzwerk verursacht einen osmotischen Druck, wenn der Festelektrolyt einer Lösung mit geringeren Ionenkonzentration ausgesetzt ist. Wasser wird also in den polymeren Festelektrolyten

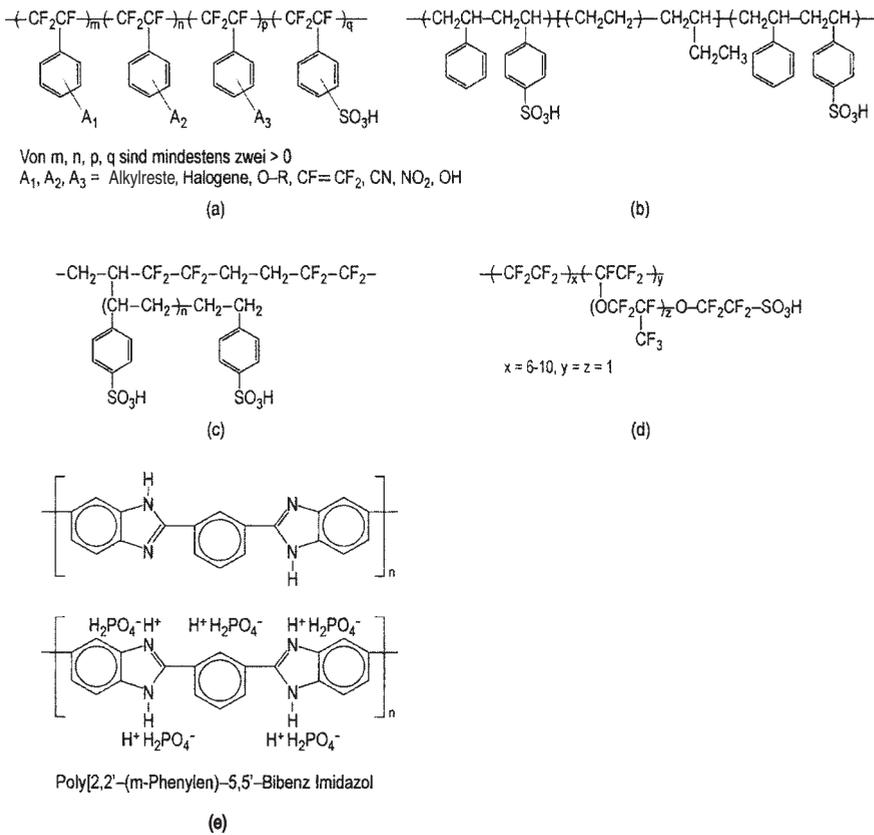


Abb. 2.14 Strukturen von polymeren Festelektrolyten bzw. Ionenaustauschermembranen;
 (a) Entwicklung der Firma Ballard (BAM[®])
 (b) Entwicklung von DAIS
 (c) Festelektrolyt auf Basis von ETFE-g-PSSA-Polymere
 (d) Struktur der Nafion[®]-Membran von DuPont
 (e) Polybenzimidazol (PBI)

eindringen. Der Transport der beweglichen Ionen in polymeren Festelektrolyten diesen Typs erfolgt deshalb in der flüssigen Phase. Die ionische Leitfähigkeit ist folgerichtig stark vom Wassergehalt in der Membran abhängig. Dies ist in Abb. 2.15 am Beispiel einiger Kationenaustauscher gezeigt.

Ionenaustauschermembranen werden als Elektrolyte in der Chloralkalielektrolyse, in elektrochemischen Synthesen und in der Brennstoffzellentechnik eingesetzt. Durch die geringen Membrandicken ist der Elektrolytwiderstand gering. Meist werden die Elektroden direkt auf den Elektrolyten aufgebracht (sog. Membran-Elektroden-Einheiten, siehe Abschnitt 4.2.3.3) und es können auf diese Weise hohe Stromdichten im Reaktor realisiert werden. Darüber hinaus kann dieses Material auch als Separator in elektrochemischen Reaktoren, für Trennprozesse (Elektrodia-

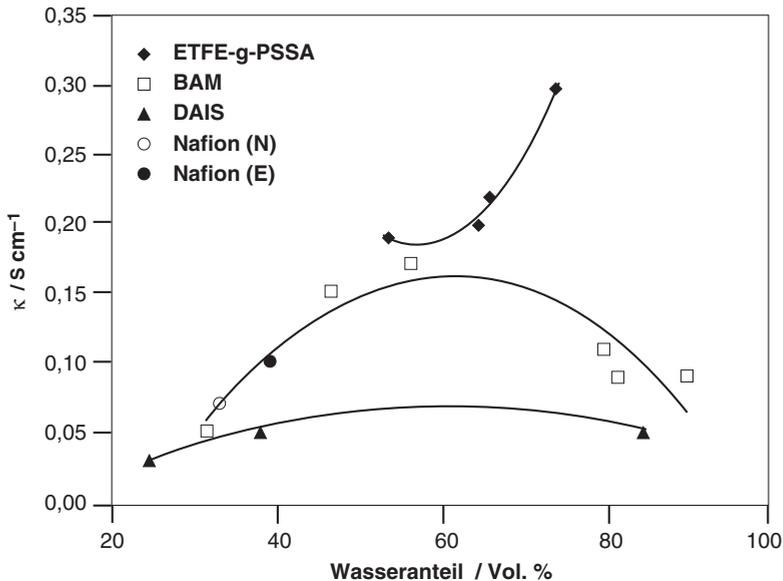


Abb. 2.15 Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit vom Wassergehalt in polymeren Festelektrolyten (nach [17])

lyse, Elektroosmose, siehe Tab. 3.4 in Abschnitt 3.3.2.4) und elektrochemische Synthesen verwendet werden (weitere Informationen dazu in Abschnitt 4.3).

2.2

Elektrochemische Thermodynamik

2.2.1

Richtung elektrochemischer Reaktionen

Ein elektrochemischer Reaktor kann entweder als Elektrolysezelle oder als galvanisches Element betrieben werden. Diese beiden Betriebsweisen unterscheiden sich im thermodynamischen Sinn durch ihre Energiebilanz. Bei einem galvanischen Element ist die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ der Gesamtreaktion negativ, sie läuft bei einem betrachteten Druck und einer definierten Temperatur freiwillig unter Leistung von elektrischer Arbeit ab (exergonische Reaktion). Auf der anderen Seite muß bei einer Elektrolyse der Zelle elektrische Energie von außen zugeführt werden, damit die Reaktion ablaufen kann (endergonische Reaktion).

Die Gesamtreaktion setzt sich – wie bereits diskutiert – aus den elektrochemischen Teilreaktionen an der Anode und der Kathode zusammen. Im Falle eines galvanischen Elements findet an der Kathode die elektrochemische Reduktionsreaktion, an der Anode die Oxidationsreaktion statt. Bei der Elektrolyse kehren sich die Vorgänge um (siehe Abb. 2.16).

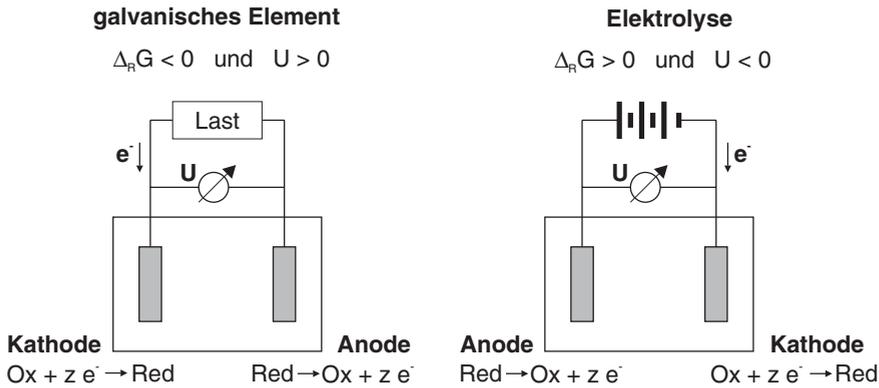
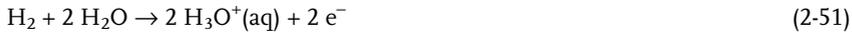


Abb. 2.16 Betrieb eines elektrochemischen Reaktors als galvanisches Element oder als Elektrolysezelle

Als Beispiel dient die Reaktion von jeweils gasförmigem (g) Wasserstoff und Sauerstoff zu flüssigem (l) Wasser:



Für diese Reaktion ergibt sich unter Standardbedingungen ($p = 0,1$ MPa und $T = 298$ K) eine Freie Standardreaktionsenthalpie von $\Delta_r G^\theta = -237,13$ kJ mol⁻¹. Danach verläuft Reaktion 2-50 freiwillig von links nach rechts und es liegt ein galvanisches Element vor. Die elektrochemischen Teilreaktionen in saurem Elektrolyten sind für das galvanische Element an der Anode die Oxidation von Wasserstoff zu Protonen:



und an der Kathode die Reduktion von Sauerstoff unter Beteiligung der an der Anode gebildeten Protonen zu Wasser:



Wenn der Zelle von außen elektrische Energie zugeführt wird, laufen Reaktion 2-50 und die Teilreaktionen (Gl. 2-51 und 2-52) in umgekehrter Richtung ab und es werden Wasserstoff und Sauerstoff gebildet (Elektrolyse von Wasser).

2.2.2

Maximale Nutzarbeit und Gleichgewichtsspannung

Die maximale Nichtvolumenarbeit w_{\max} eines thermodynamischen Systems im Gleichgewicht bei konstantem Druck und konstanter Temperatur kann im Fall eines galvanischen Elements mit der elektrischen Arbeit w_{elektr} gleichgesetzt werden:

$$w_{\max} = w_{\text{elektr.}} = \Delta_R G \quad (p, T = \text{konst.}) \quad (2-53)$$

Für eine allgemeine chemische Reaktionsgleichung mit den stöchiometrischen Faktoren ν_i der beteiligten Verbindungen nach



kann die Freie Reaktionsenthalpie aus der Reaktionsenthalpie ($\Delta_R H$) und -entropie ($\Delta_R S$) berechnet werden:

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S \quad (2-55)$$

Bei Standardbedingungen formuliert man Gl. 2.55 mit dem Index θ :

$$\Delta_R G^\theta = \Delta_R H^\theta - T \Delta_R S^\theta \quad (2-55a)$$

$\Delta_R H^\theta$ läßt sich aus den Standardbildungsenthalpien $H_B^\theta(i)$ der an Reaktion 2-54 beteiligten Verbindungen bestimmen:

$$\Delta_R H^\theta = \sum \nu_i \cdot H_B^\theta(i) \quad (2-56)$$

Die stöchiometrischen Faktoren ν_i der Edukte in Gl. 2-54 werden negativ, die der Produkte positiv gezählt. In analoger Weise gilt für $\Delta_R S^\theta$:

$$\Delta_R S^\theta = \sum \nu_i \cdot S^\theta(i) \quad (2-57)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Standardreaktionsenthalpie kann mit Hilfe des Kirchhoffschen Gesetzes unter Berücksichtigung der Bilanz der einzelnen Wärmekapazitäten berechnet werden:

$$\Delta_R H = \Delta_R H^\theta +_{298} \int^T \Delta_R c_p \cdot dT \quad (2-58)$$

mit der Bilanz der Wärmekapazitäten der beteiligten Verbindungen nach Gl. 2-54:

$$\Delta_R c_p = \sum \nu_i \cdot c_p(i) \quad (2-59)$$

In analoger Weise läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsentropie über die Entropien der einzelnen Komponenten berechnen:

$$S(i) = S^\theta(i) +_{298} \int^T \frac{c_p(i)}{T} \cdot dT \quad (2-60)$$

Für eine genaue Berechnung muß zusätzlich die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten der einzelnen Komponenten berücksichtigt werden.

Das thermodynamische Gleichgewicht ($\Delta_R G^\theta = 0$) wird in der Elektrochemie dadurch charakterisiert, daß zwischen den Elektroden kein Strom fließt und damit keine chemischen Reaktionen stattfinden.

Die Arbeit hängt von der elektrischen Spannung zwischen den beiden Elektroden ab. Je höher die Spannung zwischen den Elektroden ist, desto mehr Arbeit kann das elektrochemische System leisten. Die elektrische Arbeit ist als Produkt von Ladung Q und Spannung U definiert:

$$w_{\text{elektr.}} = -Q U \quad (2-61)$$

Für einen Formelumsatz von einem Mol ergibt sich mit dem Faraday-Gesetz (Gl. 1-13) und Gl. 2-61 für die elektrische Arbeit unter Standardbedingungen:

$$w_{\text{elektr.}} = -z F U_{00} \quad (2-62)$$

Durch Gleichsetzen von Gl. 2-53 und 2-62 erhält man die Umrechnung von der thermodynamischen Größe $\Delta_R G^\theta$ in die elektrochemische Größe U_{00} , die thermodynamische Gleichgewichtsspannung:

$$\frac{\Delta_R G^\theta}{z \cdot F} = -U_{00} \quad (2-63)$$

Beispiel 2.1

Für die H_2/O_2 -Zelle (Gl. 2-50) wird mit Gl. 2-63 die Gleichgewichtsspannung unter Standardbedingungen wie folgt berechnet:

$$U_{00} = -\frac{-237,13 \cdot 10^3 \text{ V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \cdot 96\,485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,23 \text{ V}$$

Die Zusammenhänge zwischen den thermodynamischen und elektrochemischen Größen sind in Tab. 2.6 nochmals zusammengestellt. Je nach Vorzeichen der Freien Reaktionsenthalpie unterscheidet man in der Elektrochemie zwischen einer Elektrolysezelle und einem galvanischen Element (siehe auch Einteilung der elektrochemischen Verfahren in Abb. 1.3). Mit dem Vorzeichen der Gleichgewichtsspannung ändern sich danach auch die Vorzeichen bzw. Polaritäten der Elektroden.

Tab. 2.6 Zusammenhänge zwischen Elektrochemie und Thermodynamik

	Elektrolyse	Galvanisches Element
Energieumwandlung	elektrisch \rightarrow chemisch	chemisch \rightarrow elektrisch
Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$	$\Delta_R G > 0$ endergonisch (Arbeit verbrauchend)	$\Delta_R G < 0$ exergonisch (Arbeit leistend)
Gleichgewichtsspannung U_0	$U_0 < 0$	$U_0 > 0$
Polarität der Elektroden	Anode \oplus Kathode \ominus	Anode \ominus Kathode \oplus

2.2.3

Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtsspannung

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ ergibt sich aus den thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten:

$$\left(\frac{\partial \Delta_R G}{\partial T}\right)_p = -\Delta_R S \quad (2-64)$$

und

$$\left(\frac{\partial \Delta_R G}{\partial p}\right)_T = \Delta_R V \quad (2-65)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsspannung U_0 kann mit Gl. 2-63 ausgerechnet werden:

$$\left(\frac{\partial U_0}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{z \cdot F} \cdot \left(\frac{\partial \Delta_R G}{\partial T}\right)_p \quad (2-66)$$

und man erhält:

$$\left(\frac{\partial U_0}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_R S}{z \cdot F} \quad (2-67)$$

Gl. 2-67 gilt näherungsweise unter der Voraussetzung, daß die Reaktionsentropie $\Delta_R S$ im betrachteten Temperaturbereich ihrerseits von der Temperatur unabhängig ist.

Beispiel 2.2

Für die H_2/O_2 -Zelle ergibt sich im Fall der Bildung von flüssigem Wasser eine Standardreaktionsentropie von $\Delta_R S^\theta = -163,25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Zu berechnen ist die Gleichgewichtsspannung U_0 bei einer Betriebstemperatur von 80°C .

Lösung:

U_0 bei einer beliebigen Temperatur T ergibt sich wie folgt:

$$U_0(T) = U_{00} + \left(\frac{\partial U_0}{\partial T}\right)_p \cdot (T - T^\theta)$$

Die Temperaturabhängigkeit wird nach Gl. 2-67 berechnet:

$$\left(\frac{\partial U_0}{\partial T}\right)_p = \frac{-163,25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{2 \cdot 96\,485 \text{ A s mol}^{-1}} = -0,845 \text{ mV K}^{-1}$$

Mit steigender Temperatur sinkt danach der Wert für U_0 ab. Einsetzen ergibt dann für U_0 bei 80°C (353 K):

$$U_0(353 \text{ K}) = 1,23 \text{ V} + (-0,845 \cdot 10^{-3} \text{ V K}^{-1}) \cdot 55 \text{ K} = 1,184 \text{ V}$$

Bei der Bildung von gasförmigem Wasser in Gl. 2-50 muß entsprechend die Reaktionsentropie für die Bildung von $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ berücksichtigt werden (siehe dazu Tabellenwerke zur Physikalischen Chemie).

In analoger Weise kann die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtsspannung aus Gl. 2-65 hergeleitet werden:

$$\left(\frac{\partial U_0}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta_R V}{z \cdot F} \quad (2-68)$$

Für flüssige und feste Komponenten in einer Reaktion nach Gl. 2-54 ergibt sich im Allgemeinen eine vernachlässigbare Druckabhängigkeit, weil sich das Volumen während der Reaktion meist nur geringfügig ändert. Wenn dagegen Gase verbraucht werden bzw. entstehen, ist die Volumenänderung ΔV nicht mehr vernachlässigbar. Mit dem idealen Gasgesetz gilt unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Faktoren der gasförmigen Komponenten $\nu_{i,g}$:

$$\Delta_R V = \sum \nu_{i,g} \cdot \frac{R \cdot T}{p_i} \quad (2-69)$$

Die stöchiometrischen Faktoren $\nu_{i,g}$ der Komponenten einer Reaktion, die gasförmig entstehen, haben ein positives Vorzeichen, die entsprechenden Komponenten, die als Gase verbraucht werden, haben ein negatives Vorzeichen. Aus Gl. 2-65 wird dann:

$$\left(\frac{\partial U_0}{\partial p}\right)_T = -\sum \nu_{i,g} \cdot \frac{R \cdot T}{z \cdot F \cdot p_i} \quad (2-70)$$

Wenn man Gl. 2-70 integriert und vom Standarddruck p^θ ausgeht, ist die Integrationskonstante die Standardgleichgewichtsspannung U_{00} . Bei Standardtemperatur ($T^\theta = 298 \text{ K}$) ergibt sich mit den Werten für R und F und mit der Umrechnung in den dekadischen Logarithmus:

$$\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{p_i}{p^\theta}\right) = \frac{0,059}{z} \cdot \log\left(\frac{p_i}{p^\theta}\right) \quad (2-71)$$

für die Gleichgewichtsspannung bei 298 K:

$$U_0 = U_{00} - \sum \nu_{i,g} \cdot \frac{0,059}{z} \cdot \log\left(\frac{p_i}{p^\theta}\right) \quad (2-72)$$

Unter Beteiligung von Gasen beobachtet man also einen logarithmischen Zusammenhang zwischen Druck und Gleichgewichtsspannung. Eine Druckänderung zwischen Edukt- und Produktseite bei 25°C um den Faktor 10 hat bei $z = 1$ eine Änderung von U_0 um $0,059 \text{ V}$ zur Folge.

Beispiel 2.3

Zu berechnen ist die Gleichgewichtsspannung einer H_2/O_2 -Zelle bei 298 K und 10 bar.

Lösung:

Die Druckänderung der Gleichgewichtsspannung mit p^θ als Bezugspunkt ergibt sich mit Gl. 2-72 unter Berücksichtigung der Teilgleichungen 2-51 und 2-52 ($\nu_{\text{H}_2} = -1$; $\nu_{\text{O}_2} = -0,5$; $z = 2$):

$$U_0 = U_{00} + 0,0295 \cdot \log p_{\text{H}_2} \cdot \log p_{\text{O}_2}^{0,5}$$

Für ein Druckerhöhung von einem bar auf 10 bar in der Zelle errechnet sich eine erhöhte Gleichgewichtsspannung:

$$U_0 = 1,23 \text{ V} + 0,0295 \cdot \log 10 \cdot \log 3,16 = 1,244 \text{ V}$$

2.2.4

Elektrodenpotentiale und elektrochemische Spannungsreihe

Die Spannung U zwischen zwei Elektroden in einer elektrochemischen Zelle ergibt sich aus der Differenz der Einzelpotentiale φ der Elektroden I und II:

$$U = \varphi_{\text{I}} - \varphi_{\text{II}} \quad (2-73)$$

Im elektrochemischen Gleichgewicht – d. h. ohne Stromfluß I zwischen den Elektroden – und unter Standardbedingungen gilt dann für die Standardgleichgewichtsspannung U_{00} :

$$U_{00} = \varphi_{00 \text{ (I)}} - \varphi_{00 \text{ (II)}} \quad (2-74)$$

Beim Eintauchen einer Elektrode in den Elektrolyten kommt es zur Ausbildung einer Phasengrenze zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten, die man als elektrolytische Doppelschicht bezeichnet. Auf die detaillierte Beschreibung der elektrolytischen Doppelschicht wird im Abschnitt 2.3 eingegangen. Zwischen der Phase der Elektrode mit dem Potential $\varphi_{\text{Elektrode}}$ und der des Elektrolyten mit dem Potential φ_{El} bildet sich eine Potentialdifferenz aus, die man als Galvani-Spannung $\Delta\varphi$ bezeichnet:

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{Elektrode}} - \varphi_{\text{El}} \quad (2-75)$$

Die Galvani-Spannung bildet sich an beiden Elektroden in einer Zelle aus. Dies ist schematisch in Abb. 2.17 auf der linken Seite dargestellt. Man erhält jeweils für die Galvani-Spannungen zwischen der Elektrode I bzw. II und dem Elektrolyten:

$$\Delta\varphi_{\text{I}} = \varphi_{\text{I}} - \varphi_{\text{El}} \quad (2-76a)$$

und

$$\Delta\varphi_{II} = \varphi_{II} - \varphi_{EI} \quad (2-76b)$$

Zu beachten ist, daß das Potential des Elektrolyten an beiden Elektroden gleich ist. Wenn der Elektrolyt durch einen Separator in zwei Elektrodenräume getrennt wird (was in der technischen Anwendung häufig der Fall ist), kann durch die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der beiden Elektrolyte in den Teilräumen der Zelle eine zusätzliche Spannung am Separator auftreten:

$$\Delta\varphi_{EI} = \varphi_{EI,I} - \varphi_{EI,II} \quad (2-76c)$$

Diese Situation ist auf der rechten Seite in Abb. 2.17 dargestellt. Zwischen den beiden Elektrolyten und dem Separator können weitere Potentialdifferenzen auftreten, die jedoch in Abb. 2.17 nicht eingezeichnet sind.

Die Gleichgewichtsspannung U_0 zwischen den Elektroden in einer elektrochemischen Zelle ergibt sich nach dieser etwas detaillierteren Sichtweise als die Differenz

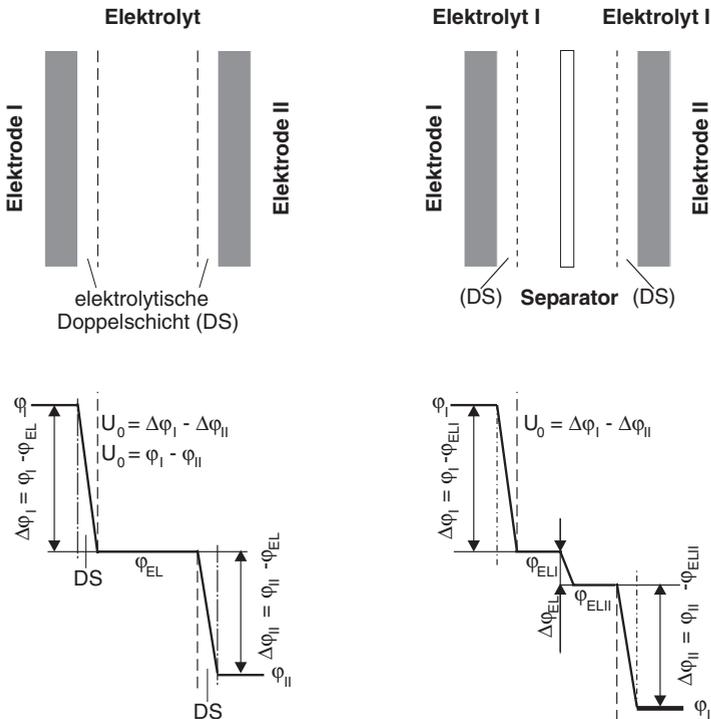


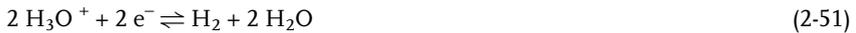
Abb. 2.17 Potentialverlauf zwischen zwei Elektroden im elektrochemischen Gleichgewicht; rechts: ohne Separator und mit einem Elektrolyten; links: mit Separator und zwei Elektrolyten mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung; in der elektrolytischen Doppelschicht ist ein linearer Potentialverlauf angenommen (siehe Text und Abschnitt 2.3)

der Galvani-Potentiale. Mit den Gl. 2-76a und 2-76b erhält man dann wieder Gl. 2-73:

$$U_0 = \Delta\varphi_I - \Delta\varphi_{II} = \varphi_I - \varphi_{EI} - (\varphi_{II} - \varphi_{EI}) = \varphi_I - \varphi_{II} \quad (2-73)$$

In Abb. 2.17 ist vereinfachend angenommen, daß der Potentialverlauf jeweils zwischen den Elektroden mit φ_I bzw. φ_{II} und dem Elektrolyten mit φ_{EI} entlang des Abstands x zwischen den Elektroden in beiden Doppelschichten linear ist und damit innerhalb der elektrolytischen Doppelschicht der Potentialgradient $d\varphi/dx$ konstant ist. In der Realität ist jedoch die Struktur der Phasengrenze komplexer (siehe Abschnitt 2.3). Für die Betrachtung der Potentialdifferenzen an den Phasengrenzen ist dies jedoch nicht von Bedeutung.

Die Galvani-Spannungen an den Phasengrenzen und damit auch Einzelpotentiale von Elektroden sind experimentell nicht zugänglich, weil immer zwei Elektroden nötig sind, zwischen denen man mit einem hochohmigen Voltmeter die Spannung im stromlosen Zustand messen kann. Für die Angabe von Einzelpotentialen braucht man deshalb einen Bezugspunkt. Hierzu hat man das elektrochemische Gleichgewicht zwischen Wasserstoff und Hydronium-Ionen unter Standardbedingungen ($p(\text{H}_2) = 0,1 \text{ MPa}$; $T = 298 \text{ K}$; $\text{pH } 0$) gewählt:



Man bezeichnet dieses Redoxsystem, das sich an einer inerten Elektrode einstellt, als Normalwasserstoffelektrode (*normal hydrogen electrode*, NHE). Das Potential dieser Elektrode wird definitionsgemäß zu null gesetzt:

$$\varphi_{00}(2\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) \equiv 0 \text{ V} \quad (2-77)$$

Experimentell läßt sich eine Normalwasserstoffelektrode im elektrochemischen Gleichgewicht dadurch realisieren, daß man Wasserstoff mit einem Druck von 0,1 MPa bei 298 K an einer Platinelektrode vorbeiströmen läßt, die in eine Elektrolytlösung mit $\text{pH } 0$ eintaucht.

Mit Hilfe einer NHE als Bezugselektrode BE kann nun das Potential jeder beliebigen Elektrode angegeben werden. Gemessen wird die Spannung $U_{\text{ME-BE}}$ als Differenz zwischen dem Potential der Meßelektrode ME im Standardzustand, an dem sich das zu bestimmende elektrochemische Gleichgewicht einstellt:



und dem Potential der NHE:

$$U_{\text{ME-BE}} = \varphi_{00}(\text{ME}) - \varphi_{00}(\text{NHE}) \quad (2-79)$$

Man gibt das Gleichgewichtspotential der Meßelektrode $\varphi_0(\text{ME})$ als Spannung (bezogen auf die Bezugslektrode) mit der Einheit V an. Folgende Schreibweise hat sich dabei eingebürgert:

$$\varphi_{00}(\text{ME}) / \text{V vs. NHE (sprich: „Volt versus NHE“)}.$$

Auf diese Weise kann für jede elektrochemische Teilreaktion ein Standardpotential φ_{00} zugeordnet werden und man erhält die elektrochemische Spannungsreihe.

Eine elektrochemische Redoxreaktion unter Berücksichtigung ihrer stöchiometrischen Faktoren ν_i wird allgemein wie folgt formuliert:



Hier stehen die oxidierten Spezies als Edukte auf der linken und die reduzierten Spezies als Produkte auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung. Analog zur Formulierung des Massenwirkungsgesetzes (siehe Lehrbücher der Allgemeinen und Physikalischen Chemie) kann für die Reaktion 2-80 ein Reaktionsquotient Q gebildet werden:

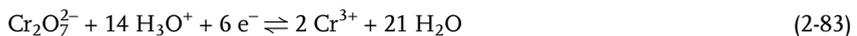
$$Q = \frac{\prod a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}}}{\prod a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{Red}}}} \quad (2-81)$$

Nach dieser Konvention werden Edukte von Reaktionen mit einem positiven φ_{00} -Wert bezüglich der Wasserstoffelektrode als edel bezeichnet. Dies bedeutet, daß die oxidierte Form leichter reduziert werden kann. Die Edukte von Reaktionen mit negativem Elektrodenpotential bezüglich des NHE-Potentials gelten als unedel. In Tab. 2.7 sind einige Standardgleichgewichtspotentiale von einfachen Redoxsystemen angegeben. So sind z. B. Lithium und Natrium unedle Metalle, die in Gegenwart von Wasser sehr instabil sind und leicht zu Li^+ bzw. Na^+ oxidiert werden. Auf der anderen Seite haben die Edelmetalle (z. B. Cu und Ag) ein positives Standardgleichgewichtspotential φ_{00} . Sie sind in wäßrigen Lösungen stabil und werden nicht oxidiert. In der Sprache der Chemie ausgedrückt sind Redoxsysteme nach Gl. 2-80 mit einem hohen positiven Standardgleichgewichtspotential starke Oxidationsmittel und Redoxpaare mit einem sehr negativen φ_{00} -Wert entsprechend starke Reduktionsmittel.

Tab. 2.7 Einige Gleichgewichtspotentiale unter Standardbedingungen ($T = 298 \text{ K}$; $p = 0,1 \text{ MPa}$; $a = 1 \text{ mol dm}^{-3}$)

Elektrodenreaktion	$\varphi_{00} / \text{V vs. NHE}$
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,045
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2,924
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,711
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,706
$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	-0,8277
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,409
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,230
$2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	0
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,340
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,356
$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{OH}^-$	0,401
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,799
$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 3 \text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{OH}^-$	1,24
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}_3\text{O}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 21 \text{H}_2\text{O}$	1,36
$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	1,37
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1,443
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}$	1,491
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 4 \text{H}_2\text{O}$	1,776
$\text{O}_3 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{F}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{F}^-$	2,87

So wie sich bei der NHE ein elektrochemisches Gleichgewicht zwischen Wasserstoffgas und Protonen bzw. H_3O^+ -Ionen an einer Pt-Elektrode einstellen kann, können experimentell auch Redoxsysteme realisiert werden, wenn diese in einem Elektrolyten gelöst sind, wie z. B.:



Das elektrochemische Gleichgewicht dieser Reaktionen stellt sich an einer inerten Elektrode (z. B. Platin, Gold, Nickel, Graphit) ein. Die Elektrode darf sich selbst nicht chemisch verändern oder an der Redoxreaktion beteiligt sein.

Die Werte für die Standardgleichgewichtspotentiale in Tab. 2.7 können auch prinzipiell mit Gl. 2-63 aus den thermodynamischen Daten der Redoxreaktionen berechnet werden. Unter Beachtung der Vorzeichen der Standardgleichgewichtsspannung U_{00} und der Vorzeichen von Kathode und Anode für eine Elektrolysezelle bzw. einem galvanischen Element (siehe dazu Tab. 2.6) setzt sich nach Gl. 2-73 der Wert

für U_{00} aus der Differenz der Standardpotentiale von Kathode und Anode zusammen:

$$U_{00} = \varphi_{00}(\text{Kathode}) - \varphi_{00}(\text{Anode}) \quad (2-84)$$

Die Berechnung von U_{00} aus den Einzelpotentialen der Elektroden soll an Hand des Daniell-Elements veranschaulicht werden. Eine Zink- und eine Cu-Elektrode befinden sich in einer 1 molaren SO_4^{2-} -Lösung und es bildet sich folgendes Gleichgewicht aus:



Für dieses galvanische Element ist die molare Freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}G^{\theta} = -212,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Wenn beide Elektroden über einen äußeren Leiterkreis verbunden werden (siehe Abb. 2.16, links), fließt ein Strom und das System befindet sich nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht. Die elektrochemischen Teilreaktionen sind dann analog zu Abb. 2.16 für ein galvanisches Element an der Kathode die Reduktion von Cu:



und an der Anode die Oxidation von Zn:



Für beide Teilreaktionen können die Standardgleichgewichtspotentiale experimentell ermittelt werden, indem die Spannungen von einem Cu-Stab in 1 M CuSO_4 bzw. einem Zn-Stab in 1 M ZnSO_4 bei 25°C jeweils gegen eine NHE gemessen und damit Werte für $\varphi_{00}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ und $\varphi_{00}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ ermittelt werden. Analog könnte man die Standardpotentiale aus den elektrochemischen Teilreaktionen 2-86 und 2-87 berechnen, wenn die Freien Standardbildungsenthalpien für die hydratisierten Ionen bekannt sind.

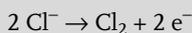
Die Standard-Gleichgewichtsspannung des Daniell-Elements ergibt sich dann nach Gl. 2-84 mit den Werten aus Tab. 2.7 wie folgt:

$$U_{00} = \varphi_{00}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi_{00}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,340 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) = 1,103 \text{ V}$$

Den gleichen Wert für U_{00} errechnet man direkt aus $\Delta_{\text{R}}G^{\theta}$ bei Anwendung von Gl. 2-63.

Beispiel 2.4

Die Anodenreaktion für die elektrochemische Herstellung von Chlor aus einer NaCl-Sole in der technischen Chloralkalielektrolyse lautet:



Zu berechnen ist die Standardgleichgewichtsspannung U_{00} eines Elektrolyseurs, wenn die Kathodenreaktion entweder



oder



ist.

Lösung:

Die entsprechenden Gleichgewichtspotentiale der betrachteten Halbreaktionen können der Tab. 2.7 entnommen werden:

$$\varphi_{00}(\text{Cl}_2/2 \text{Cl}^-) = 1,37 \text{ V vs. NHE}$$

$$\varphi_{00}(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}) = -0,8277 \text{ V vs. NHE}$$

$$\varphi_{00}(\frac{1}{2} \text{O}_2/2 \text{OH}^-) = 0,401 \text{ V vs. NHE}$$

Damit errechnet sich die Standardgleichgewichtsspannung nach Gl. 2-82:

$$\text{a) } U_{00}(\text{Cl}_2/\text{H}_2) = -0,8277 \text{ V} - 1,37 \text{ V} = -2,198 \text{ V}$$

$$\text{b) } U_{00}(\text{Cl}_2/\text{O}_2) = 0,401 \text{ V} - 1,37 \text{ V} = -0,969 \text{ V}$$

Die Reduktion von Sauerstoff würde eine um 1,23 V geringere Standardgleichgewichtsspannung liefern und damit den elektrischen Energieverbrauch pro erzeugter Tonne Chlor deutlich senken. Aus thermodynamischer Sicht wäre diese Kathodenreaktion deshalb zu bevorzugen. Tatsächlich wird jedoch in einem technischen Elektrolyseur Wasserstoff gebildet. Die Gründe liegen in der geringeren elektrochemischen Aktivität bzw. in kinetischen Hemmungen für die Sauerstoffreduktion im Vergleich zur Wasserstoffbildung (siehe Abschnitt 2.4 und Abschnitt 6.2).

Neben der Normalwasserstoffelektrode sind eine Reihe weiterer Bezugs Elektroden gebräuchlich. Einen einfacheren Aufbau haben die sogenannten „Elektroden zweiter Art“, die in der Regel aus einer Metallelektrode und einem korrespondierendem schwerlöslichen Salz bestehen. In diesem Fall wird die Lage des Gleichgewichtspotentials durch das Löslichkeitsprodukt des Salzes bestimmt. Weil dieser Wert für ein schwer lösliches Salz in der Regel klein ist, verschiebt sich das Gleichgewicht der Bezugs elektrode auch bei größeren Änderungen der Aktivitäten nur geringfügig und das Potential kann in der ersten Näherung als konstant angesehen werden. Beispiele für Bezugs elektroden zweiter Art sind die Silber/Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl) und die Kalomelektrode ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) (siehe Beispiele Tab. 2.8). Eine weitere Bezugs elektrode ist die Reversible Wasserstoffelektrode (*reversible hydrogen electrode*, RHE), die nicht bei pH 0 betrieben wird, sondern bei dem pH-Wert des verwendeten Elektrolyten (entweder Säuren oder Basen). Bei der Angabe von Elektrodenpotentialen muß deshalb immer die Art der Bezugs elektrode angegeben werden.

Tab. 2.8 Standardpotentiale gebräuchlicher Bezugselektroden und deren potential-einstellende Reaktion [1]

Bezugselektrode	Elektrodenvorgang	Elektrolyt	φ_0 / V vs. NHE
Ag/AgCl	$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	KCl (gesätt.)	0,1976
SCE (Saturated Calomel Electrode)	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg} + 2 \text{Cl}^-$	KCl (gesätt.)	0,2415
Kalomelektrode			
Hg/Hg ₂ SO ₄ /SO ₄ ²⁻	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	K ₂ SO ₄ (gesätt.)	0,650
Quecksilbersulfatelektrode			
RHE (Reversible Hydrogen Electrode)	$2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	H ₂ SO ₄ , HClO ₄ oder	-0,059 · pH
Reversible Wasserstoffelektrode		KOH, NaOH	

2.2.5

Konzentrationsabhängigkeit des Standardpotentials

Wenn keine Standardbedingungen (Druck, Temperatur oder Konzentration) herrschen, gilt das Gleichgewichtspotential φ_0 . Die Berechnung von φ_0 aus den Werten für das Standardpotential φ_{00} erfolgt mit der Nernstschen Gleichung. Für eine Metallelektrode gilt folgende Redoxgleichung:



und mit einer Metall-Ionenaktivität von 1 ist $\varphi_0 = \varphi_{00}$. Die Aktivität des Metalls wird als konstant angenommen. Bei Abweichung vom Standardzustand wird die Aktivität des gelösten Metall-Ions $a_{\text{Me}^{z+}}$ berücksichtigt und es gilt die Nernst-Gleichung in der allgemeinen Form:

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{\text{R} \cdot \text{T}}{z \cdot \text{F}} \cdot \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad (2-89)$$

Mit der Umrechnung in den dekadischen Logarithmus kann die Nernstsche Gleichung für $T = 298 \text{ K}$ wie folgt ausgedrückt werden:

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{0,059}{z} \cdot \log a_{\text{Me}^{z+}} \quad (2-90)$$

Man erkennt, daß das Gleichgewichtspotential ausgehend vom Standardwert positiver wird, wenn die Metall-Ionenaktivität > 1 ist. Das Potential erniedrigt sich, wenn $a_{\text{Me}} < 1$ ist.

Für elektrochemische Redoxgleichgewichte wie z. B. Gl. 2-82 und 2-83 kann ebenfalls die Nernst-Gleichung in allgemeiner Form mit dem Reaktionsquotienten Q (siehe Gl. 2-81) angeben werden:

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{\text{R} \cdot \text{T}}{z \cdot \text{F}} \cdot \ln \frac{\prod a_{\text{ox}}}{\prod a_{\text{red}}} \quad (2-91)$$

bzw. für $T = 298 \text{ K}$:

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{0,059}{z} \cdot \log \frac{\Pi a_{\text{ox}}^{\nu_{\text{ox}}}}{\Pi a_{\text{red}}^{\nu_{\text{red}}}} \quad (2-92)$$

Beispiel 2.5

Es soll die Nernst-Gleichung aufgestellt werden für

a) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (siehe Gl. 2-82)

b) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2 \text{Cr}^{3+}$ (siehe Gl. 2-83)

Lösung:

$$\text{a) } \varphi_0 = \varphi_{00} + 0,059 \cdot \log \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right)$$

Das Gleichgewichtspotential verschiebt sich also vom Standardpotential um 59 mV in positive oder negative Richtung wenn sich die Aktivitäten von $a_{\text{Fe}^{3+}}$ und $a_{\text{Fe}^{2+}}$ um eine Zehnerpotenz unterscheiden.

b)

Im Falle des $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ -Gleichgewichts wird die Aktivität von Wasser als konstant betrachtet und in das Standardpotential gezogen:

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{0,059}{6} \cdot \log \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{14}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2}$$

Für elektrochemische Gleichgewichte unter Beteiligung von Gasen wird für die Aktivität der Partialdruck des Gases eingesetzt. Für die Wasserstoffelektrode (Gl. 2-51) ergibt sich dann folgende Nernst-Gleichung:

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{0,059}{2} \cdot \log \left(\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} \right) \quad (2-93)$$

bei einem Wasserstoffdruck von $p = 1,0 \text{ bar}$ ergibt sich dann:

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + 0,059 \cdot \log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (2-94)$$

und mit der Definition des pH-Werts:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (2-95)$$

ergibt sich für das Potential der Wasserstoffelektrode folgende pH-Abhängigkeit:

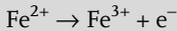
$$\varphi_0 = \varphi_{00} - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (2-95)$$

Das Potential der Wasserstoffelektrode verschiebt sich also pro pH-Einheit um 59 mV zu negativen Werten. So verschiebt sich das Gleichgewichtspotential einer Reversiblen Wasserstoffelektrode (RHE, siehe Bezugselektrode in Tab. 2.8) je nach pH-Wert der verwendeten Elektrolytlösung.

Mit Hilfe der Nernst-Gleichung können die Elektrodenpotentiale und damit für einen technischen Prozeß die thermodynamische Gleichgewichtsspannung berechnet werden.

Beispiel 2.6

In einer Elektrolysezelle werden Fe^{2+} -Ionen in einer schwefelsauren Lösung bei pH 2 an einer Platinelektrode oxidiert:



Die Gegenelektrode besteht ebenfalls aus Platin. Ein Separator verhindert, daß die Fe-Ionen jeweils zur Gegenelektrode wandern. Die Aktivitäten der eingesetzten Eisen-Ionen sind:

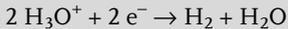
$$a(\text{Fe}^{2+}) = 0,5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$a(\text{Fe}^{3+}) = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Zu berechnen ist die Gleichgewichtsspannung bei 25 °C.

Lösung:

Die Gegenreaktion an der Kathode ist die Bildung von Wasserstoff:



Die Einzelpotentiale werden mit Hilfe der Nernstschen Gleichung berechnet (siehe auch Beispiel 2.5), die Standardgleichgewichtspotentiale werden Tab. 2.7 entnommen:

$$\begin{aligned} \varphi_0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) &= \varphi_{00}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \cdot \log\left(\frac{10^{-4}}{5 \cdot 10^{-3}}\right) \\ &= 0,771 \text{ V} - 0,100 \text{ V} = 0,671 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\varphi_0(\text{H}_3\text{O}^{+}/\text{H}_2) = \varphi_{00} - 0,059 \cdot 2 = 0 \text{ V} - 0,118 \text{ V} = -0,118 \text{ V}$$

Die Gleichgewichtsspannung ergibt sich dann als Potentialdifferenz der beiden Halbreaktionen:

$$U_0 = \varphi_0(\text{H}_3\text{O}^{+}/\text{H}_2) - \varphi_0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = -0,118 \text{ V} - 0,671 \text{ V} = -0,789 \text{ V}$$

2.2.6

Aktivitäten von Elektrolytlösungen

Für die Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit des Standardgleichgewichtspotentials einer Einzelelektrode wird in die allgemeine Nernstsche Gleichung

(Gl. 2-86) nicht die analytische Konzentration c (Einheit: mol dm^{-3}) eingesetzt, sondern die Aktivität a als die thermodynamisch wirksame Konzentration. Deshalb wird im folgenden die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten von wässrigen Elektrolytlösungen kurz diskutiert. Für eine vertiefte Darstellung sei auf entsprechende Werke über Elektrolytlösungen und Mischphasenthermodynamik verwiesen [1, 3, 4, 18].

Wir betrachten eine homoge Mischphase aus einem Lösungsmittel LM und einem neutralen gelösten Stoff i . Das chemische Potential von i (μ_i) bei konstantem Druck, Temperatur und Stoffmenge des Lösungsmittels ist wie folgt definiert:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{LM}} \quad (2-96)$$

Das chemische Potential von i bezeichnet anschaulich die notwendige Arbeit, um ein Mol i in das System zu transferieren. μ_i des Stoffes i in der Lösung hängt von seinem Molenbruch x_i (Definition des Molenbruchs: $x_i = n_i / (n_i + n_{LM})$) nach folgender Beziehung ab

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (2-97)$$

wobei μ_i^* das chemische Standardpotential von i bei unendlicher Verdünnung ist.

Die Abweichung vom idealen thermodynamischen Verhalten wird durch den Aktivitätskoeffizienten ${}^x\gamma_i$ ausgedrückt und der Molenbruch durch die Aktivität a_i ersetzt:

$$a_i = {}^x\gamma_i x_i \quad (2-98)$$

Bei unendlicher Verdünnung spricht man von einer idealen Lösung und entsprechend wird

$$a_i \approx x_i \quad \text{und} \quad {}^x\gamma_i \rightarrow 1 \quad \text{für} \quad x_i \rightarrow 0. \quad (2-99)$$

Zur Beschreibung von Mischphasen wird in der Physikalischen Chemie häufig der Molenbruch benutzt. In der Angewandten Elektrochemie benutzt man dagegen meist Stoffmengenkonzentrationen des gelösten Stoffs i , d. h. die Molalität b_i (Einheit: mol kg^{-1}) und die Molarität c_i (Einheit: mol dm^{-3}). Da im Falle der Molarität auf das Volumen der Mischung bezogen wird, ist c_i eine Funktion der Dichte bzw. der Temperatur. In Tabellenwerken wird deshalb meist die Molalität b des gelösten Stoffs angegeben (z. B. in [5]). In Tab. 2.9 sind die Formeln für die Umrechnungen zwischen den verschiedenen Konzentrationsangaben von binären Mischungen (gelöster Stoff i , Lösungsmittel LM) zusammengefaßt.

Tab. 2.9 Umrechnungen zwischen den verschiedenen Konzentrationseinheiten eines gelösten Stoffs i in einem Lösungsmittel LM: Molarität c_i , Molalität b_i , Molenbruch x_i ; ρ_{EL} : Massendichte der Elektrolytlösung

	x_i	b_i	c_i
$x_i =$	x_i	$\frac{n_{LM} \cdot M_{LM}}{1000 \cdot n_i} \cdot b_i$	$\frac{M_i}{1000 \cdot \rho} \cdot c_i$
$b_i =$	$\frac{1000}{M_{LM}} \cdot x_i$	b_i	$\frac{m_i}{\rho_{EL} \cdot m_{LM}} \cdot c_i$
$c_i =$	$\frac{1000 \cdot \rho}{M_i} \cdot x_i$	$\frac{\rho \cdot m_{LM}}{m_i} \cdot b_i$	c_i

Entsprechend wird die Aktivität bei realen Lösungen bezogen auf die Stoffmengenkonzentration b bzw. c angegeben:

$$b_{a_i} = b_i \gamma_i \quad (2-100)$$

$$c_{a_i} = c_i \gamma_i \quad (2-101)$$

und man rechnet mit den entsprechenden Aktivitätskoeffizienten $b_i \gamma_i$ und $c_i \gamma_i$. Für verdünnte Lösungen (d. h. für b_i und c_i jeweils $\leq 0,1$) gilt näherungsweise: $b_i \gamma_i = c_i \gamma_i$.

Ist der gelöste Stoff i ein Salz, muß die elektrolytische Dissoziation beim Lösungsvorgang berücksichtigt werden. Ein Salz zerfällt dabei in seine Kationen K und Anionen A (nach Gl. 2-19). Im einfachsten Fall zerfällt ein 1-1 Elektrolyt in die jeweils gleiche Zahl K^+ - und A^- -Ionen.

Das chemische Potential einer elektrisch neutralen Elektrolytlösung setzt sich in diesem Fall aus der Summe der partiellen molaren Größen beider Ionen zusammen. Für eine reale Elektrolytlösung gilt dann unter Verwendung der Stoffmengenkonzentration c_i :

$$\mu_{ges} = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^{ideal} + \mu_-^{ideal} + RT \ln c_+ \gamma_+ + RT \ln c_- \gamma_- \quad (2-102)$$

Da es keine experimentelle Möglichkeit gibt, die Aktivitätskoeffizienten $c_+ \gamma_+$ und $c_- \gamma_-$ einer Elektrolytlösung getrennt zu bestimmen, definiert man einen mittleren Aktivitätskoeffizienten $c_+ \gamma_{\pm}$ für ein Salz mit der Zusammensetzung $K_m A_n$:

$$\gamma_{\pm} = (c_+^m \cdot c_-^n)^{\frac{1}{m+n}} \quad (2-103)$$

Mit Hilfe der Debye-Hückel-Theorie für verdünnte Elektrolytlösungen kann man mittlere Aktivitätskoeffizienten berechnen [1]. In der Elektrolytlösung werden dabei die starken Wechselwirkungen der einzelnen Ionen mit dem Lösungsmittel (hier meist Wasser) betrachtet. Es kommt durch die Anziehungskräfte zwischen den Ionen und den Wasserdipolen zur Ausbildung einer Hydrathülle. Gleich geladene Ionen stoßen sich im Wasser ab, während sich entgegengesetzt geladene Ionen

(Kationen und Anionen) mit ihren Hydrathüllen anziehen. Bei hohen Konzentrationen kommt es zur Bildung von Ionenpaaren und es werden starke Abweichungen von der Theorie gefunden.

Darüber hinaus muß der Einfluß der Wertigkeit (Ladungszahl z der einzelnen Ionen) berücksichtigt werden. Dazu definiert man die Ionenstärke I :

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum z_i^2 \cdot c_i \quad (2-104)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. 2-19 für die Dissoziation eines Salzes in Wasser kann die Ionenstärke auch wie folgt ausgedrückt werden:

$$I = \frac{1}{2} (m z_+^2 + n z_-^2) c \quad (2-105)$$

Mit der Ionenstärke I kann mit Hilfe der Debye-Hückel-Theorie für verdünnte Elektrolytlösungen der mittlere Aktivitätskoeffizient berechnen werden:

$$-\log \gamma_{\pm} = |z^+ z^-| \cdot A \cdot I^{1/2} \quad (2-106)$$

Gl. 2-106 gilt streng für verdünnte Lösungen mit Ionenstärken von bis zu $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Die empirische Konstante A ist darüber hinaus noch temperaturabhängig.

In der Technischen Elektrochemie hat man es jedoch oft mit konzentrierteren Elektrolytlösungen von meist $c > 1 \text{ mol dm}^{-3}$ zu tun. Für diese Konzentrationen ist die Debye-Hückel-Theorie nicht mehr anwendbar. In den letzten Jahren sind für konzentrierte Elektrolytlösungen eine Reihe von theoretischen Modellen entwickelt worden. Auf eine detaillierte Diskussion wird hier verzichtet und auf Literaturzitate verwiesen (siehe dazu [3, 4] und insbesondere [18, 19]).

In der Praxis werden die Aktivitäten bzw. Aktivitätskoeffizienten von Elektrolyten mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden (Ebullioskopie, Kryoskopie, Osmometrie, Dampfdruckmessungen) experimentell ermittelt (siehe dazu [4]). Die Bestimmung von mittleren Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe von Potentialmessungen bei bekannten Standardpotentialen ist ebenfalls möglich (siehe [1]).

Durch Dampfdruckmessungen von Elektrolytlösungen mit verschiedenen Konzentrationen des gelösten Elektrolyten kann z. B. die Aktivität des Lösungsmittels (z. B. Wasser) ermittelt werden. Diese ergibt sich aus dem Quotienten der Dampfdrücke von Wasser in der Lösung ($p_{\text{H}_2\text{O}}$) und von reinem Wasser ($p_{\text{H}_2\text{O}}^*$):

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^*} \quad (2-107)$$

Mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Gleichung für die Mischphase aus H_2O und dem gelösten Elektrolyten (Index: i) bei konstantem Druck und Temperatur

$$\nu_{\text{H}_2\text{O}} d\mu_{\text{H}_2\text{O}} + \nu_i d\mu_i = 0 \quad (2-108)$$

kann der mittlere Aktivitätskoeffizient des Elektrolyten ($\gamma_{\pm, i}$) aus dem nach 2-107 ermittelten Aktivitätskoeffizienten von Wasser (γ_{\pm, H_2O}) durch graphische Auswertung bestimmt werden:

$$\ln \gamma_{\pm, i} = \int_1^{x_i} \frac{x_{H_2O}}{1-x_{H_2O}} d \ln \gamma_{H_2O} \quad (2-109)$$

Werte für mittlere Aktivitätskoeffizienten sind in der Literatur tabelliert (siehe dazu [5, 18]). Abb. 2.18 zeigt für einige starke Elektrolyte eine Auftragung von ${}^b\gamma_{\pm}$ gegen die Molalität b .

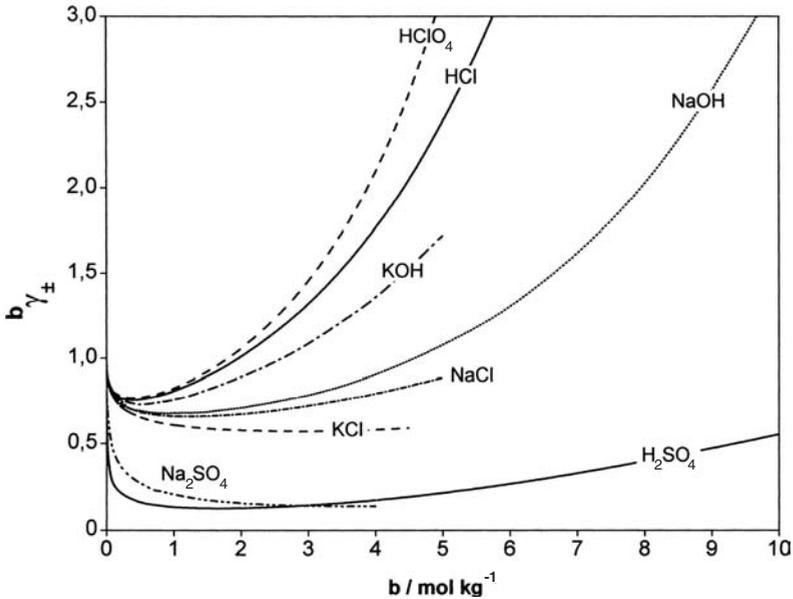


Abb. 2.18 Mittlerer Aktivitätskoeffizient ${}^b\gamma_{\pm}$ von wässrigen Elektrolytlösungen (aus [5])

Lösungen mit höheren Konzentrationen ($b > 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$) zeigen einen Anstieg des Aktivitätskoeffizienten. Bei hoher Konzentration kann sogar die Aktivität höher als die analytische Konzentration des Salzes sein, d. h. ${}^b\gamma_{\pm} > 1$. Die vorhandenen Lösungsmittelmoleküle reichen dann für eine vollständige Ausbildung einer Hydrathülle nicht mehr aus. Die unhydratisierten Ionen können leichter reagieren, was einer höheren Aktivität als der analytischen Konzentration der Ionen entspricht.

Eine Vielzahl von elektrochemischen Reaktionen laufen unter Beteiligung von Gasen als Edukten oder Produkten ab (H_2 , O_2 , Cl_2 , F_2 , CH_4 , CO_2 , etc.). Für eine genaue Betrachtung – insbesondere bei höheren Drücken – müsste mit der Fugazität f als dem effektiven Druck gerechnet werden. Der Korrekturfaktor ist dann der Fugazitätskoeffizient ϕ :

$$f = \phi p \quad (2-110)$$

Aus dem bereits Gesagten wird deutlich, daß Aktivitäten und Fugazitäten bei höheren Konzentrationen bzw. Drücken – wie dies in der Technik häufig der Fall ist – von den analytischen Größen deutlich abweichen können. Werte für die Aktivitätskoeffizienten sind jedoch in vielen Fällen nicht vorhanden und ihre Bestimmung ist experimentell – wie oben angedeutet – aufwendig und oft fehlerbehaftet. Häufig wird – und dies ist auch in der einschlägigen Literatur zu finden – dennoch die analytische Stoffmengenkonzentration mit der Aktivität gleichgesetzt. Dies ist mit einer gewissen Berechtigung auch zulässig, weil in der Nernstschen Gleichung Verhältnisse gebildet werden und der Zusammenhang logarithmisch ist. In den meisten Fällen wird bei dieser thermodynamischen Betrachtung die theoretische Gleichgewichtsspannung einer Zelle berechnet. In der Praxis fließt jedoch Strom durch die Zellen und man befindet sich fern vom Gleichgewicht. In der Analytischen Elektrochemie spielen Potentialmessungen zur Bestimmung der Konzentrationen gelöster Verbindungen eine große Rolle. Hier arbeitet man dann mit entsprechenden Eichlösungen. Auf der anderen Seite rechnen moderne kommerzielle Programme zur Modellierung von Elektrolytlösungen in der Prozeßsimulation konsequent mit Aktivitäten.

Beispiel 2.7

Für eine wäßrige Lösung von $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ wurde der mittlere Aktivitätskoeffizient bestimmt ($^c\gamma_{\pm} = 0,731$, aus [5]).

Danach ergibt sich für eine Ag/AgNO₃-Elektrode mit der Nernstschen Gleichung für eine Metallelektrode (Gl. 2-89) und dem Standardgleichgewichtspotential für Ag/Ag⁺ aus Tab. 2.7:

a) mit Berücksichtigung von $^c\gamma_{\pm}$:

$$\varphi_0(\text{Ag}/\text{AgNO}_3) = 0,799 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot \log\left(\frac{0,731 \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}\right) = 0,731 \text{ V}$$

b) ohne Berücksichtigung von $^c\gamma_{\pm}$:

$$\varphi_0(\text{Ag}/\text{AgNO}_3) = 0,799 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot \log\left(\frac{0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}\right) = 0,740 \text{ V}$$

Die Abweichung zwischen a) und b) beträgt danach 9 mV bzw. 1,23%.

(Für $c(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ist $^c\gamma_{\pm} = 0,428$ (aus [5]) und damit wird $\varphi_0(\text{Ag}/\text{AgNO}_3) = 0,777 \text{ V}$).

2.3

Elektrolytische Doppelschicht

Wenn man eine Elektrode in eine Elektrolytlösung taucht oder wenn eine Elektrode mit einem Festelektrolyten verbunden wird, bildet sich eine Phasengrenze aus, die man als elektrolytische Doppelschicht bezeichnet. Im folgenden werden die Grundlagen zur Beschreibung dieser Doppelschicht behandelt.

2.3.1

Phasengrenzen

Die Kontaktzone zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten ist im allgemeinen sehr dünn (Größenordnung von einigen nm bis μm) und unterscheidet sich in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften z. T. deutlich vom Inneren der jeweiligen Phasen. In der Elektrochemie spielen die Phasengrenzen zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten eine bedeutende Rolle, weil dort letztendlich die elektrochemischen Reaktionen und damit der Stoffumsatz stattfinden. Die Elektrode ist meist fest und besteht aus elektrisch leitfähigen Materialien, wie Metallen, Metalloxiden, Kohlenstoff oder Halbleitern. Eine Ausnahme ist hier Quecksilber, das als flüssige Elektrode in der Elektroanalytik (Polarographie) und für elektrochemische Reduktionsreaktionen eingesetzt wird.

Neben den beiden Phasengrenzen Anode/Elektrolyt und Kathode/Elektrolyt können in einem elektrochemischen Reaktor noch weitere Phasengrenzen zwischen Elektrolyten unterschiedlicher chemischer Zusammensetzungen auftreten, die durch einen Separator getrennt sind. Flüssig/flüssig-Phasengrenzen treten auf, wenn zwei nicht mischbare Elektrolytlösungen aneinandergrenzen. Anwendung findet dies in der elektrochemischen Phasentransfersynthese [20].

Charakteristisch für Phasengrenzen in der Elektrochemie ist die Anwesenheit von Ladungen. Die Eigenschaften der Phasengrenze werden wesentlich durch die Verteilung der verschiedenen Ladungsträger beeinflusst. Im Elektrolyten sind dies die Ionen, im Metall bzw. der Elektrode die frei beweglichen Elektronen. Die Phasengrenze bewirkt im allgemeinen eine Ladungstrennung, d. h. es befinden sich an der Elektrodenoberfläche Überschussladungen, die durch die entsprechend gegenseitigen Ladungen im Elektrolyten ausgeglichen werden. Nur bei einem bestimmten Potential, dem sogenannten Ladungsnullpunkt (*point of zero charge*, pzc) ist die Elektrodenoberfläche ungeladen. Insgesamt gilt über beide Phasen die Ladungsbilanz, d. h. die Phasengrenze ist nach außen stets neutral.

2.3.2

Struktur der Elektrolytischen Doppelschicht

Die Differenz der Potentiale zwischen Elektrode und Elektrolyt wurde bereits als Galvani-Spannung in Abschnitt 2.2.4 eingeführt (siehe Abb. 2.17). Im folgenden soll kurz auf den Verlauf des Potentials in der elektrolytischen Doppelschicht und auf Anwendungen in der ECVT eingegangen werden.

Abb. 2.19 zeigt die Ladungsverteilung in der Phasengrenze, wenn die Elektrodenoberfläche positiv aufgeladen ist. Die Überschussladungen auf der Elektrode werden durch negativ geladene Anionen im Elektrolyten kompensiert. Während durch die hohe elektronische Leitfähigkeit der Metalle die Randschicht mit den positiven Ladungen in der Elektrode etwa 0,1 nm beträgt, ragt die negative Ladungsverteilung je nach Konzentration des Elektrolyten (im Bereich von 10^{-3} bis 1 mol dm^{-3}) etwa 0,5 bis 2 nm in den Elektrolyten hinein [21].

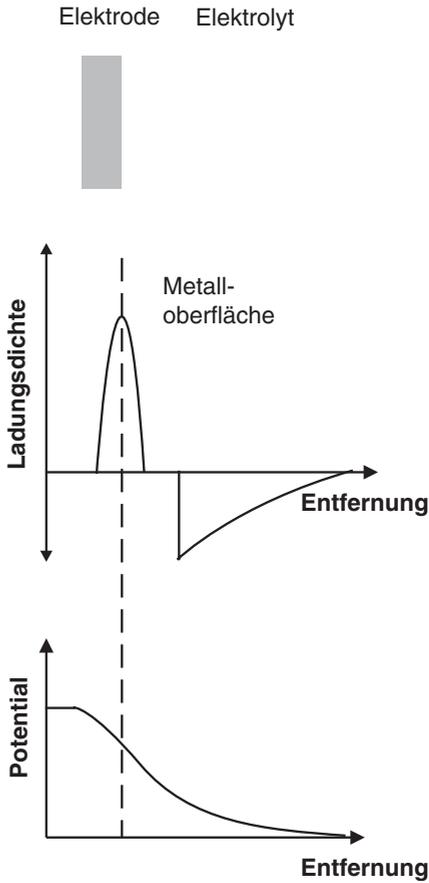


Abb. 2.19 Ladungsdichte und Potentialverlauf in der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt bei Adsorption von Anionen aus dem Elektrolyten an der Elektrodenoberfläche und einer positiven Überschussladung in der Randschicht des Metalls (nach [21])

Die Ladungsverteilung in der Phasengrenze nimmt auch Einfluß auf die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts eines elektrochemischen Systems. Um z. B. für die Situation in Abb. 2.17 eine negativ geladene Spezies i aus dem Elektrolyten in die Phasengrenze zu bringen, muß zusätzlich zum chemischen Potential μ_i die elektrische Arbeit

$$w_{\text{elektr}} = z F \varphi \quad (2-111)$$

gegen die negative Ladungsverteilung vor der Elektrode aufgebracht werden. Das elektrochemische Potential μ_i^{ec} der Komponente i in einer Phase ist danach wie folgt definiert:

$$\mu_i^{\text{ec}} = \mu_i + z F \varphi \quad (2-112)$$

Zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten stellt sich für die Spezies i das elektrochemische Gleichgewicht ein, wenn das elektrochemische Potential in der Elektroden- und in der Elektrolytphase gleich ist. In diesem Fall gilt:

$$\mu_i (\text{Elektrode}) + z F \varphi_{\text{Elektrode}} = \mu_i (\text{Elektrolyt}) + z F \varphi_{\text{El}} \quad (2-113)$$

In der elektrolytischen Doppelschicht werden also Ladungen gespeichert, d. h. es handelt sich um einen Kondensator mit einem kleinen Plattenabstand. Für diesen läßt sich eine Kapazität angeben:

$$Q = C \Delta\varphi \quad (2-114)$$

Die Kapazität C eines Plattenkondensators (Einheit: $\text{A s V}^{-1} = \text{F}$, Farad) mit planparallelen Platten mit der Fläche A und dem Abstand d , zwischen denen sich ein Dielektrikum mit der Dielektrizitätskonstanten ε befindet, läßt sich wie folgt berechnen:

$$C = \frac{A \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}{d} \quad (2-115)$$

mit der elektrischen Feldkonstanten ε_0 (Einheit: F m^{-1}). Im Falle der elektrolytischen Doppelschicht ist das Dielektrikum das Lösungsmittel, und die Ladungen werden durch die Konzentration der Ionen in der Doppelschicht bestimmt.

Das Potential fällt in der elektrolytischen Doppelschicht zwischen der Elektrode (φ_M) und dem Elektrolyten (φ_{El}) ab. Die Galvani-Spannung $\Delta\varphi$ beträgt typischerweise ca. 1 V und die Schichtdicke ca. 1 nm (siehe oben). Damit werden nach Gl. 2-2 sehr hohe elektrische Feldstärken in der Größenordnung von etwa 10^9 V m^{-1} erreicht. Diese hohen lokalen Feldstärken kann man nur an elektrochemischen Phasengrenzen erzeugen.

Abb. 2.20 zeigt schematisch die Struktur der elektrolytischen Doppelschicht und den Verlauf des Potentials als Funktion des Abstands x von der Elektrodenoberfläche. Unmittelbar vor der Elektrodenoberfläche sind die entgegengesetzt geladenen Ionen aus dem Elektrolyten angelagert. Diese bilden mit den Überschussladungen der Elektrode die sogenannte innere Helmholtz-Schicht (IHS) und der Potentialverlauf in dem Bereich zwischen $x = 0$ und $x = \xi$ ist linear:

$$\frac{d\varphi}{dx} = \text{const.} \quad (2-116)$$

Die Potentialdifferenz innerhalb der inneren Helmholtz-Schicht beträgt:

$$\Delta\varphi_{\text{IHS}} = \varphi_M - \varphi_{\text{IHS}} \quad (2-117)$$

Durch die Beweglichkeit der Ionen im Elektrolyten werden die Ladungen nicht vollständig in der ersten Schicht vor der Elektrode kompensiert, sondern es bildet sich eine diffuse Doppelschicht aus, in der die Konzentration der Überschussladungen und damit auch das Potential bis auf den Wert im Inneren der Elektrolytlösung

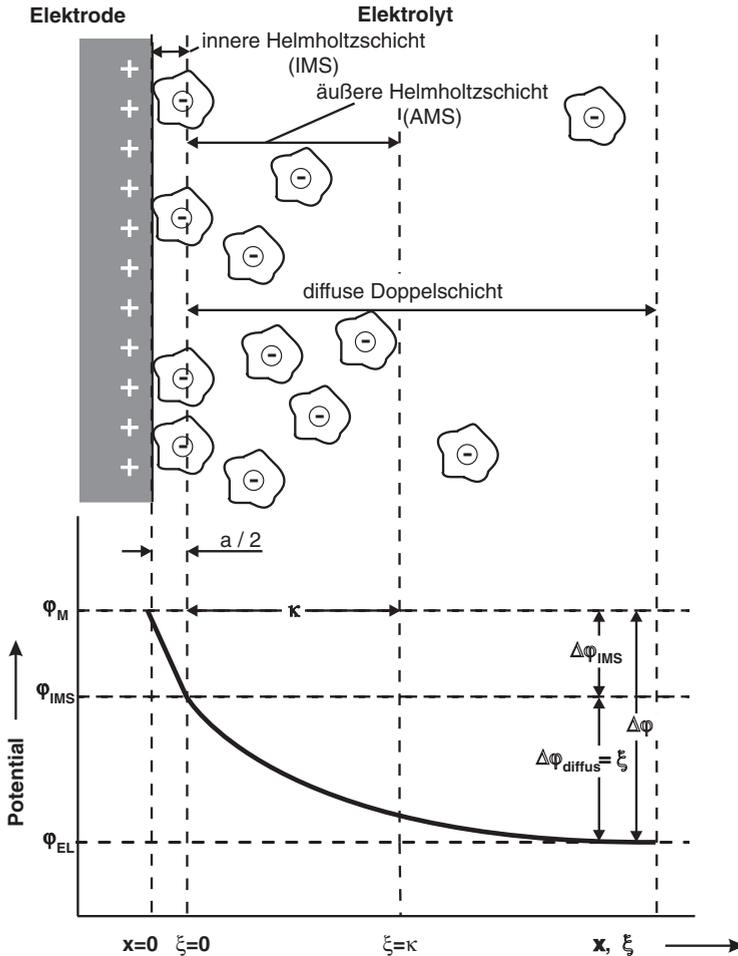


Abb. 2.20 Struktur der elektrolytischen Doppelschicht (nach [1])

abklingt (siehe Abb. 2.20). Der exponentielle Verlauf beginnt bei $x = \xi$ und der Potentialverlauf $\varphi(\xi)$ kann wie folgt angegeben werden (siehe [1]):

$$\varphi(\xi) - \varphi_{\text{EL}} = (\varphi_{\text{IHS}} - \varphi_{\text{EL}}) \cdot e^{-\frac{\xi}{\kappa}} \quad (2-118)$$

wobei κ^{-1} die inverse Debye-Länge ist und von der Ionenstärke I (siehe Gl. 2-104) abhängt (hier: I in mol dm^{-3}):

$$\frac{1}{\kappa} = z \cdot e_0 \cdot \left(\frac{2 \cdot N_A}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot k \cdot T} \cdot I \right)^{1/2} \quad (2-119)$$

Die Entfernung $\xi = \kappa$, bei welcher das Potential in der Doppelschicht zwischen der IHS und dem Lösungsinernen auf $1/e$ ihres Gesamtbetrags abgesunken ist,

wird als ein Maß für die Dicke der diffusen Doppelschicht betrachtet und auch als äußere Helmholtz-Schicht (AHS) bezeichnet. Mit den universellen Konstanten in Gl. 2-119 ergeben sich für Wasser als Lösungsmittel ($\epsilon = 78,36$; siehe in Tab. 2.2) und 298 K die in Tab. 2.10 angegebenen Debye-Längen für verschiedene wässrige Elektrolytlösungen.

Tab. 2.10 Werte für die Dicke der diffusen Doppelschicht (Debye-Längen) in wässrigen Lösungen bei 25 °C für verschiedene Elektrolyttypen: K^+A^- (1-1); K_2A^{2-} bzw. K^2+A_2 (2-1 bzw. 1-2) und K^2+A^{2-} (2-2) (aus [1])

Elektrolytkonzentration / mol dm ⁻³	κ^{-1} / nm (Debye-Länge)		
	1-1	2-1 bzw. 1-2	2-2
10 ⁻⁴	30,4	17,6	15,2
10 ⁻³	9,6	5,55	4,81
10 ⁻²	3,0	1,76	1,52
10 ⁻¹	0,96	0,55	0,48

Der gesamte Potentialabfall zwischen φ_M und φ_{EI} und damit die Galvani-Spannung $\Delta\varphi$ ist dann die Summe aus den Anteilen in der inneren und der diffusen Doppelschicht.

$$\Delta\varphi = \varphi_M - \varphi_{EI} = \Delta\varphi_{IHS} + \Delta\varphi_{diffus} = (\varphi_M - \varphi_{IHS}) + (\varphi_{IHS} - \varphi_{EI}) \quad (2-120)$$

Die Ausdehnung der diffusen Doppelschicht kann nach den Werten in Tab. 2.10 für verdünnte Lösungen ($c < 10^{-2}$ mol dm⁻³) mehrere 10 nm betragen. Bereits für Konzentrationen von 0,1 mol dm⁻³ ist κ auf die Größenordnung der Dicke der starren Schicht abgesunken. Bei Ionenstärken von 1 mol dm⁻³ kann deshalb die diffuse Doppelschicht vernachlässigt werden und das Potential fällt näherungsweise über die innere Helmholtzschicht ab. Die Annahme eines linearen Potentialverlaufs in Abb. 2.17 ist deshalb für technisch interessante Elektrolytkonzentrationen berechtigt.

Die Potentialdifferenz $\Delta\varphi_{AHS}$ in der diffusen Doppelschicht:

$$\Delta\varphi_{diffus} = \varphi_{IHS} - \varphi_{EI} = \zeta \quad (2-121)$$

wird auch als Zeta-Potential ζ bezeichnet. Wenn an kolloidalen Teilchen Ionen adsorbiert werden, bildet sich ebenfalls eine elektrolytische Doppelschicht aus und dann ist das Zeta-Potential der Partikel ein Maß für die Beweglichkeit im elektrischen Feld (siehe dazu z. B. [22]). Anwendung findet der sogenannte elektrokinetische Effekt in der Elektrophorese zur Stofftrennung von hochmolekularen Verbindungen (siehe Abschnitt 3.3.2.2).

2.3.3

Doppelschichtkapazitäten

In der Beschreibung der elektrolytischen Doppelschicht wird die Kapazität in Gl. 2-114 mit Doppelschichtkapazität C_D bezeichnet und auf die Elektrodenfläche A bezogen. Aus Gl. 2-114 wird dann:

$$\frac{Q}{A} = C_D \cdot \Delta\varphi \quad (2-122)$$

und damit hat C_D die Einheit $F \text{ cm}^{-2}$.

Aus der Diskussion zur Struktur der elektrolytischen Doppelschicht im vorherigen Kapitel geht hervor, daß sich die Gesamtkapazität der elektrolytischen Doppelschicht in der Darstellung von Abb. 2.20 als eine Serienschaltung von zwei Kondensatoren mit den Kapazitäten der Inneren Helmholtzschicht und der diffusen Doppelschicht darstellen läßt. Somit kann die Doppelschichtkapazität C_D nach diesem einfachen Modell mit folgender Formel angegeben werden:

$$\frac{1}{C_D} = \frac{1}{C_{\text{IHS}}} + \frac{1}{C_{\text{diffus}}} \quad (2-123)$$

Bei hohen Elektrolytkonzentrationen fällt das Potential in der Inneren Helmholtzschicht ab und man kann annehmen, daß in diesem Fall C_D nur durch die Kapazität der IHS bestimmt wird.

Beispiel 2.8

Für hohe Elektrolytkonzentrationen ist $C_D \approx C_{\text{IHS}}$. Mit dem Modell des einfachen Plattenkondensators läßt sich dann folgende Abschätzung machen:

Es wird eine Schichtdicke d des Kondensators von der Hälfte des Radius einer Hydrathülle $a/2$ (0,5 nm, siehe Abb. 2.20) angenommen. Mit Gl. 2-115 ergibt sich für die Doppelschichtkapazität C_D (mit $\epsilon = 78,36$ aus Tab. 2.2):

$$C_D = \frac{78,36 \cdot 8,85435 \cdot 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}}{0,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}} = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$$

Experimentell werden jedoch je nach Elektrolytkonzentration, Oberflächenbeschaffenheit und Art der Elektrode Werte von $C_D = 5 - 50 \mu\text{F cm}^{-2}$ gefunden ([1, 23], siehe dazu auch Tab. 2.11).

Zur Beschreibung der elektrolytischen Doppelschicht und zur Berechnung der Doppelschichtkapazität sind deshalb eine Reihe von Theorien entwickelt worden (siehe dazu [1, 21, 23]). Eine erste Verfeinerung des einfachen Modells des Plattenkondensators ist beispielsweise, daß in der elektrolytischen Doppelschicht nicht mehr die Dielektrizitätskonstante im Inneren der Elektrolytlösung angenommen werden kann. Danach wird $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ in der Phasengrenze kleiner als der Wert im Lösungsinnen ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 78,36$) und die berechnete Kapazität nähert sich den experimentell gefundenen Werten an.

Weitere Verfeinerungen der Theorie betreffen die Berechnung der diffusen Doppelschicht. Danach ergibt sich für geringe Elektrolytkonzentrationen von bis zu 10^{-3} mol dm $^{-3}$ nach der Gouy-Chapmann-Theorie für C_{diffus} [21]:

$$C_{\text{AHS}} = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \kappa \cdot \cosh\left[\frac{z \cdot e_0 \cdot (\varphi - \varphi_{\text{pzc}})}{2 \cdot k \cdot T}\right] \quad (2-124)$$

Charakteristische Größe für die Phasengrenze ist das Potential der Elektrode (φ_{pzc}), bei dem sich keine Überschußladungen in der Doppelschicht befinden. Nach Gl. 2-124 hat dann C_{AHS} bei φ_{pzc} ein Minimum. Moderne Modelle zur Beschreibung der elektrolytischen Doppelschicht beziehen schließlich die elektronische Struktur des Elektrodenmetalls mit ein (sog. *Jellium*-Modell, siehe dazu [21]).

2.3.4

Anwendungen

Für die Anwendung sind natürlich die experimentellen Werte für C_{D} von Interesse. Wie zu erwarten, sind diese abhängig von der Konzentration und der Art des Elektrolyten sowie vom Material und der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode. Einige Werte sind in Tab. 2.11 zusammengefaßt.

Tab. 2.11 Doppelschichtkapazitäten, spezifische Oberflächen und spezifische Kapazitäten von Elektrodenmaterialien; DSK: Doppelschichtkapazität (aus [23])

Elektroden	Elektrolyt	spez. Oberfläche / m 2 g $^{-1}$	DSK / $\mu\text{F cm}^{-2}$	spez. Kapazität / F g $^{-1}$
aktivierter Kohlenstoff	10 % NaCl (wäßrig)	1200	19	220
Ruß	1 mol dm $^{-3}$ H $_2$ SO $_4$	80 – 230	8	5 – 20
Graphitpulver	10 % NaCl (wäßrig)	4	35	1,5
Aerogel-Kohlenstoff	4 mol dm $^{-3}$ KOH	500 – 800	23	110 – 180
Carbonfasergewebe	0,5 mol dm $^{-3}$ Et $_4$ NBF $_4$ in PC	1630	6,9	110
Carbonfasergewebe	0,5 mol dm $^{-3}$ H $_2$ SO $_4$	2500	7,7	190
Graphitgewebe	0,17 mol dm $^{-3}$ NaCl	630	10,7	70
graphitierte Papiere elektrisch leitfähige	wäßriger Elektrolyt	500 – 800	20	120 – 160
Polymere	0,5 – 1 mol dm $^{-3}$ H $_2$ SO $_4$	500 – 1000	20 – 40	100 – 200
RuO $_2 \cdot x$ H $_2$ O	0,5 – 3,5 mol dm $^{-3}$ H $_2$ SO $_4$	80 – 250	150 – 300	120 – 750

Aus dem bisher Diskutierten wird deutlich, daß sich je nach Elektrodenpotential mehr oder weniger Ladungen in der elektrolytischen Doppelschicht befinden können. Wenn man zwei Elektroden mit einer hohen Kapazität miteinander in einer Zelle kombiniert, hat man die in Abb. 2.21 dargestellte Situation.

Beim Anlegen einer Spannung zwischen den Elektroden werden Ladungen aus dem Elektrolyten in den beiden Phasengrenzen gespeichert und es fließt ein kapazi-

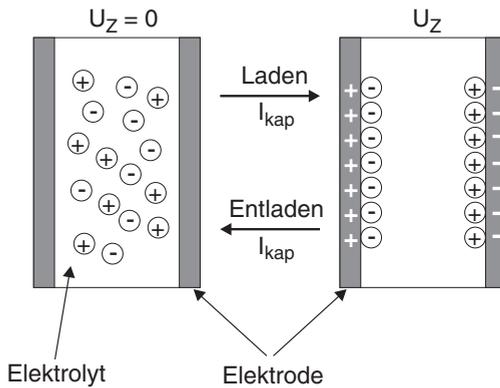


Abb. 2.21 Prinzip der Ladungsspeicherung in einem elektrochemischen Doppelschichtkondensator

tiver Strom I_{Kap} , denn bei einer zeitlichen Änderung des Potentials ergibt sich aus Gl. 2-122 unter Berücksichtigung der Elektrodenfläche A:

$$\frac{dQ}{dt} = I_{\text{kap}} = A \cdot C_D \cdot \frac{d\varphi}{dt} \quad (2-125)$$

Aus Gl. 2-125 wird deutlich, daß bei einer Potentialänderung stets ein kapazitiver Strom fließt, der um so größer ist je größer die Potentialänderung, die Doppelschichtkapazität und die Elektrodenfläche ist. Für die Anwendung bedeutet dies, daß bei einer großen Elektrodenoberfläche hohe Ströme fließen können, die nicht einem Stoffumsatz zugeordnet sind. Man spricht deshalb bei Strömen, die eine elektrolytische Doppelschicht aufladen bzw. umladen von kapazitiven Strömen (I_{kap}). Im Gegensatz dazu sind faradayschen Strömen (I_{farad}) mit elektrochemischen Reaktionen gekoppelt. Kapazitive Ströme müssen deshalb bei der Ladungsbilanz in elektrochemischen Reaktoren berücksichtigt werden.

Die Doppelschichtkapazität einer Elektrode bezogen auf die geometrische Fläche in einem Reaktor kann deutlich erhöht werden, wenn die Oberfläche aufgeraut wird oder poröse Materialien mit einer hohen spezifischen Oberfläche (Einheit: $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) verwendet werden. Hierzu werden in Tab. 2.11 einige Beispiele gegeben. In diesem Fall berücksichtigt man bei der Angabe der Doppelschichtkapazität die spezifische Oberfläche und gibt dann die spezifische Kapazität in der Einheit F g^{-1} an.

Elektrochemische Reaktoren bestehend aus einem Elektrolyten hoher ionischer Leitfähigkeit und zwei Elektroden hoher spezifischer Kapazität finden in der ECVT in zwei Bereichen Anwendung:

1. als Elektrosorptionsreaktor, z. B. zur Entfernung von ionischen Verunreinigungen in Abwässern
2. als elektrochemischer Doppelschichtkondensator oder Superkondensator

Elektrolythaltige Abwässer aus der chemischen Produktion enthalten oft toxische und schwer abbaubare Verunreinigungen in geringen Konzentrationen. Die poten-

tialgesteuerte Ad- und Desorption (Elektrosorption) bietet dabei im Vergleich zur konventionellen thermischen Reaktivierung des verbrauchten Adsorbens die Möglichkeit der in-situ Regenerierung des Adsorbens (meist Aktivkohle), so daß das Material beliebig oft wiederverwendet werden kann. Abb. 2.22 zeigt eine mögliche Bauweise eines Elektrosorbers.

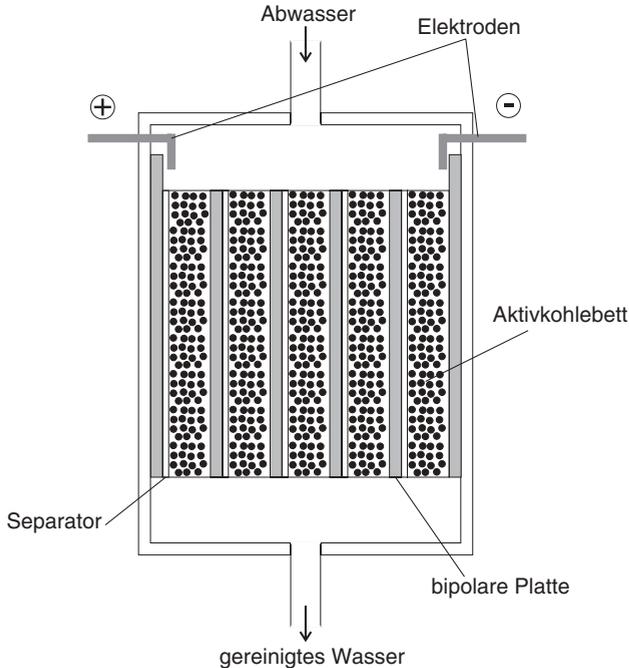


Abb. 2.22 Prinzipieller Aufbau eines Elektrosorptionsreaktors zur Reinigung von Abwasser (aus [24])

Mit derartigen Reaktoren können organische Verunreinigungen, wie z. B. Naphthalinsulfonat, Anilin, etc., sowie anorganische Salze (z. B. CN^- , SCN^-) aus Prozeßwasser nach dem Elektrosorptionsverfahren entfernt werden [24, 25].

Die zweite Anwendung bezieht sich auf die Ladungsspeicherung in einem elektrochemischen Doppelschichtkondensator. Wegen ihrer hohen Leistungsdichte im Vergleich zu konventionellen Kondensatoren werden diese auch als Superkondensatoren oder Supercaps bezeichnet. Weitere Informationen dazu finden sich in Kap. 7 (siehe auch Einteilung der ECVT in Abb. 1.3).

2.3.5

Potentialdifferenzen an anderen Phasengrenzen

Eine Phasengrenze mit einer elektrolytischen Doppelschicht entsteht auch an der Grenzschicht von zwei nicht mischbaren Elektrolyten (engl.: *interface between two immiscible electrolyte solutions*, ITIES). Meist handelt es sich um eine wäßrige und

eine organische Elektrolytlösung, wie z. B. Wasser/1,2-Dichlorethan oder Wasser/Nitrobenzen (siehe dazu [20, 21]).

Eine weitere bedeutende Phasengrenze bildet sich aus, wenn zwei Elektrolyte durch eine semipermeable Membran voneinander getrennt werden, die den Transport einer Ionensorte (meist kolloidale Ionen) verhindert. Eine Variante von diesem System liegt vor, wenn eine flüssige (meist wäßrige) Elektrolytlösung an einen Festelektrolyten grenzt, in dem eine Ionensorte in der festen Matrix chemisch fixiert ist. Diese verschiedenen Typen der Elektrolytphasengrenzen sind in Abb. 2.23 dargestellt.

Für diese Fälle gelten die gleichen Überlegungen wie für die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt. Das Gleichgewicht stellt sich ein, wenn das elektrochemische Potential μ^{ec} der Kationen (K^+) und Anionen (A^-) in beiden Phasen gleich ist; es gilt Gl. 2-112 mit folgenden Bezeichnungen für die Phasen I und II:

$$\mu_K^+(\text{Phase I}) + z F \varphi_{\text{Phase I}} = \mu_K^+(\text{Phase II}) + z F \varphi_{\text{Phase II}} \quad (2-126a)$$

$$\mu_A^-(\text{Phase I}) + z F \varphi_{\text{Phase I}} = \mu_A^-(\text{Phase II}) + z F \varphi_{\text{Phase II}} \quad (2-126b)$$

Wenn die Aktivitäten der einzelnen Ionen i berücksichtigt werden, ist das jeweilige chemische Potential i :

$$\mu_i = \mu_i^\theta + RT \ln a_i \quad (2-127)$$

und man erhält im Gleichgewicht die Aktivitätsverhältnisse der einzelnen Ionen in den Phasen I und II:

$$\frac{a_{K^+}(\text{I})}{a_{K^+}(\text{II})} = \frac{a_{A^-}(\text{II})}{a_{A^-}(\text{I})} \quad (2-128)$$

Der Potentialsprung wird als Membranpotential, oder als Donnan-Potential oder als Verteilungspotential bezeichnet (siehe Abb. 2.23). Die Bezeichnung „Potential“, die sich in der Literatur eingebürgert hat, ist insofern etwas irreführend, als daß es sich im eigentlichen Sinne um eine Potentialdifferenz innerhalb der Phasengrenze handelt. Wie die Galvani-Spannung in der elektrolytischen Doppelschicht sind auch die „Donnan-Potentiale“, „Verteilungspotentiale“ oder „Membranpotentiale“ experimentell nicht direkt zugänglich.

Die Potentialdifferenz $\Delta\varphi = \varphi_I - \varphi_{II}$ ist mit Gl. 2-128 und der Nernstschen Gleichung:

$$\Delta\varphi = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{K^+}(\text{I})}{a_{K^+}(\text{II})} = \frac{RT}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{A^-}(\text{II})}{a_{A^-}(\text{I})} \quad (2-129)$$

bzw. bei 298 K:

$$\Delta\varphi = \frac{0,059}{z} \cdot \log \frac{a_{K^+}(\text{I})}{a_{K^+}(\text{II})} = \frac{0,059}{z} \cdot \log \frac{a_{A^-}(\text{II})}{a_{A^-}(\text{I})} \quad (2-130)$$

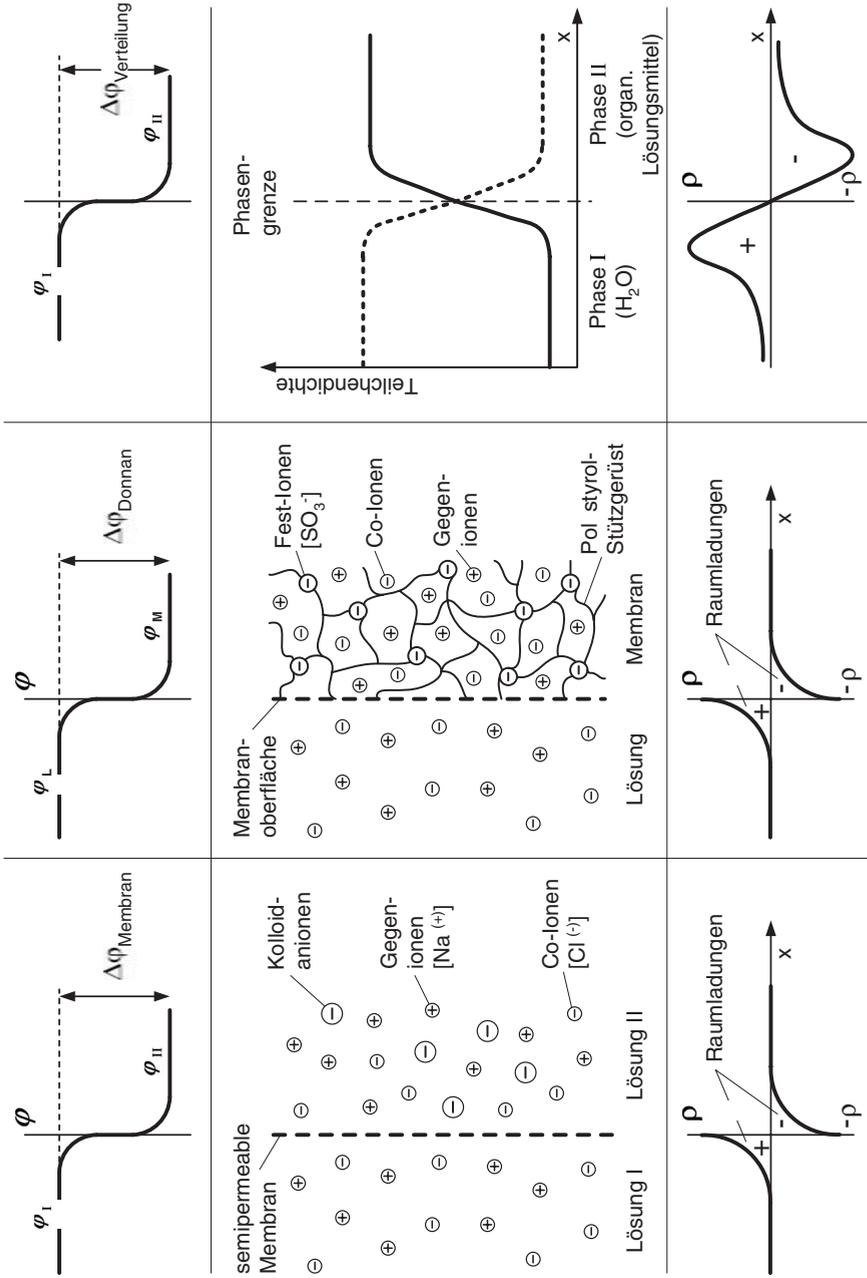


Abb. 2.23 Potentialdifferenzen an Phasengrenzen: Membranpotential $\Delta\varphi_{\text{Membran}}$ zwischen zwei Elektrolyte, die durch eine semipermeable Membran getrennt sind (links); Donnan-Potential $\Delta\varphi_{\text{Donnan}}$ zwischen einer Elektrolytlösung und einem Festelektrolyten (mitte); Verteilungspotential $\Delta\varphi_{\text{Verteilung}}$ zwischen zwei nichtmischbaren Elektrolytlösungen, ITIES (rechts)

Für den Fall, daß die Ladungszahl der Ionen $z = 1$ ist und sich die Ionenaktivitäten in den beiden Phasen um eine Zehnerpotenz voneinander unterscheiden, errechnet sich mit Gl. 2-130 der Potentialsprung an der Phasengrenze zu 59 mV.

Das Verteilungspotential zwischen einer wäßrigen und organischen Phase, die aus Lipidmolekülen besteht, dient als Modell für biologische Membranen. Darüber hinaus sind ITIES im Zusammenhang mit Phasentransfersynthesen von Bedeutung. Mit dem Membranpotential können die Effekte bei der Elektroosmose erklärt werden. Anwendungen finden sich bei der Umkehrosmose zur Meerwasserentsalzung. Donnan-Potentiale zwischen einer festen und flüssigen Phase sind bei Ionenaustauschern und bei Separatoren zu berücksichtigen.

2.4

Elektrochemische Kinetik

Der Umsatz in einem Reaktor wird durch die elektrochemische Kinetik an den beiden Elektroden und durch den An- und Abtransport der elektrochemisch aktiven Spezies durch den Elektrolyten an die Elektrodenoberfläche bestimmt. In der Technischen Elektrochemie sind deshalb für die Charakterisierung eines Reaktors wichtig:

- Ladungstransfer an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt
- Stofftransport zwischen dem Elektrolyten und der Elektrodenoberfläche bzw. der Phasengrenze (siehe Kap. 4)

Mit Ladungstransfer ist der Austausch von Elektronen zwischen der Elektrode und den elektrochemisch aktiven Verbindungen im Elektrolyten gemeint. Wie bereits diskutiert, ist der Reaktionsort die elektrolytische Doppelschicht. Der elektrochemischen Reaktion können chemische Reaktionen im Elektrolyten vor- oder nachgelagert sein (siehe Abb. 1.8). Für die Optimierung des Ladungstransfers in der Phasengrenze ist die Wahl des jeweiligen Elektrokatalysators für die Elektrode von Bedeutung. Dieser sollte eine hohe elektrochemische Aktivität für die gewünschte Reaktion aufweisen.

Für die Untersuchung des Ladungstransfers an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt ist es vorteilhaft, daß jede Elektrode getrennt betrachtet werden kann. Dann interessiert nicht die Spannung zwischen den Elektroden in einem Reaktor, sondern das Potential der Einzelelektroden. Als Meßgröße für die elektrochemische Kinetik dient deshalb der Strom bzw. die Stromdichte als Funktion des Elektrodenpotentials.

Im folgenden werden nun die Grundbeziehungen zwischen Strom und Potential/Spannung in der elektrochemischen Kinetik diskutiert. Dabei wird vorausgesetzt, daß der Ladungstransfer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, d. h. der Transport der aktiven Verbindungen in die Phasengrenze erfolgt hinreichend schnell und beeinflusst nicht das Strom-Spannungs-Verhalten. Auf die Kombination von Ladungstransfer und Transportphänomen wird in Kap. 3 eingegangen.

2.4.1

Chemische und elektrochemische Geschwindigkeitskonstante

Für eine chemische Reaktion nach dem allgemeinen Schema:



ist die pro Zeiteinheit produzierte Stoffmenge n_P proportional zu ihrem stöchiometrischen Koeffizienten ν_P , dem Reaktorvolumen V_R und der Reaktionsgeschwindigkeit r (Einheit: $\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$):

$$\frac{dn_P}{dt} = \nu_P \cdot V_R \cdot r \quad (2-132)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ihrerseits der Konzentration des Edukts proportional:

$$r = k_{\text{chem}} C_E^{\nu_E} \quad (2-133)$$

mit der chemischen Geschwindigkeitskonstanten k_{chem} in der Einheit s^{-1} . Durch Einsetzen erhält man dann den folgenden Ausdruck:

$$\frac{dn_P}{dt} = V_R \cdot k_{\text{chem}} \cdot C_E^{\nu_E} \quad (2-134)$$

Eine elektrochemische Reaktion ist gekoppelt mit einem Elektronentransfer und aus Gl. 2-131 wird im Falle einer Oxidation mit der im folgenden benutzten Bezeichnung für Ox (oxidierte Spezies) und Red (reduzierte Spezies):



Die meisten elektrochemischen Reaktionen sind Reaktionen erster Ordnung bezüglich der Konzentration der elektrochemisch aktiven Verbindung. Damit sind die stöchiometrischen Faktoren in Gl. 2-135:

$$\nu_{\text{red}} = \nu_{\text{ox}} = 1$$

Die stöchiometrischen Faktoren im Exponenten der kinetischen Ansätze wie in Gl. 2-133 können deshalb unberücksichtigt bleiben. Im folgenden gehen wir stets von elektrochemischen Reaktionen erster Ordnung aus.

Mit dem Faraday-Gesetz erhält man für den elektrochemischen Strom während einer Oxidation:

$$I_{\text{ox}} = V_R \cdot z \cdot F \cdot k_{\text{chem}} \cdot C_{\text{red}} \quad (2-136)$$

Da elektrochemische Reaktionen an Elektrodenoberflächen stattfinden, bezieht man den Strom nicht auf das Reaktorvolumen V_R , sondern auf die Elektrodenober-

fläche A und rechnet mit der Stromdichte j . Für eine Oxidation erhält man dann aus Gl. 2-136:

$$j_{\text{ox}} = z \cdot F \cdot k_{\text{ox}} \cdot c_{\text{red}} \quad (2-137)$$

und für eine elektrochemische Reduktion ist die Stromdichte negativ:

$$j_{\text{red}} = -z \cdot F \cdot k_{\text{red}} \cdot c_{\text{ox}} \quad (2-138)$$

Eine Dimensionsbetrachtung der elektrochemischen Geschwindigkeitskonstanten k_{ox} ergibt die Einheit cm s^{-1} , die typisch ist für Geschwindigkeitskonstanten von heterogenen Reaktionen.

In Reaktion 2-135 sind beide Richtungen möglich, d. h. sowohl die Oxidation als auch die Reduktion. Es kann deshalb formal eine Gesamtstromdichte j eingeführt werden, die als Summe des positiv gezählten Oxidationsstroms (Gl. 2-137) und des negativen Reduktionsstroms (Gl. 2-138) aufgefaßt wird:

$$j = j_{\text{ox}} + j_{\text{red}} = z \cdot F \cdot k_{\text{ox}} \cdot c_{\text{red}} - z \cdot F \cdot k_{\text{red}} \cdot c_{\text{ox}} \quad (2-139)$$

Diese Überlegungen führen uns zum dynamischen elektrochemischen Gleichgewicht, in dem bei φ_0 der betrachteten Elektrode vom Aspekt der Ladungsbilanz her kein Strom fließt. Unter dieser Bedingung ist die Gesamtstromdichte j :

$$j = j_{\text{ox}} + j_{\text{red}} = 0 \quad (2-140)$$

Wenn das Elektrodenpotential nicht mehr dem Gleichgewichtspotential entspricht, überwiegt entweder j_{ox} oder j_{red} und es fließt entweder ein positiver oder negativer Strom durch die Elektrode.

2.4.2

Stromdichte und Potential an einzelnen Elektroden

2.4.2.1 Butler-Volmer-Gleichung

Die Erfahrung zeigt, daß die Stromdichten j_{ox} und j_{red} in elektrochemischen Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen vom Potential der Elektrode abhängen. Damit müssen die Geschwindigkeitskonstanten in Gl. 2-137 und 2-138 vom Potential abhängen. Man erhält für die Geschwindigkeitskonstanten der Oxidationsreaktion k_{ox} :

$$k_{\text{ox}} = k_{\text{ox},0} \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \varphi\right) \quad (2-141)$$

Die Stromdichte bei einer Oxidation gemäß Gl. 2-137 kann damit wie folgt ausgedrückt werden:

$$j_{\text{ox}} = z \cdot F \cdot k_{\text{ox},0} \cdot c_{\text{red}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \varphi\right) \quad (2-142)$$

In dieser Gleichung ist α der sogenannte Durchtrittsfaktor, der auch oft als Symmetriefaktor bezeichnet wird (siehe weiter unten). Er beschreibt nach der Theorie des aktivierten Komplexes für die Geschwindigkeitskonstante die Änderung der Aktivierungsenergie mit der Freien Reaktionsenthalpie. Auf eine Ableitung und einer detaillierteren Diskussion wird hier verzichtet und auf weiterführende Literatur verwiesen (z. B. [1, 21]). Für einfache Elektronentransferreaktionen gilt für den Durchtrittsfaktor:

$$0 < \alpha < 1$$

Deshalb kann für den Durchtrittsfaktor der Reduktion der Term $(1 - \alpha)$ eingesetzt werden. Für die Geschwindigkeitskonstante der Reduktion gilt dann:

$$k_{\text{red}} = k_{\text{red},0} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \varphi\right) \quad (2-143)$$

und für j_{red} :

$$j_{\text{red}} = -z \cdot F \cdot k_{\text{red},0} \cdot c_{\text{ox}} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \varphi\right) \quad (2-144)$$

Der Bezugspunkt auf der Potentialskala ist das Gleichgewichtspotential φ_0 der Elektrode. Dieses stellt sich ein, wenn gilt: $j_{\text{ox}} = j_{\text{red}} = 0$. Wenn man vom Gleichgewicht ausgehend das Potential φ in positive oder negative Richtungen ändert, werden elektrochemische Oxidations- oder Reduktionsreaktionen eingeleitet. Diese sind mit einem Ladungstransfer in der Phasengrenze verbunden. Die Folge ist ein und meßbarer faradayscher Strom j_{red} oder j_{ox} .

Die Abweichung des Elektrodenpotentials φ bei Stromfluß vom Gleichgewichtspotential φ_0 wird mit Durchtrittsüberspannung η_D bezeichnet. Die Überspannung ist wie folgt definiert:

$$\eta_D = \varphi - \varphi_0 \quad (2-145)$$

Der Index D in η_D wird verwendet, um diese Überspannung von den anderen Arten der Überspannung zu unterscheiden. Diese Unterscheidung wird in den entsprechenden Kapiteln wichtig. Im folgenden konzentrieren für uns jedoch nur auf die reine elektrochemische Durchtrittsreaktion und auf die elektrokinetische Überspannung. Der Index D wird deshalb der Übersichtlichkeit wegen in diesem Kapitel nicht mehr weiter verwendet.

Die Gesamtstromdichte j in Gl. 2-139 wird in der elektrochemischen Kinetik als Durchtrittsströmdichte j_D bezeichnet. Für Oxidationsreaktionen ergeben sich positive Überspannungen, für Reduktionen entsprechend negative Wert für η . Die Verhältnisse zwischen Überspannung, Durchtrittsströmdichte und den elektrochemischen Reaktionen sind zur Verdeutlichung in Tab. 2.12 zusammengestellt.

Tab. 2.12 Überspannungen und Stromdichten für elektrochemische Oxidations- und Reduktionsreaktionen

Überspannung	Stromdichte	Elektrochemische Reaktion
$\eta = 0; \varphi = \varphi_0$	Austauschstromdichte j_0	Gleichgewicht: $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + z e^-$
$\eta = \varphi - \varphi_0 > 0$	anodisch $j_D = j_{\text{ox}} + j_{\text{red}} > 0$	Oxidation: $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + z e^-$
$\eta = \varphi - \varphi_0 < 0$	kathodisch $j_D = j_{\text{ox}} + j_{\text{red}} < 0$	Reduktion: $\text{Ox} + z e^- \rightarrow \text{Red}$

Mit der Einführung der Überspannung η nach Gl. 2-145 ($\varphi = \varphi_0 + \eta$) können die Stromdichten j_{ox} und j_{red} nach Gl. 2-142 und 2-144 jeweils in zwei Anteile aufgeteilt werden:

$$j_{\text{ox}} = z \cdot F \cdot k_{\text{ox},0} \cdot c_{\text{red}} \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \varphi_0\right) + \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right] \quad (2-146)$$

und

$$j_{\text{red}} = -z \cdot F \cdot k_{\text{red},0} \cdot c_{\text{ox}} \cdot \left[\exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \varphi_0\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right] \quad (2-147)$$

Bei φ_0 herrscht ein dynamisches Gleichgewicht und die beiden Teilströme in jeweils entgegengesetzte Richtung haben den gleichen Betrag. Man führt formal die Austauschstromdichte j_0 ein, für die gilt:

$$j_{\text{ox}} = -j_{\text{red}} = j_0 \quad (2-148)$$

Weil bei φ_0 die Überspannung $\eta = 0$, werden die jeweils zweiten Terme in Gl. 2-146 und 2-147 gleich eins und man erhält für j_0 :

$$\begin{aligned} j_0 &= z \cdot F \cdot k_{\text{ox},0} \cdot c_{\text{red}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \varphi_0\right) \\ &= -z \cdot F \cdot k_{\text{red},0} \cdot c_{\text{ox}} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \varphi_0\right) \end{aligned} \quad (2-149)$$

Die Durchtrittsströmdichte j_D ist die Summe der beiden Teilstromdichten bei einer Überspannung η (siehe Tab. 2.12):

$$j_D = j_{\text{ox}} + j_{\text{red}} \quad (2-150)$$

Damit erhält man für die Durchtrittsströmdichte j_D als Funktion der Überspannung η den folgenden funktionalen Zusammenhang (Butler-Volmer-Gleichung):

$$j_D = j_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right] \quad (2-151)$$

Die Butler-Volmer-Gleichung besteht also mathematisch aus der Addition zweier Exponentialfunktionen, nämlich von Gl. 2-146 und Gl. 2-147 mit den Gl. 2-148, Gl. 2-149 und Gl. 2-150. Die Austauschstromdichte j_0 ist zwar experimentell nicht direkt bestimmbar, sie ist jedoch ein Maß für die elektrochemische Kinetik. Je größer der Wert von j_0 ist, desto steiler verläuft die Stromdichte-Überspannungs-Kurve.

Der Faktor α in Gl. 2-151 beschreibt die Symmetrie der Exponentialfunktion. Er wird deshalb auch als Symmetriefaktor bezeichnet. Er bestimmt die Abhängigkeit des Stroms vom Elektrodenpotential. Darüber hinaus gibt er die Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Potential wieder und bestimmt damit die Temperaturabhängigkeit des Stroms.

Bei der Ableitung der Butler-Volmer-Gleichung wurde das Gleichgewichtspotential φ_0 betrachtet. Die Standardbedingung in der elektrochemischen Kinetik wird über die Standardkonzentration c^θ definiert:

$$\varphi_0 = \varphi_{00} \quad \text{bei} \quad c_{\text{red}} = c_{\text{ox}} = 1 \text{ mol dm}^{-3} = c^\theta \quad (2-152)$$

Für die Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte j_0 ergibt sich:

$$j_0 = z \cdot F \cdot k_0 \cdot (c_{\text{ox}})^\alpha \cdot (c_{\text{red}})^{1-\alpha} \quad (2-153)$$

Wenn Gl. 2-151 erfüllt ist, erhält man die Standardaustauschstromdichte j_{00} :

$$j_{00} = z \cdot F \cdot k_0 \cdot c^\theta \quad (2-154)$$

Sie ist ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit beim Standardgleichgewichtspotential φ_{00} . In Tab. 2.13 sind einige kinetische Daten von Redoxsystemen mit der heterogenen Geschwindigkeitskonstanten k_0 zusammengefaßt.

Tab. 2.13 Kinetische Daten von Elektrodenreaktionen bei 25 °C (aus [1])

System	Elektrolyt	Elektrode	j_0 / A cm ⁻²	j_{00} / A cm ⁻²	α	k_0 / cm s ⁻¹
Fe(OH) ₆ ²⁺ / Fe(OH) ₆ ³⁺ (0,005 mol dm ⁻³)	1 mol dm ⁻³ HClO ₄	Pt	2×10^{-2}	4×10^{-1}	0,58	$4,1 \times 10^{-3}$
K ₃ Fe(CN) ₆ / K ₄ Fe(CN) ₆ (0,02 mol dm ⁻³)	0,5 mol dm ⁻³ K ₂ SO ₄	Pt	5×10^{-2}	5	0,49	$5,2 \times 10^{-2}$
Ag / 10 ⁻³ mol dm ⁻³ Ag ⁺	1 mol dm ⁻³ HClO ₄	Ag	$1,5 \times 10^{-1}$	13,4	0,65	0,14
H ₂ / OH ⁻	1 mol dm ⁻³ KOH	Pt	10 ⁻³	10 ⁻³	0,5	10 ⁻⁵
H ₂ / H ₃ O ⁺	1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	Pt	10 ⁻³	10 ⁻³	0,5	10 ⁻⁵
H ₂ / H ₃ O ⁺	1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	Hg	10 ⁻¹²	10 ⁻¹²	0,5	10 ⁻¹⁴
O ₂ / OH ⁻	1 mol dm ⁻³ KOH	Pt	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	0,3	10 ⁻⁸
O ₂ / H ₃ O ⁺	1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	Pt	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	0,25	10 ⁻⁸

An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß die Butler-Volmer-Gleichung nur für einfache Elektronentransferreaktionen gilt. Genauer gesagt handelt es sich dabei um elektrochemische Reaktionen in der äußeren Hydrathülle eines Ions. Die Bindungen in einem Molekül werden dabei nicht verändert oder gebrochen. Deshalb gilt Gl. 2-151 streng genommen nur für wenige Redoxsysteme, wie z. B. [21]:



Bereits kleinste Verunreinigungen, wie z. B. Cl^- -Ionen, die zu einem Ligandenaustausch in Gl. 2-155 oder 2-156 führen, können die Ergebnisse der Messungen verfälschen (siehe dazu auch [26]). Für das Verständnis des Elektronentransfers an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt auf der molekularen Ebene sind in den letzten Jahren eine Reihe von Modellen entwickelt worden, auf die jedoch in diesem Buch nicht näher eingegangen wird (siehe dazu z. B. [21]).

Elektrochemische Reaktionen sind in der Praxis oft komplex und verlaufen in mehreren Schritten. Nur wenn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine einfache Elektronentransferreaktion in der äußeren Hydrathülle ist, gilt die Butler-Volmer-Gleichung. Meist sind verschiedene Reaktionsschritte beteiligt, in denen Bindungen verändert oder gebrochen werden. Der eigentlichen elektrochemischen Reaktion können chemische Reaktionen vor- und/oder nachgelagert sein, wie z. B. die Adsorption eines Reaktanten oder die Koadsorption eines Katalysators (siehe dazu Abschnitt 2.4.2.4). Für das Stromdichte-Potential-Verhalten gibt es dann keine allgemeinen Gesetzmäßigkeiten mehr.

Darüber hinaus verändert sich durch die elektrochemische Reaktion die Konzentrationsverteilung vor der Elektrode und die Struktur der elektrolytischen Doppelschicht. Für eine genaue Beschreibung muß dazu die sogenannte Frumkin-Korrektur (siehe dazu [2, 21]) berücksichtigt werden.

2.4.2.2 Diskussion der Butler-Volmer-Gleichung

Abb. 2.24 zeigt den Verlauf einer j/η -Kurve nach Gl. 2-151 für eine einfache Elektronentransferreaktion mit $z = 1$ und $T = 298 \text{ K}$ bei verschiedenen Werten für den Symmetriefaktor α . Wenn z. B. $\alpha > 0,5$ wird, verläuft der anodische Ast (Oxidation) der Exponentialfunktion steiler als der kathodische Ast (Reduktion). Das bedeutet, daß bei dem gleichen Betrag für die Überspannung der Oxidationsstrom höher ist als der Reduktionsstrom. Die elektrochemische Oxidation verläuft dann also schneller als die Reduktion.

Bei großen positiven Durchtrittsüberspannungen kann der kathodische Ast der Exponentialfunktion in Gl. 2-151, bei großen negativen Durchtrittsüberspannungen entsprechend der anodische Ast vernachlässigt werden. Dies ist dann der Fall, wenn in Gl. 2-151 für die angelegte Überspannung gilt:

$$\eta \gg \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \quad (2-157)$$

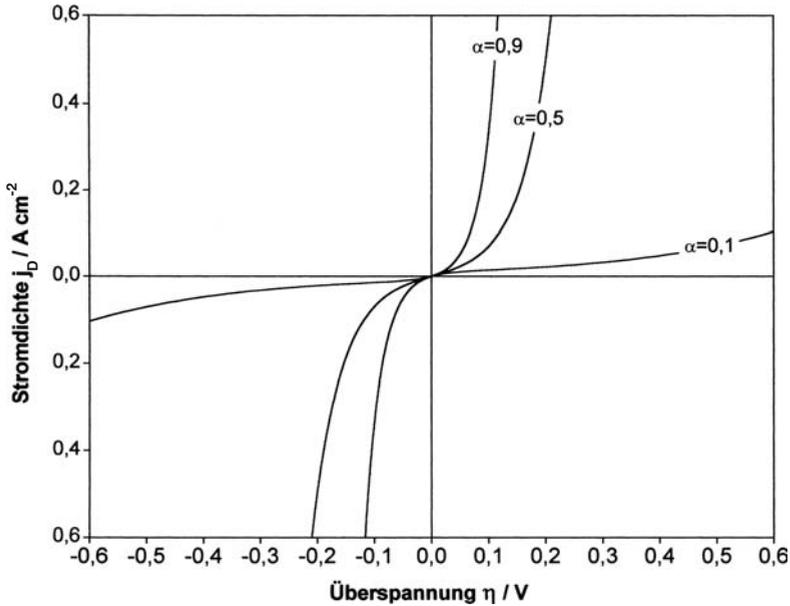


Abb. 2.24 Verlauf der Stromdichte-Überspannungs-Kurven nach der Butler-Volmer-Gleichung bei verschiedenen Werten für den Symmetriefaktor ($\alpha = 0,1$; $\alpha = 0,5$; $\alpha = 0,9$); $z = 1$ und $T = 298 \text{ K}$

Bei $T = 298 \text{ K}$ und $z = 1$ berechnet man für den Quotienten:

$$\frac{R \cdot T}{z \cdot F} = 25,6 \text{ mV}$$

D. h. ab Durchtrittsüberspannungen von $\eta > 30 \text{ mV}$ kann die Gegenreaktion vernachlässigt werden. Man erhält dann für hohe anodische Überspannungen die positive Durchtrittsströme j_D bzw. j_{ox} :

$$j_D = j_{\text{ox}} = j_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{\text{an}}\right) \quad (2-158)$$

bzw. für negative Überspannungen negative Ströme j_D :

$$j_D = j_{\text{red}} = -j_0 \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{\text{kath}}\right) \quad (2-159)$$

Beispiel 2.9

Für das folgende Redoxsystem



wurden die kinetischen Daten an einer Pt-Elektrode in 1 mol dm^{-3} KF ermittelt [21]:

$$j_{00} = 116 \text{ A cm}^{-2} \text{ und } \alpha = 0,31.$$

Zu berechnen sind:

- die Geschwindigkeitskonstante k_0
- für eine Konzentration von $c([\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = c([\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ und eine kathodische Überspannung von 50 mV die Stromdichte j_{red} und die Geschwindigkeitskonstante k_{red} .

Lösung:

- Die Geschwindigkeitskonstante k_0 bezieht sich auf das elektrochemische Gleichgewicht und eine Konzentration an $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ bzw. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ von 1 mol dm^{-3} . Nach Gl. 2-154 ist dann:

$$k_0 = \frac{j_{00}}{z \cdot F \cdot c^\theta} = \frac{116 \text{ A cm}^{-2}}{1 \cdot 96\,485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1 \text{ mol} \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-3}} = 1,2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Ein Vergleich mit anderen Redoxsystemen in Tab. 2.13 zeigt, daß es sich bei diesem System um eine sehr schnelle elektrochemische Reaktion handelt.

- Zuerst muß die Austauschstromdichte für die vorgegebene Konzentration mit Gl. 2-153 berechnet werden:

$$\begin{aligned} j_0 &= 95\,485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1,2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (10^{-7})^{0,31} \cdot (10^{-7})^{0,69} \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \\ &= 0,01157 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \end{aligned}$$

Mit Gl. 2-159 wird die kathodische Stromdichte j_{red} bei $\eta = 0,05 \text{ V}$ berechnet:

$$\begin{aligned} j_{\text{red}} &= 0,01157 \cdot \text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \exp\left(\frac{(1-0,31) \cdot 96\,485 \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,05 \text{ V}}{8,3145 \cdot \text{A} \cdot \text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right) \\ &= 0,044 \cdot \text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \end{aligned}$$

Schließlich ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante k_{red} bei einer Überspannung von 50 mV nach Gl. 2-138:

$$k_{\text{red}} = \frac{j_{\text{red}}}{z \cdot F \cdot c_{\text{ox}}} = \frac{0,044 \cdot \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}}{96\,485 \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 10^{-4} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 10^{-3} \cdot \text{cm}^{-3}} = 4,56 \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Für diese sehr hohen Geschwindigkeitskonstanten bei einer relativ kleinen Überspannung von 50 mV kann der Stofftransport nicht mehr vernachlässigt werden. Diese Werte stellen insofern reine Rechengrößen dar, weil sie in einer elektrochemischen Zelle mit einer ruhenden Elektrolytlösung nicht verifizierbar sind. Für derart hohe Geschwindigkeitskonstanten muß der Stofftransport der aktiven Verbindungen an die Elektrodenoberfläche sehr schnell erfolgen, was nur unter Verwendung eines Rührers oder eines fließenden Elektrolyten erreicht werden kann. Methoden zur Erhöhung des Stofftransports werden in Abschnitt 3.3.3 behandelt.

In der Praxis werden die j/η -Wertepaare in einem halblogarithmischen Diagramm aufgetragen und zwar der dekadische Logarithmus des Betrags der Stromdichte j_D gegen die Überspannung η (siehe Abb. 2.25).

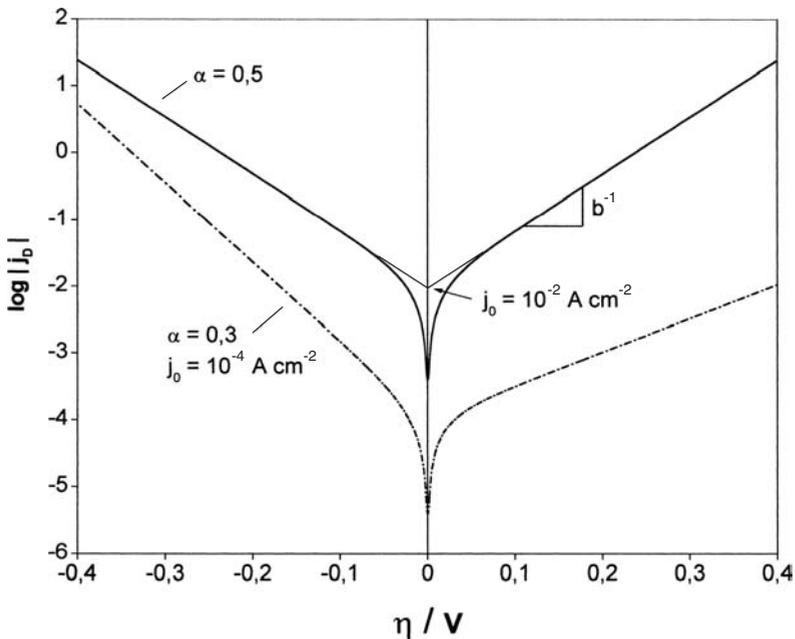


Abb. 2.25 Halblogarithmische Auftragung von j/η -Wertepaaren für zwei unterschiedliche Austauschstromdichten und Symmetriefaktoren; den Wert für j_0 erhält man durch Extrapolation des linearen Bereichs der Kurve auf $\eta = 0$

Die Steigung der Geraden für die anodische j/η -Kurve ist dann:

$$\frac{1}{b} = \frac{\alpha \cdot z \cdot F}{2,303 \cdot R \cdot T} \quad (2-160)$$

Der Faktor b wird als Tafel-Steigung bezeichnet. Bei Strom-Spannungs-Messungen wird oft ein konstanter Strom bzw. eine konstante Stromdichte vorgegeben und die Spannung gemessen (galvanostatische Meßmethode, siehe dazu Abschnitt 2.4.5). Man trägt dann zweckmäßigerweise die Überspannung gegen den Logarithmus des Betrags der Stromdichte auf. Diese Auftragung der η/j -Wertepaare wird als Tafel-Auftragung bezeichnet. Wenn man in den dekadischen Logarithmus umrechnet und nach η auflöst, erhält man aus Gl. 2-158 für anodische Reaktionen:

$$\eta_{\text{an}} = -\frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \cdot \log j_0 + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \cdot \log j_{\text{ox}} \quad (2-161)$$

und im Falle von kathodischen Reaktionen aus Gl. 2-159:

$$\eta_{\text{kath}} = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot z \cdot F} \cdot \log j_0 - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot z \cdot F} \cdot \log |j_{\text{red}}| \quad (2-162)$$

Bei der Charakterisierung von Elektrodenmaterialien wird oft vereinfacht die Tafel-Gleichung in der folgenden Form verwendet:

$$\eta = A + b \log |j_D| \quad (2-163)$$

Für die Auswertung der Daten benutzt man dann die entsprechende Tafel-Auftragung. Die Tafel-Steigung hat für $\alpha = 0,5$, $z = 1$ und $T = 298 \text{ K}$ folgenden Wert:

$$b = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} = 0,118 \text{ V/Dekade}$$

Für kleine Überspannungen (d. h. für $\eta < 25 \text{ mV}$, siehe oben) kann die Butler-Volmer-Gleichung mit der Beziehung

$$e^x = 1 + x \quad (\text{für kleine } x)$$

linearisiert werden. Durch Umformung erhält man dann aus Gl. 2-151 den folgenden Ausdruck für die Durchtrittsströmungsdichte j_D in der Nähe des Gleichgewichtspotentials φ_0 :

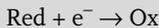
$$j_D = j_0 \cdot \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \quad (2-164)$$

Ein Vergleich mit dem Ohmschen Gesetz (in diesem Fall in der Form: $\eta = R j$) zeigt, daß man aus Gl. 2-164 einen Flächenwiderstand (Einheit: $\Omega \text{ cm}^2$) ableiten kann. Dieser ist der Durchtrittswiderstand R_D :

$$R_D = \frac{R \cdot T}{z \cdot F \cdot j_0} \quad (2-165)$$

Beispiel 2.10

Betrachtet wird eine einfache elektrochemische Redoxreaktion:



Bei einer Temperatur von 298 K und einer typischen Austauschstromdichte von $j_0 = 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ (vgl. Tab. 2.13) ergibt sich nach Gl. 2-165 folgender Durchtrittswiderstand:

$$R_D = \frac{8,315 \cdot \text{V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \cdot \text{K}}{96\,485 \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}} = 25,6 \cdot \Omega \cdot \text{cm}^2$$

Der Durchtrittswiderstand R_D ist anschaulich der Widerstand, der den Elektronentransfer zwischen der Elektrode und der elektrochemisch aktiven Spezies im Elektrolyten beim Gleichgewichtspotential ($\eta = 0$) behindert. Die Austauschstrom-

dichte j_0 ist umgekehrt proportional zum Durchtrittswiderstand. Bei einer hohen Austauschstromdichte wird der Wert des Durchtrittswiderstands kleiner und die elektrochemische Reaktion verläuft schnell. Die Butler-Volmer-Funktion ist dann auch steiler.

Mit der Einführung des Durchtrittswiderstands kann nun die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt mit Hilfe eines elektronischen Ersatzschaltbilds beschrieben werden. Abb. 2.26 zeigt dies für den einfachsten Fall eines einfachen Elektronentransfers nach Butler-Volmer.

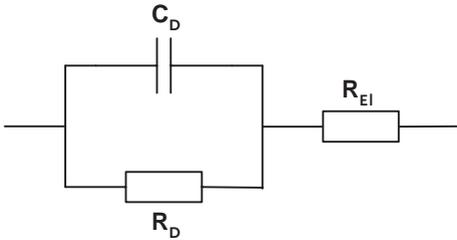


Abb. 2.26 Elektronisches Ersatzschaltbild für die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt; R_D : Durchtrittswiderstand; C_D : Doppelschichtkapazität; R_{EI} : Elektrolytwiderstand

Der Durchtrittswiderstand R_D und die Doppelschichtkapazität C_D sind parallel geschaltet und bilden ein RC-Glied. In Serie dazu reiht sich der Widerstand des Elektrolyten an. Unberücksichtigt bleiben in diesem Bild mögliche Kontaktwiderstände zwischen den Elektroden und den Ableitungen sowie Widerstände im äußeren Leiterkreis. Bei einem angelegten Gleichstrom fließt nach Aufladen der Doppelschicht der Strom über R_D und R_{EI} . Bei Wechselstrom – wie zum Beispiel bei der experimentellen Bestimmung der Leitfähigkeit des Elektrolyten (siehe Abb. 2.2) – fließt der Strom bei hohen Frequenzen über die Doppelschichtkapazität. Für die Zellspannung addieren sich die beiden RC-Glieder der Elektroden und der Elektrolytwiderstand.

2.4.2.3 Konzentrationsüberspannung

Die Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 2-151) gilt nur, wenn die Konzentrationen der elektrochemisch aktiven Substanz c_{ox} und c_{red} vor der Elektrodenoberfläche und im Inneren des Elektrolyten gleich sind. Durch die elektrochemischen Reaktionen verändern sich jedoch im allgemeinen die Konzentrationen vor der Elektrodenoberfläche, und es tritt eine zusätzliche kinetische Hemmung auf. Wir bezeichnen die vorgegebenen Konzentrationen im Elektrolyten mit $c_{ox,El}$ bzw. $c_{red,El}$ und die Konzentrationen an der Elektrodenoberfläche mit $c_{ox,0}$ bzw. $c_{red,0}$. Wenn der Transport an die Elektrodenoberfläche gegenüber dem Ladungstransfer unendlich schnell erfolgt, ist $c_{ox,El} = c_{ox,0}$ und $c_{red,El} = c_{red,0}$. Im anderen Fall wird z. B. bei einer Reduktion durch den Verbrauch der oxidierten Verbindung $c_{ox,0} < c_{ox,El}$. Um diesen Umstand zu berücksichtigen, wird die Konzentrationsüberspannung η_C eingeführt.

Die Gesamtüberspannung an der Elektrode setzt sich dann aus der reinen kinetischen Durchtrittsüberspannung η_D und der Konzentrationsüberspannung η_C zusammen:

$$\eta = \eta_D + \eta_C \quad (2-166)$$

Für die Berechnung der Konzentrationsüberspannung η_C bei jeweils hohen Überspannungen η_D geht man von der Nernstschen Gleichung aus. Für eine Oxidationsreaktion (anodischer Strom) wird die Konzentration der reduzierten Spezies an der Elektrodenoberfläche abnehmen: $c_{\text{red},0} < c_{\text{red, El}}$, und für η_C folgt bei Berücksichtigung des dekadischen Logarithmus eine Erhöhung der Konzentrationsüberspannung bei 298 K:

$$\eta_{C,\text{ox}} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{0,059}{z} \cdot \log \frac{c_{\text{red,El}}}{c_{\text{red},0}} \quad (2-167)$$

und für eine Reduktion gilt entsprechend:

$$\eta_{C,\text{red}} = -\frac{1}{(1-\alpha)} \cdot \frac{0,059}{z} \cdot \log \frac{c_{\text{ox,El}}}{c_{\text{ox},0}} \quad (2-168)$$

und man erhält einen negativen Wert für η_C . Eine Abschätzung ergibt, daß für $z = 1$ und $\alpha = 0,5$ die Konzentrationsüberspannung $\eta_C \approx 120$ mV pro Dekade an Konzentrationsunterschied zwischen $c_{\text{red},0}$ und $c_{\text{red,El}}$ wird.

In der konzentrationsabhängigen Formulierung der Butler-Volmer-Gleichung wird die Nernst-Gleichung berücksichtigt, und man erhält dann den folgenden Ausdruck:

$$j_D = j_0 \cdot \left[\frac{c_{\text{red},0}}{c_{\text{red,El}}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) - \frac{c_{\text{ox},0}}{c_{\text{ox,El}}} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right] \quad (2-169)$$

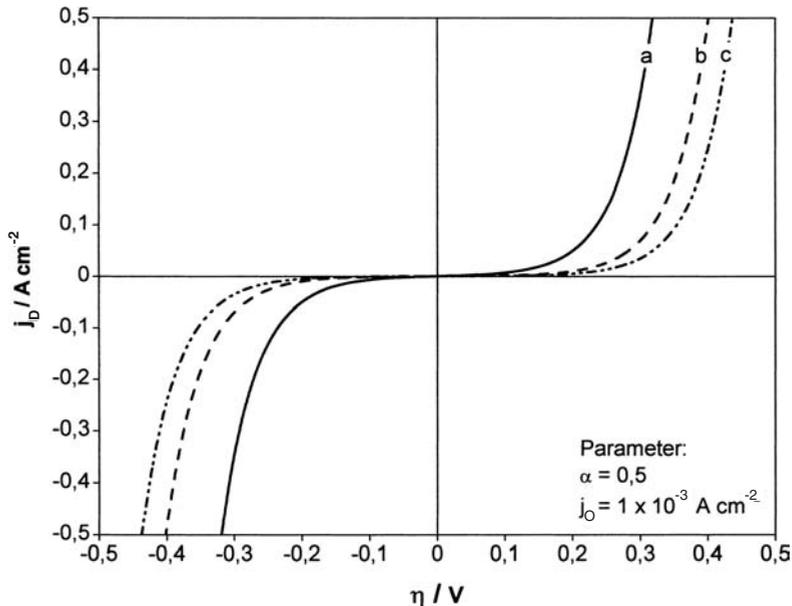


Abb. 2.27 Konzentrationsüberspannung nach Gl. 2-169 mit $z = 1$, $\alpha = 0,5$ und $j_0 = 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ a) $c_0 = c_{\text{El}}$; b) $c_0 = 0,2 \cdot c_{\text{El}}$; c) $c_0 = 0,1 \cdot c_{\text{El}}$

Abb. 2.27 zeigt eine Auftragung der j/η -Kurve nach Gl. 2-169 unter Berücksichtigung der Konzentrationsüberspannung.

2.4.2.4 Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte

Wie wir gesehen haben, ist jede elektrochemische Reaktion kinetisch gehemmt. In der Sprache der Elektrochemie bedeutet dies, daß der elektrochemische Stromfluß mit einer Durchtrittsüberspannung behaftet ist. Ein Maß für die Geschwindigkeit der Ladungsübertragung von der Elektrode auf die elektrochemisch aktive Verbindung ist die Austauschstromdichte j_0 . Wie bei normalen chemischen Reaktionen kann auch der Ladungsdurchtritt durch die Erhöhung der Temperatur beschleunigt und damit die Austauschstromdichte erhöht werden. Insofern stehen in der Elektrochemie zwei Prozeßparameter zur Verfügung, mit deren Hilfe man den Umsatz einer elektrochemischen Reaktion erhöhen kann: Temperatur und Elektrodenpotential bzw. Überspannung.

Die Geschwindigkeitskonstante k_{chem} chemischer Reaktionen ist nach dem Arrhenius-Ansatz von der Temperatur und von der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger abhängig:

$$k_{\text{chem}} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T}\right) \quad (2-170)$$

Dabei wird vorausgesetzt, daß die Temperaturabhängigkeit des präexponentiellen Vorfaktors k_0 gegenüber der des exponentiellen Terms vernachlässigbar ist.

Der Arrhenius-Ansatz kann ebenso auf elektrochemische Systeme und zwar auf rein durchtrittskontrollierte Reaktionen angewendet werden. In diesem Fall sollten zusätzliche Überspannungsanteile, wie z. B. durch Konzentration oder Stofftransport, vernachlässigbar sein. Bei einer elektrochemischen Reaktion muß neben der Temperatur auch das Elektrodenpotential bzw. die Überspannung berücksichtigt werden. Wenn die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Temperatur betrachtet werden soll, muß das Potential konstant gehalten werden. Für die Austauschstromdichte j_0 ist $\eta = 0$ und das System befindet sich im Gleichgewicht. Mit der Beziehung

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (2-171)$$

erhält man für j_0 folgenden Ausdruck:

$$j_0 = z \cdot F \cdot c \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (2-172)$$

In Gl. 2-172 sind ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger die Aktivierungsenthalpie bzw. -entropie für die elektrochemische Reaktion. Wenn man die Temperaturabhängigkeiten von k_0 , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger vernachlässigt, erhält man nach Differentiation von $\ln j_0$ nach $1/T$ aus Gl. 2-172 den folgenden Ausdruck:

$$\frac{\partial \ln j_0}{\partial (1/T)} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \quad (2-173)$$

In der Praxis geht man so vor, daß man mit dem elektrochemischen System für jede definierte Temperatur Stromdichte-Überspannungs-Kurven aufnimmt, nach Abb. 2.25 die Werte in einem halblogarithmischen Diagramm aufträgt und durch Extrapolation den Wert für j_0 bestimmt. Mit Hilfe der Auftragung von $\ln j_0$ gegen $1/T$ erhält man in dem Arrhenius-Diagramm eine Gerade mit der Steigung $-\Delta H^\ddagger/R$. Im allgemeinen liegen die Werte für die Aktivierungsenthalpie von elektrochemischen Reaktionen im gleichen Zahlenbereich wie für chemische Reaktionen (5 bis ca. 100 kJ mol^{-1} , [1]).

In analoger Weise kann man nun für jedes konstante Elektrodenpotential bzw. jede Überspannung die Stromdichte bei verschiedenen Temperaturen messen und in ein Arrhenius-Diagramm eintragen. Da noch weitere Größen temperaturabhängig sind – insbesondere das Potential der Bezugs elektrode und die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten – ergeben sich dann in der Praxis scheinbare Aktivierungsenthalpien. Derartige Messungen geben jedoch wichtige Hinweise auf die Temperaturabhängigkeit von elektrochemischen Reaktionen.

2.4.3

Adsorption

In vielen elektrochemischen Prozessen spielt die Adsorption von Reaktanten an der Elektrodenoberfläche eine große Rolle. Häufig ist die Adsorption des Edukts, eines Zwischenprodukts oder des Produkts der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in einer Folge von mehreren Reaktionsschritten und damit kann sie die Reaktionsgeschwindigkeit einer elektrochemischen Reaktion entscheidend beeinflussen. Wichtige Beispiele in der elektrochemischen Technologie finden sich in der Elektrokatalyse, bei der adsorbierte Zwischenprodukte eine große Rolle spielen und die Selektivität bestimmen, in der Korrosionsschutztechnik und bei der Metallabscheidung, die durch den Zusatz sogenannter Additive gesteuert werden kann.

Wenn die Konzentration einer Verbindung an der Elektrodenoberfläche höher ist als im Inneren des Elektrolyten, spricht man von Adsorption. Sie ist dann die Folge von Wechselwirkungen zwischen der adsorbierenden Verbindung und der Elektrodenoberfläche. Im einfachsten Fall liegt eine elektrostatische Anziehung zwischen gelösten Ionen und der entgegengesetzt geladenen Elektrode vor. Die Adsorption ist dann abhängig vom Elektrodenpotential. Das Potential relativ zum Ladungsnullpunkt φ_{pzc} der Elektrode bestimmt, ob Anionen oder Kationen spezifisch adsorbiert sein können. Da Kationen im allgemeinen eine größere Hydrathülle aufweisen, werden sie weniger leicht adsorbiert.

Wie in der heterogenen Katalyse spricht man von Physisorption, wenn die Wechselwirkung zwischen der geladenen Elektrodenoberfläche und Dipolen in organischen Molekülen zur Adsorption führt (van der Waals-Wechselwirkungen). Beispiele hierfür sind die Adsorption von Thioharnstoff, längerkettigen gesättigten und ungesättigten Alkoholen, Aminen oder ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen, etc.

Die stärkste Wechselwirkung ist die Bildung einer kovalenten Bindung zwischen der adsorbierenden Verbindung und der Elektrode. Hier spricht man dann von

einer Chemisorption. Ein bekanntes Beispiel ist die Adsorption von CO auf einer Pt-Elektrode:



Mit dem Adsorptionsschritt kann auch eine chemische Reaktion verbunden sein, d. h. das Aufbrechen von Bindungen im adsorbierenden Molekül (dissoziative Adsorption). Ein Beispiel ist die Adsorption von Ameisensäure auf einer Pt-Elektrode:



Mit der Adsorption kann auch ein Elektronentransfer verbunden sein. Das bekannteste Beispiel hierfür ist die Adsorption von Wasserstoffatomen, z. B. auf Pt-Elektroden:



Die Adsorption wird in einem großen Maße von der Art der Elektrode und ihrer elektronischen Struktur beeinflusst. So zeigen Metalle mit freien d-Orbitalen (Übergangsmetalle) eine stärkere Tendenz zur Bildung von kovalenten Bindung mit dem Adsorbat. CO oder auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Ethen ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) oder Ethin ($\text{HC}\equiv\text{CH}$), adsorbieren danach an Pt-Elektroden stärker als an Au-Elektroden.

Durch die spezifische Adsorption wird darüber hinaus die Struktur der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyte und damit die Doppelschichtkapazität beeinflusst. So kann man beispielsweise durch Auswertung der Doppelschichtkapazität bei Variation der Konzentration und des Elektrodenpotentials die spezifische Adsorption studieren.

Ein Maß für die Adsorption ist der Bedeckungsgrad θ , der den Bruchteil der bedeckten Elektrodenoberfläche angibt. Er ist definiert als das Verhältnis von der mit Adsorbat bedeckten Oberfläche zur Gesamtfläche. In der Oberflächenwissenschaft ist θ das Verhältnis der Anzahl adsorbierter Teilchen zur Anzahl der Oberflächenatome. Wenn man voraussetzt, daß die Elektrode nur mit einer Monoschicht Adsorbat bedeckt werden kann, liegen die Werte für θ zwischen null (freie Oberfläche) und eins (vollständig bedeckte Oberfläche). Die Größe $(1 - \theta)$ symbolisiert dann die von Adsorbat freie Oberfläche.

Für eine einfache mathematische Beschreibung der Adsorption geht man davon aus, daß die Adsorption nicht abhängig ist von dem Elektrodenpotential und kein Elektronentransfer stattfindet. Die Korrelation zwischen der Konzentration des im Elektrolyten gelösten Adsorbens und seiner Konzentration im adsorbierten Zustand an der Elektrodenoberfläche wird durch Adsorptionsisothermen gegeben. Für die Adsorptionsgeschwindigkeit ergibt sich bei einer vorgegebenen Konzentration c_{El} des Adsorbens im Elektrolyten:

$$v_{\text{ad}} = \frac{d\theta}{dt} = k_{\text{ad}} \cdot c_{\text{El}} \cdot (1 - \theta) \quad (2-177)$$

und für die Desorption kann man in analoger Weise schreiben:

$$v_{\text{des}} = -\frac{d\theta}{dt} = k_{\text{des}} \cdot \theta \quad (2-178)$$

Im stationären Zustand stellt sich ein Gleichgewichtsbedeckungsgrad θ_0 ein. Mit $k_{\text{ad}}/k_{\text{des}} = K$ (Gleichgewichtskonstante für die Adsorption) erhält man aus Gl. 2-177 und 2-178 die Adsorptionsisotherme nach Langmuir:

$$\theta_0 = \frac{K \cdot c_{\text{El}}}{1 + K \cdot c_{\text{El}}} \quad (2-179)$$

Der Bedeckungsgrad ist damit abhängig von der Konzentration des gelösten Adsorbens. Wenn dieses ein Gas ist, kann in Gl. 2-179 statt der Konzentration c_{El} der Partialdruck p eingesetzt werden.

Wenn ein Adsorptionsschritt einer elektrochemischen Reaktion vorgelagert ist, kann die Butler-Volmer-Gleichung entsprechend modifiziert werden. Bei der folgenden Reaktionsfolge:



erhält man unter der Voraussetzung, daß der Bedeckungsgrad von Ox gleich dem Gleichgewichtsbedeckungsgrad θ_0 ist, die modifizierte Butler-Volmer-Gleichung [1]:

$$j_{\text{D}} = z \cdot F \cdot (1 - \theta_0) \cdot k_{\text{ox},0} \cdot c_{\text{red,El}} \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) - z \cdot F \cdot \theta_0 \cdot k_{\text{red},0} \cdot c_{\text{ox,El}} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right] \quad (2-182)$$

Diese Gleichung gilt jedoch nur für kleine Überspannungen. Im allgemeinen stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht nicht ein, und der Bedeckungsgrad wird abhängig von der Überspannung. In diesem Fall wird die Stromdichte-Überspannungs-Beziehung komplexer und folgt nicht mehr der einfachen Butler-Volmer-Gleichung wie in Gl. 2-182.

Die experimentelle Bestimmung des Bedeckungsgrads ist eine wichtige Aufgabe in der Elektrokatalyse zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Darüber hinaus interessiert man sich für die Bindungsverhältnisse zwischen Adsorbat und Elektrode sowie für die Struktur der adsorbierten Verbindung. In den letzten Jahrzehnten sind hierzu eine Reihe von spektroskopischen Methoden entwickelt worden, mit deren Hilfe man die Phasengrenze in-situ, d. h. in Anwesenheit des Elektrolyten und bei einem definierten Elektrodenpotential untersuchen kann. Mit Hilfe der in-situ Infrarotspektroskopie können beispielsweise charakteristische Schwingungsbanden analysiert und möglichen chemischen Strukturen der adsorbierten Verbindungen auf der Elektrodenoberfläche zugeordnet werden. Neue Ergebnisse zu diesem Thema werden in Form von Übersichtsartikeln in einer Reihe von Zeitschriften und Periodika veröffentlicht. Zur Adsorption an Metallelektroden siehe z. B. [26].

2.4.4

Elektrokatalyse

Die Butler-Volmer-Gleichung besagt, daß das Strom-Spannungs-Verhalten an Elektroden prinzipiell ein nicht ohmsches Verhalten zeigt. Aus den vorherigen Abschnitten ist darüber hinaus deutlich geworden, daß diese grundlegende Gleichung der elektrochemischen Kinetik nur für elektrochemisch einfache Reaktionen gilt. Die weiteren Parameter, die die Stromdichte-Überspannungs-Kurve einer Elektrode bestimmen, sind die äußeren Variablen des Reaktors, wie Temperatur und Druck, die Zusammensetzung des Elektrolyten (insbesondere die spezifische Leitfähigkeit), die Konzentration der elektrochemisch aktiven Verbindungen, die Art des Elektrodenmaterials und die Frage, ob Edukte, Zwischenprodukte oder Produkte an der Elektrodenoberfläche adsorbiert sind. Dabei sind die beeinflussenden Größen zum Energie- und Stofftransport noch nicht berücksichtigt.

Eine detailliertere Diskussion all dieser Einflußgrößen in der Elektrokatalyse würde den Rahmen des vorliegenden Buches bei weitem sprengen. Eine Einführung in die Elektrokatalyse liefern die Lehrbücher [1, 2]. Neue Forschungsergebnisse zur Theoriebildung von Elektronentransferreaktionen, zur Adsorption und Reaktivität von Verbindungen an Elektrodenoberflächen sowie zur Elektrokatalyse von komplexen Systemen liefern die Oberflächenphysik und -chemie, die in periodisch erscheinenden Monographien veröffentlicht werden (zur Elektrokatalyse siehe [27]).

2.4.4.1 Elektrokatalyse in der technischen Anwendung

Die aus der Elektrokatalyse gewonnenen Erkenntnisse über die physikalisch-chemischen Prozesse an Elektroden werden für die Elektrochemische Verfahrenstechnik nutzbar gemacht. Dazu gehört vor allem die Auswahl der für die Reaktionen optimierten Elektrokatalysatoren für die Anode und Kathode des Reaktors. Für eine Bewertung der Materialien wird deshalb meist nicht Butler-Volmer-Gleichung benutzt, sondern oft die Tafel-Gleichung (Gl. 2-147) in der Form

$$\eta = b \cdot \log\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad (2-183)$$

mit der Austauschstromdichte j_0 und der Tafel-Steigung b . Von Interesse ist dann die Minimierung der Überspannung an der Anode bzw. Kathode. Zu beachten ist, daß die Stromdichte sich auf die geometrische Fläche der Elektroden bezieht und insofern eine scheinbare Stromdichte ist. Diese ist nicht zu verwechseln mit der Stromdichte, die auf die elektrochemisch aktive Fläche der Elektrode bezogen wird.

Die Austauschstromdichte j_0 ist ein Kriterium für die elektrochemische Aktivität eines Elektrokatalysators für eine bestimmte Elektrodenreaktion. Beispiele dafür werden für die Chlor-, Wasserstoff- und Sauerstoffelektroden in den nächsten Abschnitten gegeben. In Abb. 2.28 sind Tafel-Auftragungen für verschiedene Elektrokatalysatoren schematisch dargestellt.

Man erkennt, daß die Tafel-Steigung als zweiter Parameter das Strom-Potential-Verhalten bestimmt. So kann z. B. ein Katalysator mit einer hohen Austauschstromdichte bei hohen Stromdichten eine geringere Aktivität zeigen, weil die Tafel-Steigung

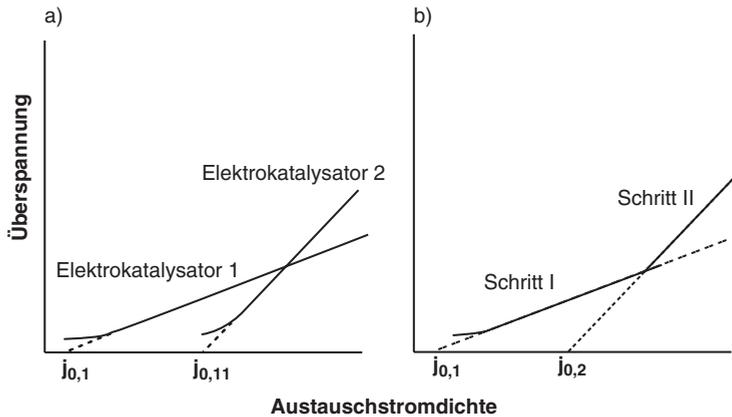


Abb. 2.28 Tafel-Auftragung für verschiedene Elektrokatalysatoren (a) und für einen elektrochemischen Prozeß mit verschiedenen Tafel-Steigungen (b)

gung höher ist. In der Tafel-Geraden kann auch eine Änderung des b-Faktors auftreten (Abb. 2.28b). Dies ist dann ein Hinweis darauf, daß sich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt mit der Stromdichte ändert und der Reaktionsmechanismus sich komplexer darstellt.

In der Literatur zur angewandten Elektrochemie bzw. Verfahrenstechnik findet die Auswertung von j/η -Messungen häufig nach Gl. 2-183 statt. Am einfachsten werden jedoch die Elektrodenmaterialien dadurch verglichen, daß man für einen bestimmten elektrochemischen Prozeß die Überspannung an der technischen Elektrode für eine vorgegebene Stromdichte angibt. Weitere Parameter sind dann die Zelltemperatur, die Konzentration der aktiven Spezies und Angaben zum Elektrolyten. Tab. 2.14 zeigt hierzu einige wenige Beispiele.

Tab. 2.14 Kinetische Überspannungen für einige elektrochemische Systeme in Abhängigkeit von den Versuchsparametern bei Raumtemperatur (aus [28])

Elektrodenreaktion	Elektrolyt	Elektrodenmaterial	$j / \text{mA cm}^{-2}$	η / V
$2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$2,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$	Pt	1,0	0,16
	$2,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$	Pt	1000	0,49
	$0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$	Graphit	1,0	0,19
$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	$0,4 \text{ mol dm}^{-3} \text{NaOH}$	Ni	1,0	0,30
	HCl (pH 1)	Cu	1,0	0,50
	NaOH (pH 13)	Hg	1,0	1,21
	$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{HCl}$	Pb	1,0	0,85
$2 \text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{KOH}$	Fe	1000	0,62
	$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{KOH}$	Ni	1000	1,05
	$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{KOH}$	Graphit	1000	1,24
	$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{KOH}$	Pt	1000	1,60
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	$5 \text{ mol dm}^{-3} \text{KOH}$	Zn	100	0,37
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{KCN}$	Ag	10	0,08

2.4.4.2 Wasserstoffelektrode

Die Entwicklung von Wasserstoff aus einer wässrigen Elektrolytlösung ist von großer technologischer Bedeutung in der Wasserelektrolyse, als Nebenreaktion in der Metallgewinnungselektrolyse und bei elektrochemischen Reduktionsreaktionen sowie als Gegenreaktion bei Oxidationen. Sie ist deshalb eine der am meisten untersuchten elektrochemischen Reaktionen. Die Gesamtreaktionsgleichungen in saurem oder alkalischem Elektrolyten sind bereits in Kap. 1 genannt worden (Gl. 1-29 und 1-31). Tab. 2.15 zeigt Werte für die Austauschstromdichte und die Tafel-Steigung im sauren und alkalischen Elektrolyten an verschiedenen Elektrodenmaterialien.

Tab. 2.15 Austauschstromdichte j_0 und Tafel-Steigung b für die Wasserstoffentwicklungsreaktion an verschiedenen Metallen in saurem und alkalischem Elektrolyten bei Raumtemperatur (aus [29])

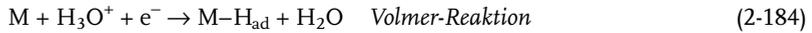
	$c(\text{H}_3\text{O}^+) /$ mol dm^{-3}	$j_0 /$ A cm^{-2}	$b /$ mV Dek^{-1}	$c(\text{OH}^-) /$ mol dm^{-3}	$j_0 /$ A cm^{-2}	$b /$ mV Dek^{-1}
Ag	5	5×10^{-6}	120	1	$3,2 \times 10^{-7}$	120
Cu	0,1	$1,5 \times 10^{-7}$	114	0,1	10^{-7}	120
Cr	1	5×10^{-6}		6	10^{-7}	120
Fe	0,5	$6,6 \times 10^{-6}$	133	0,1	$1,6 \times 10^{-6}$	120
Hg	0,1	$7,8 \times 10^{-13}$	116	0,1	3×10^{-15}	120
Ni	0,25	$6,0 \times 10^{-6}$	24	0,5	$7,9 \times 10^{-7}$	96
Pb	0,05	$1,3 \times 10^{-13}$	118	0,5	$3,2 \times 10^{-7}$	130
Pt	1	$6,9 \times 10^{-4}$	30	0,1	$6,7 \times 10^{-5}$	114
Ir	1	2×10^{-3}		0,1	$5,5 \times 10^{-4}$	125
Ti	0,5	$8,5 \times 10^{-7}$	135	6	10^{-6}	140

Werte für j_0 können sich danach um ca. 10 Größenordnungen unterscheiden. Die Wasserstoffentwicklung an Blei- und Quecksilberelektroden ist praktisch vollständig kinetisch gehemmt. Diese Eigenschaft der Metalle kann man sich für eine „negative Elektrokatalyse“ zunutze machen, wenn nämlich die Wasserstoffentwicklung inhibiert werden soll. Auf diese Weise kann z. B. für elektrochemische Reduktionsreaktionen der Stabilitätsbereich eines wässrigen Elektrolyten zu negativen Potentialen erweitert werden, ohne daß es zu einer kathodischen Zersetzung des Elektrolyten kommt. Die bekanntesten Anwendungen hierzu sind die Polarographie mit einer Hg-Tropfelektrode in der analytischen Elektrochemie, die Verwendung von Hg-Kathoden im Amalgamverfahren der Chloralkalielektrolyse und die Verwendung von Blei in Batterien mit schwefelsaurem Elektrolyten.

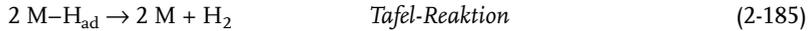
Nach den Daten in Tab. 2.15 wird für die technische H_2 -Produktion deshalb für saure Elektrolyte in vielen Fällen Pt, in alkalischer Lösung das kostengünstigere Nickel oder Edelstahl als Kathodenmaterial verwendet.

Der Reaktionsmechanismus läßt sich in Teilvorgänge gliedern. Als Beispiel dient die H_2 -Entwicklung aus einem sauren Elektrolyten:

1. Antransport von H_3O^+ -Ionen aus dem Elektrolyten an die Elektrodenoberfläche
2. Adsorption von Wasserstoffatomen an der Metalloberfläche (M: Metall):

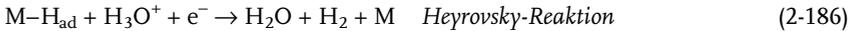
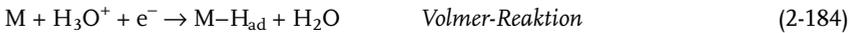


3. Bildung von molekularem Wasserstoff:



4. Transport von gasförmigen Wasserstoff aus der Reaktionsschicht in den Elektrolyten und in den Gasraum.

Diese Reaktionsfolge wird als Volmer-Tafel-Mechanismus bezeichnet. Daneben ist für die Schritte 2 und 3 auch der Volmer-Heyrovsky-Mechanismus möglich:



Beide Reaktionsfolgen wurden an verschiedenen Metallen beobachtet. In alkalischer Lösung findet man ebenfalls den Volmer-Tafel- oder den Volmer-Heyrovsky-Mechanismus.

Die Tafel-Reaktion ist eine Desorptionsreaktion und in vielen Fällen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. An Platinelektroden findet man einen Gleichgewichtsbedeckungsgrad von atomarem Wasserstoff von $\theta_{0,\text{H}} > 0,9$ und somit einen Gleichgewichtsbedeckungsgrad von molekularem Wasserstoff von $\ll 1$. Eine geringere Bedeckung mit atomarem Wasserstoff findet man an Au-Elektroden ($\theta_{0,\text{H}} \ll 0,1$) und an Hg-Elektroden ist sie praktisch null [1].

Mit dem Bedeckungsgrad kann man die Bindungsstärke von atomarem Wasserstoff auf der Metallelektrode korrelieren und so Vorhersagen machen über die elektrochemische Aktivität des jeweiligen Metalls. In Abb. 2.29 ist die Austauschstromdichte gegen die Bindungsstärke M–H aufgetragen. Man erhält der Form nach eine sogenannte Vulkan-Kurve. Die höchste Aktivität zeigen die Metalle Pt, Re, Rh und Ir mit einer mittleren Bindungsstärke. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen (siehe dazu z. B. Tab. 2.15).

Für die Oxidation von Wasserstoff, z. B. in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (siehe Kap. 7), kehren sich die Reaktionsrichtungen um. Für eine Pt-Elektrode in saurem Elektrolyten ist die Tafel-Reaktion geschwindigkeitsbestimmend:



Der Bedeckungsgrad von atomarem Wasserstoff θ_{H} entspricht dann nicht mehr dem Gleichgewichtsbedeckungsgrad ($\theta_{\text{H}} \neq \theta_{0,\text{H}}$), und es kommt zu einer Reaktions-

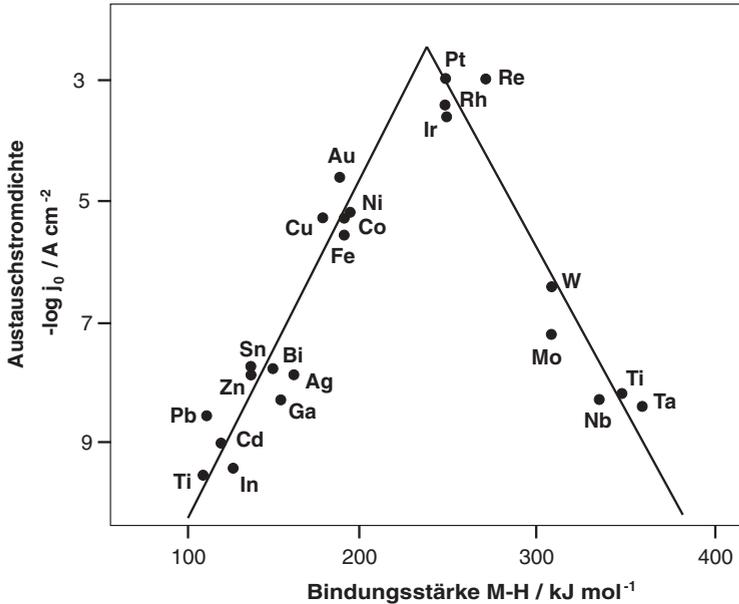
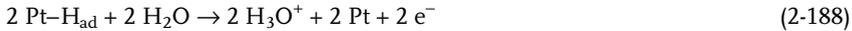


Abb. 2.29 Austauschstromdichte für die Wasserstoffentwicklung an verschiedenen Elektrodenmaterialien in Abhängigkeit von der Bindungsstärke von H-Atomen an den Oberflächenatomen der Metalle (Vulkan-Kurve; nach [30])

überspannung η_R aufgrund einer heterogenen (nicht elektrochemischen) Reaktion. Nach der elektrochemischen Bruttogleichung:



sind die stöchiometrischen Faktoren $\nu_{\text{ox}} = \nu_{\text{red}} = 2$ und man erhält für η_R :

$$\eta_R = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\theta_H}{\theta_{0,H}} \quad (2-189)$$

Für die Stromdichte erhält man unter diesen Bedingungen folgenden Ausdruck:

$$j_{\text{H}_2} = 2 \cdot F \cdot k_{\text{ad}} \cdot c_{0,\text{H}_2} \cdot (1 - \theta_H)^2 \quad (2-190)$$

In dieser Gleichung ist k_{ad} die Geschwindigkeitskonstante für die H_2 -Adsorption und c_{0,H_2} die H_2 -Konzentration an der Elektrodenoberfläche. Die Stromdichte ist proportional zur H_2 -Konzentration an der Elektrodenoberfläche c_{0,H_2} und zu $(1 - \theta_H)^2$, da pro H_2 -Molekül bei der Dissoziation zwei Pt-Plätze benötigt werden.

Wenn die Pt-Elektrode durch Adsorbate vergiftet wird, sinkt die Stromdichte in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad des Katalysatorgifts. Bei Verwendung von verunreinigtem Wasserstoff kommt es insbesondere durch CO-Verunreinigungen zu einer Konkurrenzadsorption von CO:



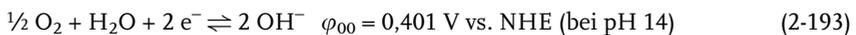
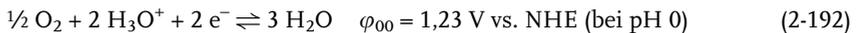
Der Ausdruck in Gl. 2-190 muß dann um den Bedeckungsgrad von CO (θ_{CO}) erweitert werden:

$$j_{\text{H}_2/\text{CO}} = 2 \cdot F \cdot k_{\text{ad}} \cdot c_{0,\text{H}_2} \cdot (1 - \theta_{\text{H}})^2 \cdot (1 - \theta_{\text{CO}})^2 \quad (2-191)$$

2.4.4.3 Sauerstoffelektrode

Die Sauerstoffelektrode ist wie die Wasserstoffelektrode von großer technischer Bedeutung. Die Sauerstoffentwicklung läuft bei der Wasserelektrolyse und bei Metallabscheidungen als Gegenreaktion ab. In der Chloralkalielektrolyse ist sie eine unerwünschte Nebenreaktion. In Brennstoffzellen und Metall/Luft-Batterien ist die Reduktion von Luftsauerstoff die Reaktion an der Anode.

Die Gleichgewichte im sauren und alkalischen Elektrolyten mit den dazugehörigen φ_{00} -Werten sind die folgenden:



Das Gleichgewichtspotential verschiebt sich also pro pH-Einheit um 59 mV in negative Richtung.

Man beobachtet an der Sauerstoffelektrode selbst bei aktiven Elektrokatalysatoren, wie Pt, Ag oder Ni, bereits bei geringen Stromdichten von einem 1 mA cm^{-2} große Überspannungen von $> 0,3 \text{ V}$. Es tritt damit eine deutlich höhere kinetische Hemmung als bei der Wasserstoffelektrode auf. Der Grund liegt in der im Vergleich zur H_2 -Elektrode sehr viel geringeren Austauschstromdichte. Sie beträgt für die Sauerstoffelektrode selbst an der sehr aktiven Pt-Elektrode nur etwa $10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ (siehe Tab. 2.13).

Trotzdem werden in der Technik an hochporösen Gasdiffusionselektroden hohe technische Stromdichten von z. B. 1 A cm^{-2} bei Überspannungen von ca. $0,6 \text{ V}$ erzielt.

Bei der Sauerstoffreduktion an Edelmetallelektroden, wie Pt oder Ag, sind neben der direkten Reduktion zu Wasser auch die Bildung von Wasserstoffperoxid bzw. Peroxid-Ionen (HO_2^-) als Parallelreaktion möglich:

Saure Lösung

direkte Reduktion



indirekte Reduktion



Alkalische Lösung

direkte Reduktion



indirekte Reduktion



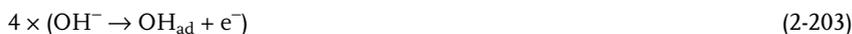
Bei der Sauerstoffreduktion müssen pro O_2 -Molekül vier Elektronen übertragen und die $\text{O}=\text{O}$ -Bindung muß während der Reaktion gespalten werden. Dazu ist eine Chemisorption der O_2 -Moleküle an der Elektrodenoberfläche notwendig. Als reaktive Zwischenstufe wird deshalb ein adsorbiertes Sauerstoffmolekül ($\text{M}-(\text{O}_2)_{\text{ad}}$) diskutiert. Die Adsorption verläuft nur dann gut, wenn die Elektrodenoberfläche, z. B. Pt, frei von adsorbierten Verbindungen und vor allem nicht von einer Oxidschicht bedeckt ist. Gute Elektrokatalysatoren sind hierfür in saurer Lösung Pt und in alkalischer Lösung Ni und Ag.

Auf der anderen Seite zeigen die Arbeiten zum Reaktionsmechanismus der O_2 -Elektrode, daß für die O_2 -Entwicklung reaktive sauerstoffhaltige Verbindungen wie OH_{ad} oder O_{ad} notwendig sind. Die Bildung von O_2 verläuft danach in mehreren Schritten:

Saure Lösung



Alkalische Lösung



Gute Elektrokatalysatoren sind, wie im Falle der O_2 -Reduktion, Pt, Ni und Ag. Für technische Anwendungen werden auch Eisen- und Edelstahl-Elektroden für die O_2 -Produktion eingesetzt. Neue Elektrokatalysatoren sind Metalloxide auf einem Ti-Substrat, wie z. B. Ti/RuO₂, Ti/IrO₂, Co₂O₃ oder auch Mischungen verschiedener Oxide (Ti/RuO₂/SnO₂, Ti/RuO₂/TiO₂, etc.). Während man in technischen Elektrolysen an Pt- und Au-Elektroden im sauren und alkalischen Elektrolyten Tafel-Steigungen von 110 – 120 mV/Dekade beobachtet, betragen sie an RuO₂ nur 30 – 40 mV/Dekade [30, 31].

Abb. 2.28 zeigt Strom-Spannungs-Kurven für die O_2 -Entwicklung an einer Pt-Elektrode im sauren und alkalischen Elektrolyten. Man erkennt, daß sich die Geraden um jeweils 59 mV pro pH-Einheit des Elektrolyten verschieben. Mit steigender OH^- -Konzentration verschiebt sich die Kurve zu negativeren Potentialen, während sie sich mit steigender H_3O^+ -Konzentration zu positiveren Potentialen verschiebt. Das bedeutet, daß bei konstanter Überspannung die Durchtrittsströmdichte j_D von der Konzentration der elektrochemisch aktiven Verbindung abhängig ist. Im Fall der Sauerstoffentwicklung ist es die H_3O^+ -Konzentration, in alkalischer Lösung die OH^- -Konzentration. Analog zur chemischen Reaktionstechnik wird eine elektrochemische Reaktionsordnung $n_{i,R}$ bezüglich eines Reaktanten i wie folgt definiert:

$$n_{i,R} = \frac{d \log |j_D|}{d \log c_i} \quad (2-206)$$

Aus Abb. 2.30 folgt mit Gl. 2-206, daß für die O_2 -Entwicklung Reaktionsordnungen bezüglich der OH^- bzw. H_3O^+ -Ionen von $n_{OH,R} = 1$ und $n_{H_3O,R} = -1$ sind.

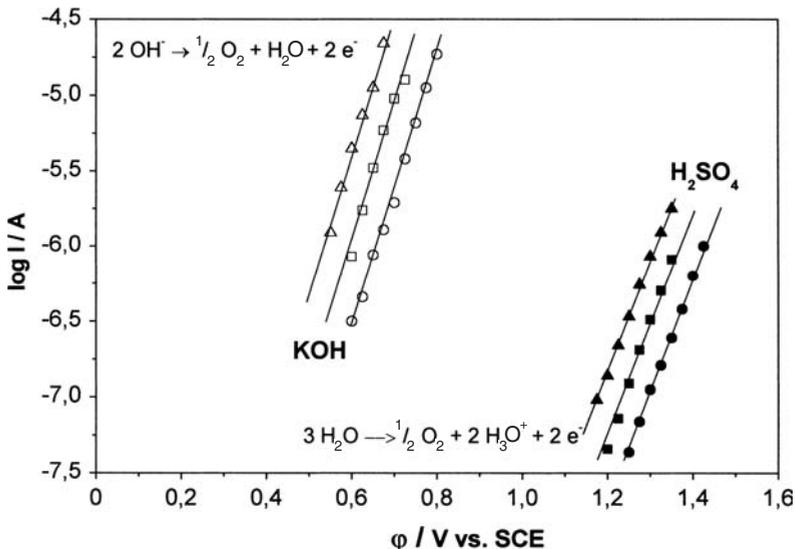


Abb. 2.30 Strom-Potential-Kurven für die O_2 -Entwicklung an einer Pt-Elektrode in saurem (H_2SO_4) und alkalischen Elektrolyten (KOH) bei Raumtemperatur (nach [30]); \blacktriangle $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} H_2SO_4$ \blacksquare $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} H_2SO_4$ \bullet $0,5 \text{ mol dm}^{-3} H_2SO_4$ \triangle $1 \text{ mol dm}^{-3} KOH$ \square $0,1 \text{ mol dm}^{-3} KOH$ \circ $0,01 \text{ mol dm}^{-3} KOH$

Wie im Falle der Wasserstoffelektrode versucht man für ein tieferes Verständnis die kinetischen Daten zur elektrochemischen O_2 -Entwicklung mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Elektrokatalysators zu korrelieren. Wie oben erwähnt, zeigen elektrisch leitfähige Metalloxide, die in mehreren Oxidationsstufen auftreten und Fehlstellen im Oxidgitter zeigen, eine hohe Aktivität. In Abb. 2.31 ist die Überspannung gegen die Übergangsenthalpie einiger Metalloxide vom niedrigwertigen zum höherwertigen Oxid aufgetragen.

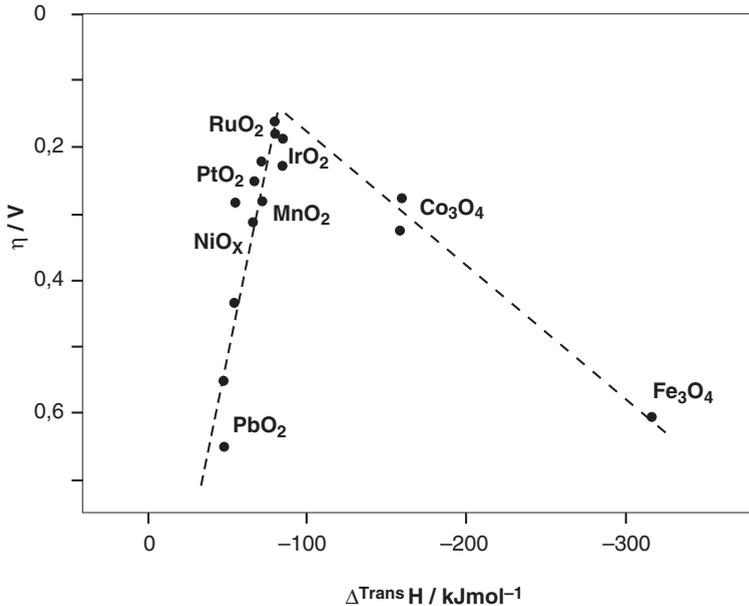


Abb. 2.31 Überspannung η für die O_2 -Entwicklung bei einer konstanten Stromdichte von $j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ an verschiedenen Metalloxydelektroden als Funktion der Übergangsenthalpie $\Delta_{\text{Trans}}H$ vom niedrigerwertigen zum höherwertigen Oxid (nach [30])

Es ergibt sich wieder die in der elektrochemischen Kinetik oder heterogenen Katalyse häufig auftretende Vulkan-Kurve mit RuO_2 als dem aktivsten Oxid an der Spitze [30].

Der Mechanismus der Entwicklung bzw. Reduktion von Sauerstoff stellt sich insgesamt als komplex und noch wenig verstanden dar. Beide Reaktionsrichtungen sind kinetisch gehemmt und laufen mit hoher Überspannung ab, weil die Austauschstromdichte gering ist.

In Abb. 2.32a ist eine Strom-Spannungs-Kurve an Pt in wässriger Schwefelsäure, die mit Sauerstoff gesättigt wurde, gezeigt (zur elektrochemischen Meßtechnik siehe Abschnitt 2.4.5). Man erkennt deutlich die große Potentialdifferenz zwischen der Sauerstoffentwicklung ab einem Elektrodenpotential von ca. 1,75 V vs. RHE und der Reduktion von Sauerstoff, die bei Potentialen $< 0,6 \text{ V}$ vs. RHE einsetzt und

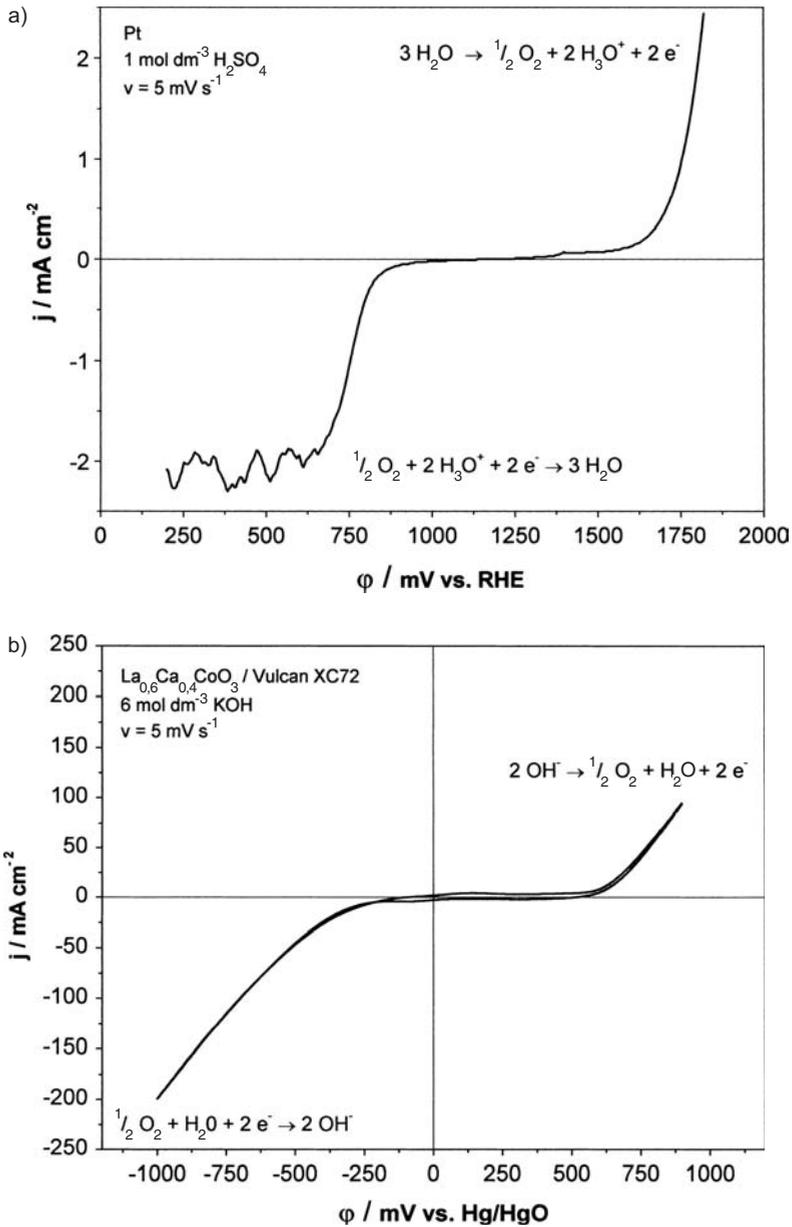


Abb. 2.32 Strom-Potential-Kurven für die Sauerstoffelektrode: a) an einer glatten Pt-Elektrode in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$; die Elektrolytlösung ist mit O_2 gesättigt; b) an einer Gasdiffusions-elektrode mit einem bifunktionalen Elektrokatalysator für die O_2 -Elektrode ($\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ auf Vulcan XC 72) in $6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$; O_2 wird über die Gasphase an die Elektrodenoberfläche transportiert

sich durch einen negativen Strom zeigt. In diesem Experiment wurde der Sauerstoff durch Einblasen aus der Gasphase in den Elektrolyten geleitet. Bei Elektrodenpotentialen von $< 0,75$ V erkennt man in Abb. 2.32a ein Stromdichteplateau. Die Erklärung für dieses Verhalten ist der begrenzte Stofftransport von Sauerstoff aus dem Elektrolyten an die Elektrodenoberfläche (siehe dazu Kap. 3).

Auch wenn man statt Pt einen anderen Elektrokatalysator verwendet, bleibt die große Potentialdifferenz zwischen Sauerstoffentwicklung und -reduktion erhalten (siehe Abb. 2.32b). Diese Messung erfolgt in einer alkalischen Lösung (6 mol dm^{-3} KOH) und der Elektrokatalysator ist ein Perowskit mit der Formel $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$, der auf einem Kohleträger vom Typ Vulcan XC 72 aufgebracht wurde. Beim Vergleich der Stromdichten von Abb. 2.32a und b fällt ein deutlicher Unterschied auf. Im Falle des alkalischen Systems wurde nämlich eine Gasdiffusionselektrode verwendet und der Sauerstoff wurde über die Gasphase direkt an den Elektrokatalysator geführt. Dadurch wird der Stofftransport erhöht. Zusätzlich handelt es sich bei einer Gasdiffusionselektrode um ein poröses Elektrodensystem, in dem die elektrochemisch aktive Oberfläche des Elektrokatalysators um ein Vielfaches größer ist als die geometrische Oberfläche der Elektrode (siehe dazu Abschnitt 4.2.3.3).

Dieser kleine Exkurs in die Praxis der angewandten Elektrokatalyse macht deutlich, daß bei technischen Anwendungen die Wahl des Elektrokatalysators und der Aufbau der Elektrode eine bedeutende Rolle spielen. Wir werden auf diese Aspekte in Abschnitt 4.2, das sich mit Elektroden beschäftigt, noch ausführlich eingehen.

Das Beispiel in Abb. 2.32 macht deutlich, daß die Sauerstoffelektrode – sei es die O_2 -Entwicklung in einer Elektrolyse oder die O_2 -Reduktion in einer Brennstoffzelle – in den meisten Fällen den größten Anteil an der kinetischen Gesamtüberspannung, die sich aus dem Anteil der Anode und Kathode zusammensetzt, hat:

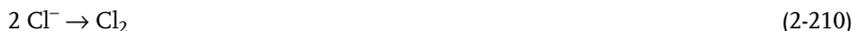
$$\eta_{\text{kin}} = \eta_{\text{Anode}} + \eta_{\text{Kathode}} \quad (2-207)$$

2.4.4.4 Chlorelektrode

Die Entwicklung von Chlor in der Chloralkalielektrolyse (siehe dazu Abschnitt 6.2) ist eine der technisch und wirtschaftlich wichtigsten elektrochemischen Reaktionen in der chemischen Industrie. Die Gleichgewichtsreaktion lautet:



Aus thermodynamischer Sicht sollte danach die Elektrolyse einer wäßrigen NaCl-Sole zur Bildung von H_2 und O_2 führen (siehe dazu Beispiel 2.5). In der Praxis wird jedoch Chlor in Ausbeute von ca. 98% gewonnen. Der Grund liegt in der geringen Austauschstromdichte von Sauerstoff. Des weiteren zeigte sich, daß Chlor die Bildung eines für eine O_2 -Entwicklung notwendigen Oxidfilms auf der Elektrode inhibiert. Die Cl_2 -Bildung verläuft ähnlich der H_2 -Entwicklung entweder nach einem Volmer-Tafel-Mechanismus:



oder nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus:



Der vorherrschende Mechanismus ist wieder abhängig von der Art des Elektrokatalysators. Tab. 2.16 zeigt kinetische Daten für die Chlorentwicklung unter technischen Bedingungen.

Tab. 2.16 Kinetische Daten für die Chlorentwicklungsreaktion ($2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$) an verschiedenen Elektrodenmaterialien (aus [29])

Elektrode	Elektrolyt	T / K	$j_0 / \text{A cm}^{-2}$	b / mV Dekade ⁻¹
Pt	0,2 mol dm ⁻³ Cl ⁻ + 1,2 mol dm ⁻³ H ₃ O ⁺	298	$4,0 \times 10^{-3}$	120
	3 mol dm ⁻³ NaCl	303	$6,7 \times 10^{-3}$	40
Ir	0,2 mol dm ⁻³ Cl ⁻ + 1,2 mol dm ⁻³ H ₃ O ⁺	298	$0,2 \times 10^{-3}$	120
	RuO ₂	5 mol dm ⁻³ NaCl	293	$6,3 \times 10^{-4}$
				40 (bei hohme η)
Graphit	NaCl (gesättigt), pH 5	323	$1,2 \times 10^{-3}$	40 – 120
	4 mol dm ⁻³ NaCl + 1 mol dm ⁻³ HCl	323	$0,3 \times 10^{-3}$	100

Abb. 2.33 zeigt Strom-Spannungs-Kurven für die Chlorentwicklung an Graphit-, Pt- und RuO₂-Anoden zum Vergleich. Zu Beginn der großindustriellen Chloralkalielektrolyse wurden Graphitelektroden verwendet. Neben der im Vergleich zu Pt

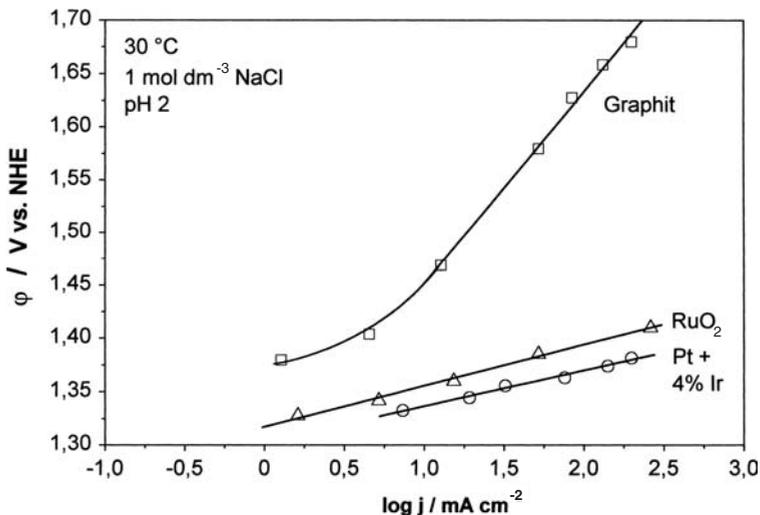


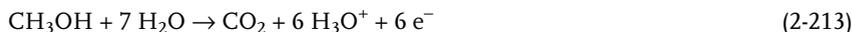
Abb. 2.33 Strom-Potential-Kurven für die Chlorentwicklungsreaktion in 1 mol dm⁻³ NaCl-Lösung (pH 2) bei 30 °C für verschiedene Anodenmaterialien: Graphit, Pt und RuO₂ (nach [30])

geringeren Aktivität wurde dieses Elektrodenmaterial durch das chemisch sehr reaktive Chlor zerstört. In der modernen Chloralkalielektrolyse werden deshalb sogenannte dimensionsstabile Anoden (DSA) verwendet. Sie bestehen meist aus einem Ti-Substrat, auf das reaktive Metalloxide, wie RuO_2 , IrO_2 , TiO_2 , u. a., aufgebracht werden (siehe Abb. 4.8).

2.4.4.5 Weitere interessante Systeme in der Elektrokatalyse

Aus den letzten drei Abschnitten wurde deutlich, daß der Reaktionsmechanismus an Elektroden bei auf den ersten Blick scheinbar „einfachen“ Verbindungen wie H_2 , O_2 und Cl_2 bereits sehr komplex und in vielen Fällen noch nicht vollständig verstanden ist. Die Situation wird noch schwieriger, wenn man sich die Reaktionsmechanismen in der anorganischen und organischen präparativen Elektrochemie anschaut. Hier geht man meist empirisch vor und paßt den Elektrokatalysator für die Oxidations- und Reduktionsreaktionen an den Prozeß und seine Parameter, wie Druck, Temperatur, Art des Elektrolyten und Konzentration der elektrochemisch aktiven Verbindungen, an. Weitere Details über diese reaktionstechnischen Aspekte finden sich in Kap. 4.

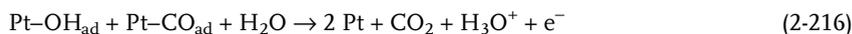
Trotzdem soll an dieser Stelle abschließend noch ein weiterer Aspekt der Elektrokatalyse kurz diskutiert werden. Wie bereits im Zusammenhang mit der Adsorption erwähnt, ist die Vergiftung von Elektroden durch stark adsorbiertes CO – insbesondere auf Pt -Oberflächen – der Grund für die geringe elektrochemische Aktivität für Oxidationsreaktionen, wie z. B. von H_2 in Brennstoffzellen (siehe Kap. 7). Eine weitere Herausforderung für die Elektrokatalyse ist die Totaloxidation von organischen Molekülen (HCOOH , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und andere Alkohole), die als Modellsubstanzen in Brennstoffzellen oder für organische Verunreinigungen in der elektrochemischen Umwelttechnik dienen. Als Beispiel sei die Oxidation von Methanol zu CO_2 genannt:



Diese Reaktion verläuft in mehreren Schritten über adsorbierte Zwischenstufen. Wie im Fall der CO -Oxidation sind hier adsorbierte CO -Moleküle das Katalysatorgift. Die Oxidation von CO zu CO_2 kann an der Elektrodenoberfläche erst dann ablaufen, wenn H_2O adsorbiert ist. Für eine Pt -Elektrode kann die Elektrosorption von H_2O -Molekülen wie folgt formuliert werden:



Die Oxidation von CO_{ad} erfolgt dann durch sauerstoffhaltige Zwischenstufen an der Pt -Oberfläche:



Die CO-Oxidation verläuft in ähnlicher Weise wie in der heterogenen Katalyse nach den sogenannten Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ab.

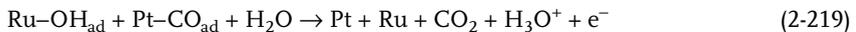
Die Reaktionen 2-214 bis 2-217 verlaufen erst bei hohen positiven Elektrodenpotentialen mit einer technisch interessanten Stromdichte ab. Die Überspannung für die Oxidation von CO oder CH₃OH ist damit hoch und führt zu einer geringen Zellspannung in Brennstoffzellen.

Zur Strategie bei der Suche nach Elektrokatalysatoren mit höheren Aktivitäten spielen Fragen nach geometrischen und elektronischen Einflüssen des Katalysatormaterials eine große Rolle. Hierzu werden grundlegende Untersuchungen an Elektrokatalysatoren mit definierten Oberflächen wie z. B. an Einkristallelektroden durchgeführt. Die elektronische Struktur wird mit den geeigneten spektroskopischen Methoden untersucht. Ein weiterer Aspekt bezieht sich auf die Frage, ob man durch Zusätze im Elektrolyten, durch Modifikation der Elektrodenoberfläche oder durch die Verwendung von Legierungen die elektrochemische Aktivität positiv beeinflussen kann.

Langjährige intensive Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet der Elektrokatalyse haben gezeigt, daß durch die Verwendung von Pt-Legierungen eine Herabsetzung der Überspannung für die Oxidation von CO und organischen Verbindungen erreicht werden kann. Insbesondere Ru in einer PtRu-Legierung zeigt hier eine deutliche Verbesserung im Vergleich zu einer reinen Pt-Elektrode. Die Adsorption von H₂O-Molekülen verläuft beispielsweise an Ru-Oberflächenatomen im Vergleich mit Pt bei geringeren Überspannungen ab:



Die Oxidation von CO_{ad} erfolgt dann durch OH-Verbindungen an den Ru-Plätzen:



Eine weitere Herabsetzung der Überspannung kann noch durch das Zulegieren von weiteren Metallen erfolgen. Um den Arbeitsaufwand für die Herstellung und den Test der einzelnen Elektrokatalysatoren zu minimieren, müssen für die Bestimmung der optimalen Katalysatorzusammensetzung Methoden aus der Kombinatorischen Chemie angewendet werden. So wurde mit einem Screening-Verfahren im Labormaßstab aus 80 binären, 280 ternären und 280 quaternären Pt-Legierungen der Elektrokatalysator mit der höchsten Aktivität für die Methanoxidation nach Gl. 2-213 in saurer Lösung gesucht. Es zeigte sich, daß eine quaternäre Legierung mit der Zusammensetzung Pt_{0,44}Ru_{0,41}Os_{0,10}Ir_{0,05} eine höhere Aktivität hat als der herkömmlich verwendete binäre Katalysator Pt_{0,50}Ru_{0,50} [32]. In diesem Zusammenhang stellen sich jedoch aus der Sicht des Anwenders Fragen nach der Stabilität der Legierungselektroden im technischen Maßstab, der Langzeitstabilität, der technischen Durchführbarkeit und der Kosten.

2.4.5

Experimentelle Ermittlung von Strom-Potential-Kurven

Bisher wurde das Strom-Potential-Verhalten von einzelnen Elektroden diskutiert. So fungiert die Elektrode in dem Beispiel aus Abb. 2.32 bei positiven Überspannungen als Anode. Es fließen dann positive Ströme durch die Elektrode. Dieselbe Elektrode ist in demselben Elektrolyten bei negativen Überspannungen die Kathode, und es fließen negative Ströme.

Es stellt sich jetzt die Frage, wie überhaupt Strom-Potential-Kurven experimentell erhalten werden.

2.4.5.1 Elektrodenpotentiale und Zellspannung

Wir beginnen dazu mit Überlegungen zur Spannung in einer elektrochemischen Zelle. Diese ergibt sich bekanntermaßen mit Gl. 2-73 als Differenz der Potentiale der beiden Elektroden. Bei Stromfluß werden die Einzelpotentiale ihrerseits von der Stromdichte abhängig. Nach Gl. 2-84 gilt dann bei Stromfluß bzw. mit der Stromdichte j für die Zellspannung U_Z :

$$U_Z = \varphi_{\text{Kathode}}(j) - \varphi_{\text{Anode}}(j) \quad (2-220)$$

Formal werden – wie in Abb. 2.34 schematisch dargestellt – jeweils die Äste der Stromdichte-Überspannungs-Kurven der Kathoden- und Anodenreaktion zu einer Zellspannung kombiniert. Zu beachten ist hier das Vorzeichen für die Überspannungen entweder für eine Elektrolyse oder für ein galvanisches Element.

Wenn durch die Zelle über die Elektronik (siehe dazu Abb. 2.16) ein konstanter Strom fließt, kann die Zellspannung U_Z mit einem hochohmigen Voltmeter zwischen den Elektroden gemessen werden. Man erhält je nach Bilanz der elektrischen Arbeit für die Elektrolysezelle oder das galvanische Element Stromdichte-Zellspannungs-Kurven, die in Abb. 2.35 schematisch dargestellt sind.

Aus der schematischen Darstellung in Abb. 2.35 wird erstens deutlich, daß die Achsen im Vergleich zu der Darstellung in der elektrochemischen Kinetik vertauscht sind (vgl. auch Abb. 2.34). Der Grund ist praktischer Natur und liegt einfach darin begründet, daß in der Technik bei einem konstanten Strom gearbeitet wird und die sich dann einstellende Zellspannung gemessen wird. Zweitens ist in Abb. 2.35 angedeutet, daß bei einer gegebenen Stromdichte die Zellspannungen in einer Elektrolyse und in einem galvanischen Element durchaus unterschiedlich sein können. Der Grund sind unterschiedliche kinetische Hemmungen für die Oxidations- und Reduktionsreaktionen. Ein Elektrokatalysator kann z. B. eine hohe Aktivität als Anode haben – meßbar in einer hohen Austauschstromdichte und geringen Tafel-Steigung (siehe Abb. 2.28). Auf der anderen Seite kann derselbe Elektrokatalysator eine geringere elektrochemische Aktivität als Kathode zeigen.

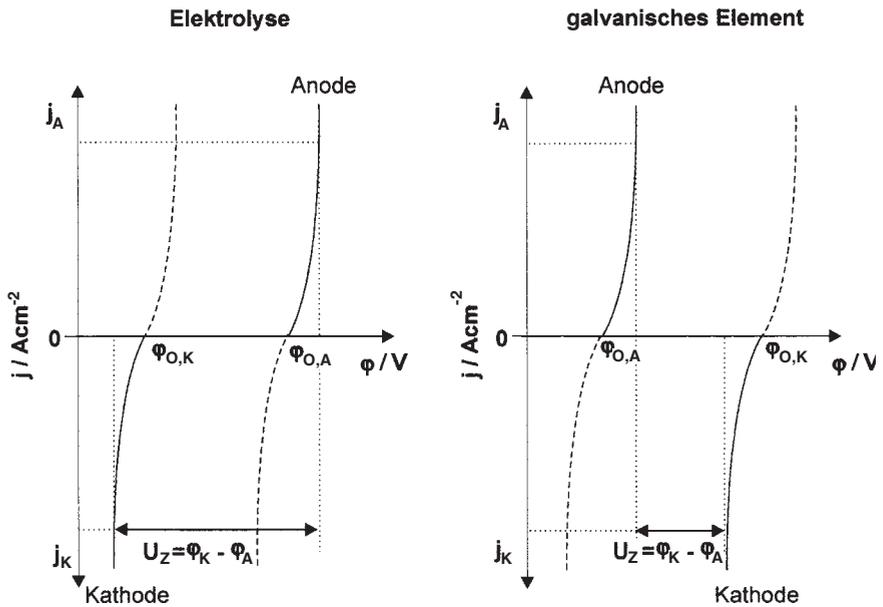


Abb. 2.34 Kombination von zwei Stromdichte-Potential-Kurven zu einer Zellspannung in einer Elektrolysezelle und in einem galvanischen Element; durch die Addition der Einzelpotentiale ergibt sich für die Elektrolyse

ein negativer Wert für U_Z , für das galvanische Element ein positiver Wert; bei Stromfluß stellt sich die Zellspannung U_Z ein, bei der j_A und j_K vom Betrag her gleich sind

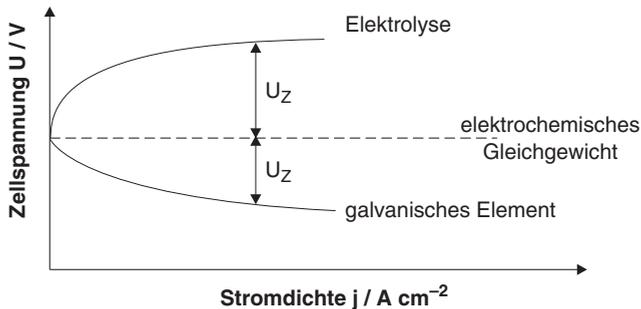


Abb. 2.35 Experimentell zugängliche Stromdichte-Spannungs-Kurven für Elektrolyse und galvanisches Element

Wenn man bei Stromfluß die sich einstellende Zellspannung ermittelt, wird auch der Spannungsverlust im Elektrolyten auf Grund des Elektrolytwiderstands mitgemessen. Für die Zellspannung ergibt sich dann mit Gl. 1-3:

$$U_Z(j) = U_0 - \Delta U_{ges}(j) = U_0 - (\eta_{Kathode} + \eta_{Anode} + \eta_{IR}) \quad (2-221)$$

2.4.5.2 Messung mit drei Elektroden

Aus diesen Abhängigkeiten wird deutlich, daß man durch das einfache Aufzeichnen des Stroms und der gemessenen Spannung zwischen den Elektroden das Stromdichte-Potential-Verhalten von Einzelelektroden nicht experimentell ermitteln kann.

Wenn man sich für das stromabhängige Potential einer Elektrode interessiert – im folgenden als Meßelektrode ME bezeichnet –, muß man den Einfluß der Gegenelektrode (GE) und den Widerstandsanteil des Elektrolyten eliminieren. Dazu wurde die elektrochemische Strom-Spannungs-Messung mit Hilfe einer Dreielektrodenanordnung entwickelt, die in Abb. 2.36 dargestellt ist.

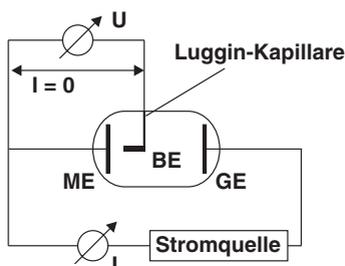


Abb. 2.36 Aufbau einer Dreielektrodenanordnung zur Messung des Stroms und des Elektrodenpotentials der Meßelektrode

Der Strom durch die elektrochemische Zelle fließt über den äußeren Leiterkreis zwischen ME und GE und wird mit einem in Serie geschalteten Amperemeter gemessen. An die Meßelektrode wird mit Hilfe einer sogenannten Luggin-Kapillare eine dritte Elektrode – die Bezugselektrode BE – geführt. Das Potential dieser Elektrode muß bekannt sein und darf sich bei Stromfluß durch die Zelle nicht verändern. In der Praxis verwendet man z. B. die Normalwasserstoffelektrode oder die einfacher zu handhabenden Elektroden Zweiter Art, wie z. B. die Ag/AgCl-Elektrode (siehe dazu Tab. 2.8).

Zwischen der Meßelektrode und der Bezugselektrode wird dann die Spannung mit einem hochohmigen Voltmeter stromlos gemessen und als Potential der Meßelektrode angegeben.

Die Gegenelektrode wird auch oft Hilfselektrode genannt. Sie besteht bei Laboruntersuchungen meist aus dem gleichen Material wie die ME. Damit die Stromverteilung an ME und GE möglichst gleichmäßig ist, sollte die GE die gleiche Fläche aufweisen und parallel zur ME angeordnet sein.

Genau genommen sind die Potentialmessungen mit Hilfe der BE noch durch den Widerstandsanteil des Elektrolyten verfälscht. Dieser Widerstandsanteil, der durch die begrenzte ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten hervorgerufen wird, bezeichnet man auch als *IR-drop*. In Abb. 2.37 ist zu erkennen, daß dieser Anteil um so größer wird, je weiter die Luggin-Kapillare von der ME entfernt ist. Bei bekannter spezifischer Leitfähigkeit des Elektrolyten und bekanntem Abstand ME–BE kann der *IR-drop* im Elektrolyten berechnet werden. In der Praxis wird jedoch U_{IR} bzw. η_{IR} meist mit Hilfe einer Wechselstrommessung (Elektrochemische Impedanzspektroskopie, siehe weiter unten) ermittelt.

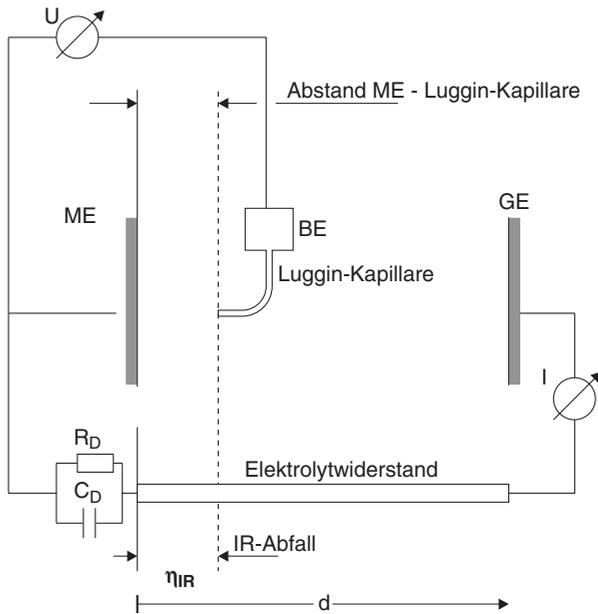


Abb. 2.37 Luggin-Kapillare mit Bezugselektrode vor der Arbeitselektrode und *IR-drop* (Überspannungsanteil des Elektrolyten η_{IR}) zwischen Meß- und Bezugselektrode

Beispiel 2.11

Mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes (Gl. 2-4) und den Gl. 2-6 und 2-8 kann der *IR-drop* bzw. der Wert für U_{ME-BE} berechnet werden:

$$U_{ME-BE} = j \cdot \frac{d_{ME-BE}}{\kappa} \quad (2-222)$$

Der Abstand d_{ME-BE} liegt in der Praxis im Bereich von 0,1 cm. Bei einer Stromdichte von $j = 0,1 \text{ A cm}^{-2}$ zwischen ME und GE errechnet sich z. B. für $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ als Elektrolyten mit einer ionischen Leitfähigkeit von $\kappa = 0,346 \text{ S cm}^{-1}$ (siehe Tab. 2.1) der Wert $U_{ME-BE} = 0,028 \text{ V}$.

In Laborzellen werden in der Regel jedoch wesentlich kleinere Stromdichten angewendet. Für $j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ ist U_{ME-BE} nur noch 0,28 mV und damit vernachlässigbar.

2.4.5.3 Stationäre Strom-Potential-Messungen

Der Begriff stationär bezieht sich auf die Forderung, daß sich bei einem elektrochemischen Experiment der Strom und die Zellspannung bzw. das Elektrodenpotential mit der Zeit nicht ändert. Die Stromdichte-Potential-Wertepaare einer stromdurchflossenen Elektrode können dann auf verschiedene Weisen aufgenommen werden (siehe Tab. 2.17):

Tab. 2.17 Methoden zur experimentellen Ermittlung von Strom-Potential-Kurven an Einzelelektroden

	Methode	Vorgabe	Antwortfunktion
stationär	potentiostatisch	$\varphi_{ME} = \text{const.}$ bzw. $U_Z = \text{const.}$	$I = f(\varphi_{ME})$ bzw. $I = f(U_Z)$
	galvanostatisch	$I = \text{const.}$	$\varphi_{ME} = f(I)$ bzw. $U_Z = f(I)$
quasistationär	Zyklische Voltammetrie	$\frac{d\varphi_{ME}}{dt} = \text{const.}$	$I = f(\varphi_{ME})$
	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	$U(t) = U_0 \cdot \sin \omega t$ $I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega t + \phi)$	$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)}$
instationär	Chronoamperometrie	$\varphi_{ME}(t_1) \rightarrow \varphi_{ME}(t_2)$	$I = f(t)$
	Potentialsprung	$I(t_1) \rightarrow I(t_2)$	$\varphi_{ME} = f(t)$ bzw. $U_Z = f(t)$
	Chronopotentiometrie Stromsprung		

1. Bei einer galvanostatischen Messung wird mit Hilfe einer Konstantstromquelle ein konstanter Strom (bzw. Stromdichte) zwischen der ME und GE eingestellt und das sich einstellende Potential der ME gegenüber dem Potential der BE φ_{BE} als Spannung U_{ME-BE} gemessen (siehe Abb. 2.38).

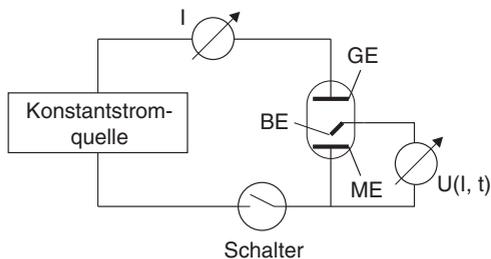


Abb. 2.38 Galvanostatische Messung mit einer Konstantstromquelle; mit Hilfe eines Schalters können auch galvanostatische Pulsmessungen durchgeführt werden

2. Bei einer potentiostatischen Messung wird das Potential der ME gegenüber BE mit einem Potentiostaten eingestellt und während der Messung geregelt. Der Strom wird zwischen ME und GE gemessen (siehe Abb. 2.39). Mit einem Funktionsgenerator können verschiedene Meßprogramme, wie z. B. Potentialsprünge oder eine kontinuierliche Änderung des Potentials programmiert werden.

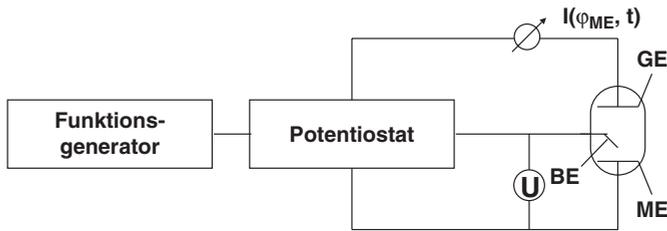


Abb. 2.39 Prinzipschaltung für eine potentiostatische Messung mit einem Funktionsgenerator und einem Potentiostat; diese Meßanordnung ist auch für potentiostatische Pulsmessungen oder für die zyklische Voltammetrie geeignet

In der Praxis wird die galvanostatische Meßmethode bevorzugt, weil elektrochemische Verfahren auch meist bei einem konstanten Strom betrieben werden. Der Vorteil diese Meßmethode ist, daß man den Stoffumsatz auf diese Weise kontrollieren kann.

Der Vorteil einer stationären Messung liegt vor allem darin, daß die Effekte durch das Auf- und Entladen der elektrolytischen Doppelschicht eliminiert werden. Wenn man stationäre Werte für den Strom und das Elektrodenpotential erreicht, bedeutet das insbesondere, daß in erster Näherung keine weiteren Effekte, wie Stofftransport oder vor- und nachgelagerte chemische Reaktionen, einen Einfluß haben.

2.4.5.4 Instationäre Messungen

Das experimentelle Vorgehen bei einer instationären Methode ist in Abb. 2.40 für den potentiostatischen Puls skizziert (siehe auch Tab. 2.17).

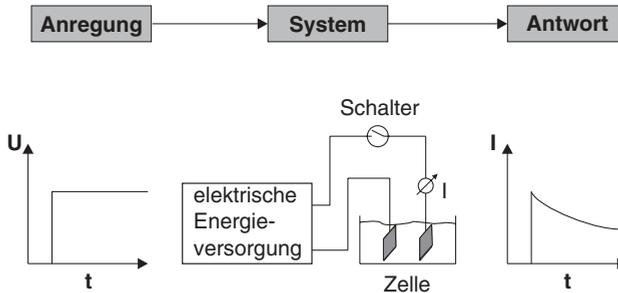


Abb. 2.40 Prinzip einer instationären Messung am Beispiel eines Potentialsprungexperimentes

Die Elektrode wird bei $t < 0$ am Gleichgewichtspotential gehalten. Bei $t = 0$ wird mit Hilfe des Funktionsgenerators am Potentiostat ein Potentialsprung vorgegeben und die Stromänderung als Funktion der Zeit gemessen. Da sich die Konzentration in der Reaktionsschicht vor der Elektrode während der Reaktion ändert, wird im allgemeinen ein Stromabfall beobachtet. In diesem Fall wird die elektrochemi-

sche Reaktion von der Diffusion, also den Transporteigenschaften der aktiven Verbindung überlagert (siehe dazu Kap. 3). Bei dem Potentialsprung muß beachtet werden, daß auch die elektrolytische Doppelschicht umgeladen wird und nach Gl. 2-125 ein kapazitiver Strom fließt, der um so größer wird, je größer die Elektrodenfläche und die Doppelschichtkapazität ist. Dieser kapazitive Strom kann in vielen Fällen nur schwer von dem faradayschen Strom getrennt werden. Im allgemeinen haben die kapazitiven Prozesse geringe Zeitkonstanten, d. h. sie verlaufen sehr schnell, während faradaysche Prozesse langsamer verlaufen. Insbesondere bei schnellen elektrochemischen Reaktionen mit hohen Werten für k_0 überlagern sich aber beide Prozesse.

Bei einem galvanischen Puls verfährt man entsprechend so, daß nach einer Stromänderung bei $t = 0$ die Überspannung als Funktion der Zeit aufgezeichnet wird. Hier gestaltet sich die IR-Korrektur leichter, weil der Strom ja bekannt ist. Aber auch in diesem Fall fließt ein kapazitiver Strom, solange sich die Überspannung ändert.

Die potentiostatischen und galvanostatischen Pulsmethoden sind wichtige elektroanalytische Methoden zur Untersuchung von schnellen elektrochemischen Reaktionen und zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Weil es „wichtige elektroanalytische Methoden“ sind, kann auf diese Aspekte der elektrochemischen Meßtechnik leider nicht weiter eingegangen werden und es wird auf die weiterführende Literatur verwiesen [1, 2, 33, 34].

2.4.5.5 Zyklische Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie oder auch Dreiecksspannungsmethode zählt zu den quasistationären Methoden (siehe Tab. 2.17). Das Potential der ME wird dabei langsam und zyklisch zwischen zwei definierten Potentialen, die auch Umkehrpotentiale genannt werden, variiert (siehe Abb. 2.41).

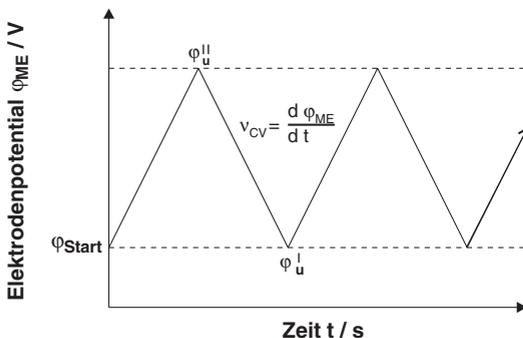


Abb. 2.41 Prinzip der zyklischen Voltammetrie (Dreiecksspannungsmethode)

Der experimentelle Parameter ist die konstante Potentialvorschubgeschwindigkeit v_{CV} :

$$v_{CV} = \frac{d\varphi_{ME}}{dt} \quad (2-223)$$

Die Umkehrpotentiale φ_U' und φ_U'' liegen im allgemeinen innerhalb des elektrochemischen Stabilitätsfensters des verwendeten Elektrolyten, d. h. bei einem anodischen Potential, bei dem die O_2 -Entwicklung noch nicht einsetzt und bei einem kathodischen Potential vor der einsetzenden H_2 -Bildung. Die zyklische Voltammetrie ist eine wichtige und oft angewandte Methode zur Charakterisierung und zur Prüfung der Meßbedingungen (z. B. Reinheit des Elektrolyten, der Elektroden, der Zelle, etc.) und für die ersten orientierenden Untersuchungen eines elektrochemischen Systems. Sie wird auch als eine sensitive elektrochemische Methode zur Untersuchung von elektrochemischen Reaktionen und Adsorptionsprozesse eingesetzt. Abb. 4.42 zeigt z. B. ein zyklisches Voltammogramm (engl.: *cyclic voltammogram*, CV) des Hydrochinon/Chinon-Redoxsystems an einer Glaskohlenstoffelektrode in Schwefelsäure. Eine gute Einführung in diese Methode mit vielen Beispielen aus der elektroorganischen Synthese bietet der Übersichtsartikel von Heinze [35].

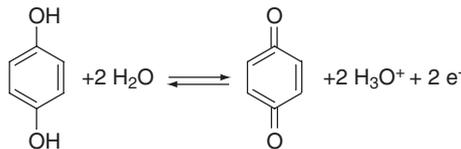
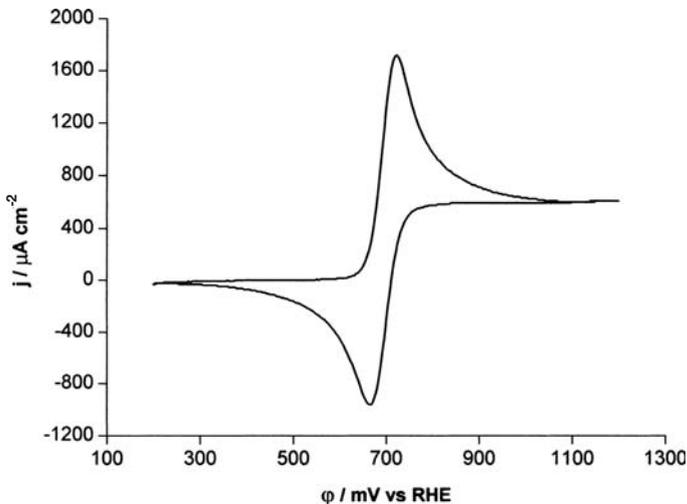


Abb. 2.42 Zyklisches Voltammogramm für das Hydrochinon/Chinon-Redoxsystem in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$; Meßelektrode: Glaskohlenstoff (*glassy carbon*); Gegenelektrode: Pt; $d\varphi_{ME}/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Mit Gl. 2-125 und 2-222 kann die Doppelschichtkapazität wie folgt ausgedrückt werden:

$$C_D = \frac{j_{\text{kap}}}{v_{\text{CV}}} \quad (2-224)$$

Durch Messen des kapazitiven Stromdichte j_{kap} bei Variation der Potentialvorschubgeschwindigkeit kann auf diese Weise die Doppelschichtkapazität bestimmt werden (siehe Abschnitt 2.3.3).

Mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie können Potentialunterschiede im Bereich von 10 mV in einem CV aufgelöst werden. Dies entspricht einer Energie E von

$$E = z \cdot F \cdot 0,01 \cdot V \approx 1 \cdot \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

oder etwa 1 % einer Adsorbatschicht auf der Elektrodenoberfläche [2].

2.4.5.6 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Schließlich sei noch die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) erwähnt. Bei dieser ebenfalls quasistationären Methode wird eine Wechselspannung mit einer kleinen Amplitude an die Elektroden angelegt und der daraus resultierende Strom gemessen (siehe Tab. 2.17). Man variiert die Frequenz der Wechselspannung f über einen großen Bereich (ca. 10^{-1} bis 10^5 Hz) und bestimmt die Impedanz Z . Auf diese Weise erhält man ein Impedanzspektrum mit $Z = f(\omega)$ und $\omega = 2 \pi f$. Die verschiedenen Elektrodenprozesse leisten dabei einen unterschiedlichen Beitrag zur gemessenen Impedanz. Die verschiedenen elektrochemischen Prozesse werden in einem elektronischen Ersatzschaltbild dargestellt. Mit Hilfe eines mathematischen Modells kann die gemessene Frequenz an das aufgestellte Ersatzschaltbild angepaßt werden. Allerdings können bei komplizierten Prozessen einem gemessenen Frequenzspektrum verschiedene Ersatzschaltbilder zugeordnet werden. In diesem Fall ist die physikalische Aussage des aufgestellten Modells fraglich und eine Auswertung wird erschwert.

Die EIS wird in der Praxis jedoch häufig eingesetzt, um qualitative Unterschiede, z. B. bei Langzeitversuchen (in der Korrosionsschutztechnik), oder den Einfluß einer Parametervariation auf die Impedanz zu untersuchen. Diese Methode ist deshalb in Sinne einer Qualitätskontrolle sehr hilfreich. In der Elektrochemie wird die EIS zum Studium von Adsorptionvorgängen und der Struktur der elektrolytischen Doppelschicht eingesetzt. Kinetische Messungen von Prozessen in der reziproken Zeitskala von 10^{-3} Hz Frequenz bis zu > 1 MHz sind mit einer speziellen Elektronik und schnellen Potentiostaten möglich.

Eine umfassende Darstellung der elektrochemischen Meßmethoden kann naturgemäß hier nicht gegeben werden. Eine Einführung in das elektrochemische Praktikum mit zahlreichen Versuchen zur elektrochemischen Meßtechnik gibt das Taschenbuch von R. Holze [33]. Weitere Details über die Meßtechnik, die Theorie zu den einzelnen Methoden und deren Auswertung finden sich in der entsprechenden Literatur zur Elektrochemie (wie z. B. in [1, 2, 34]).

Literatur

- 1 C.H. Hamann, W. Vielstich: *Elektrochemie*, 3. überarb. Aufl., Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- 2 A.J. Bard, L.R. Faulkner: *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, 2. Aufl., Wiley-VCH: New York, 2002.
- 3 J.M.G. Barthel, H. Krienke, W. Kunz: *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions – Modern Aspects* (Topics in Physical Chemistry Vol. 5), Steinkopff: Darmstadt, Springer: New York, 1998.
- 4 G. Kortüm: *Lehrbuch der Elektrochemie*, 4. neu bearb. Aufl., VCH: Weinheim, 1970.
- 5 D. Dobos: *Electrochemical Data. A Handbook for Electrochemists in Industry and Universities*, Elsevier: Amsterdam, 1975.
- 6 A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant: *Ion Transport Theory of Nonaqueous Electrolytes. LiClO₄ in γ -Butyrolactone: The Quasi Lattice Approach*, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1783–1791.
- 7 H. Wendt, G. Kreysa: *Electrochemical Engineering – Science and Technology in Chemical and Other Industries*, Springer: Heidelberg, 1999.
- 8 R.E. Meredith, C.W. Tobias: *Conduction in Heterogeneous Systems*, (Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 2), Wiley & Sons: New York, 1962, 15–47.
- 9 M. Ward, C.J. Roberts, D.R. Gabe: *Effects of Air Agitation on Conductivity in Acid Copper Electrodeposition Solutions*, *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) 457–466.
- 10 L.J.J. Janssen: *Effective Solution Resistivity in Beds Containing One Monolayer or Multilayers of Uniform Spherical Glass Beads*, *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) 507–509.
- 11 Winnacker-Küchler: *Chemische Technologie, Band 4, Metalle*, 4. Aufl., Hanser: München, 1986, 252ff.
- 12 H. Rickert: *Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe*, Springer: Berlin, Heidelberg, New York, 1973.
- 13 T. Kudo, F. Fueki: *Solid State Ionics*, VCH: Weinheim, 1990.
- 14 A.R. West: *Solid Electrolytes*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 93 (1989) 1235–1241.
- 15 F. Gray, M. Armand: *Polymer Electrolytes*, in: *Handbook of Battery Materials*, J.O. Besenhard (Hrsg), Wiley-VCH: Weinheim, 1999, 499–523.
- 16 M. Armand, J.Y. Sanchez, M. Gauthier, Y. Choquette: *Polymeric Materials for Lithium Batteries*, In: *Electrochemistry of Novel Materials-Fontiers of Electrochemistry*, J. Lipkowi, P.N. Ross (Hrsg), Weinheim: Wiley-VCH, 1994, 65–110.
- 17 P.D. Beattie, F.P. Orfino, V.I. Basura, K. Zychowska, J. Dong, C. Chuy, J. Schmeisser, S. Holdcroft: *Ionic Conductivity of Proton Exchange Membranes*, *J. Electroanal. Chem.*, 503 (2001) 45–56.
- 18 K.S. Pitzer (Hrsg): *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2. Aufl., CRC Press: Boca Raton, 1991.
- 19 M. Luckas, J. Krissmann: *Thermodynamik der Elektrolytlösungen. Eine einheitliche Darstellung der Berechnung komplexer Gleichgewichte*, Springer-Verlag: Berlin, 2001.
- 20 Z. Samec, T. Kakiuchi: *Charge Transfer Kinetics at Water-Organic Solvent Phase Boundaries*, in: *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol. 4, H. Gerischer, C.W. Tobias (Hrsg.), VCH: Weinheim, 1995, 297–361.
- 21 W. Schmickler, *Grundlagen der Elektrochemie*, Vieweg: Braunschweig, Wiesbaden, 1996.
W. Schmickler, *Interfacial Electrochemistry*, Oxford University Press: Oxford, New York, 1996.
- 22 P.C. Hiemenz: *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker: New York, Basel, 1977.
- 23 B.E. Conway: *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 1999.
- 24 A. Ban, H. Wendt: *Reinigung von Chemieabwässern durch potentialgesteuerte Adsorption an Aktivkohle*, in: *Gesellschaft Deutscher Chemiker Monographie Bd. 14, Elektrochemische Reaktionstechnik und Synthese*, J. Russow, G. Sandstedt, R. Staab (Hrsg.), Frankfurt/M., 1999, 278–284.
- 25 B.E. Conway, E. Ayranci, H. Al-Maznai: *Use of Quasi-3-Dimensional Porous Electrodes for Adsorption and Electrocatalytic Removal of Impurities from Waste-Waters*, *Electrochim. Acta*, 47 (2001) 705–718.
- 26 J. Lipkowsky, P.N. Ross: *Adsorption of Molecules at Metal Electrodes*, VCH: Weinheim, 1992.

- 27 J. Lipkowsky, P.N. Ross: *Electrocatalysis*, Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- 28 E. Heitz, G. Kreysa: *Grundlagen der Technischen Elektrochemie*, VCH: Weinheim, 1977.
- 29 A.M. Couper, D. Pletcher. F.C. Walsh: *Electrode Materials für Electrosynthesis*, Chem. Rev., 90 (1990) 837–865.
- 30 S. Trasatti: *Transition Metal Oxides: Versatile Materials for Electrocatalysis*, in: *Electrochemistry of Novel Materials – Frontiers of Electrochemistry*, J. Lipkowsky, P.N. Ross (Hrsg.), VCH: Weinheim, 1994, 207–295.
- 31 M. Wohlfahrt-Mehrens: *Untersuchungen der anodischen Sauerstoffentwicklung an verschiedenen Elektrokatalysatoren*, Diplomarbeit, Universität Bonn, 1985.
- 32 E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E.S. Smotkin, T.E. Mallouk: *Combinatorial Electrochemistry: A High Parallel, Optical Screening Method for Discovery of Better Electrocatalysts*, Science, 280 (1998) 1735–1737.
- 33 R. Holze: *Elektrochemisches Praktikum*, Teubner: Stuttgart, 2001.
- 34 Southampton Electrochemistry Group (R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson): *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood: Chichester, 1985.
- 35 J. Heinze: *Cyclovoltammetrie – die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers*, Angew. Chem., 96 (1984) 823–916.

3

Transportprozesse in der elektrochemischen Verfahrenstechnik

Elektrochemische Reaktionen können an der Elektrodenoberfläche nur dann dauerhaft ablaufen, wenn die elektrochemisch aktiven Verbindungen aus dem Inneren des Elektrolyten ständig an die Elektrodenoberfläche gelangen und die gebildeten Produkte wieder von ihr abtransportiert werden. Wenn die elektrochemische Reaktion mit einer wesentlich höheren Geschwindigkeit erfolgt als der Stofftransport – das ist bei hohen Durchtrittsstromdichten der Fall –, wird der Strom durch die Transportgeschwindigkeit der elektrochemisch aktiven Verbindungen begrenzt. Man spricht dann von einem Grenzstrom bzw. von einer Grenzstromdichte.

Darüber hinaus kommt es bei Stromfluß in dem Reaktor durch die begrenzte elektronische Leitfähigkeit der Elektroden und durch den Widerstand im Elektrolyten zu einer Wärmeentwicklung. Der Wärmetransport muß deshalb ebenfalls berücksichtigt werden.

Bei der Behandlung der verschiedenartigen Transportprozesse unterscheidet man in der ECVT zwischen

1. Transport zwischen dem elektrochemischen Reaktor und seiner Umgebung/ Peripherie
2. Transport innerhalb des Reaktors

Im ersten Fall werden die Energie- und Massenströme zwischen einem Reaktor und seiner Umgebung betrachtet. Stoff- und Wärmetransport im Reaktor werden bei dieser Bilanzierung nicht berücksichtigt.

Transportprozesse innerhalb eines Reaktors treten dann auf, wenn entweder die Temperatur, die Konzentrationen, das Potential zwischen den Elektroden oder die Geschwindigkeit von fließenden Fluiden vom Ort im Reaktor abhängen und somit Gradienten dieser Größen vorhanden sind. Diese Gradienten treten immer dann auf, wenn an der Elektrode durch den Stromfluß ein chemischer Umsatz stattfindet oder durch eine äußere Kraft entweder der Elektrolyt oder auch die Elektrode bewegt wird.

Die Transportprozesse werden nach Art des Gradienten bezeichnet:

- Temperaturgradient \Rightarrow Wärmetransport
- Konzentrationsgradient \Rightarrow Diffusion

- Potentialgradient \Rightarrow Migration
- Geschwindigkeitsgradient \Rightarrow Konvektion

Im Betrieb eines elektrochemischen Reaktors ist der Strom von den Transporteigenschaften der verwendeten Materialien abhängig. Z. B. beeinflusst der Diffusionskoeffizient einer Verbindung deren Stofftransport in einer Lösung.

Der Wärmetransport wird in Abschnitt 3.2. behandelt. Auf die Diskussion von Diffusion, Migration, Konvektion und die Berechnung des elektrochemischen Stroms wird in Abschnitt 3.3 eingegangen.

In der elektrochemischen Reaktionstechnik ist darüber hinaus die Verteilung von Ladungen an der Elektrodenoberfläche während einer elektrochemischen Reaktion von großer technischer Bedeutung, unterschiedliche lokale Stromdichten führen zu einer Herabsetzung der Stromausbeute. Die Diskussion der Stromverteilungen wird deshalb abschließend in Abschnitt 3.4 diskutiert.

Bevor wir uns mit Transportprozessen im Inneren des Reaktors beschäftigen, soll das Prinzip der Bilanzierung von Masse und Energie eines elektrochemischen Reaktors im Austausch mit seiner Peripherie diskutiert werden.

3.1

Massen- und Energiebilanz elektrochemischer Reaktoren

Die Massen- und Energiebilanzierung von Reaktoren ist eine der wichtigsten verfahrenstechnischen Aufgaben. Das allgemeine Prinzip der Bilanzierung besteht darin, die zeitlichen Änderungen der im Bilanzraum ein- und austretenden Stoff- und Energieströme zu erfassen. In Abb. 3.1 sind die Zustandsgrößen eines elektrochemischen Reaktors sowie die Stoff- und Energiegrößen zusammengefasst, die zwischen Reaktor und Umgebung ausgetauscht werden können. Der Bilanzraum ist

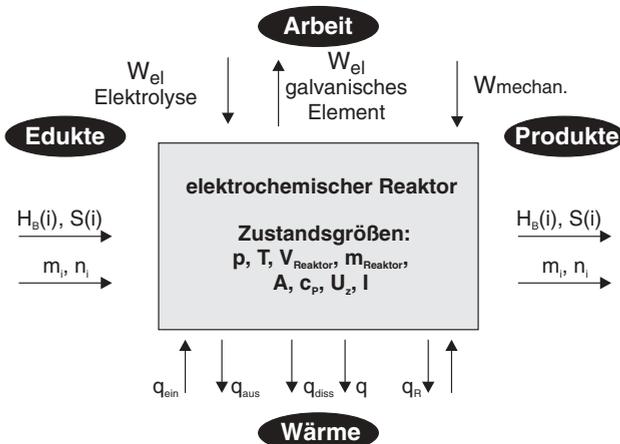


Abb. 3.1 Massen- und Energiebilanz in einem elektrochemischen Reaktor

also der Reaktor. Seine Peripherie mit z. B. Pumpen, Verdichtern oder externen Wärmetauschern wird dabei nicht berücksichtigt.

Die zeitliche Änderung der extensiven Größen Volumen, Masse, Stoffmenge und Wärme führt zu Stoff- und Energieflüssen. In der Verfahrenstechnik und der Technischen Chemie gilt für die zeitliche Änderung einer Größe x die allgemeine Schreibweise:

$$\frac{dx}{dt} = \dot{x} \quad (3-1)$$

3.1.1

Massenbilanz

Für die Gesamtmassenbilanz gilt, daß die zeitliche Änderung der Gesamtmasse im Reaktor durch den ein- und austretenden Gesamtmassenstrom (z. B. in der Einheit g s^{-1}) hervorgerufen wird (siehe auch Lehrbücher der Chemischen Reaktionstechnik, z. B. [1]):

$$\dot{m} = \dot{m}_{\text{ein}} - \dot{m}_{\text{aus}} \quad (3-2)$$

Dabei gilt die Konstanz der Masse für alle ein- und ausströmenden Stoffe i :

$$\dot{m} = \sum_i \dot{m}_i \quad (3-3)$$

Die Massenströme lassen sich auch vorteilhaft als Volumenströme mit den zugehörigen Dichten ausdrücken:

$$\dot{m}_{\text{ein}} = \rho_{\text{ein}} \cdot \dot{V}_{\text{ein}} \quad \text{und} \quad \dot{m}_{\text{aus}} = \rho_{\text{aus}} \cdot \dot{V}_{\text{aus}} \quad (3-4)$$

Die zeitliche Änderung der Stoffmenge einer Komponente i wird nicht nur durch die ein- und ausgehenden Stoffmengenströme bedingt. Zusätzlich muß der Verbrauch bzw. die Produktion von Stoffen durch chemische und/oder elektrochemische Reaktionen berücksichtigt werden:

$$\dot{n}_i = \dot{n}_{i,\text{ein}} - \dot{n}_{i,\text{aus}} + \dot{n}_{i,\text{R}} \quad (3-5)$$

Für die Umrechnung von der Massen- in die Ladungsbilanz gilt das Faraday-Gesetz (siehe Gl. 1-14). Damit kann der letzte Term in Gl. 3-5 für den Fall einer elektrochemischen Reaktion umgeschrieben werden:

$$\dot{n}_{i,\text{R}} = \frac{I_{\text{farad}}}{z \cdot F} \quad (3-6)$$

In Gl. 3-6 ist zu beachten, daß es sich um den reinen faradayschen Strom I_{farad} handelt, der nicht mit dem durch den Reaktor fließenden Gesamtstrom zu verwechseln ist, denn mit der Stromausbeute β gilt:

$$I_{\text{farad}} = \beta \cdot I_{\text{ges}} \quad (3-7)$$

3.1.2

Energiebilanz

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik setzt sich bei einem konstanten Druck die Enthalpieänderung im Reaktor aus der ausgetauschten Wärme q und der (Nichtvolumen-) Arbeit w zusammen (siehe auch Lehrbücher zur Physikalischen Chemie bzw. Thermodynamik):

$$\Delta H = q + w \quad (3-8)$$

Bei einer reversiblen Prozeßführung ist die Wärmemenge q mit dem Term $T \Delta_R S$ gleichgesetzt, der der Anergie bzw. dem nicht nutzbaren Wärmeanteil im System entspricht. Ein elektrochemisches System kann Arbeit w in Form von elektrischer Arbeit (w_{elektr}) leisten, die dann auch der Freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ entspricht (siehe Abschnitt 2.2.2).

Zusätzlich kann an einem elektrochemischen Reaktor mechanische Arbeit (w_{mechan}) in Form von Wellenarbeit, Volumenarbeit etc. geleistet werden. Diese tritt dann auf, wenn z. B. Rührer oder Pumpen zum Transport der Reaktionspartner verwendet werden. Die verschiedenen Arbeitsformen sind in Abb. 3.1 zusammengefaßt.

Bei der elektrischen Arbeit w_{elektr} unterscheidet man bekanntlich je nach Betriebsweise des Reaktors zwischen Elektrolyse und galvanischem Element. Mit der Ladungsmenge Q (bzw. mit $I = dQ/dt$) und der Zellspannung U_Z kann die elektrische Arbeit berechnet werden:

$$w_{\text{elektr}} = -I \cdot U_Z \cdot t \quad (3-9)$$

Unter Beachtung des Vorzeichens in Gl. 3-9 ergibt sich für die Elektrolyse mit negativer Zellspannung eine positive elektrische Arbeit, d. h. der Reaktor nimmt elektrische Energie auf. Für das galvanische Element kehren sich die Vorzeichen entsprechend um.

Für die Bilanzierung der elektrischen Energie in einem galvanischen Element definiert man einen elektrischen Wirkungsgrad η_{elektr} , der das Verhältnis der nutzbaren elektrischen Arbeit w_{elektr} zur aufgebrauchten Wärmemenge q bzw. dem Energieinhalt des Brennstoffs angibt. Der chemische Energieinhalt eines Brennstoffs entspricht bei konstantem Druck und Temperatur der molaren Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ für den vollständigen Umsatz mit Sauerstoff. Für den elektrischen Wirkungsgrad gilt dann mit der stromabhängigen Zellspannung $U_Z(I)$ und dem Faraday-Gesetz:

$$\eta_{\text{elektr}} = \frac{|w_{\text{elektr}}|}{|q|} = \frac{z \cdot F \cdot U_Z(I)}{|\Delta_R H|} \quad (3-10)$$

Die Angabe des elektrischen Wirkungsgrads in Gl. 3-10 bezieht sich auf die Spannung U_Z einer Einzelzelle und gilt unter stationären Bedingungen, d. h. wenn sich die Zellspannung nicht mit der Zeit ändert. An- und Abfahrvorgänge einer Brennstoffzelle sind dabei nicht berücksichtigt. In der Praxis werden mehrere Einzelzellen zu einem Zellenstapel verbunden und die gesamte Spannung ist dann die Summe der einzelnen Zellspannungen (siehe dazu weitere Details in Kap. 4 und 7). Die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ kann mit Hilfe der Bildungsenthalpien der Edukte und Produkte nach Gl. 2-56 bilanziert werden.

Für die Berechnung des elektrischen Wirkungsgrads wird die elektrische Leistung eines galvanischen Elements auch auf die theoretische Gesamtleistung des Reaktors P_{ges} bezogen:

$$\eta_{\text{elektr}} = \frac{I \cdot U_Z}{|P_{\text{ges}}|} \quad (3-11)$$

Die Größe P_{ges} stellt die thermodynamisch maximal mögliche Leistung dar. Sie lässt sich aus dem Massenstrom und der molaren Reaktionsenthalpie des eingesetzten Brennstoffs berechnen:

$$P_{\text{ges}} = -\dot{m}_{\text{Brennstoff}} \cdot \frac{\Delta_R H}{M_{\text{Brennstoff}}} \quad (3-12)$$

bzw. mit der spezifischen Reaktionsenthalpie $\Delta_R h$ (in der Einheit kJ kg^{-1}) und dem Volumenstrom des Brennstoffs (Gl. 3-4):

$$P_{\text{ges}} = -\rho_{\text{Brennstoff}} \cdot \dot{V}_{\text{Brennstoff}} \cdot \Delta_R h \quad (3-13)$$

Die stromabhängige Zellspannung U_Z eines galvanischen Elements wird experimentell bei einem definierten Strom ermittelt und setzt sich aus der Gleichgewichtsspannung abzüglich aller Überspannungsanteile η_i und den Widerständen R_i des Elektrolyten, der Kontakte und der Leitungen zusammen:

$$U_Z = -\frac{\Delta_R G}{z \cdot F} - \sum |\eta_i| - \sum I \cdot R_i \quad (3-14)$$

Mit Gl. 2-63 erhält man aus Gl. 3-14:

$$U_Z = U_0 - \sum |\eta_i| - \sum I \cdot R_i \quad (3-15)$$

Bei einer Elektrolyse bilanziert man die eingesetzte elektrische Energie meist über die Stromausbeute β und durch Angabe des spezifischen elektrischen Energieverbrauchs ω_{spez} . Dieser kann dann entweder auf die Molmasse des Produkts P

$$\omega_{\text{spez}} = \frac{z \cdot F \cdot |U_Z(I)|}{\beta \cdot M_P} \quad (3-16)$$

(Einheit kWh kg^{-1}) oder auf das Molvolumen (meist im Normzustand in kWh m^{-3}) des Produkts bezogen werden:

$$\omega_{\text{Vol}} = \frac{z \cdot F \cdot |U_z(I)|}{\beta \cdot V_{\text{M,P}}} \quad (3-17)$$

Weil bei einer Elektrolyse die Zellspannung negativ ist, wird in Gl. 3-16 und 3-17 der Betrag von U_z verwendet.

3.1.3

Wärmebilanz

Die zweite Energieform ist die ausgetauschte Wärme (siehe Abb. 3.1). Die Wärmeänderung wird durch die ein- und ausgehenden Wärmeströme \dot{q}_{ein} bzw. \dot{q}_{aus} , durch die Wärmeproduktion \dot{q}_R während der elektrochemischen Reaktion und durch den Wärmeaustausch \dot{q}_{WA} zwischen dem Reaktor und seiner Umgebung verursacht. Für den Nettowärmestrom gilt dann:

$$\dot{q}_{\text{netto}} = \dot{q}_R + \dot{q}_{\text{ein}} - \dot{q}_{\text{aus}} - \dot{q}_{\text{WA}} \quad (3-18)$$

Betrachten wir zuerst den durch die elektrochemische Reaktion bedingten Wärmestrom \dot{q}_R . Für eine thermodynamisch vollständige Wärmebilanz definiert man die sogenannte thermoneutrale Gleichgewichtsspannung U_0^{th} :

$$U_0^{\text{th}} = -\frac{\Delta_R H}{z \cdot F} \quad (3-19)$$

Die thermoneutrale Gleichgewichtsspannung ist eine rein theoretische Größe. Sie gibt die Gleichgewichtsspannung an für den Fall, daß der chemische Energieinhalt vollständig in elektrische Energie umgewandelt wird. Dies ist jedoch nach dem Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunkts nicht möglich. Realisierbar ist nur die Gleichgewichtsspannung U_0 , die sich aus der Freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ nach Gl. 2-63 ergibt. Die Gleichgewichtsspannung U_0 kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$U_0 = U_0^{\text{th}} + \frac{T \cdot \Delta_R S}{z \cdot F} \quad (3-20)$$

Der Term $T\Delta_R S/zF$ in Gl. 3-20 stellt den nicht nutzbaren entropischen Wärmeanteil (Anergie) des elektrochemischen Systems im Gleichgewicht dar. Wenn der Term $T\Delta_R S = 0$ wird, ist $U_0 = U_0^{\text{th}}$. Dies ist jedoch nur am absoluten Nullpunkt der Fall.

Unter Berücksichtigung der thermoneutralen Spannung U_0^{th} ergibt sich dann für die Zellspannung bei Stromfluß (d. h. im Nichtgleichgewicht):

$$U_z = U_0^{\text{th}} + \frac{T \cdot \Delta_R S}{z \cdot F} - \sum |\eta_i| - \sum I \cdot R_i \quad (3-21)$$

Der Wärmestrom \dot{q}_R wird dann aus dem Strom und allen Überspannungsanteilen ΔU berechnet:

$$\dot{q}_R = -I \cdot (U_0^{\text{th}} - U_Z) = -I \cdot \Delta U \quad (3-22)$$

In Gl. 3-22 ist der Überspannungsanteil der Anergie enthalten. Bei einer negativen Reaktionsenthalpie ergibt sich nach Gl. 3-19 eine positive thermoneutrale Spannung. In einem galvanischen Element ist bei Stromfluß $U_Z < U_0^{\text{th}}$, und die elektrochemische Reaktion verursacht unter Beachtung des Vorzeichens in Gl. 3-22 einen Wärmestrom aus dem Reaktor in die Umgebung. Je höher der Strom, desto kleiner ist die Zellspannung U_Z und um so mehr Wärme wird von einer Brennstoffzelle oder einer Batterie produziert. Bei $U_Z = 0$ liegt der Kurzschlußstrom vor, die Wärmeproduktion ist maximal und dem galvanischen Element kann keine elektrische Energie mehr entnommen werden.

Wenn man von Gl. 3-14 ausgeht, erhält man den nutzbaren Wärmestrom \dot{q}'_{th} , der nicht den entropischen Wärmeanteil (Anergie) enthält:

$$\dot{q}'_{\text{th}} = -I \cdot (U_0 - U_Z) = -I \cdot \Delta U' \quad (3-23)$$

Beispiel 3.1

Für das elektrochemische Gleichgewicht



ergibt sich für die thermoneutrale Spannung nach Gl. 3-19 unter Standardbedingungen:

$$U_{00}^{\text{th}} = -\frac{-285,83 \cdot 10^3 \cdot \text{V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \cdot 96\,485 \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,481 \text{ V}$$

Der Wert für $U_0^{\text{th}} = 1,481 \text{ V}$ gilt für ein galvanisches Element, d. h. die Reaktion 2-50 verläuft von links nach rechts.

Für den Elektrolysebetrieb kehrt sich die Richtung der Reaktion und das Vorzeichen von U_{00}^{th} um. In diesem Fall muß unterhalb einer Zellspannung von $|-1,48 \text{ V}|$ nach Gl. 3-22 der Zelle Strom und Wärme zugeführt werden ($\dot{q}_R > 0$). Bei Zellspannungen von $> |-1,48 \text{ V}|$ wird der Therm ($U_{00}^{\text{th}} - U_Z$) positiv und mit Gl. 3-22 wird $\dot{q} < 0$. Der Reaktor produziert dann Wärme. Um die Reaktortemperatur auf einem konstanten Wert zu halten, muß der Wärmestrom \dot{q}_R abgeführt werden.

Beispiel 3.2

Die Chloralkalielektrolyse verläuft nach:



und hat unter Standardbedingungen eine Gleichgewichtsspannung von $U_{00} = -2,198 \text{ V}$ (siehe Beispiel 2.4). Fließt ein Strom von 40 kA durch die Zelle, wird eine Zellspannung von $U_Z = 3,7 \text{ V}$ gemessen.

- A) Zu berechnen ist der Wärmestrom.
 B) Die pro Formelumsatz produzierte Wärmemenge q_M in kJ mol^{-1} soll berechnet werden

Lösung:

A)

Bei der Elektrolyse bezieht man die Überspannungsanteile auf die Gleichgewichtsspannung U_{00} und benutzt Gl. 3-23. Der gesamte Überspannungsanteil der Zelle (kinetische Hemmungen an den Elektroden, Elektrolytwiderstand, Kontaktwiderstände, etc.) ist dann:

$$\Delta U' = -2,198 \text{ V} - (-3,7 \text{ V}) = 1,502 \text{ V}$$

Der Wärmestrom errechnet sich dann wie folgt:

$$\begin{aligned} \dot{q}'_R &= 1,502 \text{ V} \cdot 40\,000 \text{ A} \\ \dot{q}'_R &= 60,08 \text{ kW} = 60,08 \text{ kJ} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

B)

Die Wärmemenge pro Formelumsatz, q_M , läßt sich aus dem Quotienten aus Wärme- und Molenstrom berechnen. Der Molenstrom ergibt sich aus dem Faraday-Gesetz mit Gl. 3.6. Damit kann q_M mit folgender Formel berechnet werden:

$$q_M = \frac{\dot{q}'_R \cdot z \cdot F}{I} \quad (3-25)$$

Einsetzen liefert den Zahlenwert für q_M :

$$q_M = \frac{60,08 \text{ kJ} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 2 \cdot 96,485 \text{ kA} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}}{40 \text{ kA}} = 289,84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ein- und ausgehende Massenströme von Fluiden in einem Reaktor können die Wärmemenge q_{ein} bzw. q_{aus} transportieren. Diese Wärmeströme \dot{q}_{ein} und \dot{q}_{aus} in Gl. 3-18 werden durch Wärmeüberträger entweder in den Reaktor eingebracht (Heizen) oder ausgeht (Kühlen). Soll die Temperatur im Reaktor konstant sein, muß dafür gesorgt werden, daß freiwerdende Reaktionswärme durch einen Wärmeüberträger abgeführt wird und damit ständig $|\dot{q}_R| = |\dot{q}_{\text{aus}}|$ ist.

In der Praxis werden als Wärmeüberträger meist Wasser oder Luft verwendet. Es können jedoch auch spezielle Verbindungen eingesetzt werden (z. B. Wasser-Glykol-Mischungen, siehe Abschnitt 3.2). Wenn ein (flüssiger) Elektrolyt zur Erhöhung des Stofftransports (siehe Abschnitt 3.3) durch den Reaktor gepumpt wird, kann dieser gleichzeitig als Wärmeüberträger dienen.

Für jeden strömenden Wärmeüberträger i muß die Bilanz aufgestellt werden, und man erhält mit dem Massenstrom und der jeweiligen Wärmekapazität $c_{p,i}$ den Wärmestrom \dot{q}_{WT} :

$$\dot{q}_{\text{WT}} = \dot{q}_{\text{ein}} - \dot{q}_{\text{aus}} = \sum \dot{m} \cdot c_{p,i} \cdot (T_{\text{ein}} - T_{\text{aus}}) \quad (3-26)$$

Gl. 3-26 gilt für einphasige Systeme, in denen keine Phasenumwandlungen auftreten. Mit Hilfe eines Wärmeübertragers kann auf diese Weise die Reaktionswärme q_R' aus dem Reaktor transportiert werden. In vielen elektrochemischen Verfahren ist q_R' eine „Abfallwärme“, die durch das niedrige Temperaturniveau in elektrochemischen Reaktoren (meist im Bereich von Raumtemperatur bis ca. 60 °C) nicht weiter als Prozeßwärme für andere Verfahren genutzt werden kann. Bei Brennstoffzellen ist das Temperaturniveau meist höher. Wärme kann in diesem Fall aus dem elektrochemischen Reaktor ausgekoppelt werden und der Gesamtwirkungsgrad erhöht sich. Dieser ist dann die Summe des elektrischen und des thermischen Wirkungsgrads – bezogen auf den Energieinhalt des eingesetzten Energieträgers.

Wenn der elektrochemische Reaktor nicht thermisch isoliert ist und eine Temperaturdifferenz zwischen Reaktor und Umgebung herrscht, findet ein Wärmeaustausch zwischen dem Reaktor und der Umgebung statt, der durch folgenden Term gegeben ist:

$$\dot{q}_{WA} = \alpha_m \cdot A \cdot (T_{\text{Reaktor}} - T_{\text{Umgebung}}) \quad (3-27)$$

In der Praxis verwendet man den mittleren Wärmeübergangskoeffizienten α_m , um den auf die Austauschfläche A bezogenen Wärmestrom \dot{q}_{WA} zu ermitteln. Nach Gl. 3-27 hat α_m die Einheit $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$. Ursache für diesen Wärmestrom sind die dissipativen Wärmeanteile und eine unzureichende Isolierung der Reaktorwände. Auf eine etwas detailliertere Diskussion des Wärmetransports wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

Beispiel 3.3

Eine Membran-Brennstoffzelle bestehend aus 36 Einzelzellen produziert bei einer Reaktortemperatur von 70 °C elektrische Energie. Als Brennstoff dient reiner Wasserstoff. Luft ist das Oxidant. Beide Gase haben einen Druck von 0,3 MPa. Die Zellreaktion ist:



Der Reaktor wird auf der Wasserstoffseite im sogenannten „dead-end“-Betrieb gefahren. Das bedeutet, daß der Wasserstoffdruck über ein Reduzierventil eingestellt wird. Bei einem Reaktorstrom von $I = 170 \text{ A}$ fließt H_2 aus dem Tank in den Reaktor. Am Durchflußmesser FI 1 wird dann ein Massenstrom von $0,061 \text{ g s}^{-1}$ gemessen (siehe Abb. 3.2). Auf der anderen Seite wird Luft auf 0,3 MPa verdichtet und im Überschuß durch die Brennstoffzelle geleitet. Am Reaktorausgang wird ein Luftstrom von 8 g s^{-1} am FI 2 gemessen.

Die Einzelzellen werden in Serie zu einem sogenannten Zellenstapel verschaltet. Die Reaktorspannung hat bei 170 A den Wert $U_R = 22,34 \text{ V}$. Die elektrische Leistung der Brennstoffzelle beträgt danach 3800 W.

Die Reaktionswärme wird mit Hilfe einer Wasserkühlung abgeführt. Der Massenstrom von Wasser ist 30 g s^{-1} . Der Luftstrom durch die Zelle trägt weitere Wärme aus. Die Zu- und Ablauftemperatur betragen für

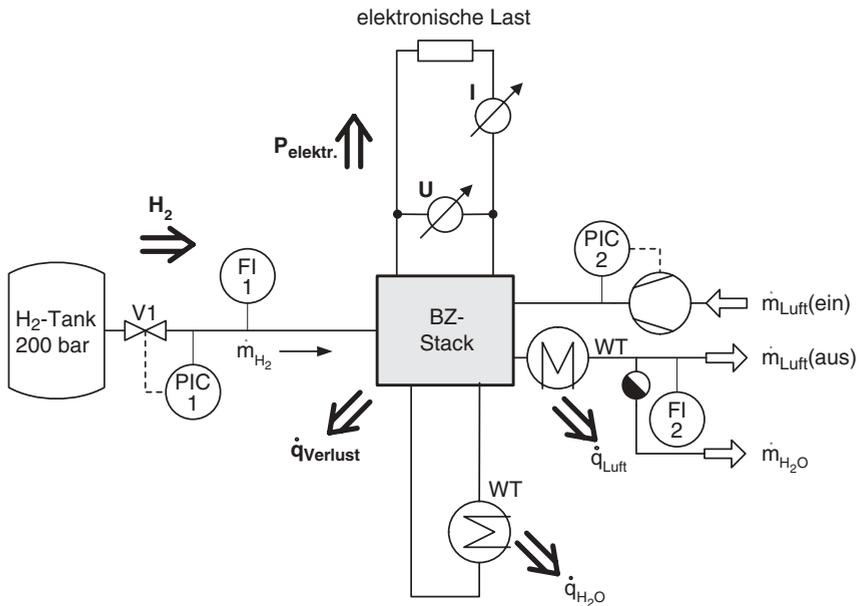


Abb. 3.2 Vereinfachtes Verfahrensfliessbild einer Brennstoffzelle mit peripheren Einheiten zur Aufstellung der Massen- und Energiebilanz; PI: Druckanzeige; PIC: Druckregler; FI: Massenflussanzeige; WT: Wärmetauscher; V: Ventil

Wasser: $T_{\text{ein}} = 20\text{ °C}$; $T_{\text{aus}} = 45\text{ °C}$ (Mittelwert der Wärmekapazität:
 $c_p = 4,178\text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1}$)

Luft: $T_{\text{ein}} = 20\text{ °C}$; $T_{\text{aus}} = 45\text{ °C}$ (Mittelwert der Wärmekapazität:
 $c_p = 1,007\text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1}$)

Ein vereinfachtes Verfahrensfliessbild mit den Massen- und Energieströmen ist in Abb. 3.2 dargestellt.

Mit den oben genannten experimentellen Daten soll eine Energiebilanz der Brennstoffzelle durchgeführt werden.

Lösung:

Die Gesamtleistung des Reaktors ergibt sich aus dem Massenstrom des Energieträgers Wasserstoff mit Gl. 3-12:

$$P_{\text{ges}} = \dot{m}(\text{H}_2) \cdot \frac{\Delta_R H}{M(\text{H}_2)}$$

Also ist die Gesamtleistung der Brennstoffzelle:

$$P_{\text{ges}} = 0,061 \cdot \text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \frac{-285 \cdot 10^3 \cdot \text{W} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = -8690 \text{ W}$$

Das negative Vorzeichen zeigt an, daß die Leistung von der Brennstoffzelle abgegeben wird.

Die Spannung einer der 36 Einzelzellen läßt sich wie folgt berechnen:

$$U_Z = \frac{U_R}{36} = \frac{22,337 \cdot \text{V}}{36} = 0,621 \text{ V}$$

und damit der elektrische Wirkungsgrad nach Gl. 3-10:

$$\eta_{\text{elektr}} = \frac{2 \cdot 96\,485 \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,621 \cdot \text{V}}{285 \cdot 10^3 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,42$$

Bezieht man dagegen die elektrische Leistung (3800 W) auf die Gesamtleistung (8690 W), erhält man für den elektrischen Wirkungsgrad einen Wert von 43 %, was eine gute Übereinstimmung bedeutet.

Der durch die Wasserkühlung ausgetragene Wärmestrom ergibt sich nach Gl. 3-27 wie folgt:

$$\dot{q}_{\text{H}_2\text{O}} = 30 \cdot \text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 4,190 \cdot \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (-25 \cdot \text{K}) = -3140 \text{ W}$$

Bezogen auf die Gesamtleistung von 8700 W ist der thermische Wirkungsgrad $\eta_{\text{therm}} = 0,36$, d. h. 36 % der eingesetzten chemischen Energie des Wasserstoffs kann als nutzbare Wärme der Brennstoffzelle entnommen werden.

Der durch den Luftstrom ausgetragene Wärmestrom läßt sich in analoger Weise berechnen:

$$\dot{q}_{\text{Luft}} = 8 \cdot \text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 1,007 \cdot \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (-25 \cdot \text{K}) = -200 \text{ W}$$

Die Wärmeverluste $\dot{q}_{\text{Verluste}}$ ergeben sich durch den dissipativen Anteil und durch den Wärmeaustausch mit der Umgebung. Sie lassen sich mit Hilfe der Gesamtleistung, der elektrischen Leistung und mit \dot{q}_{Luft} bzw. $\dot{q}_{\text{H}_2\text{O}}$ bilanzieren:

$$\dot{q}_{\text{Verluste}} = P_{\text{ges}} - P_{\text{elektr}} - \dot{q}_{\text{Luft}} - \dot{q}_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\dot{q}_{\text{Verluste}} = -(8690 - 3800 - 3140 - 200) \text{ W} = -1550 \text{ W}$$

Der Gesamtwirkungsgrad setzt sich aus dem elektrischen und dem thermischen Anteil zusammen. Bezogen auf den Brennwert des eingesetzten Wasserstoffs ist dann:

$$\eta_{\text{ges}} = \eta_{\text{elektr}} + \eta_{\text{therm}} = 0,42 + 0,36 = 0,78$$

Für die Energiebilanz wurde die Brennstoffzelle nach Abb. 3.2 als Bilanzraum festgelegt. Für eine erweiterte Energiebilanz müßte die Leistung des Kompressors für die Luftversorgung und für die notwendige Meß- und Regeltechnik

berücksichtigt werden (siehe Abb. 3.2). Die elektrische Leistung von $P_{\text{elektr}} = 3800 \text{ W}$ würde sich dann um die entsprechenden Beträge vermindern und damit auch der elektrische Wirkungsgrad.

Abb. 3.3 zeigt eine aus der Literatur entnommene Energiebilanz für eine Membran-Brennstoffzelle mit 36 Einzelzellen [2]. Man erkennt, daß unterhalb eines Zellenstroms von 50 A die Zelltemperatur $< 70^\circ\text{C}$ und die Wasserkühlung noch nicht eingeschaltet ist. Oberhalb von 50 A kann dann Wärme aus der Brennstoffzelle mit Hilfe von $\dot{q}_{\text{H}_2\text{O}}$ ausgekoppelt werden und die Zelltemperatur wird durch die Wasserkühlung auf 70°C konstant gehalten.

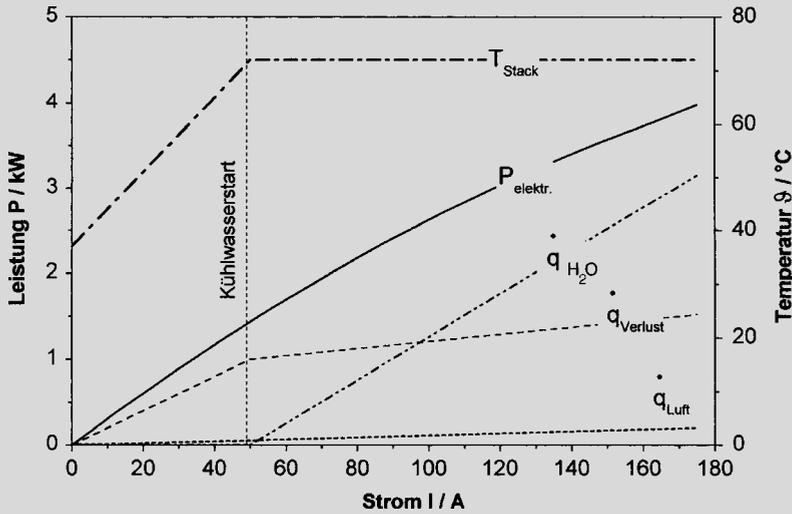


Abb. 3.3 Elektrische Leistung und Verlustwärmeströme in einer Membran-Brennstoffzelle in Abhängigkeit von der angelegten Stromdichte (aus [2])

In der ECVT muß ein weiterer Beitrag zum Wärmetransport zwischen Reaktor und Umgebung berücksichtigt werden, wenn ein Teil der im Reaktor entstehenden Wärme durch elektrolytisch gebildete Gase abgeführt wird. Dies ist vor allem bei offenen Reaktoren der Fall, wie sie z. B. in der Galvanotechnik benutzt werden. Dort bildet sich an der Anode meist gasförmiger Sauerstoff, der durch den Elektrolyten an die Oberfläche perlt. Wenn man voraussetzt, daß die Gasentwicklung nicht zu hoch ist, wird sich das Gas auf seinem Weg durch einen wäßrigen Elektrolyten mit Wasserdampf sättigen. Zusätzlich muß dann die Verdampfungsenthalpie des Wassers $\Delta_V H_{\text{H}_2\text{O}}$ berücksichtigt werden. Für den durch das Gas abgeführten Wärmestrom \dot{q}_{Gas} erhält man unter diesen Bedingungen folgenden Ausdruck [3]:

$$\dot{q}_{\text{Gas}} = \dot{m}_{\text{Gas}} \cdot c_{p,g} \cdot (T_E - T_U) + \dot{m}_{\text{Gas}} \cdot \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{p} \cdot \Delta_V H_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3-28)$$

mit dem Massenstrom des durch Elektrolyse entstandenen wasserdampfgesättigten Gases \dot{m}_{Gas} , der Wärmekapazität des Gasgemisches $c_{p,g}$, den Temperaturen des

Elektrolyten (T_E) und der Umgebung (T_U), dem Partialdruck von Wasser p_{H_2O} und dem Gesamtdruck p . Der Massenstrom \dot{m}_{Gas} kann dann mit Hilfe des Faraday-Gesetzes unter Berücksichtigung der Stromausbeute für die Bildung des Gases und mit dem Dampfdruck des Wassers bei der Temperatur des Elektrolyten berechnet werden.

Bei der Betrachtung des Wärmetransports zwischen Reaktor und Umgebung läßt sich zusammenfassend sagen, daß die Wärmeproduktion in einem elektrochemischen Prozeß in vielen Fällen unerwünscht ist. Nicht unerhebliche Reaktionswärmen entstehen insbesondere bei hohem Stromfluß durch die einzelnen kinetisch bedingten Überspannungen an den Elektroden und durch den Widerstand des Elektrolyten. Daraus ergeben sich die entsprechenden Anforderungen hinsichtlich Auswahl der Materialien, Konstruktion des Reaktors und Verfahrenstechnik beim Betrieb. Auf Einzelheiten bei Auslegung und Betrieb von Reaktoren wird in Kap. 4 näher eingegangen.

3.2

Wärmetransport

Die im vorigen Kapitel vorgestellte Massen- und Energiebilanz führt unter anderem die einzelnen Wärmeströme zwischen dem elektrochemischen Reaktor und seiner Peripherie auf. Dabei wird jedoch keine Aussage darüber gemacht, wie Wärme zwischen dem Reaktor und seiner Umgebung transportiert wird. Der Kontakt mit der Umgebung erfolgt über ein strömendes Fluid (Gas oder Flüssigkeit), das als Wärmeüberträger dient.

In den folgenden Abschnitten sollen deshalb die Begriffe der Wärmeleitung und der Wärmeübertragung sowie die grundlegenden Beziehungen erläutert werden. Für eine weitergehende Betrachtung sei auf die entsprechende Literatur zur Thermodynamik und zur Wärmeübertragung verwiesen (siehe z. B. [4]).

3.2.1

Wärmeleitung

Unter Wärmeleitung versteht man den Transport von Energie aufgrund eines im Material vorhandenen Temperaturgradienten. Dies kann entweder durch die Bewegung und die Wechselwirkung der einzelnen Teilchen untereinander erfolgen oder durch Wärmestrahlung.

Das Grundgesetz der Wärmeleitung ist das Fourier-Gesetz, das den Wärmestrom mit dem Temperaturgradienten verbindet. Der Proportionalitätsfaktor ist die Wärmeleitfähigkeit λ :

$$\dot{q} = -\lambda \cdot \left(\frac{dT}{dx} + \frac{dT}{dy} + \frac{dT}{dz} \right) = -\lambda \cdot \text{grad}T \quad (3-29)$$

Das in Gl. 3-29 auftretende Minuszeichen berücksichtigt den Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, daß nämlich Wärme in Richtung eines Temperaturgefälles

fließt. Die Wärmeleitfähigkeit hängt von der Temperatur und dem Druck des Materials ab. Bei Mischungen hängt sie darüber hinaus von der chemischen Zusammensetzung ab. Sie ist isotrop, d. h. der Transport von Wärme verläuft gleichberechtigt in alle drei Raumrichtungen.

Für die eindimensionale Betrachtung der Wärmeleitung durch eine Wand (siehe Abb. 3.4) mit der Dicke d , der Fläche A und der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Wandoberflächen ergibt sich für den Wärmestrom \dot{q} :

$$\dot{q} = \frac{\lambda}{d} \cdot A \cdot \Delta T \quad (3-30)$$

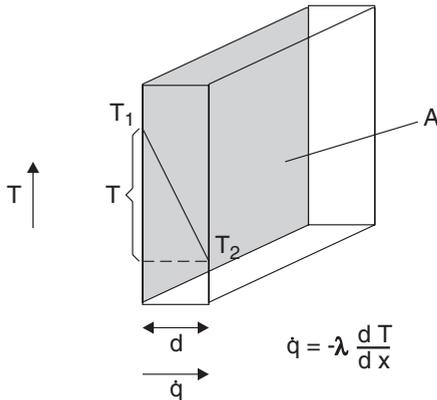


Abb. 3.4 Wärmeübertragung an einer Wand

In Tab. 3.1 sind Werte von λ zusammen mit der Dichte und der Wärmekapazität von typischen Materialien in der ECVT zusammengestellt. Metalle, wie z. B. Cu, Ni, Au oder Pt, werden in elektrochemischen Reaktoren z. T. als Elektroden- oder Trägermaterial eingesetzt. Edelstahl und andere Metalle bzw. Legierungen dienen als Werkstoffe für den Reaktorkörper, Halterungen, etc. Kunststoffe, wie z. B. PVC und andere, werden bei Betriebstemperaturen bis 80°C für Leitungen, Dichtungen, Vorratsbehälter, etc. verwendet. Die Wärmeleitfähigkeit ist darüber hinaus druck- und temperaturabhängig. Weitere Daten finden sich in einschlägigen Nachschlagewerken, wie z. B. im ständig aktualisierten VDI-Wärmeatlas [5].

Tab. 3.1 Wärmetechnische Daten einiger in der ECVT gebräuchlicher Materialien: Dichte ρ , Wärmekapazität c , Wärmeleitfähigkeit λ bei 20 °C (aus [5])

	$\rho / \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$	$c / \text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\lambda / \text{WK}^{-1} \text{m}^{-1}$
Acrylglas (Plexiglas)	1,18	1,44	0,184
Beton	1,9 – 2,3	0,88	0,8 – 1,4
Quarzglas	2,21	0,73	1,4
Niederdruck-Polyethen	0,95	1,80	0,45
Hochdruck-Polyethen	0,92	2,15	0,35
Polyamid	1,13	2,3	0,29
PFTE (Teflon)	2,20	1,04	0,23
Polystyren	1,05	1,30	0,17
PVC	1,38	0,96	0,15
Graphit	2,26	0,7	20
Aluminium	2,70	0,888	237
Blei	1,34	0,129	35
Gold	19,3	0,125	314
Kupfer	8,93	0,382	399
Nickel	8,85	0,448	91
Platin	21,40	0,167	71
Titan	4,5	0,522	22
Gußeisen	7,8	0,54	42 – 50
V2A-Stahl (18 % Cr, 8 % Ni)	7,8	0,5	15

Wärme kann auch durch Strahlung transportiert werden. Für die Wärmeemission eines heißen Körpers gibt es eine obere Grenze, die nur von der Temperatur des strahlenden Körpers abhängt. Für den maximal möglichen Wärmestrom gilt mit der Oberfläche des Körpers A das Stefan-Boltzmann-Gesetz:

$$\dot{q}_{\text{Strahlung}} = A \cdot \sigma \cdot T^4 \quad (3-31)$$

mit der Stefan-Boltzmann-Konstanten: $\sigma = 5,67051 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^4$. Ein Körper der den maximal möglichen Wärmestrom nach Gl. 3-31 erreicht, wird als Schwarzer Körper bezeichnet. Der Wärmetransport realer Strahler (auch Graue Strahler genannt) wird mit dem Emissionsfaktor ε des Strahlers als Korrekturfaktor beschrieben. Dieser ist temperaturabhängig und aus Gl. 3-31 wird:

$$\dot{q}_{\text{Strahlung}} = A \cdot \varepsilon(T) \cdot \sigma \cdot T^4 \quad (3-32)$$

Der Emissionsfaktor ist eine Materialeigenschaft, die darüber hinaus noch von der Oberflächenbeschaffenheit – z. B. der Rauigkeit – abhängt. Werte für ε von Materialien finden sich z. B. in [5].

Für eine genauere Betrachtung wird die Emission des Strahlers und die Absorption der Strahlung in der Umgebung berücksichtigt. Näherungsweise erhält man

mit Gl. 3-32 und der Temperatur des Strahlers T_S sowie der Umgebungstemperatur T_U :

$$\dot{q}_{\text{Strahlung}} = A \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_S - T_U) \quad (3-33)$$

Der Wärmetransport durch Strahlung ist in der Praxis meist mit der Konvektion gekoppelt. Dies wurde jedoch hier nicht berücksichtigt. Für eine ausführliche Darstellung des Wärmetransports durch Strahlung siehe z. B. [4].

Der Wärmestrom durch Strahlung ist bei Raumtemperatur und bei Betriebstemperaturen von Reaktoren von bis ca. 80 °C gering. Der Anteil der Wärmestrahlung steigt mit der Reaktortemperatur und ist insbesondere bei Schmelzflußelektrolysen oder bei Hochtemperatur-Brennstoffzellen nicht mehr vernachlässigbar.

3.2.2

Wärmeübergang und -durchgang

Wenn ein Fluid, d. h. eine Flüssigkeit oder ein Gas, an einer festen Wand vorbeiströmt und die Temperaturen des Fluids (T_F) und die der Wand (T_W) unterschiedlich sind, kommt neben der Wärmeleitung ein Wärmetransport durch die Bewegung der Fluidteilchen hinzu. Die Wand kann die Reaktorwand oder auch die Elektrodenoberfläche sein. Das Fluid ist der Wärmeüberträger, der Wärmemenge in den Reaktor hinein- oder aus ihm hinaus transportiert (siehe dazu auch Beispiel 3.3). In der ECVT kann der Wärmeüberträger auch eine fließende Elektrolytlösung sein.

Zur quantitativen Beschreibung des Wärmeübergangs zwischen Wand und Fluid wurde die Prandtlsche Grenzschichttheorie entwickelt (siehe dazu auch [4]). Der Proportionalitätsfaktor zwischen der Temperaturdifferenz und dem flächenbezogenen Wärmestrom ist der Wärmeübergangskoeffizient α :

$$\dot{q} = A \cdot \alpha \cdot (T_W - T_F) \quad (3-34)$$

Mit Gl. 3-34 kann der Wärmetransport von der Wand auf das strömende Fluid im Prinzip berechnet werden. Von besonderer technischer Bedeutung ist der Wärmeübergang zwischen einem strömenden Fluid und einer ebenen Wand. Der Wärmeübergang wird dann zu einem komplizierten Prozeß und der Wärmeübergangskoeffizient hängt von der Geometrie, den Stoffdaten sowie dem Temperatur- und Strömungsfeld des Fluids ab. In Abb. 3.5 ist der Temperaturverlauf zwischen einer ebenen Wand und dem Fluid skizziert, wenn das Fluid – z. B. ein Wärmeüberträger – an der Wand in y -Richtung entlangströmt.

Wenn man die Wärmeleitung im Fluid nur in einer Richtung, dem Abstand x von der Wandoberfläche betrachtet, erhält man für den Wärmestrom im Fluid durch die Fläche A aus Gl. 3-29:

$$\dot{q} = -A \cdot \lambda_{\text{Fluid}} \cdot \frac{dT}{dx} \quad (3-35)$$

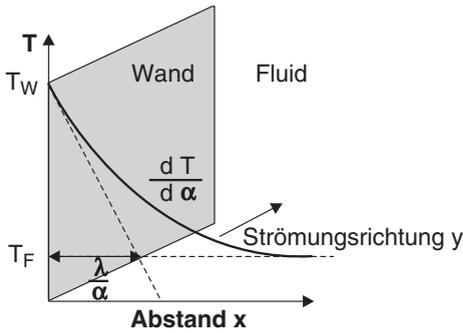


Abb. 3.5 Wärmeübertragung von einer Wand auf ein strömendes Fluid (Wärmeüberträger)

Wenn man den Term für \dot{q} in Gl. 3-34 einsetzt, kann der Wärmeübertragungskoeffizient wie folgt berechnet werden:

$$\alpha = -A \cdot \lambda \cdot \frac{\left(\frac{dT}{dx}\right)}{T_w - T_F} \quad (3-36)$$

Danach wird der Wärmeübertragungskoeffizient α durch die Steigung des Temperaturprofils an der Wand und durch die Differenz zwischen Wand- und Fluidtemperatur bestimmt. Zur Berechnung von α muß deshalb das Temperaturfeld im Fluid bekannt sein. Eine quantitative Berechnung ist in den meisten Fällen komplex, und analytische Lösungen sind nicht erreichbar. Man ist deshalb oft auf das Experiment angewiesen. Aus gemessenen Wärmeströmen und den Temperaturen T_F und T_W kann α bestimmt werden.

In Abb. 3.5 wird das Verhältnis λ/α als eine Strecke auf der x-Achse definiert, die sich aus dem Schnittpunkt der Tangente des Temperaturprofils bei der Wandtemperatur und mit der Höhe von T_F ergibt. Das Verhältnis λ/α hat demnach die Dimension einer Strecke und wird als thermische Grenzschichtdicke δ_w bezeichnet:

$$\delta_w = \frac{\lambda}{\alpha} \quad (3-37)$$

Eine dünne thermische Grenzschicht bedeutet danach eine günstige Wärmeübertragung, während eine dicke Grenzschicht kleine Werte von α zur Folge hat. Analoge Überlegungen gelten übrigens auch für den Stoffübergang an einer Elektrodenoberfläche zwischen den Größen der Nernstschen Diffusionsschicht δ_N , dem Massentransportkoeffizienten k_M und dem Diffusionskoeffizienten D (siehe dazu Abschnitt 3.3.1).

Wenn zwei Fluide mit unterschiedlichen Temperaturen durch eine Wand getrennt sind, kann Wärme von dem Fluid mit der höheren Temperatur auf das Fluid mit der niedrigeren Temperatur übertragen werden. Dazu muß die Wärme durch die Wand geleitet werden. Die Kombination von zwei Wärmeübergangs- und Wärmeleitungsvorgängen bezeichnet man als Wärmedurchgang. In der ECVT ist ein Fluid meist der Elektrolyt. Der Temperaturverlauf zwischen zwei durch eine Wand getrennten Fluiden ist schematisch in Abb. 3.6 gezeigt.

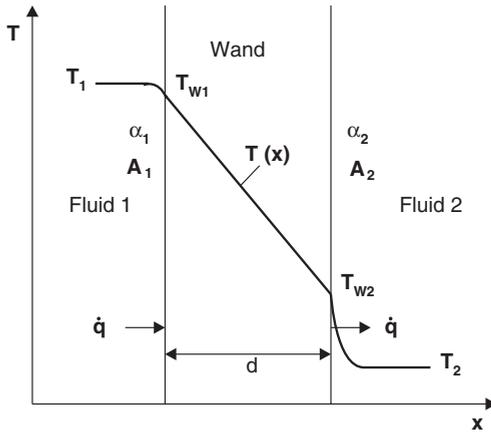


Abb. 3.6 Wärmedurchgang von einem Fluid 1 durch eine Wand auf das Fluid 2

Der Wärmestrom \dot{q}_1 geht zuerst vom Fluid 1 auf die Wand über. Mit dem Wärmeübergangskoeffizienten α_1 ist dieser:

$$\dot{q}_1 = \alpha_1 \cdot A_1 \cdot (T_1 - T_{W1}) \quad (3-38)$$

Die Wärme wird dann durch die Wand geleitet. Mit der Wärmeleitfähigkeit der Wand λ_w , der Wandstärke d und seiner mittleren Fläche A_w :

$$A_w = \frac{A_1 + A_2}{2} \quad (3-39)$$

ist der Wärmestrom:

$$\dot{q}_w = \frac{\lambda_w}{d} \cdot A_w \cdot (T_{W1} - T_{W2}) \quad (3-40)$$

Der Wärmeübergang von der Wand zum Fluid 2 ergibt sich analog zu Gl. 3-38:

$$\dot{q}_2 = \alpha_2 \cdot A_2 \cdot (T_{W2} - T_2) \quad (3-41)$$

Für den Wärmestrom \dot{q} von Fluid 1 durch die Wand zu Fluid 2 gilt im stationären Zustand:

$$\dot{q}_1 = \dot{q} = \dot{q}_2 \quad (3-42)$$

Auf diese Weise lassen sich die unbekanntenen Wandtemperaturen T_{W1} und T_{W2} eliminieren und man erhält für den Wärmestrom \dot{q} :

$$\dot{q} = \alpha_m \cdot A \cdot (T_1 - T_2) \quad (3-43)$$

mit dem mittleren Wärmeübergangskoeffizienten α_m , der auf die Wärmeaustauschfläche A bezogen ist.

Die Gl. 3-43 ist formal identisch mit Gl. 3-27, die den Wärmeaustausch zwischen dem Reaktor und seiner Umgebung beschreibt.

Für das Produkt aus dem mittleren Wärmeübergangskoeffizienten und der Austauschfläche gilt:

$$\frac{1}{\alpha_m \cdot A} = \frac{1}{\alpha_1 \cdot A_1} + \frac{\delta}{\lambda_w \cdot A_w} + \frac{1}{\alpha_2 \cdot A_2} \quad (3-44)$$

Nach Gl. 3-44 läßt sich $1/\alpha_m A$ als ein Wärmedurchgangswiderstand interpretieren. Er setzt sich in Analogie zur Elektrizitätslehre aus den Einzelwiderständen zusammen, die sich durch den Wärmeübergang zwischen Fluid 1 und der Wand, der Wärmeleitung durch die Wand und aus dem Wärmeübergang von der Wand auf Fluid 2 ergeben.

3.2.3

Beschreibung des Wärmeübergangs mit dimensionslosen Kennzahlen

Aus der bisherigen Diskussion zum Wärmeübergang wird deutlich, daß die Berechnung von α -Werten sich oft als schwierig erweist, weil die aufzustellenden Differentialgleichungen analytisch nicht lösbar sind. In den meisten Fällen beschränkt man sich auf die experimentelle Ermittlung von mittleren Wärmeübergangskoeffizienten (siehe z. B. [4]).

Der Wärmeübergang läßt sich leichter mit Hilfe von dimensionslosen Kennzahlen beschreiben. In ihnen sind die Geometrie und die Stoffeigenschaften des Fluids enthalten. Der Wärmeübergangskoeffizient wird mit einer charakteristischen Länge L zur Wärmeleitfähigkeit λ in Beziehung gesetzt, und man erhält die dimensionslose Nußelt-Zahl Nu :

$$Nu = \frac{\alpha \cdot L}{\lambda} \quad (3-45)$$

Der Einfluß der Reibungs- und Trägheitskraft des Fluids auf das Strömungsfeld des strömenden Fluids wird mit der Reynolds-Zahl Re beschrieben. Mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit \bar{v} , der kinematischen Viskosität ν und einer charakteristischen Länge L ist Re wie folgt definiert:

$$Re = \frac{\bar{v} \cdot L}{\nu} \quad (3-46)$$

Mit Hilfe der Reynolds-Zahl kann abgeschätzt werden, ob die Strömung des Fluids laminar oder turbulent ist. Hierauf wird im Zusammenhang mit dem Stofftransport in Abschnitt 3.3 näher eingegangen.

Die Prandtl-Zahl enthält nur Stoffdaten des Fluids und beschreibt das Verhältnis von kinematischer Viskosität und Temperaturleitfähigkeit a :

$$Pr = \frac{\nu}{a} \quad (3-47)$$

Die Temperaturleitfähigkeit a ist wie folgt definiert:

$$a = \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho} \quad (3-48)$$

Die Beziehung zwischen Nußelt-, Reynolds- und Prandtl-Zahl wird durch das sogenannte Potenzgesetz beschrieben:

$$\text{Nu} = C \cdot \text{Re}^a \cdot \text{Pr}^b \cdot \left(\frac{l}{L}\right)^c \quad (3-49)$$

Der Quotient l/L beschreibt die geometrischen Verhältnisse. Die Konstante C sowie die Exponenten a, b und c müssen je nach Bedingungen (Stoffdaten des Fluids, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit) experimentell ermittelt werden. Mit l wird z. B. der hydraulische Durchmesser d_h assoziiert. Für weitere Einzelheiten siehe dazu z. B. [4].

In Tab. 3.2 sind Stoffdaten für eine kleine Auswahl gebräuchlicher Fluide zusammengestellt, die als Wärmeüberträger dienen können. Wenn der Elektrolyt durch den Reaktor geleitet wird, kann dieser selbst als Wärmeüberträger dienen. Als Beispiel ist deshalb in Tab. 3.2 auch eine konzentrierte NaCl-Lösung aufgeführt.

Tab. 3.2 Wärmetechnische Daten von einigen Wärmeträgern: Dichte ρ , Wärmekapazität c_p , Wärmeleitfähigkeit λ , dynamische Viskosität η , Temperaturleitfähigkeit a und Prandtl-Zahl Pr bei 20°C und 0,1 MPa (aus [5])

Material	$\rho /$ kg m^{-3}	$c_p /$ $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\lambda /$ $\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$	$\eta /$ $\times 10^{-6} \text{Pas}$	$a /$ $\times 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Pr
Luft	1,188	1,007	$25,69 \times 10^{-3}$	18,24	214,7	0,7148
Wasser, flüssig	998,21	4,181	0,5984	1002	0,1434	7,001
23 % NaCl in H ₂ O	1174	3,345	0,565	1670	0,147	9,6
20 % Ethylenglycol in H ₂ O	1030	3,90	0,512	1650	0,127	12,6

Auswahlkriterien für einen optimalen Wärmeüberträger sind im Falle von Flüssigkeiten eine hohe Siedetemperatur, ein geringer Dampfdruck, eine hohe spezifische Wärmekapazität, eine niedrige Viskosität und eine hohe Wärmeleitfähigkeit. Darüber hinaus sollte ein Wärmeüberträger keine Beläge auf den Austauschflächen bilden, die die Wärmeübertragung negativ beeinflussen können. Der Wärmeüberträger sollte auch alterungsbeständig und nicht korrosionsfördernd sein. Weitere Anforderungen ergeben sich im Zusammenhang mit dem Betrieb des Reaktors, wie Regenerierbarkeit, Unempfindlichkeit gegenüber Betriebsstörungen, leichte Austauschbarkeit und niedrige Kosten.

3.3

Stofftransport

Wenn der Elektronentransfer an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt im Vergleich zum Transport der elektrochemisch aktiven Verbindungen schnell erfolgt, wird der Strom I durch die Zelle durch den Teilchenfluß der elektrochemisch aktiven Verbindung i und der ionischen Ladungsträger im Elektrolyten bestimmt. Auf die Elektrodenfläche A bezogen erhält man für den Strom nach dem Faraday-Gesetz:

$$I = A \cdot \dot{n}_i \cdot z \cdot F \quad (3-50)$$

Der gesamte Teilchenfluß einer Verbindung i setzt sich aus den Transportanteilen der Diffusion, Migration und Konvektion zusammen:

$$\dot{n}_i = \dot{n}_{i,\text{Diffusion}} + \dot{n}_{i,\text{Migration}} + \dot{n}_{i,\text{Konvektion}} \quad (3-51)$$

Die mathematische Beschreibung des Stofftransports als die Summe der genannten Transportprozesse führt zu folgender Differentialgleichung (Planck-Nernst-Gleichung):

$$\dot{n}_i = -D_i \cdot \text{grad}c_i - u_i c_i \cdot \text{grad}\varphi + c_i \cdot v \quad (3-52)$$

mit den dreidimensionalen Gradienten für die Konzentration und für das Potential. Stoffkonstanten sind der Diffusionskoeffizient D_i der elektrochemisch aktiven Verbindung und die Beweglichkeit u_i der Ionen im Elektrolyten (siehe dazu Gl. 2-3). Die einzelnen Terme für die Diffusion, Migration und Konvektion werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

Für die Behandlung des Stofftransports in der ECVT kann Gl. 3-52 vereinfacht werden, wenn nur der Abstand x von der Elektrodenoberfläche bzw. zwischen den Elektroden betrachtet und vorausgesetzt wird, daß die Elektroden glatt sind. Der Teilchenfluß wird dann wie folgt angegeben:

$$\dot{n}_i = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} - u_i \cdot c_i \cdot \frac{d\varphi}{dx} + c_i \cdot v_y(x) \quad (3-53)$$

Im Fall der Konvektion (letzter Term auf der rechten Seite in Gl. 3-53) wird die Strömungsrichtung parallel zur Elektrodenoberfläche betrachtet (y -Richtung). Die Geschwindigkeit v_y ist abhängig vom Abstand x von der Elektrodenoberfläche.

Wenn zusätzlich die Zeitabhängigkeit der Konzentration der elektrochemisch aktiven Verbindung i berücksichtigt wird, ergibt sich für die eindimensionale Betrachtung folgende Differentialgleichung:

$$\frac{dc_i}{dt} = D \cdot \frac{d^2c_i}{dx^2} - u \cdot \frac{d\varphi}{dx} \cdot \frac{dc_i}{dt} - v_y(x) \cdot \frac{dc_i}{dy} \quad (3-54)$$

Die Stofftransportgleichung muß dann für jeden einzelnen Fall gelöst werden. Da analytische Lösungen oft nicht möglich sind, werden für viele praktische Fälle Näherungen gemacht (siehe Abschnitt 3.3.3.3).

3.3.1

Diffusion

Den Stofftransport aufgrund eines Konzentrationsgradienten nennt man Diffusion. In der Elektrochemie betrachten wir den eindimensionalen Fall, d. h. die Ortskoordinate x ist der Abstand von der Elektrodenoberfläche in den Elektrolyten hinein. Wenn der Stofftransport nur durch Diffusion erfolgt, entfallen die Terme für die Migration und Konvektion in Gl. 3-51 und 3-52. Die Teilchenstromdichte J_{Diff} ist dann folgendermaßen definiert:

$$J_{\text{Diff}} = \frac{1}{A} \cdot \dot{n}_i = -D_i \cdot \frac{dc}{dx} \quad (3-55)$$

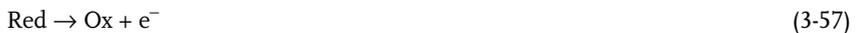
mit dem Diffusionskoeffizienten D_i (Einheit: $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) der elektrochemisch aktiven Verbindung, die transportiert wird. Gl. 3-55 wird auch als das Erste Ficksche Gesetz bezeichnet.

Wenn durch elektrochemische Reaktionen Substanzen an der Elektrodenoberfläche gebildet oder verbraucht werden, ist die Konzentration vor der Elektrode verschieden von der Konzentration im Inneren des Elektrolyten. Die Folge ist die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten. Mit der Konzentration der elektrochemisch aktiven Verbindung an der Elektrodenoberfläche c_O und der Konzentration im Inneren des Elektrolyten c_{El} kann die Teilchenstromdichte nach Abb. 3.7 und mit Gl. 3-55 wie folgt angegeben werden:

$$J_{\text{Diff}} = -D_i \cdot \frac{c_{i,\text{El}} - c_{i,O}}{\delta_N} \quad (3-56)$$

Mit δ_N wird die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht bezeichnet. Sie ist nach Abb. 3.7 als der Abstand von der Elektrodenoberfläche definiert, der sich aus dem Schnittpunkt der Tangente des Konzentrationsgradienten unmittelbar vor der Elektrodenoberfläche mit der Höhe des Werte für $c = c_{\text{El}}$ ergibt.

In Abb. 3.7 ist die Konzentration im Inneren des Elektrolyten größer als an der Elektrodenoberfläche ($c_{\text{El}} > c_O$), d. h. die elektrochemisch aktive Verbindung wird durch eine Reaktion an der Elektrodenoberfläche verbraucht. Als Beispiel sei hierfür die Oxidation einer Spezies Red genannt:



Wenn der Ladungstransfer an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt sehr viel schneller ist als der Stofftransport, wird die elektrochemische Stromdichte für eine elektrochemische Oxidation (j_{ox}) durch die Teilchenstromdichte $J_{\text{Diff, Red}}$ der reduzierten Teilchen Red bestimmt, die nach Gl. 3-57 oxidiert werden. Mit dem Faraday-Gesetz ist dann die Stromdichte j_{ox} :

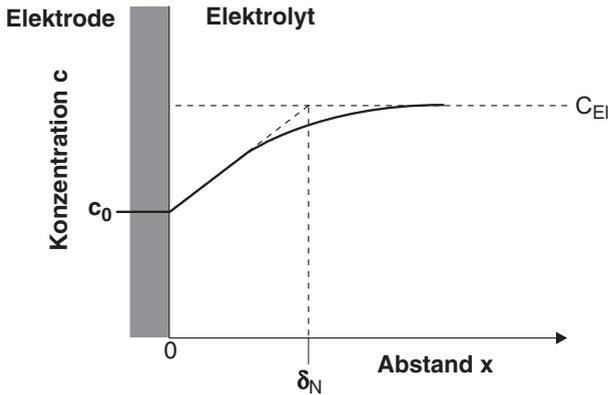


Abb. 3.7 Konzentrationsprofil vor einer Elektrodenoberfläche und Definition der Nernstschen Diffusionsschicht δ_N in einer ruhenden Lösung; c_0 : Konzentration an der Elektrodenoberfläche; c_{EI} : Konzentration im Inneren des Elektrolyten

$$j_{ox} = -z \cdot F \cdot J_{Diff,Red} \quad (3-58)$$

Im Fall einer Reduktion gilt in analoger Weise für die kathodische Stromdichte j_{red} und die Teilchenstromdichte der oxidierten Verbindungen Ox:

$$j_{red} = z \cdot F \cdot J_{Diff,Ox} \quad (3-59)$$

Die Vorzeichen in den Gl. 3-58 und 3-59 ergeben sich durch die Betrachtung der Ladungs- und Massenbilanz an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt.

Der Diffusionsvorgang in einem ruhenden Elektrolyten hat zur Folge, daß man nicht mehr die typische Strom-Spannungs-Charakteristik nach Butler-Volmer erhält. Der elektrochemische Strom wird nun von der Diffusion bestimmt. Bei hohen Überspannungen betrachten wir jeweils die anodische und kathodische Reaktion.

Die Stromdichte für eine anodische Reaktion ist mit Gl. 3-56 und 3-58:

$$j_{ox} = z \cdot F \cdot D_{Red} \cdot \frac{c_{Red,El} - c_{Red,O}}{\delta_N} \quad (3-60)$$

und für eine Reduktion mit Gl. 3-56 und 3-59:

$$j_{red} = -z \cdot F \cdot D_{Ox} \cdot \frac{c_{Ox,El} - c_{Ox,O}}{\delta_N} \quad (3-61)$$

3.3.1.1 Grenzstromdichte und Massentransportkoeffizient

Wenn die Konzentration der elektrochemisch aktiven Verbindung an der Elektrodenoberfläche $c_0 = 0$ ist, wird jedes antransportierte Teilchen sofort umgesetzt. Bei

einer weiteren Erhöhung der Überspannung steigt dann die Stromdichte nicht mehr. Man spricht in diesem Fall von einer Grenzstromdichte j_{gr} .

In einer ruhenden Lösung wird dann aus Gl. 3-60 für eine Oxidationsreaktion:

$$j_{gr,ox} = z \cdot F \cdot D_{Red} \cdot \frac{c_{Red,El}}{\delta_N} \quad (3-62)$$

bzw. für eine elektrochemische Reduktion wird aus Gl. 3-61:

$$j_{gr,red} = -z \cdot F \cdot D_{Ox} \cdot \frac{c_{Ox,El}}{\delta_N} \quad (3-63)$$

In der elektrochemischen Reaktionstechnik drückt man die Grenzstromdichte in Gl. 3-62 und 3-63 zweckmäßigerweise mit Hilfe des Massentransportkoeffizienten k_M aus, der wie folgt definiert ist:

$$k_M = \frac{D_i}{\delta_N} \quad (3-64)$$

Die Grenzstromdichte j_{gr} ist dann in allgemeiner Form:

$$j_{gr} = z \cdot F \cdot k_M \cdot c_{El} \quad (3-65)$$

Die Einheit von k_M ist cm s^{-1} , was formal einer Geschwindigkeitskonstanten für den Stofftransport entspricht. Zu unterscheiden ist k_M von den Geschwindigkeitskonstanten k_{ox} und k_{red} für die elektrochemische Kinetik. Der Massentransportkoeffizient bestimmt nach Gl. 3-65 die Höhe der maximal möglichen Stromdichte in einem Reaktor. Er ist damit eine wichtige Kenngröße in der Reaktionstechnik für die Beschreibung der Makrokinetik in einem Reaktor. Der Wert von k_M wird bestimmt durch den Diffusionskoeffizienten der aktiven Verbindung und durch die Dicke der Diffusionsschicht. Je kleiner die Diffusionsschicht ist, desto größer wird k_M und damit die Grenzstromdichte. Wir werden bei der Behandlung der Konvektion sehen, daß durch Rühren bzw. Bewegen des Elektrolyten die Diffusionsschichtdicke herabgesetzt werden kann.

Mit Gl. 3-65 kann die Grenzstromdichte bei bekanntem Massentransportkoeffizienten im Prinzip berechnet werden. In dem Wert für k_M ist der Diffusionskoeffizient der aktiven Verbindung in dem betrachteten Elektrolyten enthalten. Darüber hinaus ist bisher über die Größe und das Verhalten der Nernstschen Diffusionsschicht in einer ruhenden Elektrolytlösung bei Abwesenheit von Konvektion noch keine Aussage gemacht worden (siehe Abschnitt 3.3.1.2).

Unterhalb der Grenzstromdichte wird das Stromdichte-Potential-Verhalten sicherlich von der elektrochemischen Kinetik mitbestimmt. Wir können von der Stromdichte-Spannungs-Kurve nach Butler-Volmer ausgehen und ihren Verlauf unter Berücksichtigung der Transporthemmung durch Diffusion qualitativ diskutieren (siehe Abb. 3.8). Bei kleinen Stromdichten beeinflusst die begrenzte Beweglichkeit der Teilchen noch nicht das Stromdichte-Potential-Verhalten. Man bezeichnet diesem Potentialbereich als den Tafel-Bereich, der mit der Butler-Volmer-Gleichung beschrieben wird. Bei hohen Überspannungen beobachtet man den Grenzstrombe-

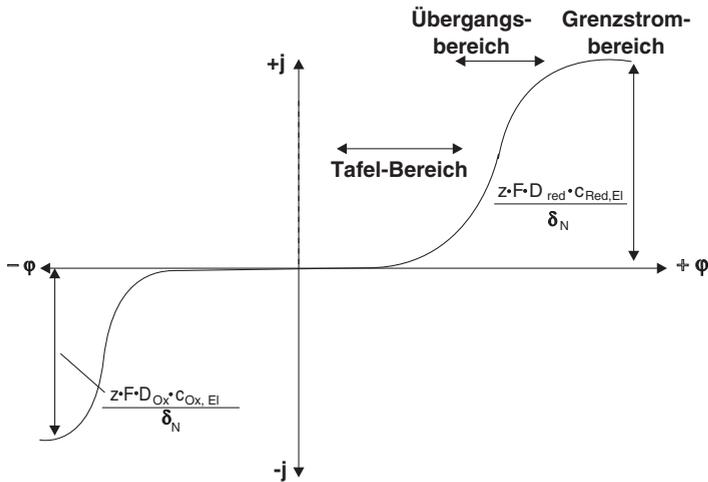


Abb. 3.8 Schematische Stromdichte-Potential-Kurve bei Überlagerung von Ladungstransfer (elektrochemische Kinetik) und Transporthemmung durch Diffusion mit der Ausbildung eines Grenzstroms bei hohen Überspannungen (ruhende Elektrolytlösung)

reich. Die dazugehörige Grenzstromdichte läßt sich mit Hilfe von Gl. 3-65 angeben. Dazwischen liegt der Übergangsbereich, in dem die Geschwindigkeitskonstanten für die elektrochemische Kinetik und für den Stofftransport ähnliche Werte haben. Eine detailliertere Diskussion erfolgt in Abschnitt 3.3.1.4.

3.3.1.2 Zeitverhalten von Strom und Potential bei einem diffusionskontrollierten Prozeß

In elektrochemischen Experimenten erhält man Strom-Spannungs-Kurven entweder dadurch, daß man die Spannung bzw. das Elektrodenpotential vorgibt und den Strom als Antwortfunktion aufzeichnet (potentiostatische Messung), oder umgekehrt durch die Aufzeichnung der Spannung bei vorgegebenem Strom (galvanostatische Messung, siehe Abschnitt 2.4.5 und Tab. 2.17). Zur Auswertung würde man die j/φ -Wertepaare auftragen und Kurven wie die in Abb. 3.8 schematisch angedeutete erhalten. Hierbei wird jedoch vorausgesetzt, daß sich z. B. nach Vorgabe des Elektrodenpotentials die sich einstellende Stromdichte zeitlich nicht ändert. Wenn das der Fall ist, spricht man auch von stationären Strom-Spannungs-Kurven.

Wenn in einer ruhenden Lösung der Stofftransport zum Tragen kommt, wird sich auch im Tafel-Bereich von Abb. 3.8 der Strom mit der Zeit ändern, weil elektrochemisch aktive Teilchen nicht mehr in einer ausreichenden Rate an die Elektrodenoberfläche gelangen können. Die Folge ist ein stetiger Abfall des Stroms mit der Zeit. Man erhält dann auf diese Weise instationäre Strom-Spannungs-Kurven.

Wir wollen zuerst das potentiostatische Experiment behandeln (Chronoamperometrie, siehe Tab. 2.17). Nach Einschalten eines vorgegebenen Elektrodenpotentials

bzw. einer Überspannung wird die Konzentration an der Elektrodenoberfläche durch die elektrochemische Reaktion von c_{El} auf den Wert c_{O} sinken (siehe Abb. 3.7). Die Triebkraft für den Transport von Teilchen ist der Ausgleich dieses Konzentrationsgradienten. Die Nernstsche Diffusionsschicht wird bei diesem Experiment mit der Zeit in das Lösungsinnere hineinwachsen. Der Verlauf der Konzentration im Elektrolyten c_{El} als Funktion der Zeit t und des Abstands x von der Elektrodenoberfläche wird durch das Zweite Ficksche Gesetz beschrieben:

$$\frac{dc_{\text{El}}(x,t)}{dt} = D \cdot \frac{d^2c_{\text{El}}}{dx^2} \quad (3-66)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung führt unter Beachtung entsprechender Randbedingungen und einem konstanten Elektrodenpotential zu folgender Funktion [6, 7]:

$$c(x,t) = (c_{\text{El}} - c_{\text{O}}) \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{x}{\sqrt{4 \cdot D \cdot t}} \quad (3-67)$$

Für den Konzentrationsgradienten an der Elektrodenoberfläche ($x=0$) folgt daraus:

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = \frac{(c_{\text{El}} - c_{\text{O}})}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \quad (3-68)$$

Ein Vergleich von Gl. 3-56 und 3-68 führt zu einem Ausdruck für δ_{N} :

$$\delta_{\text{N}} = \sqrt{\pi \cdot D \cdot t} \quad (3-69)$$

Die Nernstsche Diffusionsschicht δ_{N} wächst also bei einem konstanten Elektrodenpotential mit $t^{1/2}$ in das Lösungsinnere hinein. Abb. 3.9 zeigt den Verlauf und die Größenordnung von δ_{N} schematisch für den Fall, daß ein Potential im Grenzstrombereich gewählt wird.

Nach Abb. 3.9 ist die Nernstsche Diffusionsschicht nach ca. 10 ms auf eine Dicke von ca. 30 μm angewachsen. Das sind typische Werte für δ_{N} . Für größere Zeitspannen (> 1 s) kann δ_{N} im Bereich von 100 μm bis 1 mm liegen.

Mit Gl. 3-60 bzw. 3-61 und 3-68 kann nun die Zeitabhängigkeit der elektrochemischen Stromdichte j für den Fall ausgedrückt werden, daß $c_{\text{O}} = 0$ ist (Cottrell-Gleichung):

$$j = z \cdot F \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot c_{\text{El}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (3-70)$$

Die Nernstsche Diffusionsschicht wächst in das Lösungsinnere hinein, und die Stromdichte sinkt entsprechend mit $t^{1/2}$ ab.

In der Praxis wird in einem potentiostatischen Experiment (siehe dazu Abschnitt 2.4.5 und Abb. 2.37) die Stromdichte gegen $t^{-1/2}$ aufgetragen. Wenn der untersuchte elektrochemische Prozeß in einer ruhenden Lösung allein durch die Diffusion kontrolliert wird, ergibt sich dann nach Gl. 3-70 eine Gerade. Das bedeutet, daß die elektrochemische Kinetik im Vergleich zum Stofftransport schnell ist.

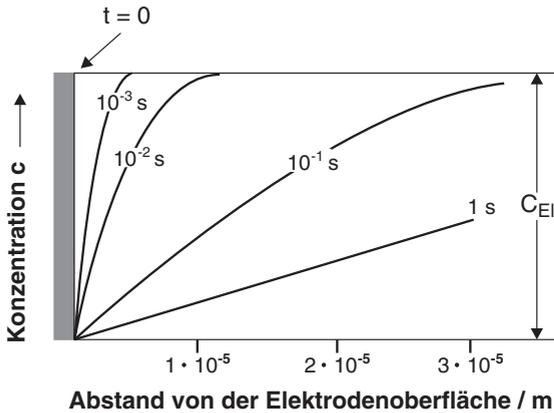


Abb. 3.9 Konzentrationsprofile in einer ruhenden Elektrolytlösung zu verschiedenen Zeiten t bei einem potentiostatischen Einschaltexperiment (Chronoamperometrie)

Der zweite Fall ist das galvanostatische Experiment (Chronopotentiometrie, siehe Tab. 2.17). Nach Einschalten eines konstanten Stroms (bzw. Stromdichte) stellt sich während der gesamten Versuchszeit ein konstantes Konzentrationsgefälle dc/dx für die aktive Verbindung i an der Elektrodenoberfläche ein:

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{j}{z \cdot F \cdot D_i} \quad (3-71)$$

Zu verschiedenen Zeiten erhält man dann Konzentrationsprofile in Form von parallelen Geraden, die in das Innere des Elektrolyten hineinwachsen (siehe Abb. 3.10).

Mit fortschreitender Elektrolysezeit sinkt die Konzentration von i an der Elektrodenoberfläche (c_0) auf einen sehr geringen Wert ab. Bei Überschreiten der Transitionszeit τ kann der aufgezwungene Strom nicht mehr alleine durch den bereits vollständigen Umsatz der Verbindung i transportiert werden. Wegen des konstanten Stroms nimmt das Elektrodenpotential jetzt einen neuen Wert an, bei dem eine wei-

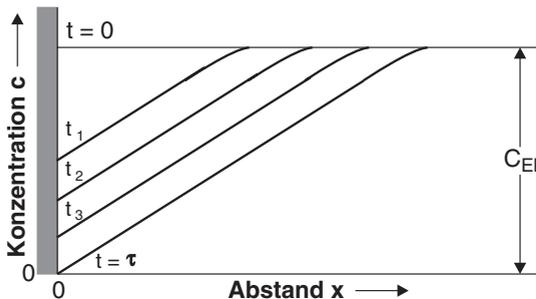


Abb. 3.10 Konzentrationsprofile zu verschiedenen Zeiten t bei einem galvanostatischen Einschaltexperiment am Beispiel einer elektrochemischen Metallabscheidung (Chronopotentiometrie); τ = Transitionszeit (wenn $c_0 = 0$)

tere elektrochemische Reaktion einsetzt. Als Beispiel sei in Abb. 3.11 der Potentialtransient für die Abscheidung eines Metalls gezeigt. Bei Überschreitung der Transitionszeit ist die Konzentration der Metall-Ionen auf null abgesunken. Der aufgezwungene Strom erzwingt jedoch eine weitere elektrochemische Reaktion an der Elektrode. Dies ist dann die Wasserstoffentwicklung aus dem Elektrolyten, und es stellt sich das entsprechende Potential an der Elektrode ein.

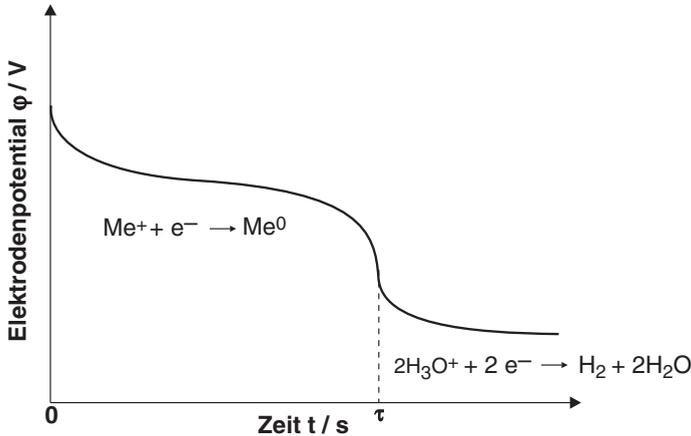


Abb. 3.11 Potentialtransient in einem galvanostatischen Einschaltexperiment für eine Metallabscheidung in saurem Elektrolyten; nach Erreichen der Transitionszeit stellt sich das Potential für die Wasserstoffentwicklung ein

Mit Gl. 3.71 und der entsprechenden Randbedingung kann Gl. 3-66 für den galvanostatischen Fall gelöst werden. Man erhält für die Zeitabhängigkeit der Konzentration an der Elektrodenoberfläche (c_0) dann folgende Funktion [6, 7]:

$$c_0(t) = c_{\text{El}} - 2 \cdot \frac{j}{z \cdot F \cdot \sqrt{\pi \cdot D}} \cdot \sqrt{t} \quad (3-72)$$

Bei einem konstanten Strom sinkt also die Konzentration an der Elektrodenoberfläche kontinuierlich ab. Wenn die Transitionszeit erreicht ist, wird $c_0 = 0$ und aus Gl. 3-72 wird:

$$j \cdot \sqrt{\tau} = \frac{1}{2} \cdot z \cdot F \cdot \sqrt{\pi \cdot D} \cdot c_{\text{El}} \quad (3-73)$$

Diese Gleichung wird in der Literatur auch als Sand-Gleichung bezeichnet. Zu jeder eingestellten Stromdichte wird eine bestimmte Transitionszeit gemessen, die gut auswertbar ist.

Beispiel 3.4

Für die folgende Oxidationsreaktion:



mit $c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ wurden an einer Pt-Elektrode in $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$ galvanostatische Einschaltmessungen bei 25°C durchgeführt und bei Stromdichten von $0,5$ bis $0,9 \text{ mA cm}^{-2}$ die Transitionszeiten in analoger Weise wie in Abb. 3.11 ermittelt (aus [3]). Es zeigte sich, daß das Produkt $j \cdot \sqrt{\tau}$ einen konstanten Wert liefert und damit Gl. 3-73 erfüllt ist. Für $j = 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ist z. B. $\tau = 23 \text{ s}$. Zu bestimmen ist der Diffusionskoeffizient von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ in $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$ bei 25°C .

Lösung:

Mit der Stromdichte j und der Transitionszeit τ folgt:

$$j \cdot \sqrt{\tau} = 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot \text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \sqrt{23 \cdot \text{s}} = 2,398 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{1/2}$$

Einsetzen in Gl. 3-73 und Auflösen nach D liefert den Wert für den Diffusionskoeffizienten:

$$D = \left(\frac{2 \cdot j \cdot \sqrt{\tau}}{F \cdot \sqrt{\pi} \cdot c_{\text{El}}} \right)^2 = \left(\frac{2 \cdot 2,398 \cdot 10^{-3} \cdot \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}}{96485 \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \sqrt{\pi} \cdot 5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}} \right)^2$$

$$= 3,15 \cdot 10^{-5} \cdot \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Werte für D von ca. $3 - 6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ sind typische Werte für Diffusionskoeffizienten von Ionen in wässrigen Elektrolytlösungen.

3.3.1.3 Diffusionsüberspannung

Neben der Überspannung aufgrund der elektrochemischen Kinetik (siehe Abschnitt 2.4.1) betrachten wir nun noch einen weiteren Überspannungsanteil, nämlich die Diffusionsüberspannung η_{diff} . Sie ist wie folgt definiert:

$$\eta_{\text{Diff}} = \varphi(c_{\text{El}}) - \varphi(c_{\text{O}}) \quad (3-75)$$

eingesetzt in die Nernstsche Gleichung ergibt sich für die Diffusionsüberspannung:

$$\eta_{\text{Diff}} = -\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c_{\text{O}}}{c_{\text{El}}} \quad (3-76)$$

Die Diffusionsüberspannung in Gl. 3-76 ist zu unterscheiden von der Konzentrationsüberspannung η_{C} , bei der der Ladungsdurchtritt noch berücksichtigt ist (vgl. Gl. 2-167 und 2-168).

Wenn die Stromdichte j sich der Grenzstromdichte j_{gr} nähert, wird die Diffusionsüberspannung unendlich. Wenn die Stromdichte $j < j_{gr}$ ist, wird η_{Diff} wie folgt berechnet:

$$\eta_{Diff} = -\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(1 - \frac{j}{j_{gr}}\right) \quad (3-77)$$

Die Gesamtüberspannung η_{ges} ergibt sich dann als die Summe der kinetischen Überspannung (Durchtrittsüberspannung η_D , siehe Abschnitt 2.4.2.1 und Gl. 2-145) und der Diffusionsüberspannung η_{Diff} . Je nach Vorzeichen von η_{Diff} ist dann η_{ges} für eine anodische Reaktion:

$$\eta_{ges} = \eta_D + \eta_{Diff} \quad (3-78)$$

und für eine kathodische Reaktion:

$$\eta_{ges} = \eta_D - \eta_{Diff} \quad (3-79)$$

Beispiel 3.5

Für eine Silberabscheidung an der Kathode nach:



soll die Diffusionsüberspannung bei 25 °C unter der Annahme berechnet werden, daß die gewählte Stromdichte nur 90 % der Grenzstromdichte beträgt.

Lösung:

Bei einer kathodischen Metallabscheidung ist die Konzentration der Ag^+ -Ionen an der Oberfläche (c_O) geringer als im Inneren des Elektrolyten (c_{El}). Damit ergibt sich nach Gl. 3-76 ein positiver Wert für η_{Diff} , der von der negativen kinetischen Überspannung nach Gl. 3-79 subtrahiert wird.

Die Berechnung von η_{Diff} erfolgt nach Gl. 3-77 mit $j/j_{gr} = 0,9$. Einsetzen der Werte ergibt:

$$\eta_{Diff} = -\frac{8,3145 \text{ V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \cdot 96\,485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \ln(1 - 0,9) = 0,059 \text{ V}$$

Der Betrag der Gesamtüberspannung für die Silberabscheidung nimmt danach um 59 mV zu.

Bei der elektrochemischen Gegenreaktion, nämlich der Bildung von Silber-Ionen an einer Silberanode, diffundieren Ag^+ -Ionen in den Elektrolyten hinein. Damit wird $c_O > c_{El}$ und mit Gl. 3-75 ist $\eta_{Diff} < 0$. Der Betrag der Gesamtüberspannung für die Ag-Oxidation vermindert sich in diesem Fall nach Gl. 3-78 um η_{Diff} .

Für die Praxis ist die Abhängigkeit der Stromdichte von der Überspannung interessant. Wenn die elektrochemische Reaktion vor der Elektrode in einer ruhenden

Lösung – d. h. bei Abwesenheit von Konvektion – nur von der Diffusion bestimmt wird, dann ist die Durchtrittsüberspannung η_D näherungsweise null. Die Gesamtüberspannung kann in diesem Fall mit der Diffusionsüberspannung gleichgesetzt werden: $\eta_{\text{ges}} = \eta_{\text{Diff}} = \eta$. Damit läßt sich die Stromdichte als Funktion der angelegten Überspannung η wie folgt angeben:

$$j = z \cdot F \cdot k_M \cdot c_{\text{El}} \cdot \left(1 - e^{\frac{z \cdot F}{R \cdot T} \eta} \right) \quad (3-81)$$

3.3.1.4 Überlagerung von Ladungstransfer und Diffusion

In vielen Fällen erfolgt während einer elektrochemischen Reaktion an der Phasengrenze der Ladungstransfer und die Diffusion mit vergleichbaren Geschwindigkeiten. Ein Maß für die Transportprozesse sind die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten:

- k_0 für die elektrochemische Reaktion
- k_M für den Stofftransport

Für die Beschreibung der elektrochemischen Kinetik mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung muß dann die Grenzstromdichte bzw. der Massentransportkoeffizient berücksichtigt werden. Als Beispiel für die Behandlung der Kinetik bei Überlagerung von Ladungs- und Stofftransport dient eine Oxidationsreaktion nach Gl. 3-57 (siehe Abb. 3.12).

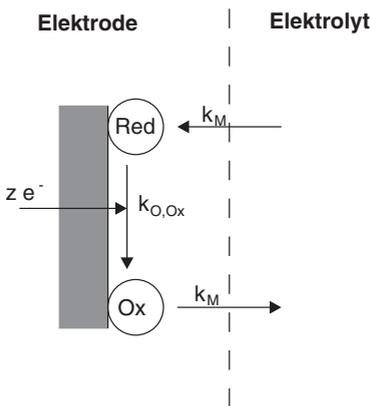


Abb. 3.12 Einfaches reaktionskinetisches Modell zur Behandlung des gekoppelten Ladungs- und Massentransports an der Elektrode/Elektrolyt-Phasengrenze am Beispiel einer elektrochemischen Oxidationsreaktion; k_M : Massentransportkoeffizient; $k_{0,ox}$: elektrochemische Geschwindigkeitskonstante für die Oxidation

Für hohe anodische Überspannungen kann die kathodische Gegenreaktion in der konzentrationsabhängigen Formulierung der Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 2-169) vernachlässigt werden und für die Oxidationsstromdichte gilt:

$$j_{\text{ox}} = j_0 \cdot \frac{C_{\text{Red,O}}}{C_{\text{Red,El}}} \cdot e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \eta} \quad (3-82)$$

Die Stromdichte kann ebenfalls mit Hilfe des Massentransportkoeffizienten ausgedrückt werden. Weil es sich jetzt nicht um den Grenzstrombereich handelt, muß die Differenz zwischen den Konzentrationen an der Oberfläche (c_O) und im Inneren des Elektrolyten (c_{El}) eingesetzt werden:

$$j_{ox} = z \cdot F \cdot k_M \cdot (c_{Red,O} - c_{Red,El}) \quad (3-83)$$

Durch Umformen erhält man aus Gl. 3-83 für das Konzentrationsverhältnis:

$$\frac{c_{red,O}}{c_{red,El}} = 1 - \frac{j_{ox}}{z \cdot F \cdot c_{red,El}} \quad (3-84)$$

Einsetzen von Gl. 3-84 in 3-82 führt zu folgender Gleichung:

$$j_{ox} = j_0 \left(1 - \frac{j_{ox}}{z \cdot F \cdot k_M \cdot c_{red,El}} \right) \cdot e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \eta} \quad (3-85)$$

bzw. durch Umformen:

$$j_{ox} = \frac{1}{\frac{1}{z \cdot F \cdot k_M \cdot c_{red,El}} + \frac{1}{j_0 \cdot e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \eta}}} \quad (3-86)$$

Man erkennt, daß sich die elektrochemische Stromdichte j_{ox} in Gl. 3-86 formal aus zwei in Serie geschalteten Widerständen ergibt. Der erste Term unter dem Bruchstrich auf der linken Seite entspricht der Stofftransporthemmung, der zweite der kinetischen Hemmung des Ladungstransfers.

Gl. 3-86 kann auch wie folgt ausgedrückt werden:

$$j_{ox} = j_0 \cdot \frac{\left(1 - e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \eta} \right)}{\frac{j_0}{j_{gr}} + e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \eta}} \quad (3-87)$$

In Abb. 3.13 sind zur Veranschaulichung für eine Oxidationsreaktion mit $z = 1$, $\alpha = 0,5$ und $T = 298$ K die Stromdichte-Potential-Kurven für die drei Fälle gezeigt:

1. reine kinetische Kontrolle
2. reine Diffusionskontrolle
3. Überlagerung von elektrochemischer Kinetik und Diffusionskontrolle

Kurve 1 bezieht sich auf eine rein kinetisch kontrollierte Reaktion nach Butler-Volmer (Gl. 3-82 mit $c_{Red,O} = c_{Red,El}$). Für einen rein diffusionskontrollierten Prozeß ergibt sich mit Gl. 3-77

$$j_{ox} = j_{gr} \cdot \left(1 - e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \eta_{Diff}} \right) \quad (3-88)$$

Der Verlauf der j/η -Kurve für diesen Fall ist in Abb. 3.13 mit Kurve 2 dargestellt. Schließlich zeigt Kurve 3 den Verlauf der j/η -Kurve für die Überlagerung von Ladungsdurchtritt und Stofftransport nach Gl. 3-87.

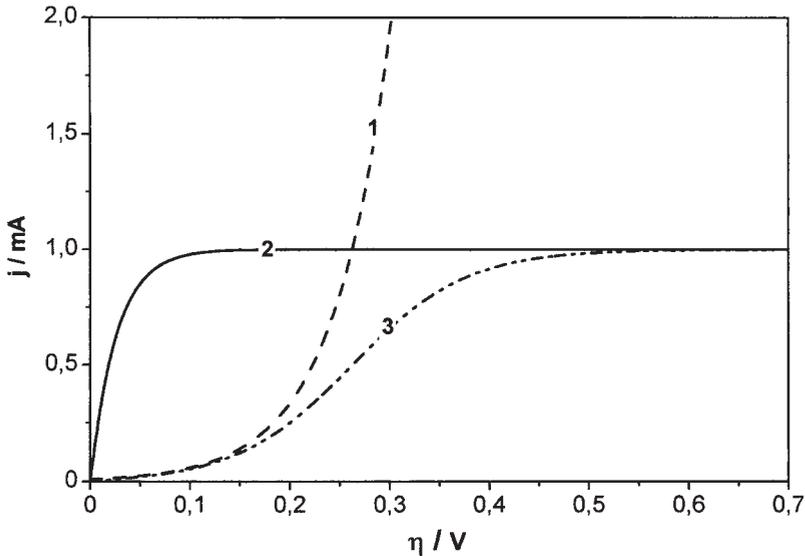


Abb. 3.13 Modellierung von Stromdichte-Potential-Kurven für eine elektrochemische Oxidationsreaktion bei verschiedenen Stofftransportbedingungen. Parameter: $z = 1$; $T = 298 \text{ K}$; $\alpha = 0,5$; $j_0 = 0,1 \text{ A cm}^{-2}$; $j_{gr} = 1 \text{ A cm}^{-2}$;

- 1) kinetische Kontrolle (nach Gl. 3-82);
- 2) Diffusionskontrolle (nach Gl. 3-88);
- 3) Überlagerung von kinetischer Kontrolle und Diffusionskontrolle (nach Gl. 3-87)

Viele elektrochemische Reaktionen in industriellen Prozessen verlaufen nicht reversibel, d. h. man erhält nicht das nach der reinen elektrochemischen Kinetik zu erwartende Verhalten mit einem anodischen und kathodischen Ast der Butler-Volmer-Gleichung. Beispiele für reversible Reaktionen sind die bereits mehrfach diskutierten einfachen Redoxreaktionen (z. B. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; etc.), die sich nach Butler-Volmer verhalten.

Beispiele für irreversible Reaktionen sind zahlreiche elektrochemische Reaktionen, wie z. B. die Oxidation von Methanol. Wenn Methanol elektrochemisch zu CO_2 oxidiert wird, ist die Rückbildung von CO_2 zu Methanol schon dadurch verhindert, daß gasförmiges CO_2 aus der Reaktionsschicht entweicht und nicht mehr für eine elektrochemische Reduktion zu CH_3OH zur Verfügung steht. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist darüber hinaus um Größenordnungen kleiner als die für die Methanoxidation und damit praktisch null. Ein Fall einer irreversiblen elektrochemischen Reaktion liegt auch vor, wenn z. B. das elektrochemisch gebildete Produkt mit Verbindungen im Elektrolyten weiterreagiert und so dem Gleichgewicht entzogen wird. Hier handelt es sich dann um einen Ladungstransfer, der mit einer chemischen Reaktion gekoppelt ist (siehe z. B. Abb. 1.8). Dazu gibt es viele Beispiele in der Organischen Elektrochemie.

Bei irreversiblen Reaktionen ist aus diesen Gründen eine exakte Bestimmung der Austauschstromdichte und der kinetischen Überspannung experimentell nicht möglich. Man wertet dann die an der untersuchten Einzelelektrode gemessenen

Stromdichte-Potential-Kurven aus und ermittelt für den interessierenden Potentialbereich die Tafel-Steigung b . Die Stromdichte als Funktion des Elektrodenpotentials wird dann mit Gl. 2-142 in vereinfachter Weise modelliert (siehe dazu [8]). Für eine elektrochemische Oxidation ist dann die Stromdichte:

$$j_{\text{ox}} = z \cdot F \cdot k_{\text{ox},0} \cdot c_{\text{red,El}} \cdot e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \varphi} = k_{\text{exp}} \cdot c_{\text{red,El}} \cdot e^{b' \cdot \varphi} \quad (3-89)$$

Wenn die experimentell ermittelte Tafel-Steigung b in der üblichen Einheit (V Dekade⁻¹) angegeben wird, ist der Faktor b' im Exponenten von Gl. 3-89 der reziproke Wert der Tafel-Steigung. Für eine einfache Reaktion mit $\alpha = 0,5$, $z = 1$ und $T = 298 \text{ K}$ (siehe Gl. 2-145) hat b' beispielweise den folgenden Wert:

$$b' = \frac{1}{b} = \frac{0,5 \cdot 95\,485 \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}}{2,203 \cdot 8,3145 \cdot \text{V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \cdot \text{K}} = 8,454 \cdot \text{V}^{-1}$$

Die experimentelle Geschwindigkeitskonstante k_{exp} folgt dann aus der elektrochemischen Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{ox},0}$:

$$k_{\text{exp}} = z \cdot F \cdot k_{\text{ox},0} \quad (3-90)$$

Wenn man die Stromdichte in der Einheit A cm^{-2} angibt, hat k_{exp} die Einheit A cm mol^{-1} . Mit Gl. 3-89 erhält man dann Gl. 3-86 in modifizierter Form:

$$j_{\text{ox}} = \frac{c_{\text{red,El}}}{\frac{1}{z \cdot F \cdot k_{\text{M}}} + \frac{1}{k_{\text{exp}} \cdot e^{b' \cdot \varphi}}} \quad (3-91)$$

In der chemischen Reaktionstechnik bezeichnet man allgemein das Verhältnis zwischen dem chemischen Stoffumsatz und dem Stofftransport als die dimensionslose Damköhler-Zahl Da . Für eine chemische Reaktion erster Ordnung gilt mit der chemischen Geschwindigkeitskonstanten k_{chem} (siehe Abschnitt 2.4.1) und der Verweilzeit τ im Reaktor (siehe dazu z. B. [1, 9]):

$$Da = k_{\text{chem}} \cdot \tau \quad (3-92)$$

Im Falle von elektrochemischen Reaktionen wird eine formal eingeführte Geschwindigkeitskonstante k_{Rkt} vom Elektrodenpotential φ abhängig sein:

$$k_{\text{Rkt}} = k_{\text{exp}} \cdot e^{b' \cdot \varphi} \quad (3-93)$$

Die Damköhler-Zahl in der ECVT wird folgerichtig als das Verhältnis zwischen der potentialabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k_{Rkt} und dem Massentransportkoeffizienten k_{M} definiert. Zur Umrechnung von der chemischen in die elektrochemische Größe und aus Dimensionsbetrachtungen muß das Faraday-Gesetz beachtet werden. Die Damköhler-Zahl für elektrochemische Reaktionen wird dann wie folgt angegeben:

$$Da = \frac{k_{\text{exp}} \cdot e^{b' \cdot \varphi}}{z \cdot F \cdot k_M} \quad (3-94)$$

Die Damköhler-Zahl ist nach Gl. 3-94 im Übergangsbereich, in dem die elektrochemische Kinetik und der Stofftransport vergleichbare Geschwindigkeitskonstanten aufweisen, abhängig vom Elektrodenpotential. Der Exponentialterm mit der reziproken Tafel-Steigung und dem Elektrodenpotential besagt, daß mit steigendem Potential bei konstantem k_M der Wert für Da immer kleiner wird und sich bei hohem Potential dem Grenzstrombereich annähert. Wenn andererseits der Massentransportkoeffizient k_M einen großen Wert annimmt, wird die Damköhler-Zahl klein. Damit ist diese Kennzahl ein Maß für den Einfluß des Stofftransports. Mit Gl. 3-93 und Gl. 3-94 kann Gl. 3-91 umgeschrieben werden:

$$j_{\text{ox}} = \frac{c_{\text{red,El}} \cdot k_{\text{exp}}}{1 + Da} \quad (3-95)$$

Bei einer Überlagerung von Ladungsdurchtritt und Diffusion wird also die elektrochemische Stromdichte durch die Konzentration der elektrochemisch aktiven Verbindung, das Elektrodenpotential und die Damköhler-Zahl beschrieben. Wenn $Da = 0$ wird, gibt es keine Begrenzung durch den Stofftransport und Gl. 3-95 beschreibt dann die reine elektrochemische Kinetik.

Aus den bisherigen Betrachtungen geht deutlich hervor, daß der Massentransportkoeffizient k_M eine bedeutende Rolle in der elektrochemischen Reaktionstechnik spielt. Große Werte von k_M haben einen großen Grenzstrom zur Folge, weil die elektrochemisch aktiven Verbindungen schnell an den Reaktionsort transportiert werden.

Bisher wurde nur der Stofftransport aufgrund des Konzentrationsgradienten in einer ruhenden Lösung betrachtet. Der Wert für k_M wird nach Gl. 3-65 von dem Diffusionskoeffizienten D_i der Verbindung i in der Lösung bestimmt. Darüber hinaus ist k_M zeitlich nicht konstant, weil die Nernstsche Diffusionsschicht nach Gl. 3-69 mit $t^{1/2}$ in den Elektrolyten hineinwächst. Durch eine definierte Konvektion in der Lösung kann jedoch k_M kontrolliert werden. Je größer die Geschwindigkeit einer sich bewegenden Elektrolytlösung vor der Elektrodenoberfläche ist, desto größer wird der Massentransportkoeffizient und damit der Grenzstrom.

Bevor wir jedoch diesen Fall behandeln, wollen wir einen weiteren Transportprozeß betrachten, der wie die Diffusion ebenfalls in einer ruhenden Lösung auftritt: die Migration von geladenen Teilchen in einem elektrischen Feld.

3.3.2

Migration

Unter Migration versteht man die Bewegung von geladenen Teilchen entlang eines Potentialgradienten. Sie beschreibt damit den Mechanismus des Ladungstransports im Elektrolyten. Die Ladungsbilanz des Elektronenflusses im äußeren Leiterkreis muß durch den Ionentransport im Elektrolyten ausgeglichen werden. Die physikalische Triebkraft sind elektrostatische Kräfte, die keine Unterscheidung zwischen ver-

schiedenen chemischen Strukturen der wandernden Ionen zulassen. Nur der Radius, die Ladung und die Größe der Hydrathülle des Ions sowie die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Lösungsmittels (Dielektrizitätskonstante und Viskosität) bestimmen die Wanderungsgeschwindigkeit von Ionen im Elektrolyten.

Ein Potentialgradient wird durch das Anlegen eines elektrischen Felds mit der Feldstärke E zwischen zwei Elektroden mit dem Abstand x erzeugt und verursacht durch die Migration einen Teilchenfluß von Kationen (J_M^+) und von Anionen (J_M^-) im Elektrolyten. Hierbei kann es sich jeweils um eine Kationen- bzw. Anionensorte oder auch um mehrere handeln. Mit den Konzentrationen c_i^+ und den Ladungszahlen z_i^+ der wandernden Kationen ergibt sich die elektrochemische Migrationsstromdichte j_M^+ durch wandernde Kationen als die Summe der einzelnen Beiträge der Kationensorten i :

$$j_M^+ = F \cdot \frac{d\varphi}{dx} \cdot \sum_i z_i^+ \cdot u_i^+ \cdot c_i^+ \quad (3-96)$$

analog mit c_i^- und z_i^- für die Anionen die Migrationsstromdichte j_M^- :

$$j_M^- = -F \cdot \frac{d\varphi}{dx} \cdot \sum_i |z_i^-| \cdot u_i^- \cdot c_i^- \quad (3-97)$$

Für das Verständnis muß hier betont werden, daß mit c_i^+ und c_i^- die Konzentrationen der in dem Elektrolyten gelösten Ionen gemeint sind und nicht etwa – wie im Fall der Diffusion – die Konzentration von elektrochemisch aktiven Verbindungen. In Gl. 3-96 und 3-97 sind die Beweglichkeiten u_i^+ und u_i^- für die Kationen und Anionen nach Gl. 2-3 berücksichtigt. Die Ionenbeweglichkeiten können mit Gl. 2-36 und 2-37 aus den Grenzleitfähigkeiten der Ionen berechnet werden. Tab. 3.3 zeigt eine kleine Auswahl von Ionenbeweglichkeiten.

Tab. 3.3 Beweglichkeiten von Kationen u^+ und Anionen u^- in wäßrigem Elektrolyten bei 25 °C berechnet aus den Equivalentleitfähigkeiten in Tab. 2.3

Kation	$u^+ / \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$	Anionen	$u^- / \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$
Cu ²⁺	57	Cl ⁻	79,13
Fe ²⁺	55,45	ClO ₄ ⁻	69,75
Fe ³⁺	70,48	HSO ₄ ⁻	53,89
H ⁺	362,25	SO ₄ ²⁻	82,91
K ⁺	76,18	NO ₃ ⁻	74,0
Na ⁺	51,93	OH ⁻	205,52

Wenn das elektrische Feld zwischen den Elektroden linear verläuft, gilt mit der Spannung U zwischen den Elektroden und ihrem Abstand d für den Potentialgradienten:

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{U}{d} \quad (3-98)$$

Die Migrationsstromdichte j_M ist die Summe der Kationen- und Anionenwanderung:

$$j_M = j_M^+ + j_M^- \quad (3-99)$$

Gl. 3-96 und 3-97 können damit addiert werden und mit Gl. 3-98 ergibt sich für die Migrationsstromdichte unter Berücksichtigung aller wandernden Ionen i:

$$j_M = \frac{F \cdot U}{d} \cdot \sum_i |z_i| \cdot u_i \cdot c_i \quad (3-100)$$

Wenn man für die Stromdichte den Migrationsstrom I_M und die Elektrodenfläche A einsetzt, kann Gl. 3-100 umgeformt werden:

$$\frac{I}{U} = \frac{A}{d} \cdot F \cdot \sum_i |z_i| \cdot u_i \cdot c_i = \frac{A}{d} \cdot \kappa \quad (3-101)$$

In Gl. 3-101 ist zu erkennen, daß sich die spezifische Leitfähigkeit des betrachteten Elektrolyten mit folgendem Ausdruck angeben läßt:

$$\kappa = F \cdot \sum_i |z_i| \cdot u_i \cdot c_i \quad (3-102)$$

Die spezifische Leitfähigkeit eines Elektrolyten wird damit durch die Konzentration der einzelnen Ionensorten (Summe aller Kationen und Anionen) sowie deren Beweglichkeit im elektrischen Feld zwischen den Elektroden bestimmt (siehe Abschnitt 2.1).

Die gesamte Migrationsstromdichte setzt sich nach Gl. 3-99 aus den Teilströmen der Kationen und Anionen zusammen. Der Anteil einer Ionensorte am Gesamtstrom wird mit Hilfe der Überführungszahlen t_i^+ für die Kationen und t_i^- für die Anionen ausgedrückt (Abschnitt 2.1.4.3):

$$t_i = \frac{j_i}{j_{\text{ges}}} \quad (3-103)$$

Wenn zusätzlich die Equivalentleitfähigkeiten $\lambda_{0,i}$ der einzelnen Ionen bei unendlicher Verdünnung berücksichtigt werden (siehe Gl. 2-35), ergibt sich für die Überführungszahl einer Ionensorte:

$$t_i = \frac{j_i}{j_{\text{ges}}} = \frac{|z_i| \cdot u_i \cdot c_i}{\sum_i |z_i| \cdot u_i \cdot c_i} = \frac{|z_i| \cdot \lambda_{0,i} \cdot c_i}{\sum_i |z_i| \cdot \lambda_{0,i} \cdot c_i} \quad (3-104)$$

3.3.2.1 Kopplung von Diffusion und Migration

Während einer elektrochemischen Reaktion liegt in der Zelle oder in einem Reaktor eine Spannung zwischen den Elektroden an, und vor der Elektrodenoberfläche kommt es in einer ruhenden Lösung zur Ausbildung von Konzentrationsgradienten. Unter der Annahme eines schnellen Ladungsdurchtritts wird die Stromdichte durch Diffusion und Migration bestimmt:

$$j_{\text{ges}} = j_{\text{Diff}} + j_{\text{M}} \quad (3-105)$$

Dabei ist zu beachten, daß die Stromdichten j_{Diff} und j_{M} je nach Richtung des elektrischen Felds unterschiedliche Vorzeichen haben können. Dies soll am Beispiel der kathodischen Kupferabscheidung in Abb. 3.14 verdeutlicht werden. Diese kann entweder durch Reduktion von Kupfer-Ionen (Abb. 3.14a):



oder aus einem negativ geladenen Cyanokomplex (Abb. 3.14b):



oder aus einem neutralen Komplex erfolgen (Abb. 3.14c):

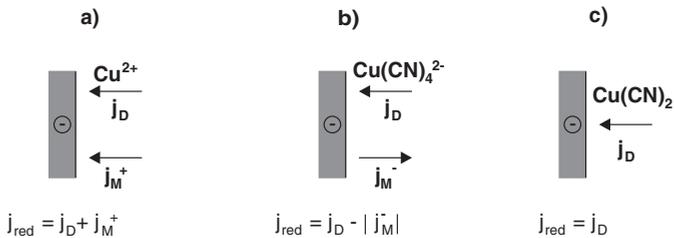


Abb. 3.14 Elektrochemische Kupferabscheidung aus verschiedenen Kupfersalzen an der Kathode; Richtung der Teilchenstromdichten der aktiven Verbindungen für die Diffusion j_D und der Migration j_M^- bzw. j_M^+ : a) Diffusions- und Migrationsstromdichte in gleicher Richtung; b) Diffusions- und Migrationsstromdichte in verschiedene Richtungen; c) reine Diffusion

Die Richtungen von j_D und j_M sind für diese drei exemplarischen Fälle ebenfalls in Abb. 3.14 eingezeichnet. Die Anteile der Diffusion und Migration am Gesamtstrom j können mit Hilfe der Ladungsbilanz und den Überföhrungszahlen ermittelt werden. Bei einer Reduktion wandern positive Ionen zur Kathode und j_M^+ ist:

$$j_M^+ = t^+ \cdot j \quad (3-109)$$

und bei einer Oxidation wandern negative Ionen zur Anode:

$$j_M^- = -t^- \cdot j \quad (3-110)$$

Der Anteil der Diffusion an der Gesamtstromdichte ergibt sich dann nach Gl. 3-105. Für den Diffusionsstrom gilt mit der Überföhrungszahl des betrachteten Ions und unter Beachtung des Vorzeichens allgemein:

$$j_{\text{Diff}} = j_{\text{ges}} \cdot (1 - t_i) \quad (3-111)$$

Die Erfahrung zeigt, daß sich auch bei Verwendung eines negativ geladenen Cyankomplexes eine Kupferschicht nach Abb. 3.14b auf der negativ geladenen Elektrode abscheidet. Zur Erklärung dieses scheinbaren Widerspruchs betrachten wir die einzelnen Gradienten. Aus Gl. 3-50 und 3-53 erhalten wir für die Stromdichte die eindimensionale Planck-Nernst-Gleichung für eine ruhende Lösung (d. h. ohne Konvektion):

$$j_{\text{ges}} = j_{\text{Diff}} + j_{\text{M}} = -z \cdot F \cdot \left(D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} + u_i \cdot c_i \cdot \frac{d\varphi}{dx} \right) \quad (3-112)$$

Die Migration kann nur dann einen wesentlichen Beitrag zur gesamten Stromdichte haben, wenn der Potentialgradient groß ist. Bei Elektrolytlösungen mit guter ionischer Leitfähigkeit ist dieser jedoch meist vernachlässigbar. Dies wird mit dem Beispiel 3.6 verdeutlicht. Wenn $d\varphi/dx$ vom Betrag klein gegenüber dc/dx ist, können Ionen auch gegen das elektrische Feld wandern (siehe Abb. 3.14).

Beispiel 3.6

Die Anteile der Diffusion und der Migration an der Gesamtstromdichte sollen am Beispiel einer Metallabscheidung mit Hilfe von Gl. 3-112 abgeschätzt werden. Wir betrachten die Abscheidung von Ag^+ -Ionen (Gl. 3-80) in einem NO_3^- -haltigen Elektrolyten mit der spezifischen Leitfähigkeit κ unter Grenzstrombedingungen mit folgenden Angaben:

$$\begin{aligned} c_{\text{El}}(\text{Ag}^+) &= 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \\ j &= 0,01 \text{ A cm}^{-2} \\ \kappa(\text{Elektrolyt}) &= 0,2 \text{ S cm}^{-1} \\ D(\text{Ag}^+) &\approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ (Annahme)} \\ \delta_{\text{N}} &\approx 10^{-2} \text{ cm (Annahme)} \\ T &= 298 \text{ K} \end{aligned}$$

Lösung:

a) Wir berechnen zuerst die Diffusionsstromdichte j_{Diff} :

Unter Grenzstrombedingungen gilt:

$$j_{\text{Diff}} = F \cdot D(\text{Ag}^+) \cdot \frac{c_{\text{El}}(\text{Ag}^+)}{\delta_{\text{N}}}$$

und Einsetzen ergibt:

$$j_{\text{Diff}} = \frac{96\,485 \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 10^{-5} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot 10^{-4} \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}}{10^{-2} \cdot \text{cm}} = 9,65 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Die Diffusionsstromdichte trägt danach mit 96,5% zur Gesamtstromdichte von $j_{\text{ges}} = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ bei.

b) Für die Migrationsstromdichte j_M gilt:

$$j_M = F \cdot c(\text{Ag}^+) \cdot u(\text{Ag}^+) \cdot \frac{d\varphi}{dx}$$

Der Potentialgradient wird bei einem linearen Feldverlauf mit der Feldstärke E gleichgesetzt und man erhält mit dem Abstand d zwischen den beiden Elektroden:

$$\frac{d\varphi}{dx} = E = \frac{U}{d} \quad (3-98)$$

Mit dem Ohmschen Gesetz erhalten wir einen Ausdruck für den Spannungsabfall U im Elektrolyten (siehe Gl. 2-4 bis 2-8):

$$U = \frac{d}{\kappa} \cdot j \quad (3-113)$$

und Einsetzen von Gl. 3-113 in Gl. 2-2 ergibt einen Ausdruck für den Potentialgradienten:

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{j}{\kappa} \quad (3-114)$$

Gl. 3-114 sagt aus, daß bei einer vorgegebenen Stromdichte der Potentialgradient um so größer ist, je kleiner die spezifische Leitfähigkeit ist. Ein großer Potentialgradient bedeutet für die Praxis, daß der Spannungsabfall zwischen den Elektroden und damit der Leistungsverlust im Elektrolyten groß ist. In technischen Elektrolysen wird deshalb eine möglichst hohe Leitfähigkeit angestrebt, um den Spannungsabfall U nach Gl. 3-113 zu minimieren.

Der Potentialgradient in diesem Fall ist:

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{0,01 \cdot \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}}{0,2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} = 0,05 \cdot \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Die Beweglichkeit $u(\text{Ag}^+)$ erhält man aus der Equivalentleitfähigkeit $\lambda_0(\text{Ag}^+)$ bei unendlicher Verdünnung (siehe Tab. 2.3) mit Hilfe von Gl. 2-36 (vgl. Tab. 3.3):

$$u(\text{Ag}^+) = \frac{62,9 \cdot \text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}{96\,485 \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6,52 \cdot 10^{-4} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Einsetzen der Werte ergibt dann die Größe von j_M :

$$j_M = 96\,485 \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 10^{-4} \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 6,52 \cdot 10^{-4} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,05 \cdot \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$j_M = 0,315 \cdot 10^{-3} \cdot \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

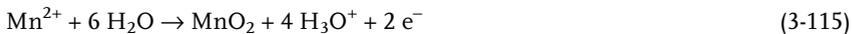
Die Migrationsstromdichte j_M hat demnach nur einen Anteil von 3,15% an der Gesamtstromdichte.

Der Anteil der Migration während einer Elektrolyse kann im allgemeinen vernachlässigbar klein gemacht werden, wenn eine hohe Konzentration an Leitsalz im Elektrolyten vorhanden ist. Durch die dann hohe ionische Leitfähigkeit wird der Potentialgradient klein. Durch Zugabe von zusätzlichen Ionen werden nach Gl. 3-104 die Überföhrungszahlen der aktiven Verbindungen gegenüber denen der Ionen des Elektrolyten sehr klein und damit wird j_M^+ bzw. j_M^- gering und der Anteil von j_{Diff} entsprechend hoch.

In der elektrochemischen Technik gibt es über das Beispiel in Abb. 3.14 hinaus eine Vielzahl von Anwendungen, in denen die elektrochemisch aktiven Ionen gegen das elektrische Feld wandern müssen. Hierzu zählt die Silberabscheidung in der Galvanotechnik aus dem negativ geladenen Cyankomplex:



oder die Herstellung von elektrolytischem Mangandioxid (EMD) aus Mn^{2+} an der Anode:



Das aus einer sauren $MnSO_4$ -Lösung hergestellte Mangandioxid dient als Elektrodenmaterial in den konventionellen alkalischen Zink-Braunstein-Batterien.

Der Anteil der Migration am gesamten Stofftransport in einem elektrochemischen Reaktor ist bei hohem Leitsalzanteil klein und wird in der Transportgleichung (Gl. 3-51 bzw. 3-52) neben der Diffusion und Konvektion oft nicht berücksichtigt. Jedoch kann die Tatsache, daß sich geladene Teilchen in einem Gleichspannungsfeld mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten und je nach Ladung in entgegengesetzte Richtungen bewegen, zur Trennung von Stoffen genutzt werden. Die sogenannten elektrokinetischen Techniken beschäftigen sich deshalb mit der Wanderung von geladenen Verbindungen im Inneren des Elektrolyten. Im Gegensatz dazu steht bei den rein elektrochemischen Reaktionen der Stoffumsatz an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt im Vordergrund. Die wichtigsten Anwendungsfelder der elektrokinetischen Techniken sind:

- Elektrophorese
- Elektroosmose
- Elektrodialyse

Die physikalisch-chemischen Grundlagen dazu werden in den folgenden Abschnitten kurz diskutiert. Beispiele für technische Prozesse in der ECVT werden dagegen in Abschnitt 6.5 vorgestellt.

3.3.2.2 Elektrophorese

Mit Hilfe der Elektrophorese werden Mischungen aus hydratisierten Ionen, Kolloiden oder Makromolekülen, wie z. B. Proteine, voneinander getrennt. Das Lösungsmittel ist meist Wasser und es handelt sich dann um Elektrophorese in freier Lösung. Wenn die geladenen Verbindungen dagegen mit dem Lösungsmittel in

einem statischen Trägermaterial, wie z. B. SiO_2 , Stärkegele, Polyacrylamid, etc., wandern, spricht man von Kapillar-, Gel- oder Dünnschichtelektrophorese.

In Abb. 3.15 ist die Wanderung eines Teilchens in freier Lösung dargestellt. Negativ geladene Ionen sind an einer Teilchenoberfläche adsorbiert. Diese Teilchen wandern nach dem Anlegen einer Gleichspannung zum Pluspol. Die kleineren Gegenionen wandern zur entgegengesetzt geladenen Elektrode. Die betrachteten Teilchen bzw. Partikel können dabei Kolloide, gelöste Makromoleküle, Festkörperteilchen (Dispersion) oder Flüssigkeitstropfen (Emulsion) im Elektrolyten sein. Bei Proteinen sind die Ladungen auch an den COO^- - bzw. NH_3^+ -Gruppen in den Molekülketten fixiert.

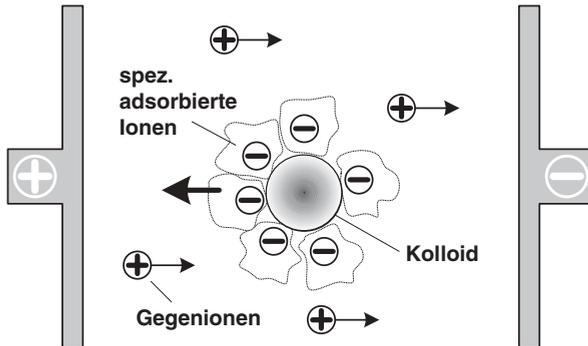


Abb. 3.15 Wanderung eines geladenen Kolloids im elektrischen Feld in freier, ruhender Elektrolytlösung

Allgemein werden in wässrigen Lösungen, Dispersionen oder Suspensionen bei hohen pH-Werten des Elektrolyten bevorzugt OH^- -Ionen und bei niedrigen pH-Werten dagegen H_3O^+ -Ionen an der Partikeloberfläche adsorbiert. Auf diese Weise kommt es an der Phasengrenze Partikel/Lösungsmittel zur Ausbildung einer elektrolytischen Doppelschicht. Die Galvani-Spannung fällt in das Innere des Elektrolyten ab, und die charakteristische Größe ist das Zetapotential ζ (siehe Abb. 2.20 in Abschnitt 2.3.2). Das Vorzeichen und die Höhe von ζ ist dabei erfahrungsgemäß abhängig von der Partikelgrößenverteilung der betrachteten Festkörperteilchen in der Lösung, dem pH-Wert, der Konzentration des Elektrolyten bzw. der Art des Trägers und der Temperatur. Definitionsgemäß ist $\zeta > 0$ bei Adsorption von positiven Ionen bzw. $\zeta < 0$ im Falle von negativen Ionen. Wenn $\zeta = 0$ wird, liegt der isoelektrische Punkt vor und das Teilchen ist neutral. Eine derartige Dispersion ist nicht stabil und es kommt dann meist zur Agglomeration oder zu einem Ausfällen der Partikel. In vielen Fällen soll gerade dieser Zustand vermieden werden. So liegt z. B. bei keramischen Dispersionen von Al_2O_3 oder TiO_2 -Teilchen in wässrigen Lösungen der Stabilitätsbereich einer Dispersion bei ζ -Werten von $> \pm 30$ mV.

Abb. 3.16 zeigt schematisch eine Titrationskurve gegen den pH-Wert der Lösung für disperse Systeme. Weitere Informationen über Dispersionen und Emulsionen und zur Grenzflächen- und Kolloidchemie finden sich in [10, 11].

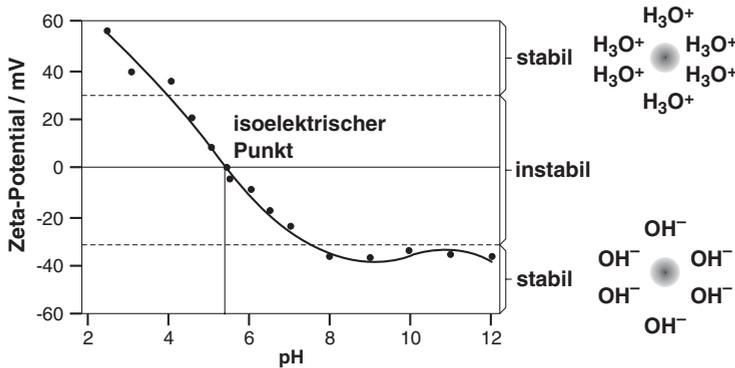


Abb. 3.16 Zeta-Potential in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung; am isoelektrischen Punkt sind keine Ionen an dem Partikel adsorbiert; in den Bereichen von $\zeta \approx \pm 30$ mV sind derartige Partikel in einer Lösung nicht stabil und neigen zur Agglomeration bzw. zum Ausfällen

Wenn die Debye-Länge an der Phasengrenze Partikel/Elektrolyt klein im Vergleich zum Radius des Partikels ist (siehe dazu Abb. 2.20), dann gilt zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit v der Teilchen bei einer angelegten Spannung U zwischen den Elektroden und dem Zeta-Potential für kugelförmige Partikel die Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung (siehe dazu [12]):

$$v = \frac{\varepsilon \cdot \zeta}{4 \cdot \pi \cdot \eta_{\text{El}}} \cdot U \quad (3-116)$$

mit der Dielektrizitätskonstanten ε und der Viskosität η_{El} des Elektrolyten. Gl. 3-116 gilt nach dem Vergleich von Werten für die Debye-Längen κ aus Tab. 2.10 für hohe Elektrolytkonzentration und bei großen Teilchenradien (im Bereich von μm). Das Produkt aus κ und dem Teilchenradius r sollte größer als 100 sein [12].

Wenn $\kappa r < 0,1$ wird, liegen molekulare Teilchen bzw. hydratisierte Ionen in einem Lösungsmittel vor. In diesem Fall gilt das Stokessche Gesetz:

$$v = \frac{\varepsilon \cdot \zeta}{6 \cdot \pi \cdot \eta_{\text{El}}} \cdot U \quad (3-117)$$

Mit der Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel in einem elektrischen Feld kann mit Hilfe von Gl. 3-116 das Zeta-Potential der kolloidalen Teilchen ermittelt werden.

Unter den elektrophoretischen Trennprinzipien unterscheidet man die einfache Zonenelektrophorese, die Gleichgeschwindigkeitselektrophorese und die Isoelektrische Fokussierung. Es werden Träger wie SiO_2 , Papiere oder Gele verwendet. Im allgemeinen werden elektrische Felder von bis zu 1 kV cm^{-1} zwischen den in geeigneter Weise konstruierten Elektroden angelegt. Zur Aufrechterhaltung der Ladungsbilanz muß die Ionenwanderung im Elektrolyten durch den Elektronenfluß im äußeren Leiterkreis kompensiert werden. Dazu müssen elektrochemische Reaktionen an

den beiden Elektroden ablaufen. An der Kathode findet bei einer wässrigen Elektrophorese die Wasserstoffentwicklung und an der Anode die Sauerstoffentwicklung statt. Je nach Trennproblem und Laufstrecke benötigt man Spannungsquellen mit Spannungen bis 30 kV und einer Stromstärke von 10 bis 30 μA .

In der einfachen Zonenelektrophorese wandern die unterschiedlich großen und geladenen Teilchen im Feld, und die nach einer definierten Zeit zurückgelegte Strecke ist nach Gl. 3-116 ein Maß für die Wanderungsgeschwindigkeit. In der Gleichgeschwindigkeitselektrophorese wird die Trennung in einem diskontinuierlichen Puffersystem durchgeführt. Die geladenen Teilchen wandern zwischen einem schnell wandernden Leitelektrolyten und einem langsamer folgenden Elektrolyten. Die Trennung erfolgt so durch ihre unterschiedlichen elektrophoretischen Mobilitäten. Die Isoelektrische Fokussierung schließlich findet in einem pH-Gradienten statt. Sie wird meist für die Trennung von amphoteren Substanzen, wie z. B. Proteinen, verwendet. Die Moleküle wandern je nach Ladung in Richtung Anode oder Kathode bis sie im Gradienten an dem pH-Wert ankommen, wo das Zetapotential null ist (isoelektrischer Punkt). Für weitere Information über die verschiedenen Elektrophoresetechniken und deren Anwendung siehe z. B. [13].

Die hier kurz vorgestellten elektrophoretischen Trennmethode haben eine große Bedeutung in der Organischen Chemie, in der Biotechnologie für die Biosynthese und Reinigung von Proteinen und Enzymen, in der Pharmazie für die Reinigung von Wirkstoffen und in der Molekularbiologie. Ohne die Entwicklung dieser elektrokinetischen Techniken wären die Sequenzierung der Erbsubstanz und Erkenntnisse in der aktuell diskutierten Gentechnik nicht möglich.

3.3.2.3 Elektroosmose

In der Elektrophorese wandern geladene dispergierte Teilchen im elektrischen Feld entsprechend ihren Beweglichkeiten und das statische Trägermaterial ist elektrisch neutral. Der umgekehrte Fall liegt bei der Elektroosmose vor. Hier enthält das Trägermaterial elektrische Ladungen und ein elektrisches Feld verursacht die Wanderung der entgegengesetzten Ladungen zusammen mit dem Lösungsmittel. Praktisch wird dieser Effekt ausgenutzt, um aus Mischungen von geladenen Molekülen, festen Partikeln oder Ionen das Lösungsmittel zu entfernen. Dies ist insbesondere dann von Interesse, wenn diese Mischung schwierig zu filtrieren ist. In der Technik wird deshalb die Elektroosmose bei der kathodischen Entwässerung von Rückständen, z. B. aus der Kohleaufbereitung, angewendet [14].

Ein Beispiel für die Elektroosmose in der ECVT ist der Wasserhaushalt einer Brennstoffzelle, bei der der Elektrolyt aus einem Polymeren mit negativen Festladungen besteht (siehe dazu Kap. 7). Abb. 3.17 verdeutlicht schematisch den Wasser- und Ladungstransport in einer derartigen Zelle [15].

Die an der Anode der Brennstoffzelle gebildeten Protonen wandern im elektrischen Feld zusammen mit Hydratwasser zur Kathode. Die ionische Leitfähigkeit des Polymerelektrolyten ist nur dann hoch, wenn das Polymer Wasser enthält (siehe Abb. 2.15). Die Hydratationszahl λ eines Polymerelektrolyten ist das Verhältnis der Zahl der Wassermoleküle in der Membran ($N(\text{H}_2\text{O})$) zur Zahl der negativen Festladungen in der Polymerkette – wie z. B. der Zahl der Sulfonsäuregruppen ($N(-\text{SO}_3^-)$):

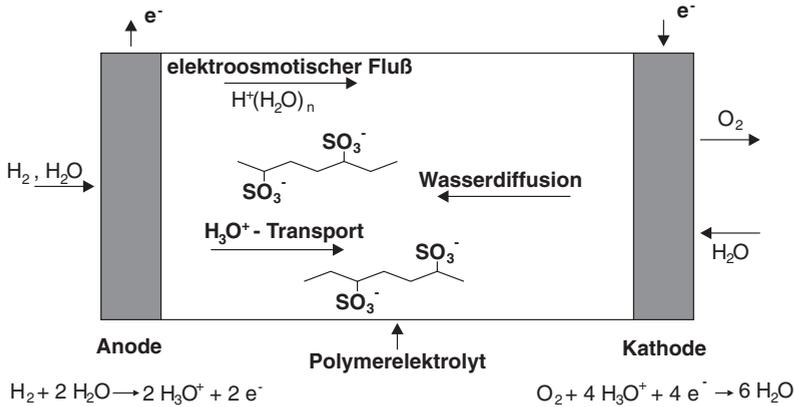


Abb. 3.17 Elektroosmotischer Fluß und Wasserhaushalt in einer Membran-Brennstoffzelle

$$\lambda = \frac{N(H_2O)}{N(-SO_3)} \quad (3-118)$$

Für kommerzielle Nafion-Membranen, die in Brennstoffzellen oder in der Chloralkalielektrolyse verwendet werden, sind bei Raumtemperatur λ -Werte in der Größenordnung von 10 bis 30 gemessen worden [15]. Sie sind naturgemäß von der Polymerstruktur, dem Sulfonierungsgrad und der Vorbehandlung abhängig. So werden z. B. für KAMs, die mit H_3O^+ -Ionen dotiert sind, höhere Werte von λ gemessen als in der Na^+ -Form. Die Hydratationszahl steigt darüber hinaus mit der Temperatur (weitere Information zu Polymerelektrolyten in [15]).

Der elektroosmotische Fluß von Wassermolekülen $\dot{n}_{H_2O, \text{Elektroosmose}}$ durch die Membran ist abhängig von der Stromdichte j in der Zelle mit dem Elektroosmosekoeffizienten ξ als Proportionalitätsfaktor:

$$\dot{n}_{H_2O, \text{Elektroosmose}} = \xi(\lambda) \cdot \frac{j}{z \cdot F} \quad (3-119)$$

Der Koeffizient ist im Fall von Polymerelektrolyten stark abhängig vom Quellungsgrad und damit von λ (Gl. 3-118). In Gl. 3-119 wird mit z die Ladungszahl des wandernden Ions berücksichtigt. Im Fall von hydratisierten H_3O^+ -Ionen ist $z = 1$. Die Migration von Wasser durch den Elektrolyten führt zu einem Austrocknen des Elektrolyten. Für eine ausgeglichene Wasserbilanz des Systems muß deshalb der Wasserstoff an der Anode ausreichend mit Wasser befeuchtet werden. Für den gesamten Wasserfluß von der Anode über die Kathode bis zum Auslaß der Brennstoffzelle ergibt sich dann unter Berücksichtigung der Diffusion von Wasser im Polymerelektrolyten, eines eventuell vorhandenen Druckgradienten Δp der Reaktionsgase Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden sowie der durch die elektrochemische Reaktion bedingten Wasserproduktion an der Kathode folgende Bilanzgleichung für den Wassertransport:

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = -D(\lambda) \cdot \frac{\Delta c}{d} + k_{\text{hyd}}(\lambda) \cdot \frac{\Delta p}{d} + \xi(\lambda) \cdot \frac{j}{F} + \frac{j}{2 \cdot F} \quad (3-120)$$

Diese Gleichung gilt für stationäre Bedingungen und für eine konstante Zelltemperatur. In Gl. 3-120 ist D der Diffusionskoeffizient von Wasser im Polymerelektrolyten, k_{hyd} die hydraulische Permeabilität und d die Dicke des Polymerelektrolyten. Für eine detailliertere Diskussion des Wasserhaushalts einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle siehe z. B. [15].

3.3.2.4 Elektrodialyse

Während bei der Elektrophorese das Zeta-Potential des wandernden Teilchens eine charakteristische Größe ist, sind bei der Elektrodialyse unterschiedliche Überföhrungszahlen von Anionen und Kationen in einem Elektrolyten die Ursache für die Trennwirkung.

Für die Wanderung von Ionen in freier Lösung sind die Überföhrungszahlen für Kationen und Anionen meist nahezu gleich und es gilt: $t^+ \approx t^- \approx 0,5$ (siehe Tab. 2.4). Abb. 3.18 zeigt schematisch den Aufbau von ionenselektiven Membranen. Das Charakteristische an diesen Elektrolyten ist, daß die Überföhrungszahlen für die unter-

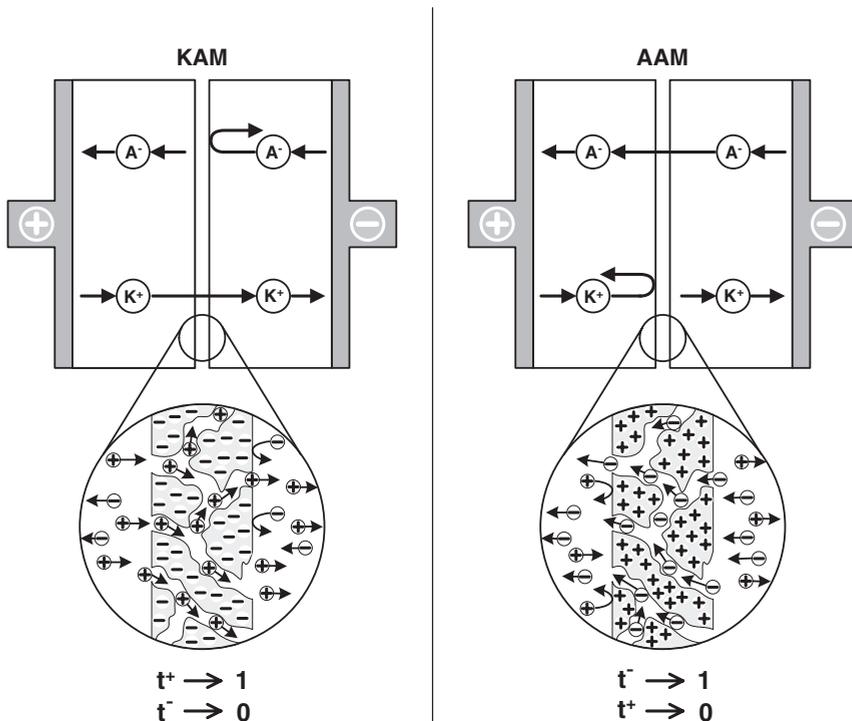


Abb. 3.18 Prinzip der Kationenaustauschermembran (KAM) mit der selektiven Wanderung von Kationen und einer Anionenaustauschermembran (AAM), die selektiv für Anionen ist

schiedlich geladenen Ionen sehr unterschiedlich sind. Kationenaustauschermembranen (KAM) enthalten negative Festladungen und sind permeabel für Kationen, während auf der anderen Seite die Anionenaustauschermembranen (AAM) hoch selektiv für Anionen sind und eine Sperre für Kationen darstellen. Im Idealfall sind die Überföhrungszahlen für das wandernde Ion gleich eins und die der jeweiligen Gegenionen nahezu null (vgl. Abschnitt 2.1.1).

Die Elektrodialyse ermöglicht die Aufkonzentration bzw. Abreicherung elektrisch geladener Ionen und Moleküle aus meist wäßrigen Lösungen mit Hilfe von ionenselektiven Membranen. Die gebräuchlichsten funktionellen Gruppen für Ionenaustauschermembranen sind:

Kationenaustauschermembranen: $-\text{SO}_3^-$; $-\text{COO}^-$; $-\text{PO}_3^{2-}$; HPO_2^-

Anionenaustauschermembranen: $-\text{NH}_3^+$; $-\text{RNH}_2^+$; $-\text{R}_3\text{N}^+$, $=\text{RN}^+$; $-\text{R}_3\text{P}^+$

Diese Gruppen sind an geeigneten Polymerketten aus Polyethylen, Perfluoräthylen, Polybenzimidazolen, Polyetherketonen, etc. kovalent gebunden (siehe Abb. 2.14). Die hohe Festionenkonzentration in der Membran führt dazu, daß sie in einer wäßrigen Lösung eine starke Quellung durch den osmotischen Effekt aufweist. Der hohe Wasserhalt ist für eine hohe ionische Leitfähigkeit unerläßlich. Einer Auflösung der Membran im Lösungsmittel wird durch eine geeignete Vernetzung des Matrixpolymers entgegengewirkt.

Für den praktischen Einsatz ergeben sich für Ionenaustauschermembranen folgende Anforderungen [16]:

- hohe Permselectivität für eine Ionensorte
(Überföhrungszahlen $t^+ \gg t^-$ für KAM bzw. $t^- \gg t^+$ für AAM)
- hohe ionische Leitfähigkeit
- hohe mechanische Formbeständigkeit
(konstanter Quellungsgrad und unempfindlich gegenüber Druckschwankungen)
- hohe chemische Beständigkeit
(insbesondere gegenüber Säuren bzw. Laugen)

Tab. 3.4 zeigt die Eigenschaften einiger kommerzieller Ionenaustauschermembranen für die Elektrodialyse.

Tab. 3.4 Eigenschaften von kommerziellen Ionenaustauschermembranen (nach [15])

Membran- Hersteller	Typ	Art	Flächen- Widerstand / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	Überföhrungszahl t^+ t^-	Dicke / mm	Wasser- gehalt / -
Ashahi (Selemion)	CMV	KAM	2,0 – 3,5	> 0,91		0,11 – 0,15
	AMV	AAM	2,0 – 3,5		> 0,93	0,11 – 0,15
	ASV	AAM	3,0 – 4,5		> 0,95	0,11 – 0,15
Tokuyama	CL-25 T	KAM	2,2 – 3,0	> 0,98	< 0,02	0,15 – 0,17
Soda	ACH-45 T	AAM	2,0 – 2,7	< 0,02	> 0,98	0,14 – 0,20
(Neosepta)	CMS	KAM	1,5 – 2,5	> 0,98	< 0,02	0,14 – 0,17
	ACS	AAM	2,0 – 2,5	< 0,02	0,98	0,15 – 0,20
Ionics	CR 61 AZGG	KAM	30	0,85		1,016
	CR 61 AZL	KAM	11	0,90		0,58
	AR-111 EZL	AAM	11		0,9	0,64
	AR-102	AAM	6		0,97	0,61
Ionac	MC-3470	KAM	15	0,96		0,4
	MC-3470	AAM	24		0,75	0,4

Abb. 3.19 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer Zelle mit einer Kationenaustauschermembran. Die Kationen wandern beim Anlegen des elektrischen Felds durch die KAM aus dem Diluat I in das Konzentrat II. Der Teilchenstrom der Kationen \dot{n}_{K^+} durch die KAM ergibt sich aus der Stromdichte:

$$\dot{n}_{K^+} = \frac{j \cdot \beta}{z \cdot F} \quad (3-121)$$

Hierbei ist zu beachten, daß in der Membrantechnik die Stromdichte auf die aktive Membranfläche bezogen wird und nicht auf die Elektrodenfläche. In technischen Elektrodialysezellen weisen die Elektroden und die Membranen meist gleiche Flächen auf und sind parallel in sogenannten Zellstapeln angeordnet.

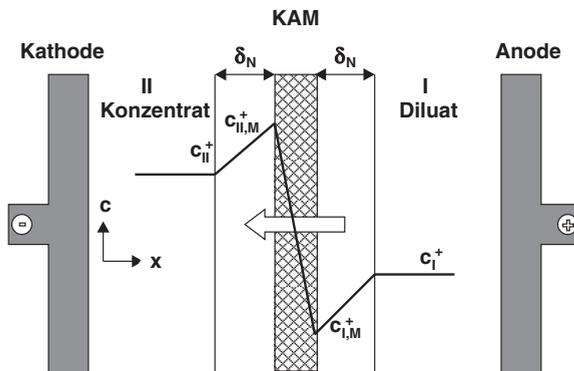


Abb. 3.19 Ionentransport durch eine Kationenaustauschermembran in einer Elektrodialysezelle

Die Stromausbeute β berücksichtigt, daß nicht der gesamte an der Gleichstromversorgung der Elektrodialysezelle gemessene Strom für den Transport der Kationen aus der Diluatkammer genutzt werden kann. Zu den Verlusten zählen:

- Verlustströme durch Elektrolytwiderstände und Leitungen
- Transport von H_3O^+ -Ionen an Stelle der Kationen
- Wassertransport aufgrund von Elektrosmose
- Rückdiffusion von Salz-Ionen
- nicht ideale Selektivität der Membran

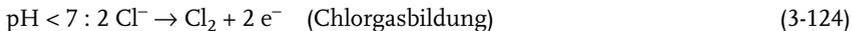
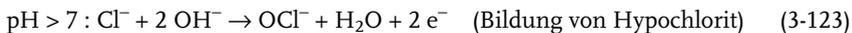
Die Stromdichte in einer Elektrodialysezelle kann jedoch nicht beliebig gesteigert werden, weil der Ionentransport durch die Membran nicht beliebig schnell erfolgen kann. Es tritt nämlich wieder eine Transporthemmung auf. In analoger Weise zur Behandlung des Diffusionsgrenzstroms in freier Elektrolytlösung kann für den Ionentransport durch eine Ionenaustauschermembran mit der Dicke δ und den Überföhrungszahlen des Kations im freien Elektrolyten t_{El}^+ und in der Membran t_{M}^+ eine Grenzstromdichte angegeben werden:

$$j_{\text{gr}} = \frac{F \cdot c \cdot D}{\delta \cdot (t_{\text{M}}^+ - t_{\text{El}}^+)} = \frac{F \cdot k_{\text{M}} \cdot c}{(t_{\text{M}}^+ - t_{\text{El}}^+)} \quad (3-122)$$

Der Quotient D/δ kann wie im Fall des Stofftransports im freien Elektrolyten als ein Massentransportkoeffizient für den Transport in der Membran interpretiert werden.

Die Anordnung von Elektroden und Ionenaustauschermembranen in einer Elektrodialysezelle für die Salzspaltung zeigt Abb. 3.20. Als Beispiel für einen zu behandelnden Diluatstrom ist eine wäßrige Natriumsulfatlösung gewählt. In einer Einzelzelle werden zwischen den Elektroden jeweils eine KAM und AAM in Serie geschaltet. Die Na_2SO_4 -Lösung wird durch die Wanderung der Na^+ -Ionen und der SO_4^{2-} -Ionen in NaOH und H_2SO_4 gespalten. Zur Ladungskompensation müssen Elektronen durch den äußeren Leiterkreis fließen. Diese werden durch die Wasserstoffbildung an der Kathode geliefert und von der Anode unter Sauerstoffentwicklung aufgenommen.

Wenn der Diluatstrom Ionen enthält, die selbst an den Elektroden reagieren können, müssen weitere elektrochemisch gebildete Produkte beachtet werden. Dies ist z. B. bei einer NaCl -haltigen Lösung der Fall. An der Anode können je nach pH-Wert der Lösung neben der Sauerstoffbildung folgende Reaktionen ablaufen:



Zur Vermeidung dieser Reaktionen sollten die beiden Elektrodenräume mit einem inerten Elektrolyten wie Na_2SO_4 gespült werden. Zu diesem Zweck wird eine weitere KAM eingefügt und man gelangt zu einer Vierkammerzelle (siehe Abb. 3.21). Die Spüllösung wird mit Hilfe einer Pumpe durch den Anoden- und

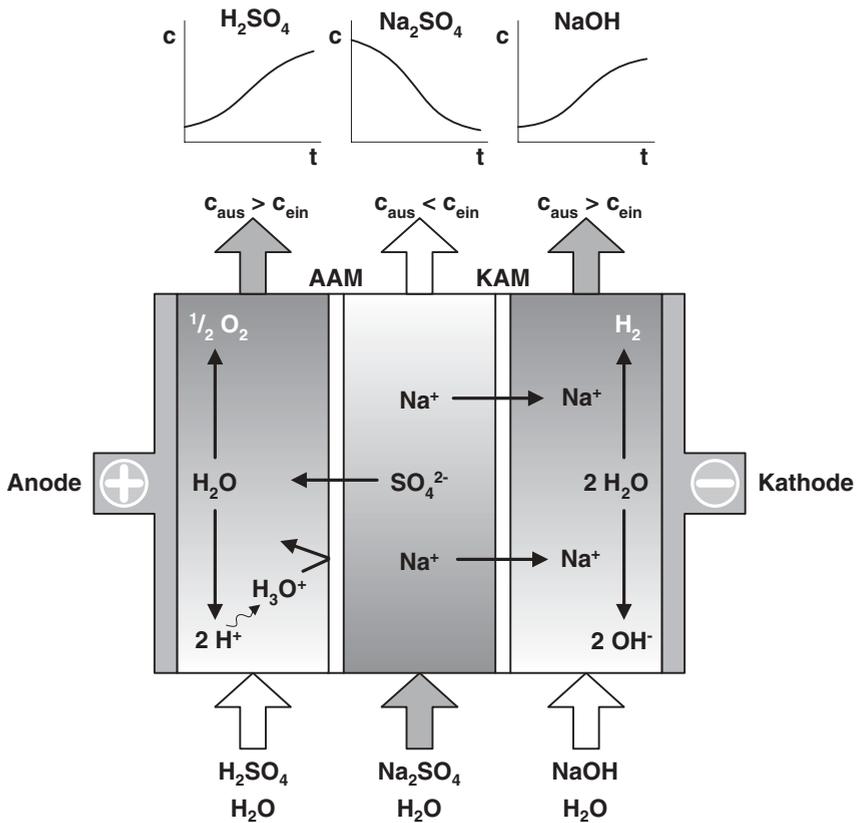


Abb. 3.20 Prinzip der elektrolytischen Salzsplattung mit Hilfe von Kationen- und Anionenaustauschermembranen in einer Dreikammer-Elektrodialysezelle; Natriumsulfat wird in Natronlauge und Schwefelsäure gespalten

Kathodenraum geleitet. An der Anode wird die Na_2SO_4 -Lösung während der Elektrolyse an Na^+ -Ionen verarmen. Die gleiche Zahl der Na^+ -Ionen wird jedoch an der Kathode durch die KAM in die Spüllösung gelangen. Damit bleibt während des gesamten Prozesses die Na^+ -Konzentration in der Spüllösung unverändert. In diesem Fall findet keine Aufspaltung der Salzlösung in die korrespondierende Säure und Lauge statt, sondern eine Abreicherung der Salzkonzentration.

Weitere Betriebsweisen einer Elektrodialysezelle und Beispiele für technische Anwendungen in der ECVT werden in Abschnitt 6.5 vorgestellt und diskutiert.

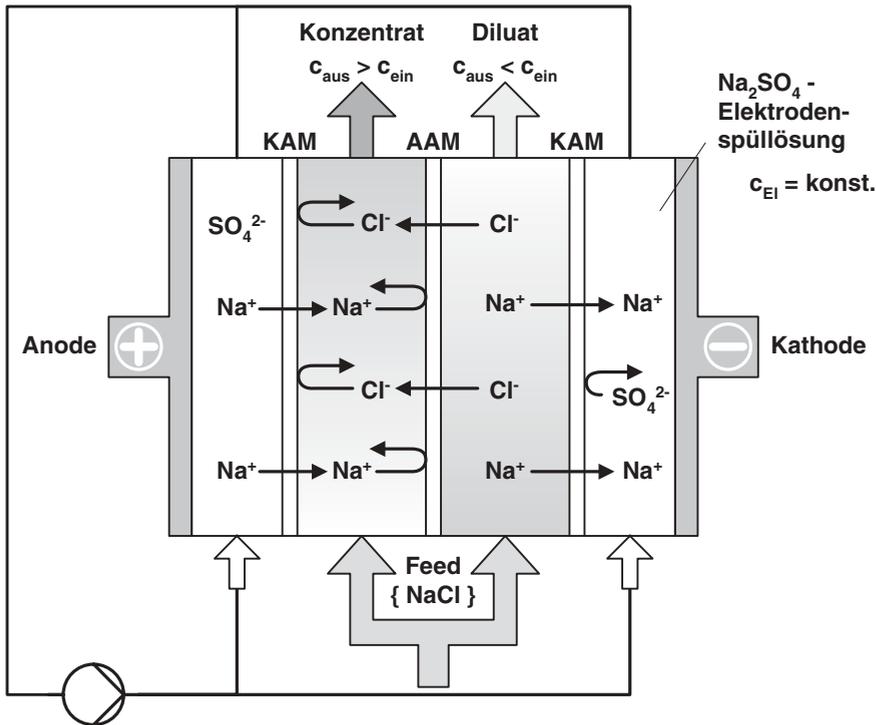


Abb. 3.21 Beispiel einer Elektrodialyse in einer Vierkammerzelle: Entsalzung einer NaCl-Lösung; die Elektrodenräume werden mit einer elektrochemisch inerten Na_2SO_4 -Lösung gespült

3.3.3

Konvektion

3.3.3.1 Einführung

Das Verhalten von Stromdichte und Zellspannung in elektrochemischen Reaktoren wird durch die elektrochemischen Geschwindigkeitskonstanten für jede Elektrodenreaktion und durch den Stofftransport bestimmt. In Abschnitt 3.3.1.1 wurde die Situation diskutiert, in der die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion und der Diffusion beide einen Einfluß haben. Das Kriterium hierfür ist die dimensionslose Damköhler-Zahl für elektrochemische Systeme (Gl. 3-94). In der elektrochemischen Reaktionstechnik möchte man jedoch im Bereich der Grenzstromdichte arbeiten, weil dann unter den gegebenen Bedingungen der maximale Umsatz erzielt wird. Der Stofftransport ist dann geschwindigkeitsbestimmend, und für die Grenzstromdichte gilt die bereits diskutierte Beziehung:

$$j_{\text{gr}} = z \cdot F \cdot k_M \cdot c \quad (3-65)$$

Die Grenzstromdichte j_{gr} kann in einem elektrochemischen Reaktor danach durch zwei Maßnahmen erhöht werden:

1. Erhöhung der Konzentration der elektrochemisch aktiven Substanz im Elektrolyten $c_{i,El}$
2. Erhöhung des Massentransportkoeffizienten der aktiven Substanz k_M

Die Erhöhung der Konzentration stößt bei einem realen Prozeß an Grenzen, weil die elektrochemisch aktiven Substanzen oft nicht in hohen Konzentrationen im Elektrolyten löslich sind. Es kann dann zum Ausfällen von Edukten, Produkten oder Zwischenstufen kommen. Die Folge ist dann, daß Zu- oder Ableitung am Reaktor, Ventile oder sonstige Leitungen durch Feststoffe zugesetzt werden und zu weiteren Hemmungen des Stofftransports führen.

Die Erhöhung des Massentransportkoeffizienten k_M ist dagegen in der technischen Elektrochemie die Methode der Wahl. Der Massentransportkoeffizient ist abhängig vom Diffusionskoeffizienten der elektrochemisch aktiven Spezies und umgekehrt proportional zur Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht δ_N . Der Diffusionskoeffizient ist mit der Beweglichkeit der Teilchen im Elektrolyten korreliert und könnte im Prinzip durch eine Temperaturerhöhung gesteigert werden. Damit verbunden ist bekanntlich auch eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Hier sind jedoch auch schnell die Grenzen des Möglichen erreicht, weil das Lösungsmittel schnell verdampfen kann und so aus dem Reaktor transportiert wird.

In der Reaktionstechnik erhöht man deshalb k_M vorwiegend durch die Erniedrigung der Diffusionsschichtdicke δ_N . Dies erfolgt durch konvektiven Stofftransport. Unter Konvektion versteht man den erzwungenen Massentransport durch eine äußere mechanische Kraft.

Die Folge einer Erhöhung des Massentransportkoeffizienten auf das Strom-Potential-Verhalten kann mit Hilfe der Damköhler-Zahl und mit Gl. 3-95 veranschaulicht werden. Abb. 3.22 zeigt modellierte Stromdichte-Potential-Kurven bei Variation des k_M -Werts.

Man erkennt, daß die Damköhler-Zahl im Grenzstrombereich unabhängig vom Potential wird.

In der ECVT gibt es prinzipiell folgende Möglichkeiten für die Erhöhung des Stofftransports durch erzwungene Konvektion:

1. Rühren des Elektrolyten im Reaktor
2. Bewegung des Elektrolyten (Anströmen der Elektrode)
3. Bewegung der Elektrode
4. Gasblasenrührung

Zu 1.):

Die einfachste Methode ist die Verwendung eines Rührers im Elektrolyten, der die Lösung in ständiger Bewegung hält und für eine gute Durchmischung der Reaktionslösung sorgt. Das Rührblatt sollte idealerweise zwischen den Elektroden positioniert sein, damit der Transport von elektrochemisch aktiven Verbindungen an die Elektrodenoberfläche möglichst effektiv verläuft. Andererseits sollte zur Verringerung der Überspannungsanteile im Elektrolyten der Elektrodenabstand gering sein.

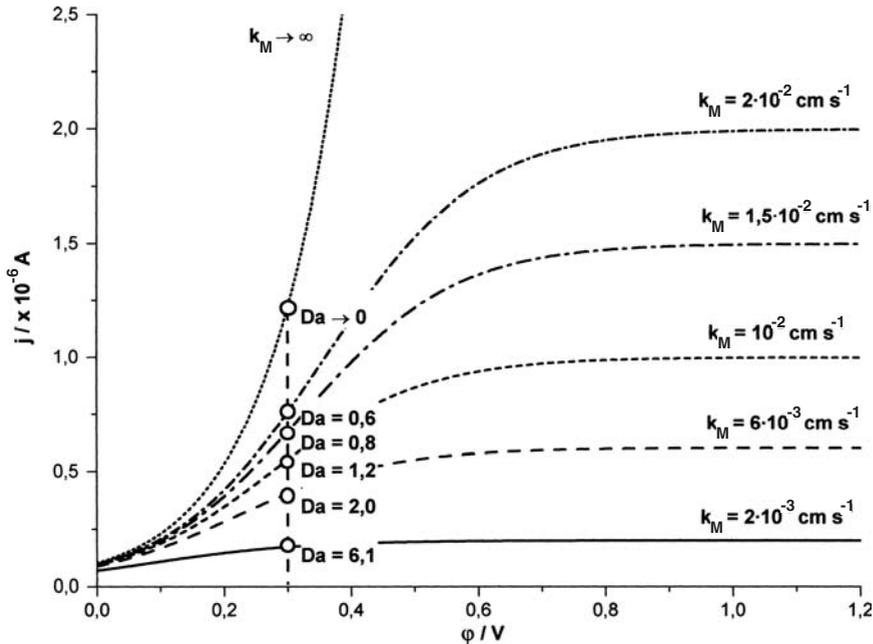


Abb. 3.22 Einfluß des Massentransportkoeffizienten k_M auf das Strom-Potential-Verhalten einer Elektrode; eingezeichnet ist jeweils auch die Damköhler-Zahl bei $\varphi = 0,3$ V

Damit ergeben sich konstruktive Schwierigkeiten. Die Konvektionsbedingungen sind darüber hinaus von der Art des Rührers und der Geometrie des Reaktorgehäuses abhängig und experimentell oft schlecht reproduzierbar. Eine exakte Berechnung von k_M wird deshalb unter diesen Konvektionsbedingungen schwierig. In der Praxis wird mechanische Rührung in sogenannten *batch*-Reaktoren für elektrochemische Synthesen und oft auch in der Galvanotechnik eingesetzt und die Rührgeschwindigkeit empirisch optimiert.

Zu 2.) und 3.):

In der elektrochemischen Reaktionstechnik möchte man den Wert von k_M vorher-sagen oder zumindest mit einem kalkulierbaren Fehler abschätzen können. Dafür müssen die Bedingungen des konvektiven Stofftransports bekannt und mathematisch beschreibbar sein. Dies ist am besten dann der Fall, wenn der Elektrolyt mit einer definierten Strömungsgeschwindigkeit an der Elektrode entlanggeführt wird oder die Elektrode selbst in einem ruhenden Elektrolyten mit einer definierten Umdrehungsgeschwindigkeit bewegt wird. Auf diese beiden Fälle der Konvektion wird in den nächsten Abschnitten noch detaillierter eingegangen. Abb. 3.23 zeigt zusammenfassend die Möglichkeiten des konvektiven Stofftransports in der ECVT. Man erkennt hierbei, daß die Konvektionsbedingungen auch von der Geometrie der Elektroden und ihrer Anordnung im Reaktor abhängen. Auf die in Abb. 3.23 erwähnten einzelnen Elektrodentypen wird in Kap. 4 noch näher eingegangen.

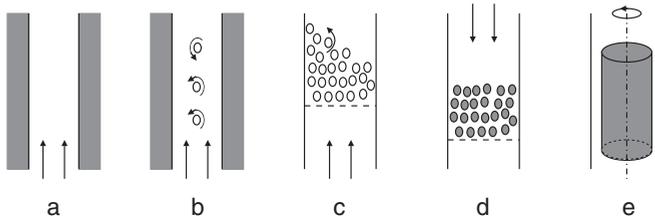


Abb. 3.23 Methoden zur Erhöhung des Stofftransports in einem elektrochemischen Reaktor: a) laminare Strömung; b) turbulente Strömung (laminare Strömung mit Turbulenzpromotoren); c) und d) Verwendung von dreidimensionalen Elektroden mit unterschiedlichen Fließrichtungen des Elektrolyten; d) Bewegung der Elektrode (rotierende Zylinder- oder/und Scheibenelektrode)

Wenn in den Elektrolytfluß zwischen den Elektroden ein Turbulenzpromoter eingefügt wird, kommt es zur Ausbildung von Wirbeln, die den Stofftransport erhöhen (siehe Abb. 3.23 b). Wir kommen auf diese Methode zur Erhöhung des Stofftransports noch zurück. Schließlich zeigt Abb. 3.23d rotierende Elektroden. Sie können als Zylinder oder als rotierende Scheibenelektroden konstruiert sein. Der letztgenannte Elektrodentyp dient in elektrochemischen Laborzellen zu Untersuchungen des Stofftransports (siehe Abschnitt 3.3.3.3).

Zu 4.):

Die vierte Möglichkeit des erzwungenen Stofftransports ergibt sich, wenn der Elektrolyt durch Gasblasen bewegt wird, die an der Elektrodenoberfläche durch elektrochemische Reaktionen gebildet werden. In Abb. 3.24 ist für diesen Fall schematisch die Struktur der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt skizziert.

Durch die sich bildenden Gasbläschen wird auf der einen Seite Elektrolyt von der Elektrodenoberfläche verdrängt und damit ein zusätzlicher Elektrolytwiderstand ver-

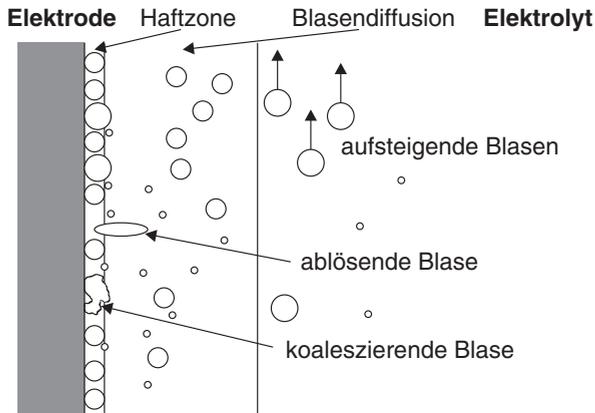


Abb. 3.24 Entstehung von Gasblasen an der Elektrodenoberfläche einer ruhenden Elektrolytlösung durch eine elektrochemische Reaktion

ursacht, der mit Hilfe der Bruggemann-Gleichung beschrieben werden kann (Gl. 2-47); auf der anderen Seite wird die Nernstsche Diffusionsschicht verringert und der Stofftransport erhöht.

Rühren durch Gasblasen ist dann ein durchaus erwünschter Effekt, wenn keine Möglichkeit zur Konvektion in der Zelle oder dem Reaktor vorhanden ist. Abb. 3.24 zeigt, daß zuerst kleine Gasblasen entstehen, die in der Haftzone direkt auf der Elektrodenoberfläche sitzen. Die kleinen Blasen koaleszieren und lösen sich von der Elektrodenoberfläche ab. Sie steigen dann im Elektrolyten durch Auftriebskräfte nach oben und erzeugen eine zur Elektrolytoberfläche gerichtete Strömung, die eine Durchmischung des Elektrolyten zur Folge hat. Bei der Beschreibung des Stofftransports in einem strömenden Elektrolyten oder bei einer sich bewegenden Elektrode muß dann ein zusätzlicher Anteil zum Massentransportkoeffizienten durch Gasblasenrührung $k_{M, \text{gas}}$ berücksichtigt werden.

3.3.3.2 Hydrodynamische Grundlagen

Die Strömungsverhältnisse in vielen elektrochemischen Reaktoren lassen sich auf zwei Fälle zurückführen:

1. die Elektrodenoberfläche wird als ebene Platte betrachtet, an der die Strömung vorbeigeführt wird;
2. plan-parallele Elektroden in einem Strömungskanal

Die geometrischen Verhältnisse zwischen den Elektroden mit ihrer Höhe h und der Breite b sind in Abb. 3.25 gezeigt.

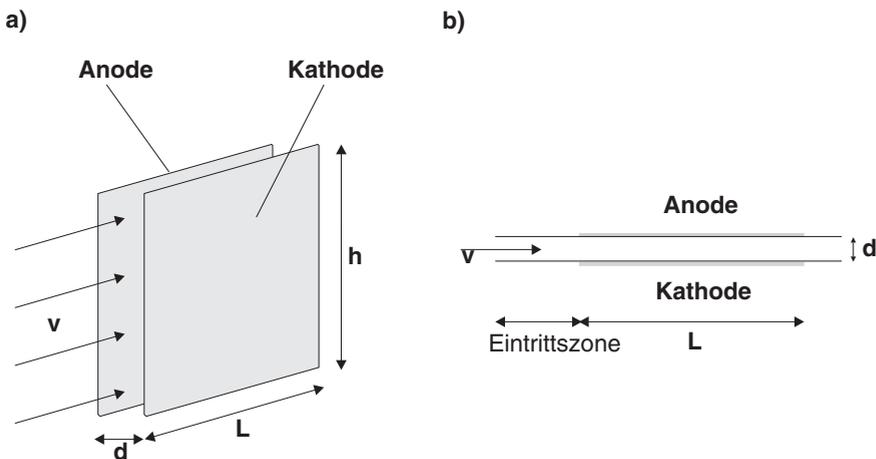


Abb. 3.25 Geometrie in einem Reaktor mit planparallelen Elektroden mit dem Abstand d , Elektrodenhöhe h , Länge L und der Fließgeschwindigkeit des Elektrolyten v

Für die Beschreibung der Strömung in einem Stömungskanal ist der hydrodynamische Durchmesser d_H eine wichtige Größe, der für rechteckige Geometrie wie folgt definiert ist:

$$d_H = \frac{4 \cdot d \cdot h}{2 \cdot (d+h)} = \frac{2 \cdot d \cdot h}{d+h} \quad (3-125)$$

Ist der hydrodynamische Durchmesser des Strömungskanals groß gegenüber den Elektrodenabmessungen, ergibt sich der Fall einer angeströmten Platte im freien Raum; ist d_H dagegen klein, dann herrschen Verhältnisse wie in einem Strömungskanal. Das Verhältnis h/d sollte dabei größer als 6 sein und das Verhältnis von Elektrodenlänge zu hydraulischem Durchmesser etwa in dem Bereich von $10 < h/d_H < 40$ liegen.

Die Strömung in einem Reaktor kann entweder laminar oder turbulent sein. Im ersten Fall ist der Fluss stromlinienförmig, und es gibt keine Bewegung des Fluids senkrecht zur Strömungsrichtung. Bei der turbulenten Strömung gibt es zusätzliche Bewegung in allen Richtungen, und es bilden sich Wirbel an den Ecken und Kanten der Platte.

Eine Abschätzung, ob laminare oder turbulente Strömungen vorliegen, erlaubt die dimensionslose Reynolds-Zahl Re , die bereits in Abschnitt 3.2.3 im Zusammenhang mit dem Wärmetransport erwähnt wurde (siehe Gl. 3-46). Mit der dynamischen Viskosität η_{El} und der Dichte des Elektrolyten ρ_{El} bzw. mit der kinematischen Viskosität ν_{El} (Gl. 2-18) ist Re :

$$Re = \frac{\bar{v} \cdot \rho_{El} \cdot L}{\eta_{El}} = \frac{\bar{v} \cdot L}{\nu_{El}} \quad (3-46)$$

wobei hier mit \bar{v} die mittlere Strömungsgeschwindigkeit, mit L die charakteristische Länge des um- oder durchströmten Körpers und mit ν_{El} die kinematische Viskosität des Elektrolyten gemeint ist. Im Fall einer Strömung durch ein Rohr wird für L der Durchmesser des Rohrs eingesetzt. Für eine Kanalströmung wird für L die charakteristische Länge der angeströmten Elektrode eingesetzt. In Abb. 3.25 ist L die Breite der Elektrode. In wässrigen Systemen handelt es sich in einem Strömungskanal bei $Re < 2000$ um eine laminare, bei $Re > 2300$ dagegen um eine turbulente Strömung. Für einen ebenen Spalt liegen bei $Re > 2200 - 3600$ turbulente Strömungen vor (siehe [5]).

Beispiel 3.7

Für reines Wasser soll mit der kritischen Reynolds-Zahl von 2000 der Volumenstrom bei 25 °C durch ein Rohr mit einem Durchmesser von 1 cm berechnet werden.

Lösung:

Bis zu Reynolds-Zahlen von 2000 handelt es sich um eine laminare Strömung. Mit den Werten für die dynamische Viskosität η_0 und die Dichte ρ_0 bei 25 °C von reinem Wasser aus Tab. 2.2 ist die kinematische Viskosität $\nu_0 = 8,93 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Die Strömungsgeschwindigkeit v wird mit Gl. 3.46 berechnet. Die charakteristische Länge L ist in diesem Fall der Rohrdurchmesser d :

$$v = \frac{Re \cdot \nu_{El}}{L} = \frac{2000 \cdot 8,93 \cdot 10^{-3} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{1 \cdot \text{cm}} = 17,86 \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Der Volumenstrom \dot{V} ist dann mit der Querschnittsfläche des Rohrs A :

$$\dot{V} = v \cdot A = 17,86 \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \pi \cdot 0,5^2 \cdot \text{cm}^2 = 14,02 \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

D. h. bis zu einem Volumenstrom von ca. 50 Litern pro Stunde ist die Strömung durch das Rohr laminar.

Abb. 3.26 zeigt das Strömungsprofil an einer ebenen Platte. In der Nähe der Plattenoberfläche wird die Geschwindigkeit v der Flüssigkeit durch die Reibungskräfte abgebremst; an der Oberfläche wird $v = 0$. Die Schicht vor der Elektrodenoberfläche, in der die Geschwindigkeit kleiner ist als im Inneren der Flüssigkeit, wird als Grenzschichtdicke δ bezeichnet. Sie steigt entlang der Elektrode in Strömungsrichtung an. Wenn mit der zweiten Elektrode ein Strömungskanal gebildet wird, werden sich nach einer Eintrittslänge die zwei Grenzschichten vereinen, und es

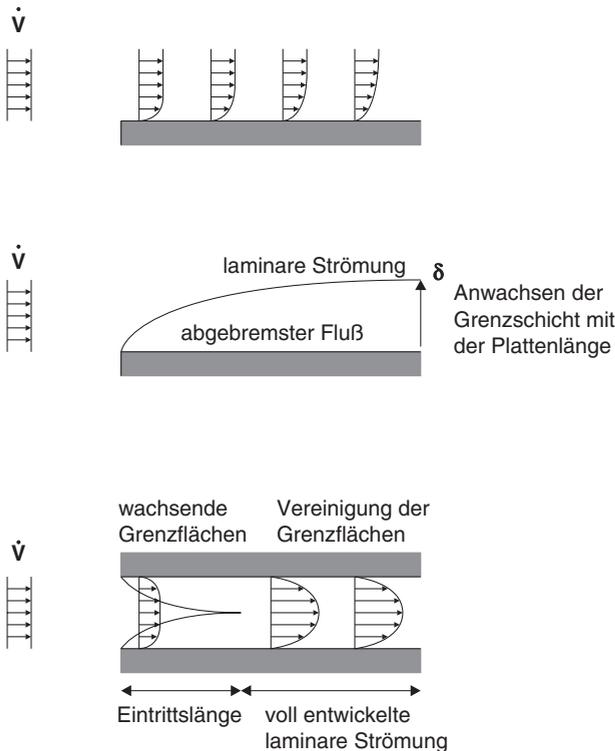


Abb. 3.26 Laminare Strömung an einer ebenen Platte (oben und Mitte) und in einem Strömungskanal (unten)

herrscht dann eine voll entwickelte laminare Stömung. Die maximale Strömungsgeschwindigkeit wird nur in der Rohrmittle realisiert.

Die Strömung in der Grenzschicht ist laminar. In Abb. 3.27 ist die Strömung an einer Platte im freien Raum gezeichnet. Bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten bildet sich ein Übergangsbereich aus und schließlich kann die Strömung turbulent werden. Für einen Stömungskanal ergeben sich die in Abb. 3.28 gezeigten Bereiche. Es treten abrupt große Unterschiede in den Strömungsgeschwindigkeiten auf, die chaotisch über den gesamten Rohrquerschnitt verteilt sind.

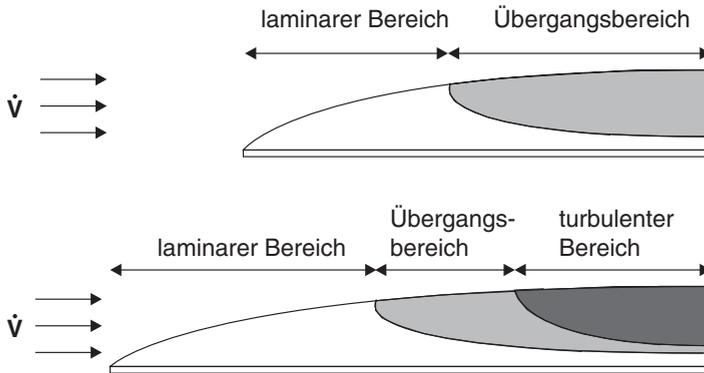


Abb. 3.27 Ausbildung einer laminaren und turbulenten Strömung an einer ebenen Platte

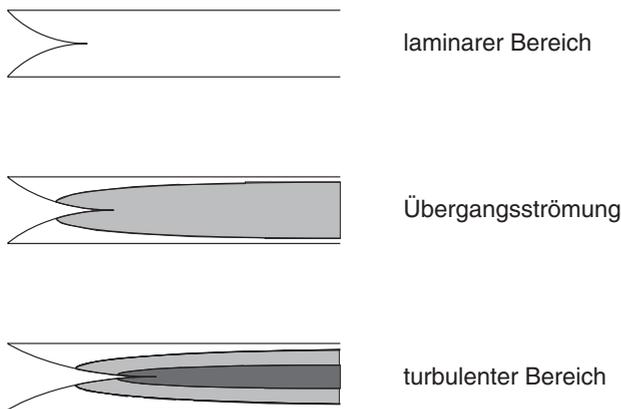


Abb. 3.28 Ausbildung einer laminaren und turbulenten Strömung in einem Strömungskanal

Wenn der Elektrolyt parallel zur Elektrodenoberfläche in y -Richtung vorbeiströmt, hat die Ausbildung einer Strömungsgrenzschicht auch einen Einfluß auf die Konzentrationsverteilung in x -Richtung (Abstand von der Elektrodenoberfläche). Die erzwungene Strömung hat zur Folge, daß sich vor der Elektrodenoberfläche bei Stromfluß eine Konzentrationsverteilung einstellt. Bei Vernachlässigung der Migra-

tion setzt sich die Stromdichte aus einem diffusiven und einem konvektiven Teil zusammen und es gilt:

$$j = -z \cdot F \cdot \frac{dc_i}{dx} + v_y(x) \cdot c_i \quad (3-126)$$

In Abb. 3.29 wird der Bereich, der sich durch die Tangente an die Kurve für das Geschwindigkeitsprofil an der Elektrodenoberfläche mit dem Wert für die Strömungsgeschwindigkeit v im Inneren des Elektrolyten ergibt, als die Grenzschicht definiert. Diese Schicht wird in Analogie zur Nernstschen Diffusionsschicht die Prandtlische Strömungsgrenzschicht δ_{Pr} genannt.

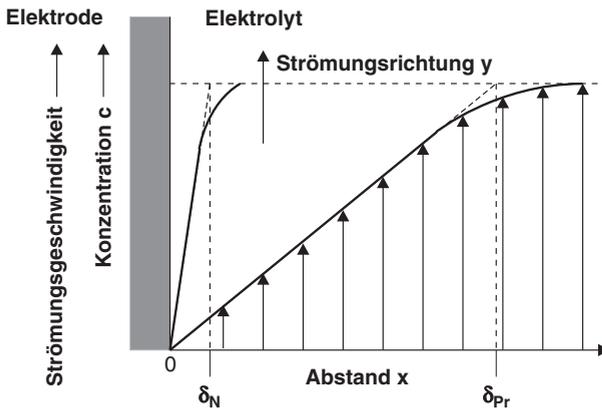


Abb. 3.29 Nernstsche Diffusionsschicht δ_N und Prandtlische Strömungsgrenzschicht δ_{Pr} vor einer Elektrodenoberfläche bei Anwesenheit von konvektivem Stofftransport

Die Zeitabhängigkeit der Konzentration während der Reaktion wird mit der Differentialgleichung 3-54 unter Vernachlässigung der Migration beschrieben. Im stationären Zustand ändert sich die Konzentration mit der Zeit nicht mehr und es ist $\partial c / \partial t = 0$. Damit gilt für den eindimensionalen Fall:

$$D \cdot \frac{d^2 c}{dx^2} = v_y(x) \cdot \frac{dc}{dy} \quad (3-127)$$

Die Differentialgleichung kann unter definierten Randbedingungen gelöst werden. Für beliebige Elektrodengeometrien erhält man aus der Lösung der Differentialgleichung 3-127 unter Beachtung des Strömungsprofils $v_y(x)$, d. h. aus der analytischen Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen (siehe weiter unten) eine Beziehung zwischen δ_N und δ_{Pr} [6]:

$$\delta_N = \delta_{Pr} \cdot \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/3} \quad (3-128)$$

wobei ν die dynamische Viskosität des Elektrolyten (in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) und D der Diffusionskoeffizient der elektrochemisch aktiven Spezies ist (ebenfalls in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$). Im

allgemeinen hat δ_{Pr} nicht an jeder Stelle der Elektrode den gleichen Wert. Wie bereits mit Hilfe von Abb. 3.26 diskutiert, wächst die Grenzschicht δ – und damit auch δ_{Pr} – entlang der Elektrodenfläche in y-Richtung (Strömungsrichtung) an.

3.3.3.3 Beschreibung des konvektiven Stofftransports in der ECVT

Bisher wurden der Stofftransport und die Strömungsverhältnisse vor der Elektrodenoberfläche eher qualitativ betrachtet, und es wurde vereinfachend angenommen, daß sich das Konzentrationsprofil durch die Diffusion in x-Richtung, d. h. mit dem Abstand von der Elektrodenoberfläche, und die Strömung in y-Richtung parallel zur Elektrodenoberfläche ergeben (siehe Gl. 3-53 und 3-126).

Für eine exakte Beschreibung der Hydrodynamik muß der Teilchenfluß einer elektrochemisch aktiven Verbindung i in alle drei Raumrichtungen betrachtet werden. Wenn man ein differentielles Volumenelement $dx \, dy \, dz$ betrachtet und die Konzentrationsabhängigkeit von i berücksichtigt, gelangt man zu folgender differentiellen Massenbilanz:

$$\frac{\partial n_i}{\partial x} + \frac{\partial n_i}{\partial y} + \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad (3-129)$$

Dieser Ausdruck enthält keine Terme, die elektrochemische Reaktionen beschreiben, weil die elektrochemische Stromdichte und das Elektrodenpotential bzw. die Zellspannung eine Randbedingung für den Nettofluß der Spezies i darstellt.

Zur Lösung dieser Differentialgleichung sind bei Anwesenheit eines konvektiven Stofftransports die Geschwindigkeitskomponenten der Strömung in alle drei Raumrichtungen zu beachten. Es gilt für inkompressible Elektrolytlösungen die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (3-130)$$

Die Impulserhaltung in einer strömenden Flüssigkeit wird durch das System der Navier-Stokes-Differentialgleichungen beschrieben (siehe dazu z. B. als Einführung [9]). In der koordinatenfreien Schreibweise mit Divergenz div und Gradient grad ergibt sich die Navier-Stokes-Gleichung wie folgt:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \text{div} \cdot \mathbf{v} = \frac{\mathbf{F}_g}{\rho} - \frac{1}{\rho} \cdot \text{grad} p + \nu \cdot \text{grad}[\text{div} \cdot \mathbf{v}] \quad (3-131)$$

mit der Dichte ρ und der ortsunabhängigen kinematischen Viskosität ν der Elektrolytlösung, der Erdbeschleunigung \mathbf{F}_g sowie dem Druckgradienten p . Die Strömung in x-Richtung ist nach Gl. 3-130 in der vollständigen Anschrift damit:

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \cdot \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} &= \frac{F_{gx}}{\rho} - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right) \\ &+ \nu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) \end{aligned} \quad (3-132)$$

In analoger Weise können die Strömungen in y und z-Richtung angegeben werden. Durch diese Differentialgleichungen sind alle zur Beschreibung des konvek-

ven Stofftransports erforderlichen Größen eindeutig definiert. Eine analytische Lösung dieses komplizierten Gleichungssystems ist allerdings nur dann möglich, wenn die Randbedingungen der Navier-Stokes-Gleichungen vollständig angebar sind. Für einfache Geometrien, wie die angeströmte Platte, für die Rohrströmung, für planparallele Elektroden oder für rotierende Elektroden sind solche analytischen Lösungen bekannt.

Für geometrisch kompliziertere Elektroden und Anordnungen und insbesondere für den Fall der turbulenten Strömung ist das Gleichungssystem nicht mehr exakt lösbar. In diesen Fällen beschreibt man den konvektiven Stofftransport analog zum konvektiven Wärmetransport mit Hilfe von dimensionslosen Gleichungen, die aus der Ähnlichkeitstheorie gewonnen und deren Konstanten und Exponenten experimentell bestimmt werden. Diese Gleichungen stellen eine allgemeine Lösung für das Problem des Stofftransports dar und enthalten als Spezialfälle die möglichen analytischen Lösungen der Differentialgleichungen. Die dazu notwendigen dimensionslosen Kennzahlen, ihre Bedeutung und Definition für die Beschreibung des Stofftransports in der ECVT sind in Tab. 3.5 zusammengefaßt (siehe dazu [17]).

Tab. 3.5 Dimensionslose Kennzahlen zur Beschreibung des Stofftransports in der ECVT (in Gl. 3-94b ist n die Reaktionsordnung)

Name	Bedeutung	Definition	alternative Form
Sherwood-Zahl Sh	$\frac{\text{Stoffübergang}}{\text{Diffusion}}$	$Sh = \frac{\bar{k}_M \cdot L}{D} \quad (3-132)$	$Sh_x = \frac{k_x \cdot x}{D} \quad (3-132a)$ $Sh_{d_H} = \frac{\bar{k}_M \cdot d_H}{D} \quad (3-132b)$ $Sh_{d_H} = \frac{k_x \cdot d_H}{D} \quad (3-132c)$
Reynolds-Zahl Re	$\frac{\text{Massenkraft}}{\text{Oberflächenkraft}}$	$Re_L = \frac{\bar{v} \cdot L}{\nu_{El}} \quad (3-46)$	$Re_x = \frac{\bar{v} \cdot x}{\nu} \quad (3-46a)$ $Re_{d_H} = \frac{\bar{v} \cdot d_H}{\nu} \quad (3-46b)$
Grashoff-Zahl Gr	$\frac{\text{Dichteauftrieb}}{\text{Scherkraft}}$	$Gr = \frac{g \cdot (\rho_{El} - \rho_0)}{\nu^2 \cdot \rho_{El}} \cdot L^3 \quad (3-133)$	$Gr = \frac{g \cdot (\rho_{El} - \rho_0)}{\nu^2} \cdot L^3 \quad (3-133a)$
Schmidt-Zahl Sc	$\frac{\text{Viskosität}}{\text{Diffusion}}$	$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (3-134)$	
Geometriezahl Γ	Längenverhältnis	$\Gamma = \frac{l}{L} \quad (3-135)$	$\Gamma = \frac{d_H}{L} \quad (3-135a)$
Danköhler-Zahl Da	$\frac{\text{Kinetik}}{\text{Stofftransport}}$	$Da = \frac{k_0 \cdot e^{b' \cdot \varphi}}{z \cdot F \cdot k_M} \quad (3-94)$	$Da = k_0 \cdot \tau \cdot c_{El}^{n-1} \quad (3-94a)$

Die Sherwood-Zahl wird wie in Tab. 3.5 in verschiedenen Formen angegeben, die davon abhängen, ob der Massentransportkoeffizient k_M für einen bestimmten Ort x entlang der angeströmten Elektrode oder ein durchschnittlicher Wert von k_M für die gesamte Elektrode berücksichtigt wird. Die übliche Form für die Angabe der Sherwood-Zahl ist Gl. 3-115 mit dem hydraulischen Durchmesser d_H und einem Durchschnittswert für den Massentransportkoeffizienten \bar{k}_M . In die Gleichung für die Reynolds-Zahl (Tab. 3.5) wird die mittlere Strömungsgeschwindigkeit \bar{v} eingesetzt, während man beim Geometrieanteil zwischen dem hydraulischen Durchmesser, dem Wert von Re an einer bestimmten Stelle x oder allgemein der charakteristischen Länge L unterscheidet.

Das allgemeine Potenzgesetz kann für den konvektiven Stofftransport wie folgt angegeben werden:

$$Sh = K \cdot Re^a \cdot Sc^b \cdot \Gamma^c \quad (3-136)$$

Die Konstante K wird für die jeweilige Strömungsbedingung an die experimentellen Daten angepaßt. Die Geometriezahl Γ beschreibt die Abhängigkeit der Sherwood-Zahl von den geometrischen Verhältnissen im Reaktor.

Man erkennt beim Vergleich zwischen den Potenzgesetzen für den Stofftransport (Gl. 3-136) und dem konvektiven Wärmetransport (Gl. 3-49) sehr schön die Analogie zwischen diesen beiden Prozessen. An Stelle der Prandtl-Zahl Pr in Gl. 3-49 wird im Falle des Stofftransports die Schmidt-Zahl Sc eingesetzt.

Die Grashoff-Zahl (Gl. 3-133 in Tab. 3.5) wird dann an Stelle der Reynolds-Zahl verwendet, wenn der Stofftransport unter den Bedingungen der natürlichen Konvektion oder bei gasentwickelnden Elektroden beschrieben werden soll. In Gl. 3-133 ist $(\rho_{El} - \rho_0)$ die Differenz der Dichten im Innern des Elektrolyten und an der Elektrodenoberfläche und g die Erdbeschleunigung.

Die Bedeutung von Gl. 3-136 liegt darin, daß mit Hilfe dieses Ansatzes und über die Definition der Sherwood-Zahl die Grenzstromdichte berechnet werden kann. Denn für die Sherwood-Zahl gilt mit Gl. 3-65 und 3-132 im Falle eines elektrochemischen Systems:

$$Sh = \frac{\bar{k}_M \cdot d_H}{D} = \frac{\bar{j}_{gr} \cdot d_H}{z \cdot F \cdot c_{El} \cdot D} \quad (3-137)$$

In diesem Zusammenhang ist noch einmal darauf hinzuweisen, daß diese Beziehung nur dann gilt, wenn der Stofftransport geschwindigkeitsbestimmend ist, d. h. wenn die elektrochemische Kinetik hinreichend schnell im Vergleich zum Stofftransport ist. In den folgenden Abschnitten wird beispielhaft die Berechnung der Grenzstromdichte für eine Kanalströmung mit zwei planparallelen Elektroden für eine laminare und eine turbulente Strömung vorgestellt.

Der erste Fall behandelt einen Stömungskanal, der sich aus zwei planparallelen Elektroden bildet (siehe Abb. 3.25) und von einer Elektrolytlösung laminar durchströmt wird. Dabei muß für die Berechnung der Grenzstromdichte beachtet werden, daß sich die Grenzschicht in einer vorgelagerten Eintrittzone gut entwickeln sollte. Im Kanal werden sich die Grenzschichten der beiden Elektroden überschnei-

den. Tritt die Lösung in den Strömungskanal ein, findet an den Elektroden der elektrochemische Umsatz statt. Die Stromdichte j wird abhängig von der charakteristischen Länge L – in dem vorliegenden Beispiel ist es die Elektrodenbreite. Der Verlauf der Grenzstromdichte j_{gr} und der Grenzschicht δ ist schematisch in Abb. 3.30 gezeichnet.

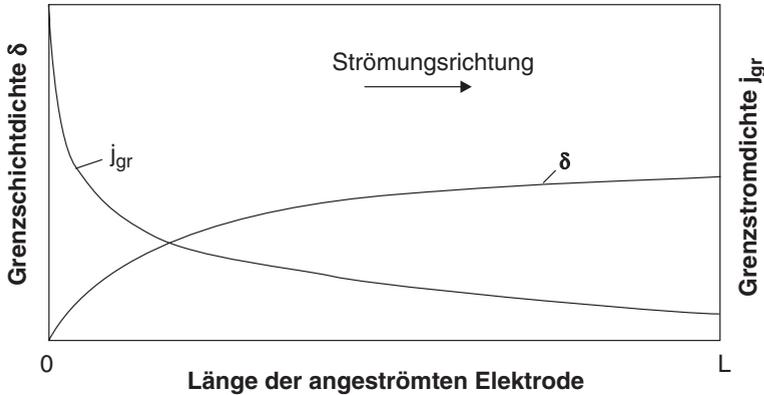


Abb. 3.30 Abhängigkeit der Grenzstromdichte j_{gr} und der Grenzschicht δ bei Anwesenheit einer Strömung von der Elektrodengeometrie (L : Länge der angeströmten Elektrode)

Um die Ortsabhängigkeit der Stromdichte zu berücksichtigen, benutzt man für das Potenzgesetz die mittlere Sherwood-Zahl bzw. einen mittleren Massentransportkoeffizienten \bar{k}_M . Die Überlagerung der beiden Grenzschichten führt zu einem zusätzlichen Abfall der Transportgeschwindigkeit und kann durch die Geometriezahl Γ (siehe Gl. 3-134, Tab. 3.5) berücksichtigt werden. Für die Kanalströmung ist $l = d_H$. Damit lautet das Potenzgesetz für die laminare Strömung in einem Strömungskanal aus zwei planparallelen Elektroden unter idealen Bedingungen [17]:

$$Sh = 1,85 \cdot Re^{1/3} \cdot Sc^{1/3} \cdot \left(\frac{d_H}{L} \right)^{1/3} \quad (3-138)$$

Mit den einzelnen Kennzahlen erhält man dann für die mittlere Grenzstromdichte:

$$\bar{j}_{gr} = 1,85 \cdot z \cdot F \cdot c_{El} \cdot D^{2/3} \cdot L^{-1/3} \cdot d_H^{-1/3} \cdot \nu_{El}^{1/3} \cdot v^{1/3} \quad (3-139)$$

Die Grenzstromdichte ist umgekehrt proportional der dritten Wurzel der Elektrodenbreite L und des hydraulischen Durchmesser d_H und proportional der dritten Wurzel der Strömungsgeschwindigkeit v . Bei sonst festen Parametern (Elektrodengeometrie, Diffusionskoeffizient der aktiven Verbindung und kinematische Viskosität des Elektrolyten) ergibt sich bei einer experimentellen Überprüfung von Gl. 3-139 mit Hilfe einer Auftragung von \bar{j}_{gr} gegen $v^{1/3}$ eine Gerade.

Gl. 3-138 ist die theoretisch abgeleitete Form des Potenzgesetzes (Gl. 3-136) für eine laminare Strömung. Abweichungen von Gl. 3-138 ergeben sich insbesondere

beim Wert der Konstanten K, wenn die geometrischen Verhältnisse und die Kennzahlen variieren. So sind in der Literatur eine Vielzahl von Versuchen mit verschiedenen Durchflußreaktoren mit planparallelen Elektroden durchgeführt worden. Tab. 3.6 zeigt eine Auswahl für die verschiedenen Werte von K (siehe dazu [17]).

Tab. 3.6 Modifikationen des allgemeinen Potenzgesetzes nach Gl. 3-136 für einen elektrochemischen Durchflußreaktor mit planparallelen Elektroden und den geometrischen Verhältnissen wie in Abb. 3.25 (aus [18])

Gl. 3-119	K	a	b	c	Bedingungen
3-136a	2,54	0,33	0,33	0,33	voll ausgebildete laminare Strömung $58 < Re < 2000$ $2850 < Sc < 5140$ $0,17 < L / d_H < 12,5$ $L / d = 0,17$
3-138	1,85	0,33	0,33	0,33	theoretisch abgeleitet für eine voll ausgebildete laminare Strömung mit unendlich breiten und hohen Elektroden $Re \cdot Sc \left(\frac{d_h}{L} \right) > 10^4$ $\frac{L}{d_H} \leq 35$
3-136b	1,85 x	0,33	0,33	0,33	x: Korrekturterm in Gl. 3-119b für endliche Elektroden
3-140	0,023	0,8	0,33	≈ 0	voll ausgebildete turbulente Strömung $2300 < Re < 20\ 000$ $\frac{L}{d_H} \geq 12,5$
3-136c	0,145	0,66	0,33	0,25	voll ausgebildete turbulente Strömung $2300 < Re < 20\ 000$ $\frac{L}{d_H} \leq 7,5$

Das zweite Beispiel ist die turbulente Strömung in dem oben beschriebenen Strömungskanal. Infolge der starken Quervermischung im turbulenten Kanal verschwindet die Längenabhängigkeit und damit die dimensionslose Kenngröße d_H/L aus dem Potenzgesetz. Für die turbulente Strömung in einem Strömungskanal wurde folgendes Potenzgesetz gefunden:

$$Sh = 0,023 \cdot Re^{4/5} \cdot Sc^{1/3} \tag{3-140}$$

bzw. mit den Größen der einzelnen Kennzahlen:

$$Sh = 0,023 \cdot \left(\frac{v \cdot d_H}{\nu_{El}} \right)^{0,8} \cdot \left(\frac{\nu_{El}}{D} \right)^{0,33} \tag{3-141}$$

Danach ist die Abhängigkeit der Grenzstromdichte von der Strömungsgeschwindigkeit wie folgt:

$$j_{\text{gr}} = 0,023 \cdot z \cdot F \cdot c_{\text{El}} \cdot \nu_{\text{El}}^{-0,47} \cdot D^{0,66} \cdot d_{\text{H}}^{-0,2} \cdot v^{0,8} \quad (3-142)$$

Diese Gleichung für die turbulente Strömung gilt für $Re > 2300$, für rechteckige Kanalquerschnitte und relative großen Elektrodenbreiten mit einem Verhältnis von $L/d_{\text{H}} > 12,5$. Wie bei allen turbulenten Strömungen ist der Stofftransport fast proportional der mittleren Strömungsgeschwindigkeit (genauer: proportional zu $v^{0,8}$). Je nach experimentellen Bedingungen gibt es auch hier Abweichungen (siehe Tab. 3.6).

Beispiel 3.8

Eine elektrochemische Synthese wird in einen Durchflußreaktor mit planparallelen Elektroden mit jeweils einer Höhe und einer Breite von 10 cm und einem Abstand von 0,5 cm durchgeführt. Die Reaktion läuft in einer vollständig turbulenten Strömung und damit unter definierten hydrodynamischen Bedingungen ab. Die Dichte der Elektrolytlösung beträgt $\rho_{\text{El}} = 1100 \text{ kg m}^{-3}$. Mit einem Rotationsviskosimeter wurde die dynamische Viskosität zu $\eta_{\text{El}} = 3 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ bestimmt. Der Diffusionskoeffizient der elektrochemisch aktiven Spezies beträgt $D = 0,92 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Zu bestimmen sind die Mindestströmungsgeschwindigkeit für eine turbulente Strömung und der dazugehörige Massentransportkoeffizient k_{M} .

Lösung:

Für eine turbulente Strömung muß die Reynolds-Zahl mindestens 2300 betragen. Zuerst muß dafür der hydrodynamische Durchmesser d_{H} nach Gl. 3-125 mit dem Elektrodenabstand und der Elektrodenhöhe berechnet werden (siehe Abb. 3.25):

$$d_{\text{H}} = \frac{2 \cdot 0,1 \cdot \text{m} \cdot 0,005 \cdot \text{m}}{(0,1 + 0,005) \cdot \text{m}} = 0,00952 \text{ m}$$

Die Strömungsgeschwindigkeit ist dann:

$$v = \frac{2300 \cdot 3 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}}{1100 \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 0,00952 \cdot \text{m}} = 0,573 \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Der entsprechende Volumenstrom \dot{V} ergibt sich dann wie folgt:

$$\dot{V} = v \cdot h \cdot d = 0,573 \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,1 \cdot \text{m} \cdot 0,005 \cdot \text{m} = 2,86 \cdot 10^{-4} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Die Schmidt-Zahl ist mit den gegebenen Werten:

$$Sc = \frac{3 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}}{1100 \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 0,92 \cdot 10^{-9} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}} = 2960$$

Für eine turbulente Strömung in einem Kanal aus planparallelen Elektroden gilt das Potenzgesetz nach Gl. 3-140. Das Verhältnis von Elektrodenlänge und Elektrodenabstand ist:

$$\frac{L}{d} = \frac{10 \cdot \text{cm}}{0,5 \cdot \text{cm}} = 20 > 12,5$$

und damit ist die Voraussetzung für die Gültigkeit von Gl. 3-142 erfüllt. Nach k_M aufgelöst:

$$k_M = 0,023 \cdot \text{Re}^{0,8} \cdot \text{Sc}^{0,33} \cdot \frac{D}{d_H}$$

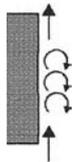
$$k_M = 0,023 \cdot 2300^{0,8} \cdot 2960^{0,33} \cdot \frac{0,92 \cdot 10^{-9} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{0,00952 \cdot \text{m}} = 1,55 \cdot 10^{-5} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

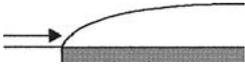
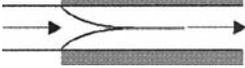
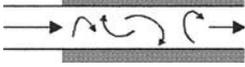
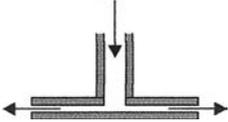
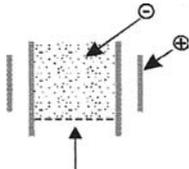
Typische Werte von k_M in derartigen elektrochemischen Reaktoren liegen unter den genannten Bedingungen in der Größenordnung von 10^{-6} bis 10^{-4} m s^{-1} .

Wie für die hier vorgestellten Fallbeispiele des Potenzgesetzes für laminare und turbulente Strömungen zwischen zwei planparallelen Elektroden demonstriert, lassen sich für die verschiedensten Elektrodengeometrien die hydrodynamischen Verhältnisse diskutieren. Für jeden Fall kann ein Potenzgesetz aufgestellt werden. Die Exponenten sowie die Konstante K müssen dann an die experimentellen Daten angepaßt werden. In Tab. 3.7 sind einige weitere Beispiele zusammengefaßt. Darin enthalten ist auch der Fall für eine freie Konvektion an einer senkrechten Elektrode, das Potenzgesetz für gasentwickelnde Elektroden sowie weitere empirisch gefundenen Gleichungen für spezielle Elektrodengeometrien und Elektrodentypen, wie z. B. Kapillarspaltzelle und die Festbettelektrode. Weitere Informationen über diese Elektroden und die dazugehörigen Reaktoren finden sich in Abschnitt 4.2 und 4.3.

Tab. 3.7 Potenzgesetze für verschiedene Elektrodengeometrien und Strömungsverhältnisse (nach [3, 17, 18, 19, 20])

Elektrodentyp	Potenzgesetz	Gültigkeitsbereich
Vertikale Platte im freien Raum	laminare Strömung $\text{Sh} = 0,45 \cdot \text{Gr}^{0,25} \cdot \text{Sc}^{0,25}$ (3-143)	$\text{Gr} \cdot \text{Sc} < 10^{12}$
natürliche Konvektion	turbulente Strömung $\text{Sh} = 0,31 \cdot \text{Gr}^{0,28} \cdot \text{Sc}^{0,28}$ (3-144)	$4 \times 10^{13} < \text{Gr} \cdot \text{Sc} < 10^{15}$
vertikale Platte im freien Raum mit Gasentwicklung	$\text{Sh} = a(1-\theta)^{0,5} \cdot \text{Re}^{0,5} \cdot \text{Sc}^{0,5}$ (3-145)	$a = 1,38$ für sphärische Gasblasen $a = 1,74$ für hemisphärische Gasblasen



Elektrodentyp	Potenzgesetz	Gültigkeitsbereich
angeströmte Platte im freien Raum	laminare Strömung $Sh = 0,67 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33}$ (3-146)	$Re < 3 \times 10^5$ bis 10^6
		
Strömungskanal	laminare Strömung $Sh = 1,85 \cdot Re^{0,33} \cdot Sc^{0,33} \cdot (d_H / L)^{0,33}$ (3-138)	siehe Tab. 3.6
		
Strömungskanal	turbulente Strömung $Sh = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Sc^{0,33}$ (3-141)	siehe Tab. 3.6
		
rotierende Scheibe	laminare Strömung $Sh = 0,62 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33}$ (3-147) turbulente Strömung $Sh = 0,011 \cdot Re^{0,87} \cdot Sc^{0,33}$ (3-148) $10^2 < Re < 10^4 - 10^5$	$Re > 10^6$
		
rotierender Zylinder	laminare Strömung $Sh = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Sc^{0,33}$ (3-149) turbulente Strömung $Sh = 0,079 \cdot Re^{0,7} \cdot Sc^{0,36}$ (3-150)	$Re > 2000$ $100 < Re < 1,6 \times 10^5$
		
Kapillarspaltzelle	laminare Strömung $Sh = 1,66 (d / r)^{0,66} \cdot Re^{0,33} \cdot Sc^{0,33}$ (3-151)	d: Elektrodenabstand r: Elektrodenradius $Re < 10^5$
		
Bettelektrode	Festbettelektrode $Sh = 1,52 \cdot Re^{0,55} \cdot Sc^{0,33}$ (3-152) Wirbelbettelektrode $Sh = \frac{(1-\epsilon)^{0,5}}{\epsilon} \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,5}$ (3-153)	ϵ : Lückengrad $Re > 35$
		

In dem in Tab. 3.7 aufgeführten Potenzgesetz für gasentwickelnde Elektroden (Gl. 3-145) enthält die Sherwood-Zahl den Durchmesser der Gasblasen d_G :

$$\text{Sh} = \frac{k_{M,\text{Gas}} \cdot d_G}{D} \quad (3-154)$$

In die Reynolds-Zahl wird die Auftriebsgeschwindigkeit der Gasblasen v_{auf} eingesetzt:

$$\text{Re} = \frac{v_{\text{auf}} \cdot d_G}{\nu_{\text{El}}} \quad (3-155)$$

Für weitere Informationen über die Modellierung des Stofftransports bei Anwesenheit von Gasblasenrührung und die experimentelle Bestimmung der Parameter, wie z. B. dem Radius der Gasblasen und der Auftriebsgeschwindigkeit, sei auf weiterführende Literatur verwiesen [21–25].

3.3.3.4 Untersuchung des Stofftransports im Labor: Rotierende Elektrode

Bei einer rotierenden Elektrode wird die Konvektion durch die Bewegung der Elektrode hervorgerufen. Für diesen Fall ist die Hydrodynamik bekannt, und die Navier-Stokes-Gleichungen sind analytisch lösbar. Die Methode besteht darin, als Elektrode eine in die Basisfläche eines rotierenden Zylinders eingelassene Kreisscheibe zu verwenden (siehe Abb. 3.31). Im laminaren Strömungsbereich hat eine solche Scheibe über die gesamte Oberfläche eine konstante hydrodynamische Grenzschicht und damit eine konstante Diffusionsschichtdicke.

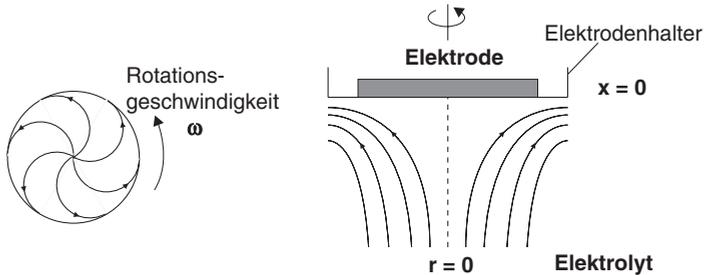


Abb. 3.31 Strömungsprofile an einer rotierenden Scheibenelektrode

Die Lösung der entsprechenden Differentialgleichungen liefert unter den Randbedingungen und Geschwindigkeitsverteilungen einen Ausdruck für die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht, in dem die Winkelgeschwindigkeit ω ($\omega = 2\pi f$ mit $f = \text{Drehzahl in s}^{-1}$) der scheibenförmigen Elektrode ein Maß für die erzwungene Konvektion darstellt:

$$\delta_N = 1,61 \cdot D^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega^{-1/2} \quad (3-156)$$

Die Nernstsche Diffusionsschicht ist unabhängig vom Radius r der Scheibenelektrode und der Transport durch konvektive Diffusion erfolgt gleichmäßig über die ganze Oberfläche der Scheibe. Damit ist die Stromdichte nicht vom Ort an der Elektrodenoberfläche abhängig. Wenn man Gl. 3-156 in Gl. 3-65 einsetzt, erhält man die Grenzstromdichte j_{gr} :

$$j_{\text{gr}} = 0,62 \cdot z \cdot F \cdot c_{\text{El}} \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \quad (3-157)$$

Die Grenzstromdichte nimmt danach mit der Wurzel der Umdrehungsgeschwindigkeit $\omega^{1/2}$ zu. Die Auftragung j_{gr} gegen $\omega^{1/2}$ ergibt eine Gerade und ist als Levich-Auftragung bekannt. Aus der Steigung kann man bei bekannter Konzentration der elektrochemisch aktiven Substanz und der dynamischen Viskosität des Elektrolyten den Diffusionskoeffizienten der elektrochemisch aktiven Verbindung bestimmen.

Der Diffusionsgrenzstrom kann auch über das Potenzgesetz für die rotierende Scheibenelektrode berechnet werden. Wenn man in Gl. 3-147 (Tab. 3.7) für die charakteristische Länge den Radius r der Scheibenelektrode und für die Geschwindigkeit v die Winkelgeschwindigkeit ω einsetzt, erhält man folgenden Ausdruck:

$$\frac{j_{\text{gr}} \cdot r}{z \cdot F \cdot c_{\text{El}} \cdot D} = 0,62 \cdot \left(\frac{\omega \cdot r^2}{\nu} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/3} \quad (3-158)$$

der nach j_{gr} aufgelöst wieder Gl. 3-157 liefert.

Beispiel 3.9

Es kann gezeigt werden, daß sich im Fall der rotierenden Scheibenelektrode über die gesamte Elektrodenfläche ein gleichmäßiges laminares Strömungsprofil ausbildet (siehe dazu z. B. [6]). Die Prandtlsche Strömungsgrenzschicht nimmt bei einer definierten Rotationsfrequenz der Elektrode einen konstanten Wert an und damit nach Gl. 3-128 auch die Nernstsche Diffusionsschicht.

Für reines Wasser mit einer angenommenen kinematischen Viskosität von $\nu_0 \approx 9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und mit einem mittleren Diffusionskoeffizienten der elektrochemisch aktiven Verbindung von $D \approx 0,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ erhält man durch Einsetzen in Gl. 3-128 folgende Abschätzung:

$$\delta_{\text{N}} = \delta_{\text{Pr}} \cdot \left(\frac{9 \cdot 10^{-3} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{0,5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}} \right)^{0,33} \approx 26$$

Die Diffusionsschichtdicke beträgt also etwa 1/25 der Strömungsgrenzschichtdicke (siehe dazu Abb. 3.29).

Mit Hilfe einer rotierenden Scheibenelektrode werden elektrochemische Reaktionen unter Laborbedingungen untersucht. Bei vorgegebener Konzentration der aktiven Verbindung im Elektrolyten (c_{El}) und unter Kenntnis der elektrochemischen Reaktion mit der Zahl der übertretenden Elektronen (z) kann mit Gl. 3-65 der Massentransportkoeffizient k_{M} durch Messung des Grenzstroms j_{gr} berechnet werden. Abb. 3.32 zeigt schematisch eine elektrochemische Laborzelle, die meist aus Glas

besteht und damit leicht zu reinigen ist. Sie weist die typische Dreielektrodenanordnung mit einem Potentiostaten auf, bei der die rotierende Scheibenelektrode die Meß- bzw. Arbeitselektrode ist. Die Winkelgeschwindigkeit der Elektrode wird über eine Welle elektronisch eingestellt und kontrolliert. Um den Elektrolyten von Fremdgasen – insbesondere von physikalisch gelöstem Sauerstoff – zu reinigen, wird er vor und während der Messung mit Stickstoff oder Argon als Inertgas gespült. Damit die an der Gegenelektrode gebildeten Reaktionsprodukte nicht zur Arbeitselektrode gelangen können, und damit die Messungen eventuell verfälschen, verwendet man meist einen Separator bzw. Diaphragma in Form einer Glasfritte zwischen Gegen- und Arbeitselektrode.

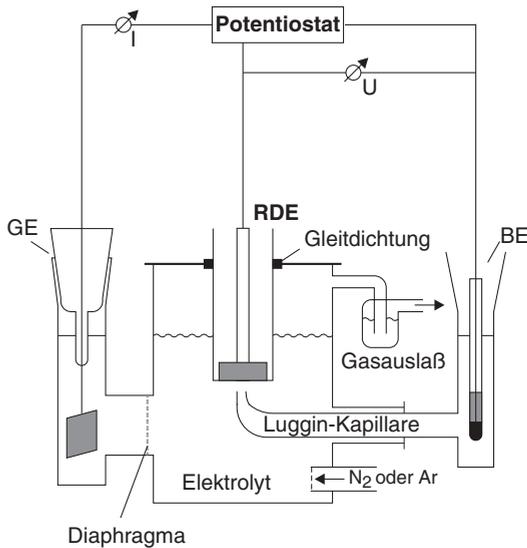


Abb. 3.32 Schematische Aufbau einer elektrochemischen Zelle zur Ermittlung von Strom-Potential-Kurven mit einer rotierenden Scheibenelektrode (Dreielektrodenanordnung)

Mit dieser experimentellen Anordnung können Strom-Potential-Kurven bei unterschiedlichen Rotationsfrequenzen der Elektrode aufgenommen werden. Abb. 3.33 zeigt ein Beispiel für das Redoxsystem:



in 0,5 mol dm⁻³ K₂SO₄ als Elektrolyten an einer Pt-Scheibenelektrode. Die Stromdichte-Potential-Kurven in Abb. 3.33 werden in ihrem ansteigenden Teil durch die elektrochemische Kinetik und durch den Stofftransport bestimmt. Im Übergangsbereich ist nach Abb. 3.8 die Geschwindigkeit beider Prozesse von gleicher Größenordnung. Bei hohen Überspannungen an der Elektrode sind die anodischen und kathodischen Grenzströme deutlich ausgeprägt. Sie wachsen mit steigender Rotationsfrequenz nach Gl. 3-130 an. Eine Auftragung von j_{gr} gegen $\omega^{1/2}$ nach Levich ergibt eine Gerade (Abb. 3.34).

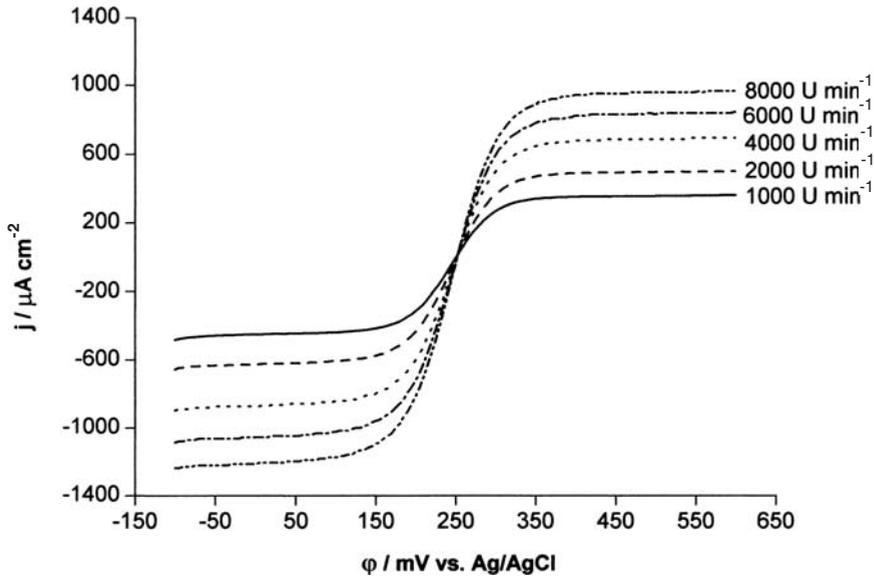


Abb. 3.33 Strom-Potential-Kurven für das Redoxsystem $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ in $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_2\text{SO}_4$ an einer Pt-Scheibenelektrode bei unterschiedlichen Umdrehungsgeschwindigkeiten

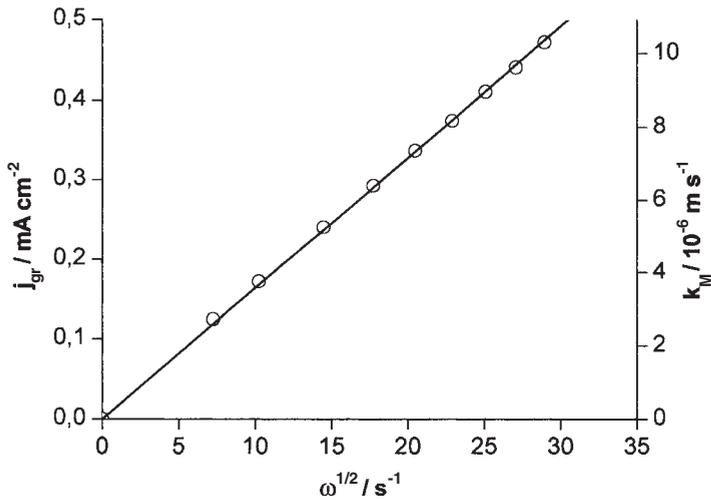


Abb. 3.34 Levich-Auftragung (Grenzstromdichte j_{gr} gegen Wurzel der Umdrehungsgeschwindigkeit ω); Auswertung der kathodischen Grenzstromdichten aus Abb. 3.33; auf der rechten Seite sind die entsprechenden Werte von k_M aufgetragen

Der Wert der Methode der rotierenden Scheibenelektrode liegt darin, daß mit ihrer Hilfe durch eine entsprechende Auswertung der gemessenen Stromdichte-Potential-Kurven die reine Durchtrittsströmungdichte-Überspannungs-Kurve (j_D/η) ermitteln werden kann.

Die Stromdichte $j(\eta)$ ist abhängig von der elektrochemischen Kinetik und dem Stofftransport. Zwischen $j(\eta)$ und der reinen (stofftransportunabhängigen!) Durchtrittsströmungdichte j_D gilt folgender Zusammenhang (Herleitung siehe z. B. [6]):

$$\frac{1}{j(\eta)} = \frac{1}{j_D(\eta)} + \frac{1}{j_D(\eta)} \cdot \frac{C}{\sqrt{\omega}} \quad (3-160)$$

Bei konstanten Elektrodenpotentialen ($\eta = \text{const}$) ergibt eine Auftragung von $\frac{1}{j}$ gegen $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ den Wert $\frac{1}{j_D}$ als Achsenabschnitt. Wenn man eine Meßreihe bei verschiedenen vorgegebenen Elektrodenpotentialen durchführt, erhält man durch diese Datenauswertung schließlich die um den Stofftransport korrigierte Stromdichte-Potential-Kurve. Mit Hilfe einer Tafel-Auftragung nach Gl. 2-163 und einer graphischen Auswertung wie in Abb. 2.25 kann auf diese Weise die Austauschstromdichte j_0 und die Tafel-Steigung b für die untersuchte elektrochemische Reaktion ermittelt werden.

3.3.3.5 Stofftransport in elektrochemischen Reaktoren

Das für definierte Elektrodengeometrien und Strömungsverhältnisse aufgestellte Potenzgesetz muß in einem realen Reaktor durch die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven und die Ermittlung der Grenzstromdichte verifiziert werden.

Abb. 3.35 zeigt das Verfahrensbild für einen Laborteststand, mit dem elektrochemische Reaktoren im Labormaßstab charakterisiert werden können.

Für diese Messungen verwendet man meist Reaktoren mit Elektrodenflächen von bis zu 100 cm². In Abb. 3.35 ist ein ungeteilter Durchflußreaktor mit planparallelen Elektroden eingezeichnet. Der Elektrolyt mit der elektrochemisch aktiven Verbindung wird über einen Vorratstank mit Hilfe einer Pumpe durch den Reaktor geleitet. Die Fließgeschwindigkeit kann mit den Durchflußreglern FIC 201 und FIC 202 am Eingang und Ausgang des Reaktors gemessen und geregelt werden. Die chemische Zusammensetzung des fließenden Elektrolyten kann mit Hilfe von Sensoren anhand des pH-Werts (pHI) oder anderer physikalisch-chemischer Parameter (CI), wie etwa der Leitfähigkeit, an den entsprechenden Stellen im Teststand angezeigt werden. Für externe chemische Analysen können zu bestimmten Zeiten der Elektrolyse kleine Probenmengen genommen und mit geeigneten spektroskopischen oder chromatographischen Methoden analysiert werden. Die Temperatur des Elektrolyten wird in diesem Beispiel über eine Heizung mit einer Temperaturregelung im Elektrolytank (TIC 501) eingestellt.

In Abb. 3.35 wird der Reaktor über eine Gleichspannungsquelle mit elektrischer Energie versorgt. Die Zellspannung und der Strom bzw. die Stromdichte werden in einer Zweielektrodenanordnung gemessen. Wenn das Elektrodenpotential einer Elektrode untersucht werden soll, erfolgt die elektrochemische Messung mit einer Dreielektrodenanordnung entweder unter galvanostatischen oder potentiostatischen

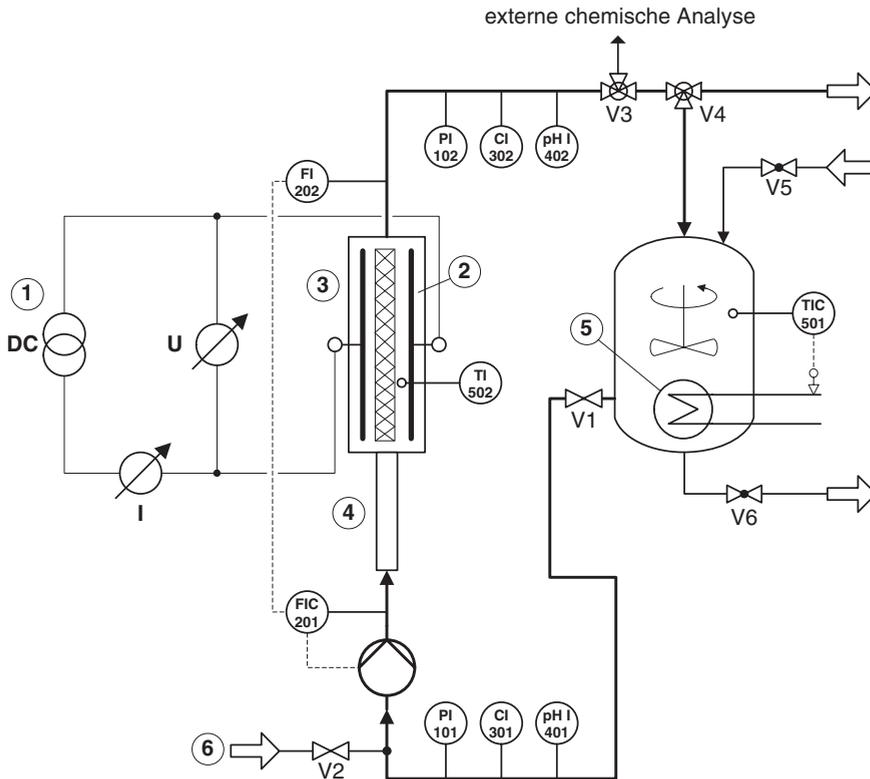


Abb. 3.35 Verfahrenstechnisches Fließbild für einen Laborteststand zur Untersuchung des Stofftransports in elektrochemischen Reaktoren; 1: Gleichspannungsquelle; 2: elektrochemischer Reaktor; 3: Turbulenzpromotor; 4: Einlaufstrecke; 5: Wärmetauscher; 6: Einlaß;

PI: Druckanzeige; CI: Anzeige eines physikalisch-chemischen Parameters (z. B. ionische Leitfähigkeit); pH I: pH-Sensor; TIC: Druckanzeige und -regelung; FI: Massendurchflußmesser; FIC: Massenflußregler; DC: Gleichstrom

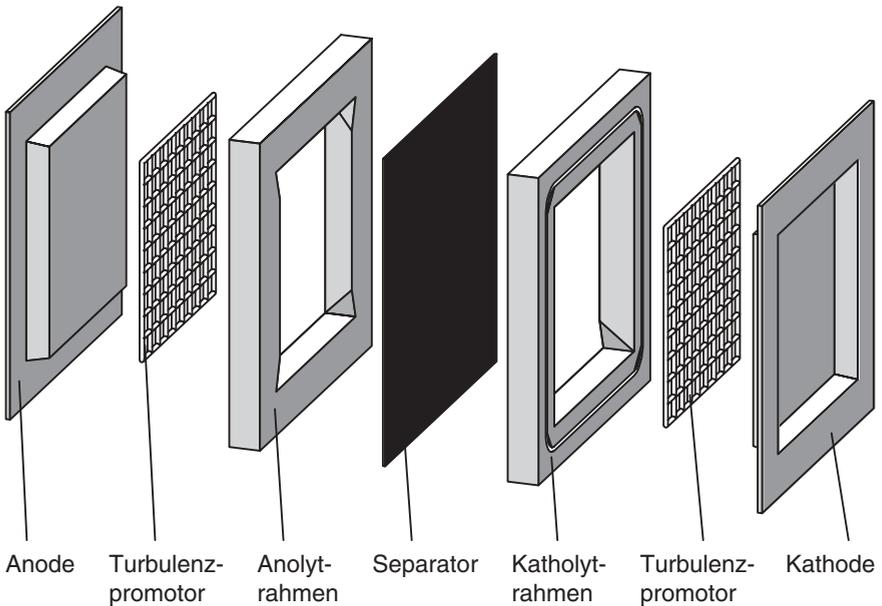
Bedingungen. Dazu muß dann eine Luggin-Kapillare in geeigneter Weise an die zu untersuchende Elektrode geführt werden.

Wenn der Reaktor durch einen Separator in einen Anoden- und Kathodenraum getrennt wird, ergeben sich zwei Elektrolytkreisläufe mit den entsprechenden Komponenten. Diese Option ist in Abb. 3.35 nicht eingezeichnet.

Um die Spannungsverluste im Elektrolyten eines Reaktors gering zu halten, sollte der Reaktor so konstruiert sein, daß die Elektroden einen möglichst geringen Abstand voneinander haben. Dies wird um so wichtiger, je geringer die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten ist. Solche Reaktoren haben im allgemeinen relativ kleine hydrodynamische Durchmesser. Nach Gl. 3-46b (Tab. 3.5) werden dann selbst bei hohen Volumenströmen die Reynolds-Zahlen weit unter 2000 liegen und die Strömung laminar sein. Industrielle Prozesse erfordern jedoch möglichst hohe Massentransportkoeffizienten, die nur bei turbulenten Strömungen erreicht werden.

Deshalb werden, wie zur Erhöhung des Stofftransports im Reaktor, sogenannte Turbulenzpromotoren in den laminaren Fluß eingefügt. In Abb. 3.35 ist schematisch ein Turbulenzpromotor eingezeichnet, der für Untersuchungen des Stofftransports verwendet wird. Derartige Promotoren haben die Form von Gittern, Netzen oder einfachen Geweben, die zwischen den Elektroden positioniert werden und für die Entstehung von Wirbeln sorgen (siehe auch Abb. 3.23b).

Abb. 3.36 zeigt eine vergrößerte Zeichnung eines geteilten Durchflußreaktors mit jeweils einem Turbulenzpromotor im Anoden- und Kathodenraum. Er wird zwischen Elektrode und Separator positioniert. Alle Komponenten des Reaktors, wie Elektroden, Separator, Rahmen und Dichtungen, sind planparallel und senkrecht angeordnet. In Abb. 3.36 werden ebenfalls verschiedene geometrische Formen für Turbulenzpromotoren gezeigt.



Verschiedene Turbulenzpromotoren:

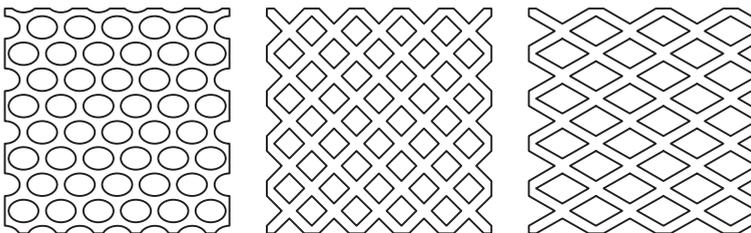


Abb. 3.36 Turbulenzpromotoren zur Erhöhung des Stofftransports in einem Durchflußreaktor mit planparallelen Elektroden (oben) und deren unterschiedlichen Bauformen (unten)

Abb. 3.37 zeigt ein Beispiel zum Stofftransport in elektrochemischen Reaktoren aus der Literatur [18]. Mit einem Filterpressenreaktor wurde als Modellsystem die folgende Reduktion in wässriger KOH-Lösung an einer Pt-Elektrode untersucht:



Damit die gebildeten $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen nicht an die Anode des Reaktors und andererseits der an der Anode gebildete Sauerstoff nicht an die Kathode gelangen können, wurde eine geteilte Zelle mit einer Ionenaustauschermembran als Separator wie in Abb. 3.36 verwendet. Er sorgt auf diese Weise zusätzlich für definierte hydrodynamische Verhältnisse im Kathodenraum, weil Sauerstoffgasblasen von der Anode nicht stören können. In einer Zweielektrodenanordnung wurden bei Variation der Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten die Zellspannungen und die Grenzströme mit und ohne Turbulenzpromotoren ermittelt.

Man erkennt deutlich den Bereich der Grenzstromdichte an dem Plateau bei Zellspannungen zwischen 0,6 und 1,5 V. Bei höherer Zellspannung von $U_z > 1,5$ V steigt die Stromdichte stark an. Die Ergebnisse zeigen, daß man bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit die Grenzstromdichte mit einem Turbulenzpromotor fast verdoppeln kann.

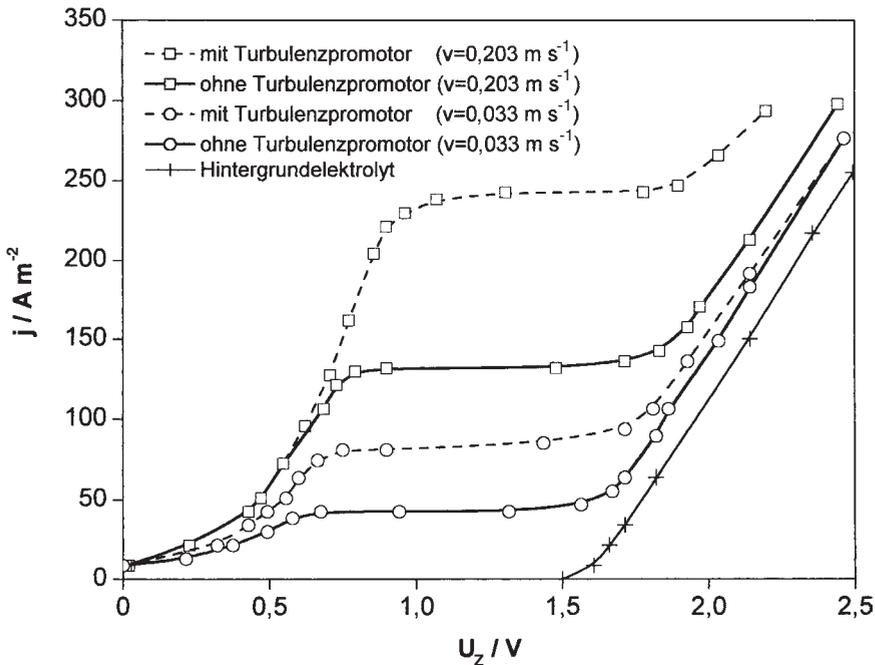


Abb. 3.37 Grenzstromdichten in einem elektrochemischen Durchflußreaktor mit dem Redoxsystem $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ in 1 mol dm^{-3} KOH bei 298 K jeweils mit und ohne Turbulenzpromotoren (aus [18])

Zur Kontrolle wurde eine Messung ohne $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen im reinen Elektrolyten aufgenommen. In diesem Fall wurde bis zu Zellspannungen von ca. 1,5 V kein Strom gemessen (siehe Abb. 3.37, Hintergrundelektrolyt). Bei Zellspannungen von $> 1,5$ V setzt die elektrochemische Zersetzung des wäßrigen Elektrolyten unter Bildung von Sauerstoff und Wasserstoff ein. Der Stofftransport wird durch die Gasblasenentwicklung im Kathoden- und Anodenraum deutlich erhöht, und die Stromdichte steigt an.

In diesen Experimenten (Abb. 3.37) wurde ein bestimmter elektrochemischer Durchflußreaktor mit einer bestimmten Geometrie und bestimmten Turbulenzpromotoren verwendet. Auf die Einzelheiten braucht hier gar nicht eingegangen werden. Diese kann man in der Originalliteratur nachlesen [18]. Es sollte lediglich in einem Vergleich der Einfluß der veränderten Strömungsverhältnisse bei Verwendung eines Turbulenzpromotors demonstriert werden. In der Literatur sind je nach Art des Turbulenzpromotors verschiedene Modifikationen des Potenzgesetzes veröffentlicht worden [8, 17, 18]. Die Parameter für das Potenzgesetz müssen bei den unterschiedlichen Geometrien der Zelle und für jeden Typ von Turbulenzpromotoren angepaßt werden. Das Ergebnis dieser Experimente ist stets, daß die laminare Strömung im Reaktor durch den Promotor turbulent wird und in allen Fällen die in den Ansätzen für laminare Strömung verwendete Geometriezahl Γ in Gl. 3-136 entfällt. Die Strömungsverhältnisse wurden in einer Reihe von kommerzielle Durchflußreaktoren untersucht und die Potenzgesetze analysiert. Weitere Informationen finden sich in der Originalliteratur [26–30].

Beispiel 3.10

Eine Elektrosynthese wird in einem Durchflußreaktor mit planparallelen Elektroden und kleinem Elektrodenabstand durchgeführt. Es soll der Massentransportkoeffizient k_M berechnet werden

- ohne Turbulenzpromotor
- mit einem Turbulenzpromotor in Form eines Gitters (siehe Abb. 3.36)

Folgende zusätzliche Angaben stehen zur Verfügung:

Länge der Elektroden: $L = 1$ m

Höhe der Elektroden: $h = 0,1$ m

Elektrodenabstand: 10^{-3} m

Schmidt-Zahl: $Sc = 1500$

kinematische Viskosität des Elektrolyten: $\nu_{\text{El}} = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

Strömungsgeschwindigkeit: $v = 0,36 \text{ m s}^{-1}$

Lösung:

Der hydrodynamische Durchmesser d_H ist nach Gl. 3-125:

$$d_H = \frac{2 \cdot 0,1 \cdot \text{m} \cdot 10^{-3} \cdot \text{m}}{(0,1 + 10^{-3}) \cdot \text{m}} = 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Damit errechnet sich die Reynolds-Zahl:

$$\text{Re} = \frac{0,36 \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 1,98 \cdot 10^{-3} \cdot \text{m}}{10^{-6} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}} = 713$$

Die Strömung ist also laminar.

a) ohne Turbulenzpromotor:

Unter der Annahme einer vollausgebildeten laminaren Strömung wird als Ansatz Gl. 3-138 angewendet. Umformung ergibt für k_M :

$$k_M = 1,85 \cdot v \cdot \text{Re}^{-0,66} \cdot \text{Sc}^{-0,66} \cdot \left(\frac{d_H}{L}\right)^{0,33}$$

Einsetzen:

$$\begin{aligned} k_M &= 1,85 \cdot 0,36 \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 713^{-0,66} \cdot 1500^{-0,66} \cdot \left(\frac{1,98 \cdot 10^{-3} \cdot \text{m}}{1 \cdot \text{m}}\right)^{0,33} \\ &= 8 \cdot 10^{-6} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

b) mit einem gitterförmigen Turbulenzpromotor:

Für diesen Typ werden in der Literatur zwei Ansätze genannt [8]:

Ansatz 1):

$$\text{Sh} = 1,25 \cdot \text{Re}^{0,46} \cdot \text{Sc}^{0,33} \quad (3-161)$$

Auflösen nach k_M und einsetzen:

$$k_M = 1,25 \cdot 0,36 \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 713^{-0,54} \cdot 1500^{-0,66} = 9,9 \cdot 10^{-5} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Ansatz 2):

$$\text{Sh} = 1,47 \cdot \text{Re}^{0,43} \cdot \text{Sc}^{0,33} \quad (3-162)$$

Auflösen nach k_M und einsetzen:

$$k_M = 1,47 \cdot 0,36 \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 713^{-0,57} \cdot 1500^{-0,66} = 9,5 \cdot 10^{-5} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Beide Ansätze für den Reaktor mit Turbulenzpromotoren liefern demnach nahezu gleiche Ergebnisse. Als Fazit bleibt festzuhalten, daß die Verwendung eines Turbulenzpromotors den Wert für k_M um ca. eine Größenordnung erhöht.

3.3.3.6 Ermittlung der Grenzstromdichte in elektrochemischen Reaktoren

Die am häufigsten angewandte Methode zur Bestimmung des Massentransportkoeffizienten unter definierten hydrodynamischen Bedingungen ist – wie auch in Abb. 3.37 gezeigt – die Aufnahme von stationären Strom-Spannungs-Kurven. Prinzipiell kann die Grenzstromdichte experimentell gemäß Gl. 3-65 durch die Variation folgender Parameter experimentell ermittelt werden:

- Elektrodenfläche
- Konzentration der elektrochemisch aktiven Verbindung
- Fließgeschwindigkeit des Elektrolyten bzw. Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode

Abb. 3.38 zeigt die durch die Parametervariation meßbaren Strom-Spannungs-Kurven und die Auswertemethoden zur Ermittlung von j_{gr} [20]. Die elektrochemisch aktiven Verbindungen werden dazu in einem inerten Elektrolyten gelöst, der zur Vermeidung von Migrationseffekten im Überschuß vorliegt.

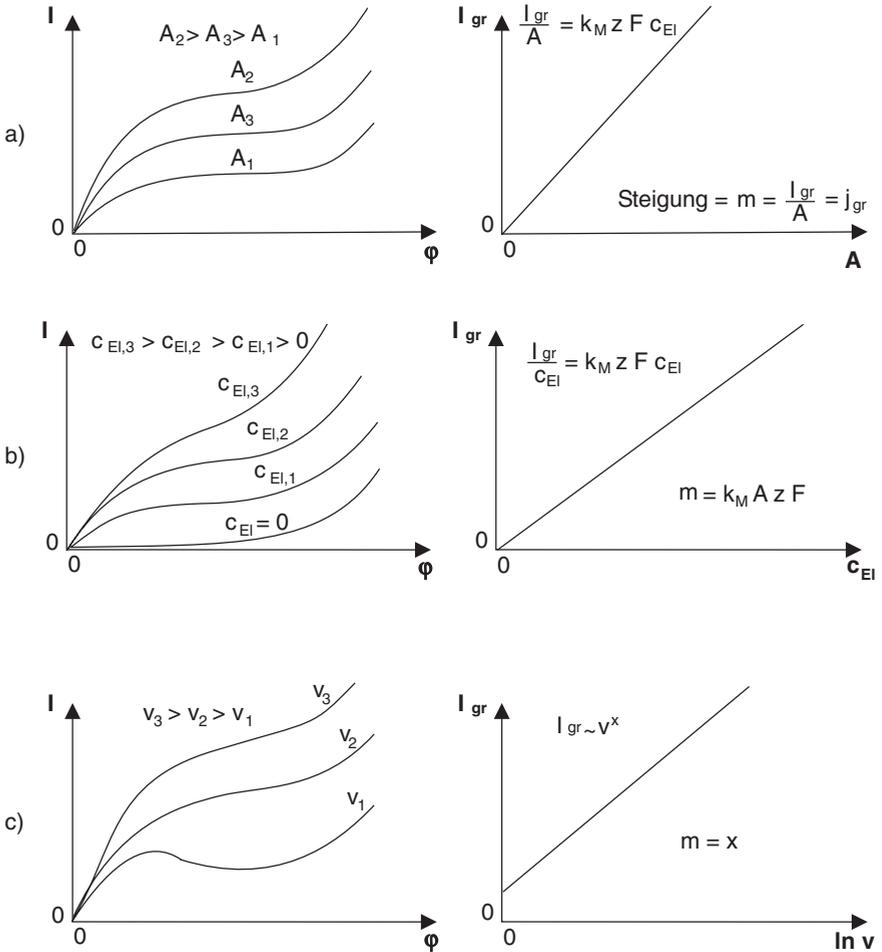


Abb. 3.38 Methoden zur Ermittlung der Grenzstromdichten in elektrochemischen Durchflußreaktoren durch Variation der Betriebsparameter: a) Elektrodenoberfläche, b) Konzentration der elektrochemisch aktiven Verbindung, c) Fließgeschwindigkeit des Elektrolyten; links sind die erhaltenen Strom-

Potential-Kurven gegeben; durch Auswertung des Grenzstroms erhält man die Kurven rechts mit dem Grenzstrom als Funktion des freien Parameters und aus den Steigungen der Kurven können die entsprechenden Größen erhalten werden

In der Praxis werden als Modellreaktionen die kathodische Reduktion von Cu^{2+} in CuSO_4 als Elektrolyten oder das $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Redoxpaar (Gl. 3-159) an Pt- oder Ni-Elektroden in NaOH oder KOH untersucht. Weitere Systeme werden in Tab. 3.8 genannt. Eine Einführung in die Messung von Grenzstromdichten zur Ermittlung von k_M wird in [31] gegeben.

Tab. 3.8 Modellsysteme für die experimentelle Ermittlung der Grenzstromdichte und des Massentransportkoeffizienten in elektrochemischen Reaktoren (aus [31])

elektrochem. Reaktion	φ_{00} / V vs. NHE	Elektrodenmaterial	Elektrolyt
<i>Reduktionen</i>			
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,34	Cu	H_2SO_4
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,356	Ni, Pt	NaOH KOH K_2SO_4
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$	0,401	Pt, Ag	NaOH NaCl
$\text{I}_3^- + 2 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{I}^-$	0,534	Pt	KI
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,771	Pt, Cu	H_2SO_4
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0,799	Ag	HClO_4
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	1,443	Pt, Cu	H_2SO_4
<i>Oxidationen</i>			
$[\text{CuCl}_4]^{3-} \rightarrow [\text{CuCl}_4]^{2-} + \text{e}^-$	0,153	Pt	CaCl_2
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^-$	0,356	Ni, Pt	NaOH KOH K_2SO_4
$\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$	1,443	Pt, Cu	H_2SO_4

Die Cu^{2+} -Reduktion wird oft in Metallgewinnungselektrolyseuren verwendet, erfordert aber die kontinuierliche Entfernung der gebildeten Kupferschicht auf der Elektrode. Abb. 3.37 zeigt gemessene Strom-Spannungs-Kurven für die Reduktion von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ in einer geteilten Zelle (s.o.). In einer ungeteilten Zelle wird für die Untersuchung der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Reduktion an der Kathode ein Überschuß an $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen verwendet. Diese werden dann an der Anode oxidiert, und damit wird die Sauerstoffentwicklung unterdrückt und die Störung der Strömung durch Gasblasen vermieden.

In dem Literaturbeispiel (Abb. 3.37) ist der Grenzstrombereich sehr gut ausgebildet und leicht auswertbar. Oft ergeben sich jedoch Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Grenzstromdichte, weil es zur Überlagerung von mehreren Prozessen kommen kann. In Abb. 3.39 ist z. B. ein Grenzstromplateau nicht mehr ausgebildet. Man ermittelt in solchen Fällen j_{gr} graphisch durch lineare Interpolation mit Hilfe der Mittelwertbildung zwischen den beiden Elektrodenpotentialen φ_1 und φ_2 . Das Potential φ_{gr} für den korrespondierenden Grenzstrom ist:

$$\varphi_{\text{gr}} = \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2} \quad (3-163)$$

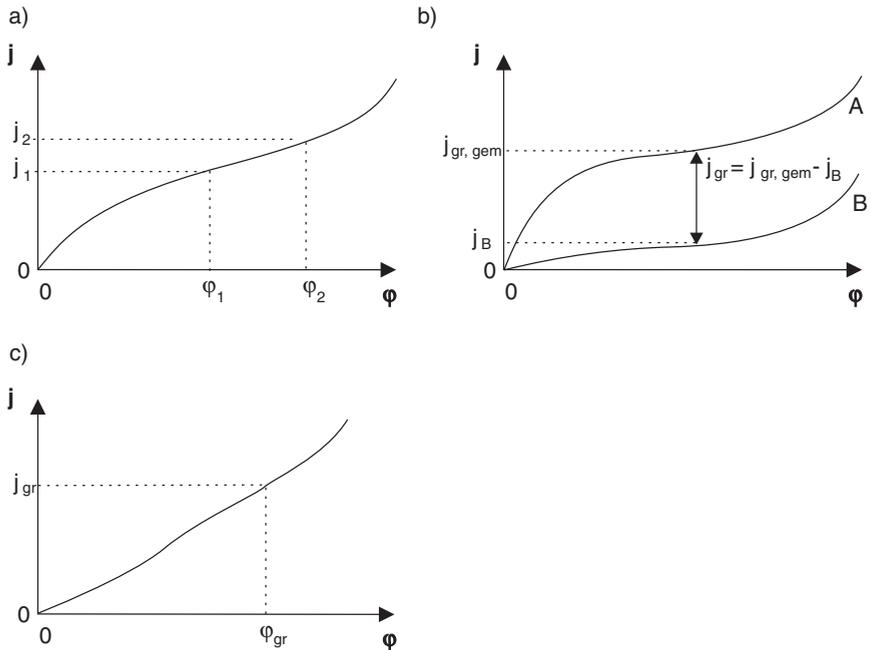


Abb. 3.39 Probleme bei der Bestimmung der Grenzstromdichte: a) es bildet sich kein horizontales Plateau für die Grenzstromdichte aus; b) die gemessene Stromdichte (Kurve A)

enthält Anteile durch den Elektrolyten (Kurve B); c) es ist kein Potentialbereich mit einer korrespondierenden Grenzstromdichte zu erkennen

Eine weitere Möglichkeit für die Bestimmung der Grenzstromdichte besteht darin, das Minimum der Steigung $dj/d\phi$ der gemessenen Strom-Spannungs-Kurve in dem Reaktor zu identifizieren. Dazu trägt man den Widerstand R bzw. den Quotienten U/I gegen $1/I$ auf und ermittelt graphisch das Minimum [32].

Darüber hinaus kann sich eine Stromdichte-Potential-Kurve aus dem Anteil der elektrochemisch aktiven Verbindung und dem des Elektrolyten zusammensetzen (siehe Abb. 3.39b). In diesem Fall muß eine zusätzliche j/ϕ -Kurve in reinem Elektrolyten aufgenommen werden, und der Grenzstrom ergibt sich dann, indem der Grundstrom von dem gemessenen Strom abgezogen wird. Im dritten Fall (in Abb. 3.39c) ist die exakte Ermittlung der Grenzstromdichte praktisch nicht möglich. Der Grund für dieses Verhalten kann die Überlagerung von mehreren elektrochemischen Reaktionen sein. Dies führt dazu, daß der Grenzstrom – hervorgerufen durch die Stofftransporthemmung einer bestimmten Verbindung – nicht mehr aufgelöst werden kann.

Die hier vorgestellten experimentellen Methoden liefern durchschnittliche Werte für k_M bzw. j_{gr} , die ihrerseits von verwendeten Elektrodengeometrien und vom Reaktortyp abhängen. Praktische Elektroden weisen jedoch in vielen Fällen eine ungleichmäßige Verteilung der Grenzstromdichte auf, die auf folgende Faktoren zurückgeführt werden kann:

- ungleichmäßige Fließgeschwindigkeit durch natürliche Konvektion oder durch veränderliche, lokale hydrodynamische Verhältnisse (Turbulenzen, Gasentwicklung, weitere Flüsse, etc.)
- ungleichmäßige Oberflächenrauigkeiten der Elektroden durch Fabrikationsfehler, Vorbehandlung, Korrosion oder Filmbildungen auf den Elektroden
- ungleichmäßige Potentialverteilung, z. B. in porösen Elektroden

Nicht nur der Grenzstrom ist unter diesen Bedingungen ungleichmäßig, sondern auch der Strom verteilt sich nicht gleichmäßig auf die gesamte Elektrodenoberfläche. Der Aspekt der Stromverteilung in Reaktoren wird deshalb im folgenden Abschnitt diskutiert.

3.4

Stromverteilung

Der Transport von ionischen Ladungen in einem Reaktor wurde bereits in den Abschnitten zur Migration (Abschnitt 3.3.2) diskutiert. Mit der Stromverteilung ist dagegen die räumliche Verteilung des Elektronenflusses gemeint. Wie bereits in der Einführung zu diesem Kapitel über Transportprozesse in der ECVT erwähnt, unterscheidet man auch bei der Verteilung des elektrischen Stroms zwischen den Flüssen im Reaktor und denen zwischen Reaktor und der Leistungselektronik zur Bereitstellung von Gleichstrom aus dem Netz bzw. für die Weiterverarbeitung des produzierten Gleichstroms in einem galvanischen Element. Dazu kommen die elektrischen Leitungen und Kontakte im Leiterkreis und insbesondere mögliche weitere elektrischen Verbindungen zu anderen Komponenten, wie Wärmetauschern, Mischern, etc., oder zu weiteren elektrisch verschalteten Reaktoren.

Das Management der elektrischen Energie außerhalb des elektrochemischen Reaktors ist die Aufgabe der Elektrotechnik. Für Elektrolyseverfahren muß der Wechselstrom aus dem Netz in das notwendige Spannungsniveau transformiert und in Gleichstrom umgewandelt werden. Im Falle der galvanischen Elemente muß der produzierte Gleichstrom je nach Anwendung „weiterverarbeitet“ und bedarfsweise in Wechselstrom gewandelt werden. In technischen Elektrolyseverfahren kann es durch die hohen Gleichströme und bei Anwesenheit von konzentrierten leitfähigen Elektrolytlösungen darüber hinaus zu Streuströmen kommen. Diese können in nicht unerheblichen Anteilen zu Energieverlusten in dem Gesamtprozeß und durch Korrosion zu Schädigungen der Materialien führen.

Ein weiterer Aspekt im Zusammenhang mit Streuströmen ist der Schutz vor elektrischen Überschlügen bei Elektrolyseprozessen insbesondere für das Betriebspersonal. Die Identifizierung, Quantifizierung und Vermeidung derartiger Streuströme ist dann wieder die Aufgabe des elektrochemischen Verfahrenstechnikers.

Im folgenden wird zuerst die Beschreibung der räumlichen Stromverteilung auf der Elektrodenoberfläche mit ihren unterschiedlichen Geometrien in elektrochemischen Reaktoren diskutiert (Abschnitt 3.4.1). In Abschnitt 3.4.2 geht es dann um die technischen Aspekte der Streuströme.

3.4.1

Beschreibung der Stromverteilung in elektrochemischen Reaktoren

Ein wichtiger Aspekt bei der Konstruktion von elektrochemischen Reaktoren ist das Erreichen einer möglichst einheitlichen Stromverteilung über die gesamte Elektrodenoberfläche und ein gleichmäßiger Potentialverlauf zwischen den Elektroden. Die letzte Forderung wird uns noch bei der Beschreibung der Zellspannung als Funktion der Stromdichte beim Betrieb von Reaktoren beschäftigen (siehe Kap. 4).

Wir wollen uns in diesem Abschnitt auf die Stromverteilung konzentrieren. Mit dem elektrischen Stromfluß ist bekanntlich nach dem Faraday-Gesetz ein chemischer Stoffumsatz in der Reaktionsschicht vor der Elektrode verbunden. Damit stellt sich auch die Frage nach der Ortsabhängigkeit der Konzentrationen von elektrochemisch aktiven Verbindungen nicht nur als Funktion vom Abstand x von der Elektrodenoberfläche in den Elektrolyten hinein, sondern auch als Funktion vom Ort auf der y,z -Ebene der Elektrodenoberfläche.

Nur bei geometrisch einfachen Zellkonstruktionen ist die Stromverteilung längs einer Elektrode gleichmäßig. Z.B. haben wir bei der Diskussion der Hydrodynamik in einem Strömungskanal gesehen, daß die Stromdichte an einer vom Elektrolyten parallel angeströmten Elektrode von der Breite der Elektrode abhängt und man zur Berechnung von k_M von einer mittleren Stromdichte ausgeht (siehe Abb. 3.30).

Die Stromverteilung in einem Reaktor wird von folgenden Parametern bestimmt [3, 20]:

1. Geometrie der Elektroden und des Reaktors
2. ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten
3. elektronische Leitfähigkeit der Elektroden
4. kinetische Überspannungen an jeder Elektrode
5. Stofftransport an den Elektroden und im Reaktor (lokale Hydrodynamik)

In vielen technischen Prozessen stellt sich in der Regel eine ungleichmäßige Stromverteilung ein, die folgende Konsequenzen haben kann:

- Korrosion von metallischen Werkstoffen
- ungleichmäßige Metallschichten in der Galvanotechnik
- Verschleiß von Elektroden und Herabsetzung der Raum-Zeit-Ausbeute
- Verbrauch von aktiven Massen in Batterien und Herabsetzung des Ladennutzungsgrades
- Herabsetzung der Stromausbeute in technischen Elektrolysen

Je nachdem, welche der oben genannten Einflußgrößen 1.) bis 5.) in der Praxis einzeln oder in Kombination auftreten, unterscheidet man in der Technischen Elektrochemie drei Typen von Stromverteilungen (siehe Tab. 3.9):

- primäre Stromverteilung
- sekundäre Stromverteilung
- tertiäre Stromverteilung

Tab. 3.9 Bestimmende Parameter für die verschiedenen Arten von Stromverteilungen (SV) in der ECVT (Erläuterungen siehe Text)

	Primäre SV	Sekundäre SV	Tertiäre SV	Praxis
Art der Überspannung				
Ladungstransfer	–	+	+	+
Stofftransport	–	–	+	+
andere Überspannungen (Konzentration, Adsorption, Gasblasen, unlösliche Produkte, etc.)	–	–	–	+
weitere wichtige Parameter				
Zell- und Elektrodengeometrie	+	+	+	+
elektronische Leitfähigkeit der Elektrode; ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten	–	+	+	+

3.4.1.1 Primäre Stromverteilung

Die primäre Stromverteilung resultiert aus den Gesetzen der Elektrostatik. Sie stellt sich an Elektrodenoberflächen ein und ist nur von der Zellgeometrie abhängig. Sie kann berechnet werden, wenn die Stromdichte klein bzw. die kinetischen Überspannung vernachlässigbar ist und kein Verbrauch der elektrochemisch aktiven Verbindung stattfindet, d. h. wenn keine Konzentrationsgradienten in der Elektrolytlösung auftreten. Das Potential im Elektrolyten φ_{el} ist ortsabhängig und kann mit Hilfe der Laplace-Gleichung berechnet werden:

$$\frac{\partial^2 \varphi_{\text{el}}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi_{\text{el}}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi_{\text{el}}}{\partial z^2} = 0 \quad (3-164)$$

Berücksichtigt werden müssen dabei die Elektrodengeometrie und die Randbedingungen, daß erstens das Potential an der Elektrodenoberfläche konstant ist (der Widerstand der Elektrode wird gegenüber dem Elektrolytwiderstand vernachlässigt) und zweitens an isolierenden Oberflächen kein Strom fließt. Die Lösungen von Gl. 3-164 sind oft schwierig und der Parallelplattenreaktor und die rotierende Scheibenelektrode gehören zu den wenigen analytisch lösbaren Fällen. Verfahren zur numerischen Lösung der Laplace-Gleichung für die Bedingungen in elektrochemischen Reaktoren (z. B. *finite-element*-Methode) werden in [33] diskutiert.

Die primäre Stromverteilung zwischen Elektroden wird nur dann gleichmäßig sein, wenn alle Punkte auf einer Elektrodenoberfläche gleichwertig sind und die Stromdichte klein ist. Dies ist nur in Durchflußreaktoren der Fall, in denen sich die Elektroden planparallel mit jeweils gleicher Fläche gegenüberstehen und bei Verwendung von zylindrischen Elektroden, um die konzentrisch die Gegenelektrode positioniert ist.

Wenn die Elektroden, wie z. B. in Abb. 3.40, unterschiedliche Geometrien haben, wird die Stromverteilung ungleichmäßig. Die Stromdichte ist hier umgekehrt proportional zur Entfernung zwischen zwei Punkten der Elektroden. Die höchste Stromdichte herrscht zwischen der Spitze von Elektrode 1 und Elektrode 2. Auf den

Flächen von Elektrode 1, die der Elektrode 2 abgewandt sind, wird demnach kein Strom fließen (genauso wie auf der Rückseite von Elektrode 2).

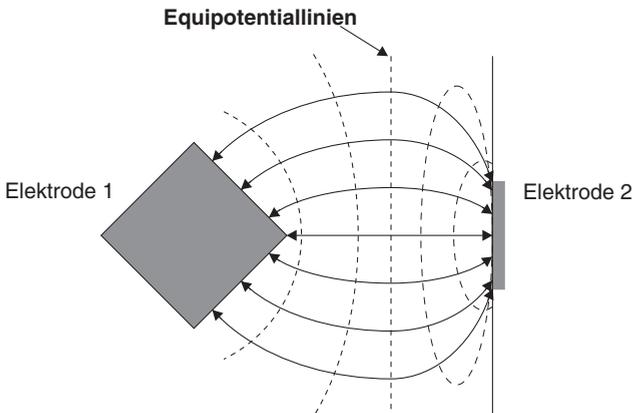


Abb. 3.40 Primäre Stromverteilung zwischen Elektroden mit unterschiedlichen Geometrien

3.4.1.2 Sekundäre Stromverteilung

Die rein geometrischen und elektrostatischen Betrachtungen entsprechen nicht den Verhältnissen in realen Reaktoren. Beim Betrieb des Reaktors fließt ein nennenswerter Strom, und die Elektrodenreaktionen sind jeweils mit kinetischen Überspannungen behaftet. Es muß der Einfluß der lokalen Stromdichte auf den Verlauf des Potentials im Elektrolyten φ_{E1} und die Differenz zwischen den Elektrodenpotentialen, z. B. der Elektroden I und II, und φ_{E1} betrachtet werden (Galvani-Potentiale $\Delta\varphi_I$ und $\Delta\varphi_{II}$ in Abb. 2.15). Die sekundäre Stromverteilung berücksichtigt deshalb den Einfluß der Durchtrittsüberspannungen und die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten. Eine mögliche Konzentrationsüberspannung oder eine Limitierung durch den Stofftransport wird nicht berücksichtigt (siehe Abb. 3.41).

Eine vereinfachte Behandlung der sekundären Stromdichte verbindet experimentell zugängliche Parameter, wie die ionische Leitfähigkeit und die Überspannungen, mit den Vorstellungen aus der Ähnlichkeitstheorie in analoger Weise wie bei den dimensionslosen Kennzahlen für den Wärme- und Stofftransport. Die dimensionslose Kennzahl wird nach ihrem Begründer als Wagner-Zahl Wa bezeichnet und ist als das Verhältnis des flächenbezogenen Durchtrittswiderstands zum oberflächenbezogenen Elektrolytwiderstand definiert. Mit der ionischen Leitfähigkeit κ des Elektrolyten und der charakteristischen Länge L gilt dann:

$$Wa = \frac{\kappa \cdot d\eta}{L} \quad (3-165)$$

Für kleine Überspannungen gilt die Beziehung mit dem flächenbezogenen Durchtrittswiderstand R_D :

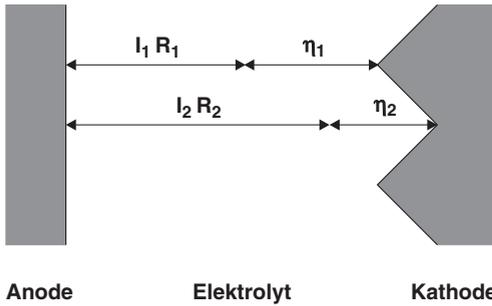


Abb. 3.41 Primäre und sekundäre Stromverteilung (SV) zwischen einer glatten und einer aufgerauten Elektrode:
 Primäre SV: Die elektrochemischen Überspannungen an den Punkten 1 und 2 werden nicht berücksichtigt.
 $\eta_1 = \eta_2 = 0 \Rightarrow$ Ohmsches Gesetz: $I_1 R_1 = I_2 R_2$
 $\Rightarrow I_1 > I_2$

Der Strom an der Kathodenspitze ist größer als im Tal der Elektrode.
 Sekundäre SV: $\eta_1 > \eta_2 > 0 \Rightarrow |\eta_1| + I_1 R_1 = |\eta_2| + I_2 R_2 \Rightarrow I_1 R_1 < I_2 R_2 \Rightarrow I_1 > I_2$
 Die Stromdichte an der Spitze ist höher als im Tal der Elektrode, aber die Differenz ist kleiner.
 Die Folge ist eine gleichmäßigere Stromverteilung

$$\frac{d\eta}{dj} = R_D = \frac{R \cdot T}{z \cdot F \cdot j_0} \tag{2-165}$$

Gl. 3-165 beschreibt das Ähnlichkeitsgesetz für die sekundäre Stromverteilung. Dieses besagt, daß für gleiche Werte von W_a die Stromlinienverteilung in erster Näherung gleich ist. Ein großer Wert von W_a bedeutet im allgemeinen immer eine gleichmäßige Stromverteilung im Reaktor.

Beispiel 3.11

Die Anwendung der Wagner-Zahl W_a kann mit Hilfe von Abb. 3.42 verdeutlicht werden, die eine Zelle mit einem Plattenabstand d von a) 1 cm und b) 5 cm zeigt.

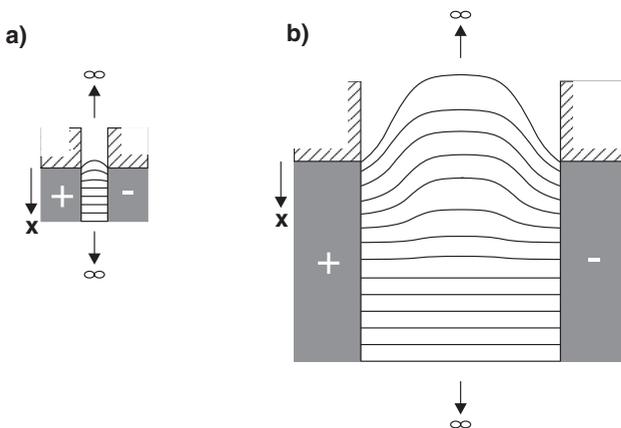


Abb. 3.42 Beispiel zur Veranschaulichung der Wagner-Zahl

Für die elektrochemische Reaktion mit $z = 1$ wurde bei 298 K eine Austauschstromdichte von $j_0 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ bestimmt. Insbesondere im Bereich der Elektrodenkanten wird eine einheitliche Stromverteilung angestrebt. Für beide Zellgeometrien sollen die experimentellen Bedingungen so gewählt werden, daß $Wa = 1,5$ wird.

Lösung:

Mit Gl. 2-165 wird der flächenbezogene Durchtrittswiderstand berechnet:

$$R_D = \frac{8,3145 \cdot \text{V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \cdot \text{K}}{96485 \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}} = 10,3 \cdot \Omega \cdot \text{cm}^2$$

Die charakteristische Länge L ist hier der Plattenabstand d . Mit Gl. 3-165 wird die notwendige spezifische Leitfähigkeit der Elektrolyte berechnet:

Fall a) mit $d = 1 \text{ cm}$:

$$\kappa = \frac{Wa \cdot d}{R_D} = \frac{1,5 \cdot 1 \cdot \text{cm}}{10,3 \cdot \Omega \cdot \text{cm}^2} = 0,146 \cdot \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Fall b) mit $d = 5 \text{ cm}$:

$$\kappa = \frac{1,5 \cdot 5 \cdot \text{cm}}{10,3 \cdot \Omega \cdot \text{cm}^2} = 0,728 \cdot \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Wenn bei einer Maßstabsvergrößerung des Elektrodenabstands in der Zelle um den Faktor fünf die Stromverteilung an den Kanten gleich sein soll, muß die Leitfähigkeit des Elektrolyten ebenfalls um den Faktor 5 vergrößert werden. Im allgemeinen geschieht dies durch Erhöhung der Leitsalzkonzentration.

Für die Praxis müssen bei der sekundären Stromverteilung folgende Aspekte beachtet werden:

1. Die Stromverteilung ist abhängig von der Elektrolytzusammensetzung. Die Zugabe von Elektrolyt vergrößert die spezifische Leitfähigkeit. Weitere Additive (z. B. organische Verbindungen, s.u.) im Elektrolyten können auf der Elektrodenoberfläche adsorbieren und auf diese Weise den Durchtrittswiderstand für die eigentliche Reaktion erhöhen.
2. Viele technische Elektrolyseprozesse (wie z. B. in der Chloralkali-Industrie, bei Metallabscheidungen oder bei der Wasserelektrolyse) betreibt man unter Durchtrittskontrolle, d. h. $j < j_{gr}$. Eine Erhöhung der Stromdichte hat in diesem Fall eine ungleichmäßigere Stromverteilung zur Folge.
3. Die Geometrie der Elektroden und des Reaktors haben einen großen Einfluß auf die sekundäre Stromverteilung. Beim *scale up* vom Laborreaktor in die Produktion oder auch beim *scale down* – z. B. in der elektrochemischen Mikrosystemtechnik – müssen die charakteristischen Längen beachtet werden. Bei einem Parallelplattenreaktor sind dies der hydraulische Durchmesser und der Elektrodenabstand.

Die sekundäre Stromverteilung ist in den meisten Fällen gleichmäßiger als die primäre. Insbesondere z. B. in der Galvanotechnik wird der Punkt 1.) beachtet. Der Zusatz von Komponenten – sogenannten Glanzbildnern, wie z. B. Kristallviolett etc., – führt zu einer gleichförmigeren Stromverteilung und damit zu einer homogenen Schichtbildung des gewünschten Metalls auf einem Substrat [34].

3.4.1.3 Tertiäre Stromverteilung

Die tertiäre Stromverteilung schließlich berücksichtigt sowohl Durchtritts- als auch Konzentrationsüberspannungen. Bildet sich die Konzentrationsüberspannung z. B. durch eine Diffusionshemmung aus, addieren sich zu den Durchtrittswiderständen

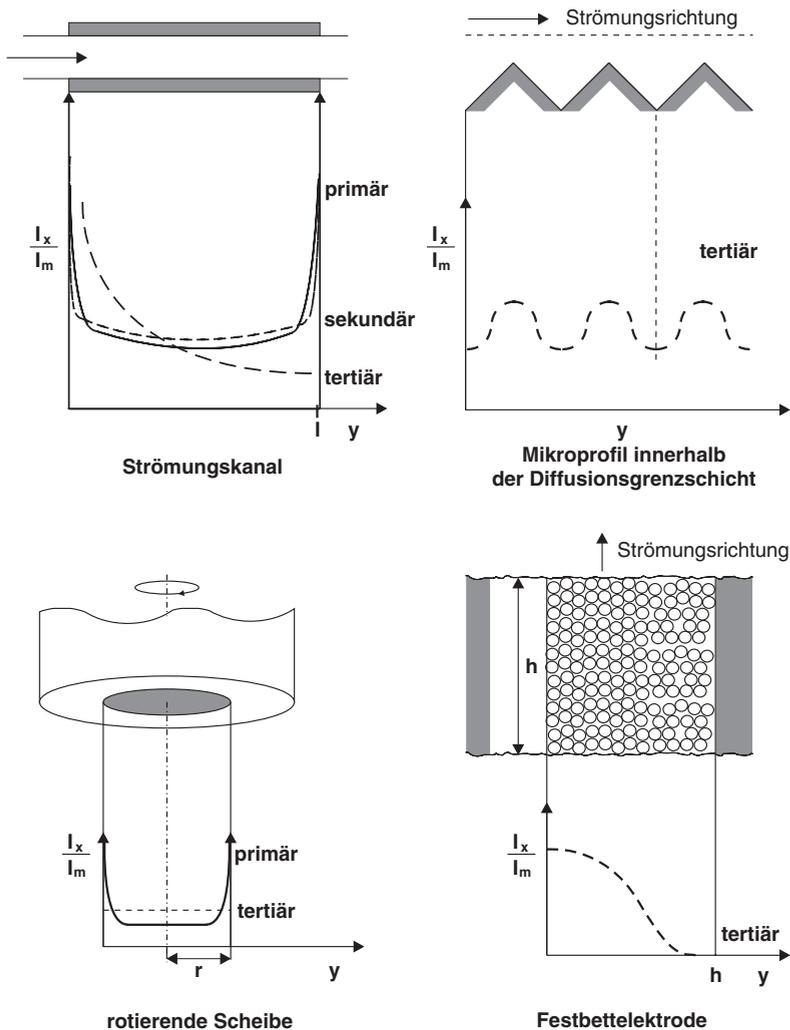


Abb. 3.43 Tertiäre Stromverteilung in verschiedenen Reaktortypen

zusätzlich die Transportwiderstände. Die Stromverteilung entspricht dann den Stofftransportverhältnissen an der Elektrodenoberfläche. Unter Grenzstrombedingungen ist die Stromverteilung durch die Ortsabhängigkeit der lokalen Sherwood-Zahl auf der y,z -Ebene der Elektrodenoberfläche gegeben:

$$\text{Sh} = f(y, z) \quad (3-166)$$

In vielen praktischen Fällen rechnet man dann mit der mittleren Sherwood-Zahl. Die tertiäre Stromverteilung kann je nach Elektrodengeometrie gleichförmiger oder ungleichförmiger als die primäre sein. Abb. 3.43 zeigt dafür einige Beispiele.

Bisher haben wir die makroskopische Elektrodengeometrie mit Länge und Breite sowie ihrem Abstand von der Gegenelektrode diskutiert. Wenn man sich die Elektrodenoberfläche mit einer höheren Ortsauflösung anschaut, können die Fälle in Abb. 3.44 unterschieden werden [25].

Wenn die Oberflächenrauigkeit im Vergleich zur Dicke der Nernstschichten groß ist, dann wird δ_N der Oberflächenrauigkeit x folgen und die Stromverteilung bleibt davon unbeeinflusst und wird gleichmäßig sein. Wenn $x \gg \delta_N$ ist, dann ist die tertiäre Stromverteilung ungleichmäßig. Dieser Fall ist ebenfalls in Abb. 3.44 eingezeichnet, der insbesondere für die Metallabscheidung Konsequenzen hat, weil dann die abgeschiedene Schicht ungleichmäßig auf dem Substrat wächst.

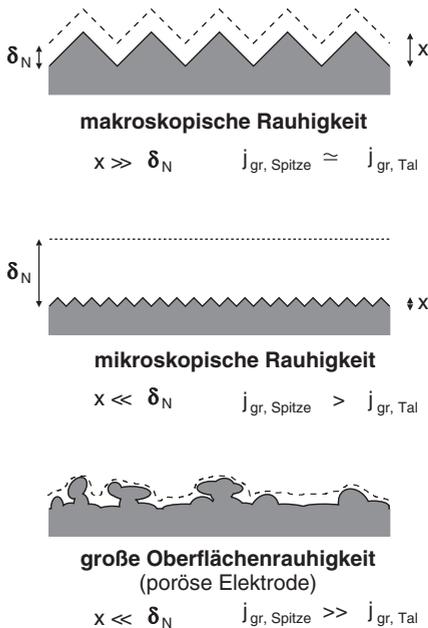


Abb. 3.44 Stromverteilung in Abhängigkeit von der Rauigkeit und der Größe der Nernstschichten Diffusionsschicht (nach [20])

3.4.1.4 Ermittlung der Stromverteilung in elektrochemischen Reaktoren

Bereits in Abschnitt 3.3.3.6 wurde bei der Ermittlung der Grenzstromdichte in einem elektrochemischen Reaktor darauf hingewiesen, daß es durch ungleichmäßigen Stofftransport, durch Nebenreaktionen oder durch Inhomogenitäten auf der Elektrodenoberfläche zu einer ungleichmäßigen Stromverteilung kommen kann. Eines der Ziele in der ECVT ist es, die lokale Stromverteilung zu kennen, um dann das Strom-Spannungs-Verhalten durch gezielte Maßnahmen optimieren zu können.

Wenn in einer Zelle oder in einem Reaktor Strom-Potential- bzw. Strom-Spannungs-Kurven aufgenommen und ausgewertet werden, erhält man die makroskopischen Werte für die elektrochemische Kinetik (j_0 und Tafel-Steigung) und für den Stofftransport (k_M bzw. j_{gr}). Damit man die lokale zweidimensionale Stromverteilung an Elektroden erhält, sind jedoch weitere experimentelle Techniken notwendig.

Auf der einen Seite beeinflussen ungleichmäßige Strömungsverhältnisse die Stromverteilung. Dazu kann man durch Verwendung von Farbstoffen die Strömungsverteilung nach Eintritt der Farbstofflösung in den Reaktor sichtbar machen. Dazu muß der Reaktor in geeigneter Weise transparent sein, damit man die Farbstoffverteilung zeitlich und örtlich aufzeichnen kann. Ein Beispiel ist die Untersuchung an einem kommerziellen Laborreaktor in [35].

In der elektrochemischen Reaktionstechnik sind in den letzten Jahren eine Reihe von Methoden zur Bestimmung der lokalen Stromdichte entwickelt worden. Diese lassen sich wie folgt einteilen [36]:

1. Verwendung von segmentierten Elektroden
2. Leiterplattenansatz
3. Konzept der partiellen Elektroden
4. Mikroelektroden und Subzellen

Abb. 3.45 zeigt z. B. schematisch die Konstruktion eines geteilten Durchflußreaktors, bei der die Meßelektrode in sieben gleich große Segmente unterteilt ist. Der Gesamtstrom teilt sich dann auf die sieben, einzeln ansteuerbaren Elektroden auf. Der Strom durch jede Elektrode wird mit Hilfe eines Präzisionswiderstands über den Spannungsabfall U gemessen. Bei einer gleichmäßigen idealen Stromverteilung ist der Strom durch alle Segmente gleich.

In dem vorgestellten Beispiel handelt es sich sozusagen um eindimensionale hintereinandergeschaltete Elektroden. Für eine höhere Auflösung der Stromverteilung sollten natürlich mehr segmentierte Elektroden in beiden Richtungen auf der Elektrodenoberfläche verwendet werden. Dadurch wird jedoch die Konstruktion der segmentierten Arbeitselektrode sehr aufwendig und der elektronische Meßaufwand sehr groß.

Eine Weiterentwicklung des Konzepts der segmentierten Elektroden ist die Verwendung von Leiterplatten. Dazu wird der Halter für die Elektrode, an der Verteilungsmessungen vorgenommen werden sollen, derart präpariert, daß auf einem – ähnlich wie bei Leiterplatten – elektrisch nicht leitenden Träger voneinander isolierte Kupfersegmente aufgebracht werden. Jedes Segment besitzt seitlich nach

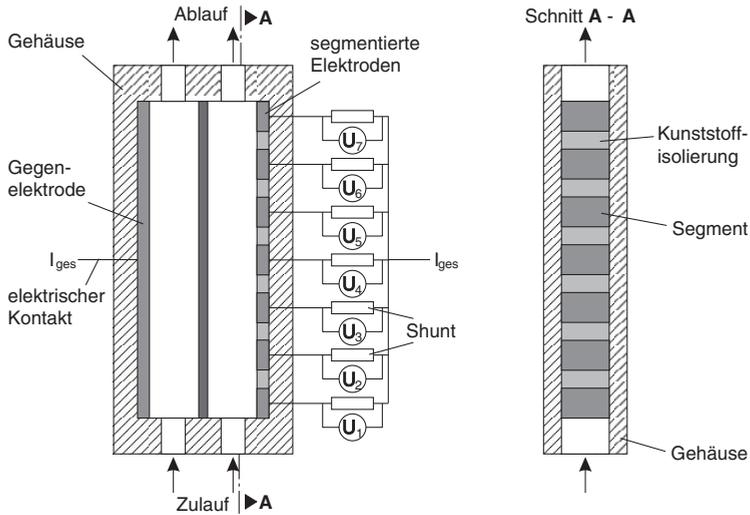


Abb. 3.45 Aufbau eines Durchflußreaktors mit einer segmentierten Arbeitselektrode für die experimentelle Ermittlung der Stromverteilung

außen geführte Anschlüsse zur Strom- und Potentialmessung. Der Vorteil dieser Methode liegt in der hohen räumlichen Auflösung. Diese Methode wird sowohl für Elektrolyseure als auch für Brennstoffzellen eingesetzt [37].

Beim Konzept der partiellen Elektrode wird dafür gesorgt, daß jeweils nur ein Teil der Elektrodenoberfläche elektrochemisch aktiv ist. Dies kann durch Abdecken der Elektrode oder durch Aufbringen einer Isolierschicht realisiert werden. Durch sukzessives Vergrößern der aktiven Flächen können dann bei konstant gehaltenem Strömungsverteiler Rückschlüsse auf die Stromverteilung in der Zelle gezogen werden [38].

Mikroelektroden oder Subzellen auf der Meßelektrode erhält man dadurch, daß kleine Flächenbereiche auf der Elektrode oder auf dem Elektrodenhalter durch einen abgedichteten Spalt elektrisch isoliert werden (zu Mikroelektroden siehe Abschnitt 4.4.7.2). Das Verfahren ist demnach dem Leiterplattenkonzept sehr ähnlich [36, 38].

Die lokalen Ströme können entweder, wie in Abb. 3.45 gezeigt, über Präzisionswiderstände (*shunts*) gemessen werden oder in einem neuen Verfahren mit Hilfe eines Hallsensors [36].

3.4.2

Stromverteilung in elektrochemischen Anlagen: Streuströme

In elektrochemischen Reaktoren sind meist eine Vielzahl von einzelnen Zellen zu sogenannten Zellenstapeln zusammengefaßt. In Elektrolyseverfahren werden auf diese Weise Investitionskosten eingespart und die Raum-Zeit-Ausbeute erhöht. Im

Fälle von galvanischen Elementen erzielt man durch die Serienschaltung von Einzelzellen eine hohe Spannung und eine hohe spezifische Energiedichte. Auf die einzelnen Zell- bzw. Reaktortypen und deren Verschaltung wird noch detaillierter in Kap. 4 eingegangen.

Im Zusammenhang mit der externen Stromverteilung ist an dieser Stelle nur hervorzuheben, daß durch dieses Verschalten von Einzelzellen eine Vielzahl von elektrischen Verbindungen mit den jeweiligen Zu- und Abläufen für Edukte und Produkte entstehen. Zur Erhöhung des Stofftransports wird in Elektrolyseanlagen der Elektrolyt meist durch den Reaktor geleitet und insgesamt im Kreis geführt. Alle weiteren Komponenten in der Anlage weisen auch eine je nach Material mehr oder weniger starke ionische und/oder elektronische Leitfähigkeit auf. Bei hohen Gesamtströmen, die z. B. im Fall der Chloralkalielektrolyse oder bei Metallgewinnungselektrolysen bis in den Bereich von 100 kA betragen, kann es im Betrieb leicht zu sogenannten Streu- oder parasitären Strömen kommen. Diese treten auf, wenn elektrische Verbindungen in der Peripherie, metallische Bauteile und die Erde mit der Elektrolyseanlage durch gebrochene Isolierungen, Leckagen des flüssigen Elektrolyten, unsachgemäßen Betrieb oder auch durch einen Störfall miteinander verbunden werden. Zusammen ergibt sich dann ein kompliziertes Netzwerk, das man formal mit Hilfe von seriell und parallel verschalteten Einzelwiderständen darstellen kann. Je nach den Widerständen der einzelnen Kurzschlüsse fließt nach dem Ohmschen Gesetz ein parasitärer Strom über die Verbindung. Die Folge ist eine Herabsetzung der Stromausbeute für den Prozeß. Für den Betrieb der Anlage ist es aber genauso wichtig, daß durch die z. T. hohen Stromspitzen das Betriebspersonal gefährdet wird. Die durch Streuströme eingeleitete Korrosion schädigt die Materialien, und die Lebensdauer der Anlage wird herabgesetzt. Die Folge ist ein Anstieg der Instandsetzungskosten.

In Abb. 3.46 werden zwei Möglichkeiten für die Dissipation von elektrischer Energie durch parasitäre Ströme schematisch aufgezeigt (siehe dazu [39]). Im ersten

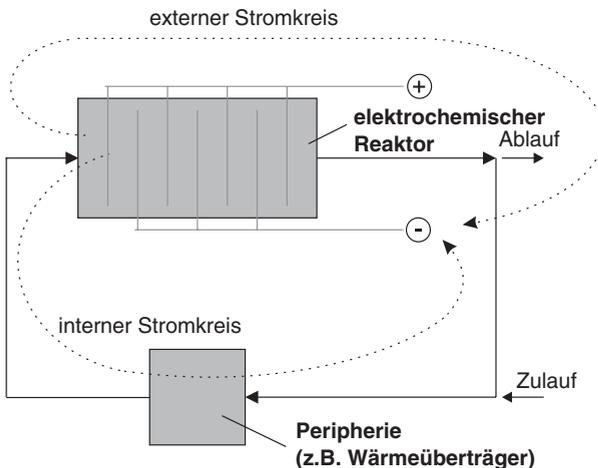


Abb. 3.46 Streuströme in elektrochemischen Anlagen

Fall wird der Elektrolyt in einem internen Kreis über einen Vorratstank durch den Elektrolyten geführt. Zu- und Ablauf werden geregelt und stellen die Verbindung mit der Peripherie dar. Wenn z. B. der Tank über Leckagen mit dem Reaktor verbunden wird, kann der Streustrom zu einer starken Korrosion führen (siehe Abb. 3.46).

Im zweiten Fall kann ein externer Kreis z. B. über einen dünnen Elektrolytfilm, der sich durch ein Leck im Reaktor bildet, zwischen Reaktor und leitenden Verbindungen in der Peripherie geschlossen werden. Auf diese Weise kann es zu einem direkten elektrischen Kontakt mit Leitungen, Ventilen, Vorratsbehältern oder Pumpen kommen. Im Gegensatz zum ersten Fall können die Entfernungen für diesen elektrischen Kontakt weit sein und eine Identifikation des Streustroms erheblich erschweren. Durch das elektrische Netzwerk aus leitenden Verbindungen mit den Widerständen R_i gibt es Bypass-Ströme (Abb. 3.47).

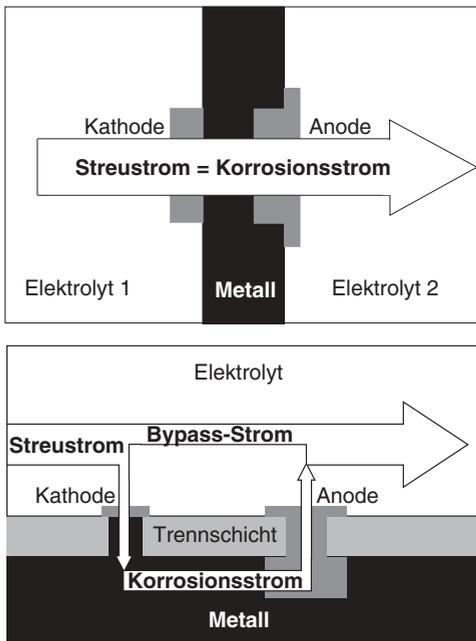


Abb. 3.47 Folge von Streuströmen in einer elektrochemischen Anlage: Korrosion von Materialien

Wenn die Erdung der gesamten Elektrolyseanlage fehlerhaft ist, kann es zu einer Kombination der Fälle eins und zwei kommen.

3.4.3

Modellierung des Stofftransports und der Stromverteilung in der ECVT

Für die Auslegung und die ingenieurmäßige Beschreibung von elektrochemischen Reaktoren haben sich in den letzten Jahren wie in der konventionellen chemischen Verfahrenstechnik eine Reihe von kommerziellen Programmen etabliert. Die mathematische Modellierung der Stromverteilung kann für viele Anwendungen aufwendige Experimente ersetzen. So zeigt sich beispielsweise, daß die Ermittlung

des Grenzstroms durch die Auswertung von Strom-Spannungs-Kurven Probleme bereiten kann (siehe Abb. 3.38). Die Konstruktion eines Reaktors mit segmentierten Elektroden ist aufwendig (siehe Abb. 3.45) und die Übertragung der Ergebnisse auf einen realen Reaktor unsicher.

Die numerische Lösung der Differentialgleichungen führt unter den vom Anwender definierten Randbedingungen zur sekundären und tertiären Stromverteilung im Reaktor. Für die Modellierung sind jedoch experimentelle Daten notwendig und der Wert einer Simulation hängt im entscheidenden Maße von der Qualität der eingegebenen Parameter ab. So sollten die kinetischen Daten, die Geometrie des Reaktors und der Elektroden sowie die Bedingungen des Stofftransports bekannt sein. Diese Daten müssen jeweils in separaten Experimenten ermittelt werden.

Tab. 3.10 zeigt eine Auswahl von Anbietern von kommerziellen Programmpaketen und deren Anwendungsfelder in der ECVT.

Tab. 3.10 Auswahl kommerzieller Software zur Modellierung des Stofftransports und der Stromverteilung in der ECVT

Firma	Software-Name	Anwendung	Weitere Informationen
Comsol, Inc. (Burlington / USA)	<i>FEMLAB</i>	– Stofftransport	www.femlab.com/
	mit dem Modul <i>Electrochemical</i>	– Stromverteilung	electrochemical
	<i>Engineering</i>	– Zell- und Elektroden- design	
adepco Computational Dynamics (CD-adepco Deutsch- land, Nürnberg)	<i>STAR-CD dynamics</i>	– Brennstoffzellen	www.adapco.com
ELSYCA (Zellik/Belgien)	<i>ELSY2D</i>	– Stromverteilung – Reaktorauslegung	www.elsyca.com
Fluent, Darmstadt	<i>FLUENT</i>	– Strömungsverteilung	www.fluent.com
outokumpu / Lurgi Metallurgie GmbH (Oberursel)	<i>LUSCURE</i> [®]	– Streuströme in Elektrolyseanlagen	www.outokumpu.com

Oft werden separate Module zur Lösung der speziellen elektrochemischen Problemstellungen angeboten, die in vorhandene mathematische Simulationsprogramme (wie z. B. MATLAB) eingebunden werden können. Mit ihrer Hilfe läßt sich die nichtlineare elektrochemische Kinetik nach der Butler-Volmer-Gleichung darstellen; gekoppelte ohmsche Spannungsverluste in Stromkollektoren von Reaktoren können zusammen mit der Stromverteilung berechnet werden; die Stofftransportgleichungen (Planck-Nernst-Gleichung, Gl. 3-52) unter Berücksichtigung von Diffusion, Migration und Konvektion werden unter vorgebbaren Randbedingungen numerisch gelöst. Schließlich kann die primäre und sekundäre Stromverteilung für definierte Geometrien der Elektroden und des Reaktors analysiert werden. Weitere Leistungen dieser Programme beinhalten die zwei- und dreidimensionale graphi-

sche Darstellung bzw. die Möglichkeit zum Datenexport in andere Bildgebungsprogramme, etc.

Auf der anderen Seite können auch innerhalb einer kompletten Elektrolyseanlage die parasitären Ströme modelliert werden. Dazu wird die Anlage mit dem elektrochemischen Reaktor und seinen peripheren Komponenten – im letzten Kapitel bereits angedeutet – in ein elektronisches Ersatzschaltbild überführt und die einzelnen Verbindungen dargestellt. Das Programmpaket LUSCURE[®] (*Lurgi stray current cure*) kann insbesondere für große Elektrolyseanlagen, wie z. B. in der Metallgewinnungselektrolyse, eingesetzt werden [39].

Literatur

- 1 E. Müller-Erlwein: *Chemische Reaktionstechnik*, B.G. Teubner: Stuttgart, Leipzig, 1998.
- 2 F. Laurencelle, R. Chahine, J. Hamelin, K. Agbossou, M. Fournier, T.K. Bose, A. Laperrière: *Characterization of a Ballard MK5-E Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack*, Fuel Cells, 1 (2001) 66–71.
- 3 E. Heitz, G. Kreysa: *Grundlagen der Technischen Elektrochemie*, VCH: Weinheim, 1977.
- 4 H.D. Baehr, K. Stephan: *Wärme- und Stoffübertragung*, Springer: Berlin, 1994.
- 5 Verein Deutscher Ingenieure VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas*, 6. erweiterte Aufl., VDI-Verlag, 1991.
- 6 C.H. Hamann, W. Vielstich: *Elektrochemie*, 3. überarb. Aufl., Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- 7 A.J. Bard, L.R. Faulkner: *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, 2. Aufl., Wiley-VCH: New York, 2002.
- 8 F. Goodridge, K. Scott: *Electrochemical Process Engineering – A Guide to the Design of Electrolytic Plant*, Plenum Press: New York, London, 1995.
- 9 M. Jakubith: *Grundoperationen und chemische Reaktionstechnik – Einführung in die Technische Chemie*, Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- 10 G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl: *Dispersionen und Emulsionen – Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*, Steinkopff: Darmstadt, 1997.
- 11 H.-D. Dörfler: *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH: Weinheim, 1994.
- 12 P.C. Hiemenz: *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker: New York, Basel, 1977, 453–491.
- 13 R. Westermeier: *Elektrophorese-Praktikum*, VCH: Weinheim, 1990.
- R. Westermeier: *Electrophoresis in Practice*, 3. Aufl., Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- 14 E. Zirngiebl: *Einführung in die Angewandte Elektrochemie*, Salle-Sauerländer: Frankfurt/Main, 1993, 359ff.
- 15 S. Gottesfeld, T.A. Zawodzinski: *Polymer Electrolyte Fuel Cells*, in: *Advances in Electrochemical Science and Engineering* Vol. 5, R.C. Alkire, H. Gerischer, D.M. Kolb, C.W. Tobias (Hrsg.), Wiley-VCH: Weinheim, 1997, 195–301.
- 16 R. Rautenbach: *Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Springer: Heidelberg, 1996, 247–281.
- 17 D.J. Pickett: *Electrochemical Reactor Design*, Elsevier: Amsterdam, 1979.
- 18 T.R. Ralph, M.L. Hitchmann, J.P. Millington, F.C. Walsh: *Mass Transport in an Electrochemical Laboratory Filterpress Reactor and its Enhancement by Turbulence Promoters*, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 591–603.
- 19 H. Wendt, G. Kreysa: *Electrochemical Engineering – Science and Technology in Chemical and Other Industries*, Springer: Heidelberg, 1999.
- 20 D. Pletcher, F.C. Walsh: *Industrial Electrochemistry*, 2nd Ed., Blackie Academic & Professional: London, Paperback Edition 1993, 114–120.
- 21 N. Ibl, E. Adam, J. Venczel, E. Schalch: *Stofftransport bei der Elektrolyse mit Gasrührung*, *Chemie-Ing.-Techn.*, 43 (1971) 202–215.
- 22 L.J.J. Jansen: *Mass Transfer at Gas Evolving Electrodes*, *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 81–86.
- 23 L.J.J. Jansen: *Behaviour of and Mass Transfer at Gas-Evolving Electrodes*, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 161–169.

- 24 H. Vogt: *The Problem of the Departure Diameter of Bubbles at Gas-Evolving Electrodes*, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 1429–1432.
- 25 P. Boissoneau, P. Byrne: *An Experimental Investigation of Bubble-Induced Free Convection in a Small Electrochemical Cell*, *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) 767–775.
- 26 F. Schwager, P.M. Robertson, N. Ibl: *The Use of Edley Promoters for the Enhancement of Mass Transfer in Electrolytic Cells*, *Electrochim. Acta*, 25 (1980) 1655–1665.
- 27 L. Carlsson, B. Sandegren, D. Simonsson: *Design and Performance of a Modular, Multi-Purpose Electrochemical Reactor*, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 342–346.
- 28 F. Goodridge, G.M. Mamoor, R.E. Plimley: *Mass Transfer Rates in Baffled Electrolytic Cells*, *Institution of Chemical Engineers. IChemE Symposium Series*, 98 (1986) 59–69.
- 29 M.M. Letard-Quemere, F. Coeuret: *Mass Transfer at the Wall of a Thin Channel Containing an Expanded Turbulence Promoting Structure*, *J. Electrochem. Soc.*, (1988) 3063–3067.
- 30 W.M. Taama, R.E. Plimley, K. Scott: *Mass Transfer Rates in a DEM Electrochemical Cell*, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 543–548.
- 31 J.R. Selman, C.W. Tobias: *Mass-Transfer Measurements by the Limiting-Current Technique*, in: *Advances in Chemical Engineering*, Vol. 10, T.B. Drew, G.R. Cokelet, J.W. Hoopes, Jr., T. Vermeulen (Hrsg.), Academic Press: New York, 1978, 126–318.
- 32 C. Ponce-De-León, R.W. Field: *On the Determination of Limiting Current Density from Uncertain Data*, *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) 1087–1090.
- 33 I. Rousar, K. Micka, A. Kimla: *Electrochemical Engineering I – Part A–C*, Elsevier: Amsterdam, 1986.
- 34 D.-P. Barkey: *Structure and Pattern Formation in Electrodeposition*, in: *Advances in Electrochemical Science and Engineering* Vol. 7, R.C. Alkire, D.M. Kolb (Hrsg.), Wiley-VCH: Weinheim, 2002, 151–191.
- 35 C. Bengoa, A. Montillet, P. Legentilhomme, J. Legrand: *Flow Visualization and Modelling of a Filter-Press Type Electrochemical Reactor*, *J. Appl. Electrochem.*, 27 (1997) 1313–1322.
- 36 C. Wieser: *Untersuchungen in Inhomogenitäten in der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle*, Dissertation, Insitut für Technische Thermodynamik des DLR in Stuttgart, Universität Stuttgart, Mai 2000.
- 37 S.J.C. Cleghorn, C.R. Derouin, M.S. Wilson, S. Gottesfeld: *A Printed Circuit Board Approach to Measuring Current Distribution in a Fuel Cell*, *J. Appl. Electrochem.*, 28 (1998) 663–672.
- 38 J. Stumper, S.A. Campbell, D.P. Wilkinson, M.C. Johnson, M. Davis: *In-Situ Methods for the Determination of Current Distributions in PEM Fuel Cells*, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 3773–3783.
- 39 N. Anastasijevic, S. Laibach, W. Kühn, M. Schweitzer: *Stray Current Control in Electrolysis Plant*, in: J.A. Gonzalez, J.E. Dutrizac, G.H. Kelrall (Hrsg.), *Proceedings of 31th Annual Hydrometallurgy Meeting, Electrometallurgy 2001, Toronto/Canada*, 26.–29.08.2001, 2001, 319–328.

4

Elektrochemische Reaktionstechnik

In elektrochemischen Verfahren werden Eingangsstoffe in einer Elektrolysezelle zu Wertstoffen oder in einem galvanischen Element für die Bereitstellung von elektrischer Energie umgesetzt. Das Ziel der Reaktionstechnik ist es, das elektrochemische Verfahren hinsichtlich der Produktausbeute bzw. des Wirkungsgrads unter Berücksichtigung der Kosten zu optimieren. Die reaktionstechnischen Einflußgrößen wurden bereits in Abschnitt 1.4.5 genannt und sind in Abb. 1.9 zusammengestellt. Die zentrale verfahrenstechnische Einheit in der ECVT ist stets der elektrochemische Reaktor, der sich mit den in Abb. 4.1 gezeigten Komponenten und Materialien darstellen läßt.

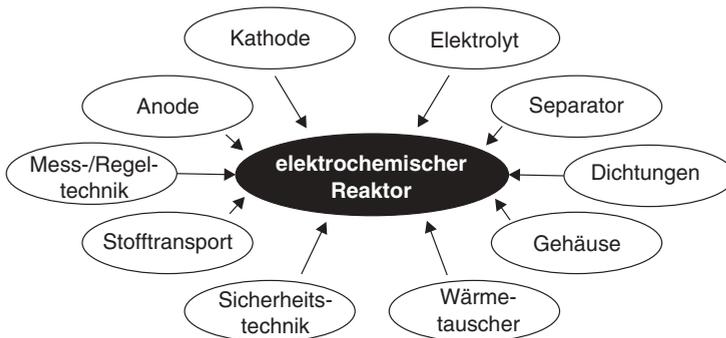


Abb. 4.1 Komponenten und Verfahren für den Betrieb eines elektrochemischen Reaktors

Die wichtigsten elektrochemischen Bestandteile sind die Elektroden und der Elektrolyt. Je nach Anwendung werden Separatoren zur Trennung des Reaktors in einen Anoden- und Kathodenraum notwendig. Elektroden, Elektrolyt und Separator müssen in einem Reaktorgehäuse untergebracht werden. Weitere Bestandteile, wie Abstandhalter, Turbulenzpromotoren, Einrichtungen für den Stofftransport (Rührer bzw. Pumpen), integrierte Wärmeüberträger zum Heizen oder Kühlen, und diverse Dichtungen kommen hinzu.

Für den Reaktorbau werden in der konventionellen chemischen Verfahrenstechnik meist Metalle verwendet, in erster Linie Edelstahl. Ein typischer elektrochemi-

scher Reaktor wird zwar im allgemeinen bei relativ niedrigen Temperaturen zwischen 20 bis ca. 120 °C und unter Normaldruck betrieben. Er enthält jedoch auf der anderen Seite meist stark saure oder basische Elektrolyte, die darüber hinaus reduzierende oder oxidierende Verbindungen enthalten können. Auf die Korrosionseigenschaften der Materialien muß besonders geachtet werden. Elektrochemische Reaktoren werden aus diesem Grund mit korrosionsstabilisierenden Polymeren beschichtet. Schmelzflußelektrolysen können bei Betriebstemperaturen bis zu 1000 °C gefahren werden. Hier werden hochlegierte Stähle und keramische Materialien verwendet.

Die gleichen Überlegungen gelten auch für die Materialien, aus denen Dichtungen, Ventile, Zuleitungen, etc. gefertigt werden.

Schließlich wird der Reaktor unter optimierten Parametern, wie Druck, Temperatur, Massenflüsse der Edukte und Produkte, etc., unter möglichst stationären Bedingungen betrieben und überwacht. Dazu ist eine angepaßte Meß- und Regeltechnik notwendig, die die Betriebsparameter des Reaktors und seiner peripheren Einheiten, wie Wärmetauscher mit Temperaturreglern, Pumpen, Ventile, Durchflüsse etc., steuert.

Ein weiterer wichtiger verfahrenstechnischer Gesichtspunkt ist schließlich die Sicherheitstechnik zum Schutz des Betreiberpersonals und der Anlage.

Zum Themenfeld der elektrochemischen Reaktionstechnik existiert eine Fülle von Literatur. Die Behandlung des Stoff- und Energietransports ist neben den elektrochemischen Grundlagen meist ein integraler Bestandteil einer Einführung in die elektrochemische Reaktionstechnik. In dem vorliegenden Buch wurden diese Themen bereits in Kap. 2 und 3 behandelt. Die Themen der eigentlichen elektrochemischen Reaktionstechnik sind dann die Diskussion der einzelnen Reaktorkomponenten, die Behandlung der makroskopischen Reaktionskinetik und die Beschreibung des stationären und dynamischen Betriebsverhaltens. Dies erfolgt in dem vorliegenden Kapitel. Für ein vertiefendes Studium der elektrochemischen Reaktionstechnik sei auf weiterführende Literatur verwiesen. Als eine kleine Auswahl seien die folgenden Monographien genannt [1–4].

Bevor die einzelnen Reaktortypen, ihr Design und ihre Betriebsweise vorgestellt werden, soll der Schwerpunkt in den folgenden Abschnitten auf den Materialien und den Komponenten liegen.

4.1

Elektrolyte

Die physikalisch-chemischen Grundlagen zu Elektrolyten wurden bereits ausführlich in Abschnitt 2.1 behandelt. Die Funktionen eines Elektrolyten in einem elektrochemischen Reaktor sind:

1. Im Elektrolyten findet zur Aufrechterhaltung der Ladungsbilanz der Transport von ionischen Ladungsträgern statt. Die wesentlichen Kenngrößen für

die Reaktorauslegung sind die spezifische Leitfähigkeit und die Elektrolytschichtdicke.

2. Im Elektrolyten sind die elektrochemisch aktiven Verbindungen gelöst und an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt findet der elektrochemische Umsatz statt.
3. Im Elektrolyten können vor- oder nachgelagerte chemische Reaktionen ablaufen.
4. Der Elektrolyt kann gleichzeitig Wärmeüberträger sein. Neben dem Wärmetransport muß der Stofftransport beachtet werden, wenn der Elektrolyt bewegt wird.

Aus den Funktionen ergeben sich folgende Anforderungen für einen optimalen Reaktorbetrieb:

- chemische und elektrochemische Stabilität
- hohe ionische Leitfähigkeit
- gute Lösungseigenschaften für elektrochemisch aktive Komponenten
- geringer Dampfdruck bei erhöhten Temperaturen
- gute Transporteigenschaften für flüssige Elektrolyte, d. h. die Viskosität sollte nicht zu hoch sein
- hohe Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit, wenn der Elektrolyt gleichzeitig Wärmeüberträger ist

4.1.1

Elektrochemische Stabilität

Die Elektrolyte sollen gegenüber den elektrochemischen Reaktionen an der Elektrode/Elektrolyt-Phasengrenze selbst chemisch inert sein. Dies ist jedoch nur in einem begrenzten Bereich der Zellspannung der Fall. Im Zusammenhang mit der elektrochemischen Stabilität eines Elektrolyten ist hier die thermodynamische und kinetische Stabilität zu unterscheiden. Für die thermodynamische Stabilität eines wäßrigen Elektrolyten sind die Potentiale der einzelnen Elektroden und der pH-Wert der Lösung von Bedeutung. Die Bereiche in denen Wasser als Lösungsmittel des Elektrolyten thermodynamisch stabil ist, werden in sogenannten Pourbaix-Diagrammen (siehe Abb. 4.2) dargestellt [5].

Wasser ist unter Standardbedingungen bei Variation des pH-Werts in dem Potentialbereich stabil, der oberhalb der Kurve a und unterhalb der Kurve b in Abb. 4.2 liegt. Die Kurve a beschreibt den Verlauf des Elektrodenpotentials in Abhängigkeit vom pH-Wert für die beginnende Wasserstoffentwicklung nach der Nernstschen Gleichung:

$$\varphi_0(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}) = -0,059 \cdot \text{pH} \quad (4-1)$$

Bei Potentialen unterhalb dieser Kurve ist Wasser thermodynamisch nicht stabil.

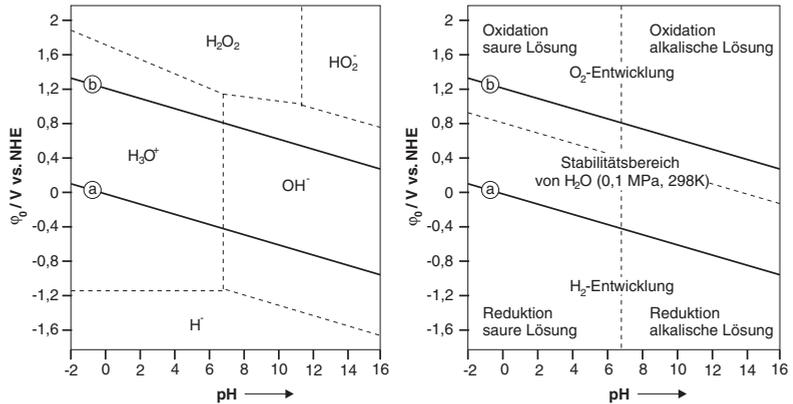


Abb. 4.2 Pourbaix-Diagramm von Wasser (aus [5])

Kurve b beschreibt das Elektrodenpotential für die beginnende Sauerstoffentwicklung:

$$\phi_0(O_2/H_2O) = 1,23 - pH \quad (4-2)$$

In analoger Weise ist Wasser bei positiveren Potentialen aus thermodynamischer Sicht nicht mehr stabil.

Beim Verlassen des thermodynamischen Stabilitätsfensters tritt nicht sofort eine stürmische Zersetzung der Elektrolyten ein. Vielmehr sind die Reaktionen an Anode und Kathode kinetisch gehemmt und erst bei Erreichen der sogenannten Zersetzungsspannung U_{Zers} in merklichen Raten zu beobachten. Für Wasser als Lösungsmittel setzt oberhalb von $U_{Zers} > 1,5$ V die Bildung von Sauerstoff an der Anode und Wasserstoff an der Kathode ein:



Der Wert von U_{Zers} ist abhängig von der Stromdichte und vom verwendeten Elektrodenmaterial. Durch die Wahl geeigneter Elektroden mit einer hohen Überspannung für die Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung kann das thermodynamisch vorgegebene Stabilitätsfenster von Wasser erweitert werden. Abb. 4.3 zeigt schematisch den elektrochemischen Stabilitätsbereich einiger wässriger und nicht wässriger Elektrolytlösungen.

Bei organischen Lösungsmitteln ergibt sich im allgemeinen eine höhere Zersetzungsspannung. Damit vergrößert sich der Bereich, in dem elektrochemische Oxidations- und Reduktionsreaktionen ohne gleichzeitige Elektrolytzersetzung durchgeführt werden können. Dabei müssen die organischen Lösungsmittel wasserfrei sein, um die Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff an Kathode bzw. Anode zu verhindern. Anwendung finden organische Elektrolytlösungen in der elektroorganischen Synthese. Höhere Reinheitsanforderungen hinsichtlich des Wassergehalts

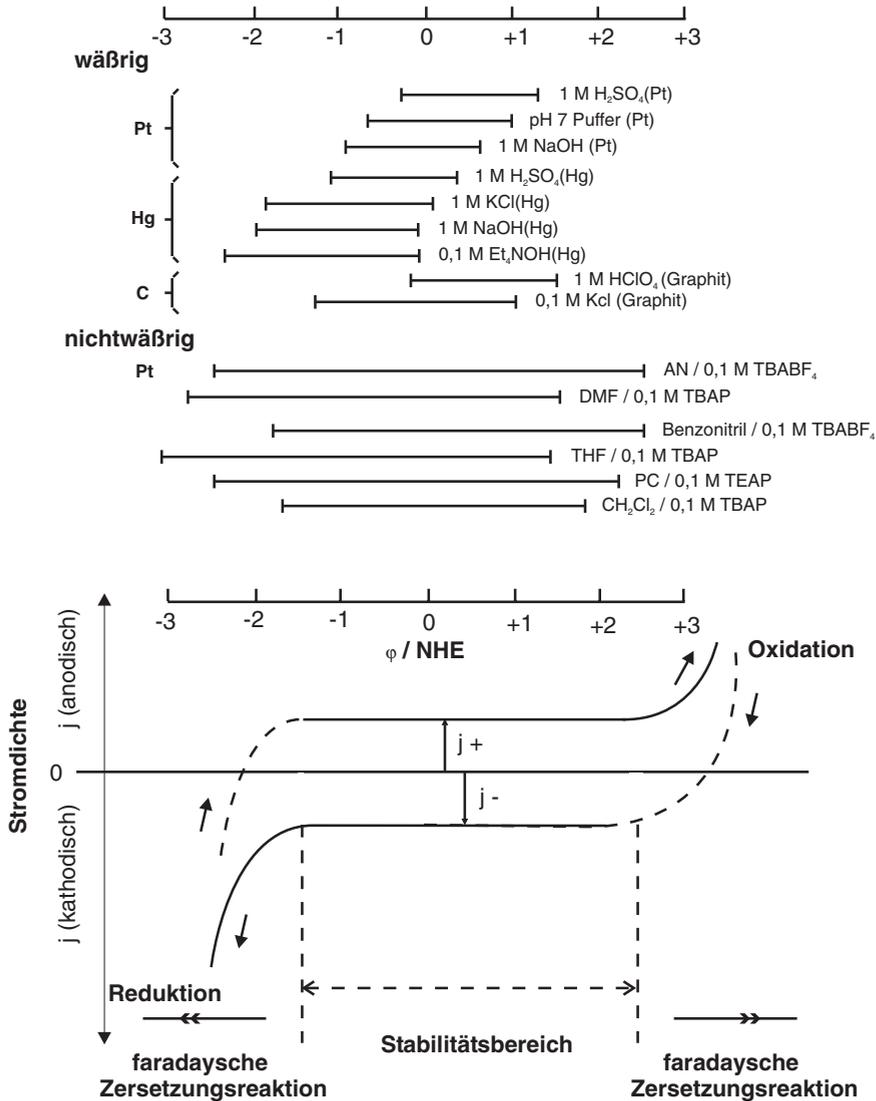


Abb. 4.3 Stabilitätsbereiche von wässrigen und nicht wässrigen (organischen) Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des Elektrolyten und vom Elektrodenmaterial; gezeigt ist die Potentialachse der Elektrode bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode (NHE); jenseits des Stabilitätsbereichs (Zersetzungsspannung

U_{Zers} , siehe Text) findet die Zersetzung des Elektrolyten durch Oxidation (positive Werte von φ) und durch Reduktion (negative Werte von φ) statt; für Wasser (bei pH = 7) gilt:
Oxidation: $3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$
(Sauerstoffbildung)
Reduktion: $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$
(Wasserstoffbildung)

gelten z. B. für Lithiumbatterien. Hier muß der Zusammenbau der Batterien in absolut wasserfreier Atmosphäre erfolgen. Man arbeitet zu diesem Zweck in Reinräumen und benutzt Inertgasbehälter (sog. *Gloveboxen*), die ständig mit trockenem Argon oder Stickstoff gespült werden.

Eine Zersetzung des Elektrolyten während eines elektrochemischen Prozesses sollte vermieden werden. Die Folge wäre eine Herabsetzung der Stromausbeute der gewünschten Elektrodenreaktion. Bei der elektrochemischen Abscheidung von Metallen aus wäßrigen Elektrolytlösungen kann an der Kathode in einer Nebenreaktion z. B. Wasserstoff entstehen. Um dies zu vermeiden, wird für Reduktionen in wäßrigen Lösungen häufig Quecksilber als Elektrokatalysator eingesetzt. Auf der anderen Seite können Oxidationsreaktionen von einer Sauerstoffentwicklung begleitet sein.

4.1.2

Spannungsverluste im Elektrolyten

Die begrenzte ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten führt nach Gl. 2-1 bei Stromfluß durch den Reaktor zu Spannungsverlusten. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten L_{El} läßt sich nach Gl. 2-8 in Abhängigkeit von der Elektrodenfläche A und dem Abstand d berechnen:

$$L_{\text{El}} = \frac{1}{R_{\text{El}}} = \kappa(T, c) \cdot \frac{A}{d} \quad (4-4)$$

Die spezifische Leitfähigkeit κ eines Elektrolyten ist zusätzlich von der Konzentration und der Temperatur abhängig (siehe Abschnitt 2.1.4.2). Mit einer Stromdichte j ergibt sich für den Spannungsverlust im Elektrolyten ΔU_{IR} bzw. für die Überspannung η_{IR} :

$$\eta_{\text{IR}} = \Delta U_{\text{IR}} = \frac{I \cdot d}{A \cdot \kappa(T, c)} = \frac{j \cdot d}{\kappa(T, c)} \quad (4-5)$$

Gl. 4-5 ist eine wichtige Auslegungsgleichung für die Konstruktion eines elektrochemischen Reaktors. Die Spannungsverluste im Elektrolyten werden nämlich dann minimiert, wenn die spezifische Leitfähigkeit möglichst hoch und der Abstand der Elektroden möglichst gering ist. In der elektrochemischen Technik werden deshalb meist Säuren oder Laugen in hoher Konzentration benutzt. Die Betriebstemperaturen liegen bei wäßrigen Elektrolytlösungen im Bereich von 20 bis ca. 80°C. Der Elektrodenabstand beträgt meist weniger als einen Zentimeter. Bei einer ionisch leitenden Polymermembran liegen die Elektrolytdicken je nach Membrantyp etwa zwischen 20 und 200 µm. Die Elektroden werden direkt auf den Festelektrolyten aufgebracht. Auf diese Weise kann der Elektrolytwiderstand im Reaktor verringert werden.

Beispiel 4.1

Es soll die Elektrolytüberspannung η_{IR} in einem Reaktor bei 25°C unter Verwendung von 1 mol dm⁻³ NaCl und 1 mol dm⁻³ H₂SO₄ als Elektrolyt berechnet werden. Die Elektroden haben einen Abstand von 0,5 cm und die Stromdichte beträgt 0,1 A cm⁻². Werte für die spezifischen Leitfähigkeiten können Tab. 2.1 entnommen werden.

Lösung:

Verwendung von Gl. 4-5 und Einsetzen von κ für 1 mol dm⁻³ H₂SO₄ aus Tab. 2.1 ergibt:

$$\eta_{IR} = \frac{0,1 \cdot \text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot 0,5 \cdot \text{cm}}{0,346 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} = 0,14 \cdot \text{V}$$

Für 1 mol dm⁻³ NaCl ergibt sich in analoger Weise: $\eta_{IR} = 0,58 \text{ V}$.

Der Elektrodenabstand in einem NaCl-haltigen Elektrolyten müsste auf 0,16 cm verringert werden, um den gleichen Spannungsverlust wie für H₂SO₄ zu erzielen.

Nach Gl. 4-5 bestimmt bei einer eingestellten Stromdichte die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten den Spannungsverlust im Elektrolyten. Abb. 4.4 zeigt Beispielrechnungen nach Gl. 4-5 für verschiedene flüssige und feste Elektrolyte.

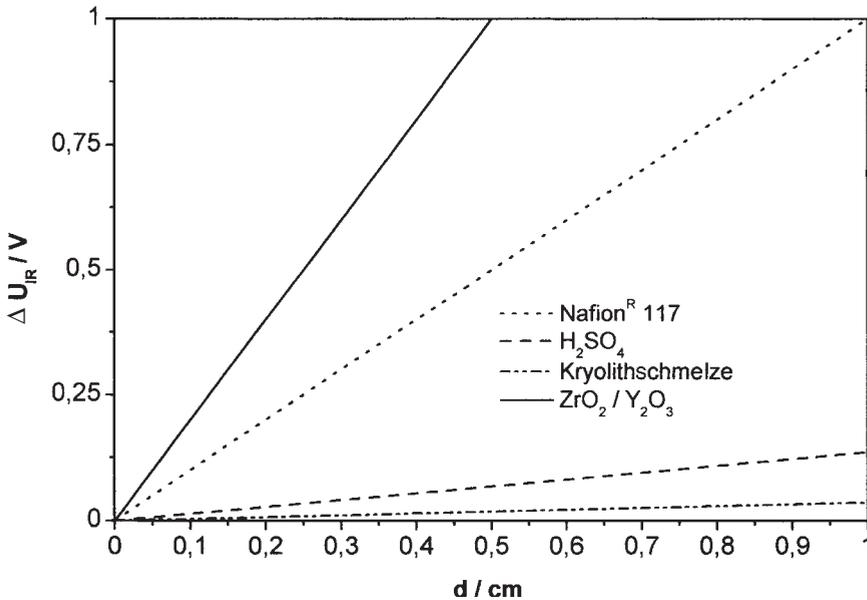


Abb. 4.4 Vergleich der Spannungsverluste im Elektrolyten nach Gl. 4-5 in Abhängigkeit von der Elektrolytstärke d für $j = 0,1 \text{ A cm}^{-2}$ und typischen Temperaturen; Nafion[®] 117 bei 80°C: $\kappa = 0,1 \text{ S cm}^{-1}$; 3,5 mol dm⁻³ H₂SO₄

bei 18°C: $\kappa = 0,74 \text{ S cm}^{-1}$; Kryolithschmelze bei 1000°C: $\kappa = 2,8 \text{ S cm}^{-1}$; ZrO₂/Y₂O₃ bei 1000°C: $\kappa = 0,05 \text{ S cm}^{-1}$ (Werte für κ aus Tab. 2.1)

Ausgehend von Gl. 4-5 kann in Analogie zu den dimensionslosen Kennzahlen zur Beschreibung des Wärme- und Stofftransports eine dimensionslose Elektrolytzahl EZ definiert werden. Mit einer festzulegenden Strom I und der spezifischen Leitfähigkeit κ als Materialeigenschaft des Elektrolyten ist dann:

$$EZ = \frac{\eta_{IR} \cdot \kappa \cdot A}{I \cdot d} \quad (4-5a)$$

Je kleiner die Elektrolytdicke d und je größer die ionische Leitfähigkeit κ ist, desto größer wird EZ. Damit können die verschiedenen Elektrolyte in Abb. 4.4 bei ihren jeweiligen Betriebstemperaturen und Konzentrationen verglichen werden. So hat nach den Berechnungen der Spannungsverluste in Abb. 4.4 bei einer gegebenen Stromdichte eine Kryolithschmelze den geringsten Widerstand. Trotz der hohen Temperaturen müßte auf der anderen Seite ein keramischer Elektrolyt aus ZrO_2/Y_2O_3 sehr dünn sein, um bei gleicher Stromdichte einen ähnlich niedrigen Spannungsverlust zu erreichen wie im Fall einer wässrigen Schwefelsäurelösung.

4.1.3

Spannungsverluste im Elektrolyten durch Gasentwicklung

Wenn in einer elektrochemischen Reaktion Gasblasen entstehen, liegt ein heterogenes Mischsystem vor, das aus dem Elektrolyten und den Gasblasen besteht. Der Einfluß der an der Elektrodenoberfläche entstehenden Gasblasen auf den Stofftransport wurde bereits in Abschnitt 3.3.3 diskutiert und mit Hilfe von Abb. 3.24 erläutert. Die betroffene Reaktionsschicht vor der Elektrodenoberfläche kann je nach Bedingungen einige Millimeter betragen. Es entsteht ein zusätzlicher Spannungsverlust vor der Elektrodenoberfläche, der die Stromausbeute verringert. Dies ist insbesondere bei der Abscheidung von Metallen zu beachten, wenn in einer Nebenreaktion Wasserstoff entsteht. Die Metallschicht wächst dann nicht mehr gleichmäßig auf dem Substrat.

Die ionische Leitfähigkeit kann unter diesen Bedingungen mit Hilfe der Bruggemann-Gleichung (Gl. 2-47) beschrieben werden. Hierbei werden keine Annahmen über die Größe der Gasblasen, die Geometrie des Reaktors oder die Stofftransportbedingungen gemacht. Für sehr kleine Stromdichten kann in erster Näherung der Spannungsverlust für Reaktoren mit parallelen Elektroden und in einem fließenden Elektrolyten abgeschätzt werden [1]. Für das Verhältnis der ionischen Leitfähigkeit im reinen Elektrolyten (ohne Gasblasen) κ_0 zu κ des heterogenen Systems gilt:

$$\frac{\kappa}{\kappa_0} = \frac{\left(\frac{J}{2} + 1\right)}{(J + 1)^2} \quad (4-6)$$

Mit dem Druck p oberhalb des Elektrolyten, der Elektrodenbreite l , dem Abstand d zwischen den Elektroden, der mit Hilfe des Stokeschen Gesetzes bestimmbarer Auftriebsgeschwindigkeit v_{auf} der Gasblasen im jeweiligen Elektrolyten und dem Strom I kann für den Parameter J in Gl. 4-6 folgender Ausdruck angegeben werden [6]:

$$J = \frac{\kappa_0}{\kappa} \cdot \frac{R \cdot T \cdot I}{2 \cdot z \cdot F \cdot v_{auf} \cdot p \cdot l \cdot d} \quad (4-7)$$

Beispiel 4.2

Zu bestimmen ist der Spannungsverlust ΔU_{IR} in einem technischen Elektrolyseur, bei dem an einer der Elektroden ein Gas mit einer Stromausbeute von 100 % entsteht. Es handelt sich um einen Reaktor mit planparallelen Elektroden mit einer Breite von 0,1 m und einer Höhe von 0,25 m. Der Elektrodenabstand beträgt 0,01 m. Folgende Daten liegen vor:

$$I = 10 \text{ A}; p = 0,1 \text{ MPa}; T = 298 \text{ K}; z = 2; v_{\text{auf}} = 0,002 \text{ m s}^{-1}; \kappa_0 = 0,40 \text{ S cm}^{-1}$$

Lösung:

Der Parameter J kann durch Einsetzen in Gl. 4-7 berechnet werden:

$$J = \frac{\kappa_0}{\kappa} \cdot \frac{8,314 \cdot \text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \cdot \text{K} \cdot 10 \cdot \text{A}}{2 \cdot 2 \cdot 96485 \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,002 \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 10^5 \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 0,1 \cdot \text{m} \cdot 0,01 \cdot \text{m}}$$

$$= 0,32 \cdot \frac{\kappa_0}{\kappa}$$

Ersetzen von κ_0/κ durch K und Einsetzen in Gl. 4-6 ergibt:

$$\frac{1}{K} = \frac{\left(\frac{0,32 \cdot K}{2} + 1\right)}{(0,32 \cdot K + 1)^2}$$

Eine Umformung führt zu folgender quadratischen Gleichung für K :

$$0,06 K^2 + 0,36 K - 1 = 0$$

Die Lösung der Gleichung liefert $K = 2,08 = \kappa_0/\kappa$. Damit kann die effektive Leitfähigkeit κ des Elektrolyten mit Gasblasen angegeben werden:

$$\kappa = \frac{0,40 \cdot \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}}{2,08} = 0,19 \cdot \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Die effektive ionische Leitfähigkeit wird also durch die Gasblasen deutlich vermindert. Der Spannungsverlust wird schließlich mit Hilfe von Gl. 4-5 unter Verwendung des ermittelten Werts für κ berechnet:

$$\Delta U = \frac{10 \cdot \text{A} \cdot 0,01 \cdot \text{m}}{19,2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot 0,25 \cdot \text{m} \cdot 0,1 \cdot \text{m}} = 0,21 \cdot \text{V}$$

Durch die Bildung der Gasblasen entsteht damit ein zusätzlicher Spannungsabfall von 210 mV im Elektrolyten.

4.2**Elektroden**

Die Elektroden sind die aktiven Bestandteile eines elektrochemischen Reaktors. An ihren Oberflächen laufen die elektrochemischen Reaktionen ab. Sie müssen an die gewünschte Elektrodenreaktion und an den gewählten Elektrolyten angepasst werden.

Aus der Funktion der Elektroden ergeben sich die folgenden Anforderungen für die technische Anwendung:

- geringe Überspannung für die gewünschte elektrochemische Reaktion
- hohe Überspannungen für unerwünschte Nebenreaktionen
- hohe elektronische Leitfähigkeit
- große aktive Oberfläche
- geringes Gewicht und Volumen
- mechanische Stabilität
- gute Verarbeitbarkeit (für die Produktion und den Ein- bzw. Ausbau im Reaktor)
- chemische und elektrochemische Stabilität (Langzeitverhalten)
- nicht toxisch
- Verfügbarkeit
- Kosten

4.2.1

Aufbau von Elektroden

Die Elektroden in einer Laborzelle oder in einem elektrochemischen Reaktor werden aus verschiedenen Komponenten aufgebaut und können je nach elektrochemischer Reaktion, Reaktortyp und verwendetem Elektrolyten die verschiedensten Bauformen aufweisen. Die wesentlichen Bestandteile sind mit ihren Funktionen, den geforderten Eigenschaften sowie den verwendeten Materialien in Tab. 4.1 zusammengestellt.

Der Stromkollektor ist die Schnittstelle zwischen den Elektroden und dem äußeren elektrischen Leiterkreis. Niedrige Kontaktwiderstände und eine hohe elektronische Leitfähigkeit sind die wichtigsten Anforderungen an ihre physikalischen Eigenschaften. Das Gleiche gilt für das Substrat, welches die Trägerschicht für den Elektrokatalysator ist, an dem die eigentliche elektrochemische Reaktion stattfindet. Zur Erhöhung der aktiven Elektrodenoberfläche kann ein Trägermaterial für den Elektrokatalysator verwendet werden, welches selbst eine hohe innere Oberfläche aufweisen sollte und elektrisch leitfähig sein muß. Der Elektrokatalysator schließlich kann auf verschiedene Arten verwendet werden. Er kann identisch mit dem Substrat sein, als dünne Schicht auf dem Substrat oder in nanometergroßen Partikeln auf einem Trägermaterial aufgebracht werden. Abb. 4.5 zeigt die Grundtypen für technische Elektroden.

Die einfachste Form ist eine Vollelektrode (siehe Abb. 4.5a), die aus dem elektrochemisch aktiven Katalysator besteht. Dieser Typ kann nur dann eingesetzt werden, wenn der Elektrokatalysator kostengünstig ist, wie z. B. im Fall von Edelstahl- oder Kohlelektroden. Vollelektroden können als Platten in den unterschiedlichsten Dicken, als Bleche und Folien oder in anderen Formen, wie Gitter, Netz, Drähte oder als Rundstäbe, etc., ausgeführt sein. Vollelektroden aus Edelmetall, wie z. B. Au oder Pt, werden wegen der Kosten nur für Laboranwendungen eingesetzt.

Tab. 4.1 Aufbau von technischen Elektroden

Komponente	Funktion	Eigenschaften	Material
Stromkollektor	<ul style="list-style-type: none"> – Kontakt zum äußeren Stromkreis – Verbindung zur Elektrode – Fluid-Verteiler 	<ul style="list-style-type: none"> – hohe elektronische Leitfähigkeit – gasundurchlässig – chemische Stabilität – Geometrie der Fluid-Verteilerstruktur 	<ul style="list-style-type: none"> – Metalle (z. B. Cu, Al, Ti, Edelstahl) – Graphit
Substrat	<ul style="list-style-type: none"> – Trägerschicht für den Elektrokatalysator – Diffusion von Reaktionsgasen (bei Gasdiffusions-elektroden) 	<ul style="list-style-type: none"> – hohe elektronische Leitfähigkeit – gute Haftung zum Elektrokatalysator – hohe Porosität 	<ul style="list-style-type: none"> – Metalle (Bleche, Netze, Gitter, etc. aus Ti, Edelstahl) – Gewebe (Kohlenstoff) – graphitierte Papiere und Vliesstoffe
Trägermaterial	<ul style="list-style-type: none"> – Träger für den Elektrokatalysator – Kontakt zwischen Elektrodenleiter (Elektrode) und Ionenleiter (Elektrolyt) 	<ul style="list-style-type: none"> – optimale Dreiphasenzone – gute Haftung für Elektrokatalysator – gemischte Leitfähigkeit (ionisch/elektronisch) – hohe Porosität kleine Partikel (μm-Bereich) 	<ul style="list-style-type: none"> – Kohlenstoffpartikel (Ruß) – Graphitkugeln – elektrisch leitfähige Polymere (z. B. Polyanilin, Polypyrrol, Polythiophen, etc.)
Elektrokatalysator	<ul style="list-style-type: none"> – Katalyse der elektrochemischen Reaktion – Reaktionszone an Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt 	<ul style="list-style-type: none"> – hohe Austauschstromdichte – geringe Tafel-Steigung – chemische und elektrochemische Stabilität – große Oberfläche (Verhältnis Oberfläche/Volumen groß) – kleine Partikel (nm-Bereich) 	<ul style="list-style-type: none"> – Schichten: Metalle, Metalloxide, Kohlenstoff – Partikel auf Trägermaterial oder Substrat

Durch das Aufbringen von Katalysatorpartikeln mit Durchmessern im Nanometerbereich auf ein geeignetes elektronisch leitfähiges Substrat kann die elektrochemisch aktive Oberfläche deutlich vergrößert werden. Abb. 4.5b und c zeigt schematisch Elektrokatalysatorpartikel auf einem Substrat. In Abb. 4.5d befindet sich der Elektrokatalysator auf einem Träger, der meist aus Graphit oder Kohlenstoffmaterialien besteht. Für die Herstellung derartiger Elektroden werden meist noch weitere Materialien verwendet, die für eine optimale Haftung des Elektrokatalysators auf dem Träger und des Trägers auf dem Substrat sorgen. Außerdem muß für eine gute Benetzbarkeit des Trägermaterials durch den Elektrolyten gesorgt werden. Beim Herstellungsprozeß können Porenbildner verwendet werden, die nach einer thermi-

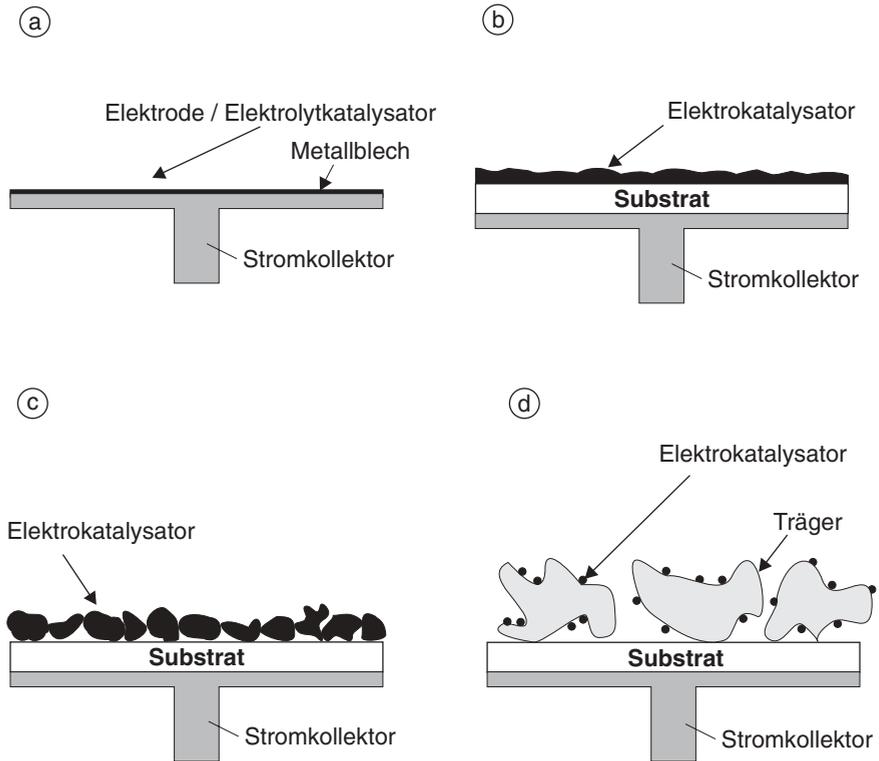


Abb. 4.5 Aufbau von technischen Elektroden

schen Behandlung durch chemische Zersetzungsreaktionen zusammen mit den verwendeten Lösungsmitteln aus dem Elektrodenystem entweichen. Man gelangt auf diese Weise zu porösen Elektrodenystemen mit hohen geometrischen Stromdichten.

4.2.2

Elektrokatalysatoren

Die elektrochemisch aktive Komponente einer technischen Elektrode ist der Elektrokatalysator. Er bildet die Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt. An seiner Oberfläche bildet sich die elektrolytische Doppelschicht aus; elektrochemisch aktive Verbindungen werden adsorbiert und durch Elektronentransfer entweder oxidiert oder reduziert.

Der Elektrokatalysator muß für die durchzuführende elektrochemische Reaktion optimiert werden. Dazu werden an Modellelektroden die kinetischen Parameter (Austauschstromdichte, Tafel-Steigung) ermittelt. Diese Untersuchungen erfolgen im Labor und meist unter Verwendung von Vollelektroden. Wenn es sich um grundlegende Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus und zur Ermittlung

von Adsorbaten auf Elektrodenoberflächen handelt, werden in der modernen elektrochemischen Oberflächenchemie auch Einkristallelektroden mit wohldefinierten Oberflächenstrukturen verwendet.

Die gewonnenen kinetischen Daten bilden die Grundlagen für die Auswahl der Elektrokatalysatoren und die Optimierung der Elektroden im Reaktor. Da es sich jedoch in vielen Fällen um teure Edelmetalle handelt, müssen für die Realisierung von technischen Elektroden die im folgenden Abschnitt genannten Aspekte beachtet werden.

4.2.2.1 Oberfläche und Größe von Elektrokatalysatorpartikeln

Für die elektrochemische Reaktion sind nur die Atome an der Oberfläche eines Elektrokatalysators maßgebend. Im Idealfall genügt schon eine Atomlage des Elektrokatalysators auf einem geeigneten Substrat (siehe Abb. 4.5b) oder Elektrokatalysatorpartikel aus nur wenigen Atome auf einem geeigneten Träger (Abb. 4.5d).

Das Verhältnis der Zahl der Atome an der Oberfläche (N_o) zur Gesamtzahl der Atome (N_{ges}) des Elektrokatalysators wird als Dispersion D bezeichnet:

$$D = \frac{N_o}{N_{\text{ges}}} \quad (4-8)$$

Nach Abb. 4.6 ist bis zu einer Anzahl von vier Atomen die Dispersion D gleich 100%. Ab einer Zahl von 13 Atomen befindet sich ein Atom in der Mitte, das von 12 an der Oberfläche liegenden Atomen umgeben wird. Für diesen Fall ist $D = 0,92$.

Man bezeichnet die Zahl der nächsten Nachbarn eines Atoms in einer Festkörperstruktur auch als Koordinationszahl. Das in Abb. 4.6 aus 13 Atomen aufgebaute Partikel hat demnach die Koordinationszahl 12. Das entspricht einem kubisch-flächenzentriertem Metallgitter (*face centered cubic*, fcc). In dieser Struktur kristallisieren zahlreiche Edelmetalle, wie z. B. Ag, Au, Ir, Pd, Pt und Rh, die alle als Elektrokatalysatoren eingesetzt werden können.

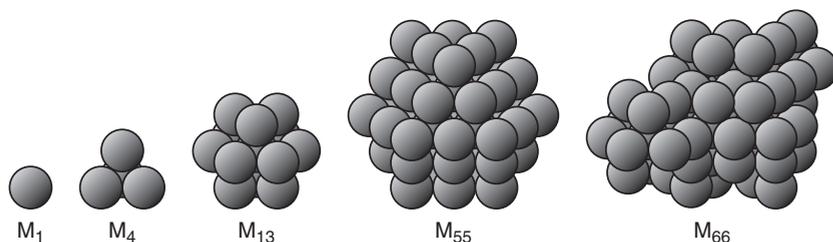


Abb. 4.6 Aufbau von Elektrokatalysatorpartikeln aus einzelnen Metallatomen M

Bei größeren Teilchen muß bei der Bestimmung der Oberflächenatome die Geometrie des Katalysatorpartikels, das aus den einzelnen kugelförmigen Atomen aufgebaut wird, berücksichtigt werden. So ist z. B. in Abb. 4.6 für den Kristallit mit 55 Atomen vereinfacht eine kugelförmige Gestalt gezeichnet. In der Realität kristallisieren fcc-Metalle in kubus- bzw. tetraederförmigen Aggregaten. Die Teilchen haben

demnach unterschiedliche Kantenlängen und eine verschiedene Anzahl von Ecken (siehe z. B. dazu [7, 8]).

Der Durchmesser des Elektrokatalysatorpartikels (d_p) kann aus dem Atomdurchmesser (d_{Atom}) des Metalls berechnet werden [7]:

$$d_p = d_{\text{Atom}} \cdot 1,105 \cdot N_{\text{ges}}^{1/3} \quad (4-9)$$

Die Dispersion kann für das fcc-Gitter auch in vereinfachter Form aus dem Partikelradius d_p (in nm) berechnet werden:

$$D = \frac{1,105}{d_p} \quad (4-10)$$

Für die Berechnung der Oberfläche eines Kristallits kann nicht mehr eine Kugel angenommen werden. Die durchschnittliche spezifische Oberfläche A_{spez} – meist in der Einheit $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ – ergibt sich für ein fcc-Metall mit der makroskopischen Dichte des Metalls und dem durchschnittlichen Partikeldurchmesser d_p aus Gl. 4-10 wie folgt:

$$A_{\text{spez}} = \frac{6}{\rho \cdot d_p} \quad (4-11)$$

Beispiel 4.3

Der Atomdurchmesser von Pt beträgt $d_{\text{Atom}} = 0,275 \text{ nm}$ [9]. Für 200 Pt-Atome sollen der Partikeldurchmesser d_p , die Dispersion D und die spezifische Oberfläche A_{spez} berechnet werden.

Lösung:

Die Größe des Teilchens ergibt sich mit Gl. 4-9:

$$d_p = 0,275 \cdot \text{nm} \cdot 1,105 \cdot 200^{0,33} = 1,77 \text{ nm}$$

und mit Gl. 4-10 ist die Dispersion:

$$D = \frac{1,105}{1,77} = 0,62$$

Damit befinden sich nach Gl. 4-8 ca. 120 Pt-Atome an der Oberfläche.

Die spezifische Oberfläche ist mit $\rho_{\text{Pt}} = 21,45 \text{ g cm}^{-3}$ [9] und Gl. 4-11:

$$A_{\text{spez}} = \frac{6}{21,45 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 1,77 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 158 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

Bei 10 000 Pt-Atomen ist der Partikelradius 6,53 nm und es befinden sich 1700 Pt-Atome an der Oberfläche. D ist damit auf 17 % abgesunken und $A_{\text{spez}} = 43 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$.

4.2.2.2 Herstellung von Elektrokatalysatoren

Vollelektroden nach Abb. 4.5a werden am einfachsten als Bleche gezogen, aus denen man die gewünschten Elektrodenflächen ausstanzt. Netze mit unterschiedlichen Maschenweiten werden aus den entsprechenden Metalldrähten gefertigt.

Sind die Elektroden wie in Abb. 4.5b–d komplizierter aufgebaut, sind andere Herstellungsverfahren notwendig. Die wichtigsten Verfahren zur Herstellung von Elektrokatalysatoren für technische Elektroden sind (siehe Abb. 4.7):

1. chemische Reduktion aus Edelmetallsalzlösungen mit milden Reduktionsmitteln (Alkohole, Kaliumsulfid, organische Säure, Hydrazin, Natriumborhydrid, etc.)
2. elektrochemische Abscheidung aus Edelmetallsalzlösungen auf ein Substrat
3. Sputter- oder Aufdampfverfahren im Vakuum
4. Sol-Gel-Verfahren
5. Pulvertechnologie
6. Sprühverfahren

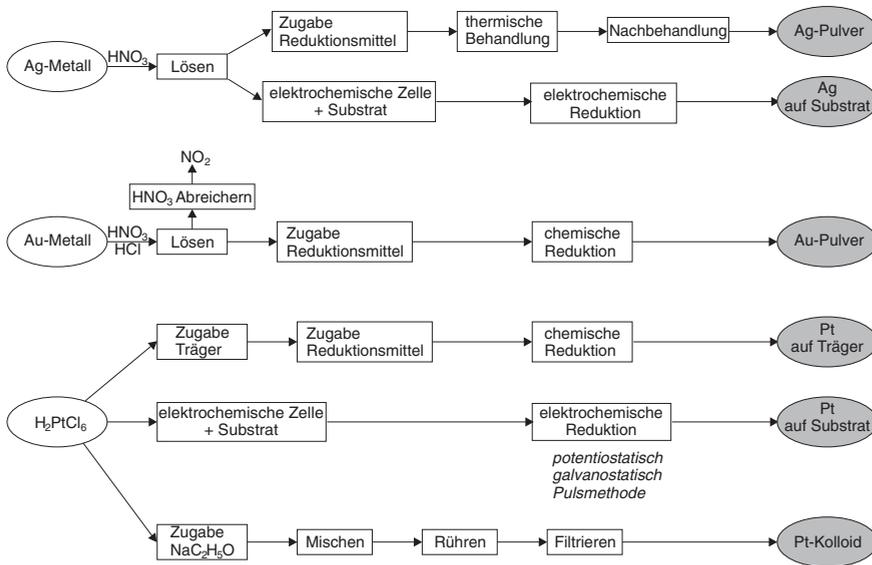


Abb. 4.7 Herstellungsverfahren für ungeträgerte und geträgerte Elektrokatalysatoren am Beispiel von Ag, Au und Pt

Mit den ersten drei Verfahren können homogene dünne oder auch poröse Schichten eines Elektrokatalysators auf einem Substrat hergestellt werden (siehe Abb. 4.5b und c). Die Verfahren 5 und 6 dienen hauptsächlich der Verarbeitung von keramischen Materialien und werden im Zusammenhang mit Hochtemperatur-elektroden (Abschnitt 4.2.4) vorgestellt.

Beim Sputter-Prozess wird ein Target mit einem Inertgas im Hochvakuum besputtert. Die herausgeschlagenen Metallatome scheiden sich dann auf dem Sub-

strat nieder. Auf diese Weise werden Edelmetallelektroden mit Pt, Au, Pd, etc. auf Edelstahl, Glas und auch Kunststoffen hergestellt.

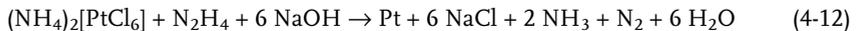
Mit Hilfe von reaktivem Sputtern wird auch der in den letzten Jahren entwickelte Elektrokatalysator aus bordotiertem Diamant (BDD) hergestellt. Dieses Material ist im Gegensatz zu reinem Diamant elektrisch leitfähig und eignet sich als Elektrokatalysator in einem weiten Potentialbereich. BDD wird durch reaktives Sputtern aus Methan und Trimethylboran als *precursor* in dünnen Schichten auf Ti- oder Nb-Substraten hergestellt.

Sputterverfahren sind wegen der dazu benötigten Vakuumtechnik experimentell aufwendig und für Einzelanwendungen relativ kostenintensiv. Auf der anderen Seite sind Sputterverfahren leicht automatisierbar und werden mittlerweile häufig zur Veredelung von Produkten eingesetzt. Zu nennen wäre hier als nur ein Beispiel die Beschichtung von Glas und Kunststoffen in der Automobilindustrie.

Bei den Elektrokatalysatoren in Partikelform unterscheidet man prinzipiell zwischen geträgerten und ungeträgerten Elektrokatalysatoren. Bei den geträgerten Katalysatoren sind zusätzlich die Eigenschaften des Trägermaterials (elektrische Leitfähigkeit, mittlerer Partikeldurchmesser, Porosität, chemische Verunreinigungen, etc.) und eventuell notwendige chemische und physikalische Vorbehandlungen zu beachten. Die Belegung des Elektrokatalysators auf dem Träger wird meist in Gewichtsprozenten angegeben.

Mit den in Abb. 4.7 skizzierten Verfahren können geträgerte und ungeträgerte Elektrokatalysatoren aus Ag, Pd, Pt, Au etc. hergestellt werden. Zu den verschiedenen Herstellungsverfahren existieren zahlreiche wissenschaftliche Veröffentlichungen und Patente (siehe z. B. [11, 12]).

Ungeträgerte Pt-Katalysatoren werden z. B. von der Degussa meist durch Reduktion mit Hydrazin hergestellt [9]:



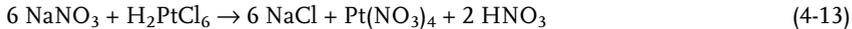
Dabei entsteht das elementare Pt-Metall in nanometergroßen Partikeln. Dieses Material wird auch als Pt-Mohr bezeichnet. Auf analoge Weise werden Mohre von Ir, Pd und Rh hergestellt. Mohre sind in wässrigen Lösungen stabil, reagieren jedoch schnell mit Luftsauerstoff. Durch Sintern unter Schutzgas entsteht ein großkörnigeres Material (z. B. Pt-Schwamm), das an Luft stabil ist. Tab. 4.2 zeigt typische Größen derartiger Pt-Mohre.

Tab. 4.2 Typische Werte von Pt-Mohren für die Anwendung als Elektrokatalysatoren [13]

Pt-Mohr	Standard	Brennstoffzellenanwendung
Pt-Gehalt / %	98 ± 1	97 ± 2
Partikelgröße / nm	12 ± 1	5 ± 1
BET-Oberfläche / m ² g ⁻¹	18 ± 2	40 ± 5

Wenn man Pt-Kolloide aus wäßrigen Lösungen durch Reduktion mit NaBH_4 oder HCHO herstellt, entstehen je nach Herstellungsprozeß Partikel mit spezifischen Oberflächen von 4 bis $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [11].

Eine bekannte Herstellungsmethode von Pt-Elektrokatalysatoren ist das Verfahren nach Adams. Danach entsteht zuerst das Platinoxid durch Zusammenschmelzen mit einem Nitrat. Z.B. wird eine Mischung von H_2PtCl_6 mit NaNO_3 auf $300 - 700^\circ\text{C}$ erhitzt und geschmolzen. Folgende Reaktionen laufen dabei ab [11]:



Das PtO_2 wird dann gewaschen und anschließend mit Wasserstoff reduziert. Die spezifischen Oberflächen dieser Pt-Partikel sind im allgemeinen größer als diejenigen, die durch chemische Reduktion aus der Lösung (z. B. Gl. 4-12) gewonnen werden. Sie liegen im Bereich von 10 bis zu $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [11].

Wenn Elektrokatalysatoren ungeträgert als feine Partikel oder in kolloidaler Lösungen anfallen, müssen sie in einem nachfolgenden Schritt auf das Substrat oder auf das Trägermaterial gebracht werden. Substrate sind die in Tab. 4.1 genannten Materialien. Als Trägermaterial werden meist Partikel im μm -Maßstab aus Kohle oder Graphit eingesetzt (siehe Abschnitt 4.2.2.3). Sie können auch während des Reduktionsschritts der Reaktionslösung zugegeben werden, damit sich die Edelmetall-Cluster direkt auf der Kohleoberfläche abscheiden können. Tab. 4.3 zeigt einige Beispiele von kommerziellen geträgerten Elektrokatalysatoren, die in elektrochemischen Syntheseverfahren und insbesondere für Brennstoffzellenelektroden verwendet werden. Der Kohlenstoffträger kann mit unterschiedlichen Pt-Mengen belegt sein. Man erkennt in Tab. 4.3, daß mit zunehmender Pt-Belegung auf der Kohle die Kristallitgröße zu- und die spezifische Oberfläche des Katalysators abnimmt.

Nanopartikel nach dem Sol-Gel-Verfahren (Verfahren 4, siehe auch Abb. 4.7) werden aus der Lösung hergestellt (siehe z. B. [8, 14]). Die Entstehung verläuft schrittweise über die Bildung von Primärteilchen (Keimen), die zu größeren Agglomeraten führen. Entscheidend für die Erzeugung möglichst kleiner Partikel ist das Verhältnis von Bildungsrate zu Wachstumsgeschwindigkeit. Wenn die Keimbildungsrate größer als das Wachstum zu größeren Aggregaten ist, wird die Anzahl an sehr kleinen Teilchen im Nanometer-Bereich groß sein. In einem ersten Schritt wird eine Lösung mit den entsprechenden Metallsalz-Ionen hergestellt und danach das Fällungsreagenz dazugegeben. Nach Filtration befinden sich die Edelmetallpartikel kolloidal in der Lösung.

Tab. 4.3 Daten von kohlegetragerten Pt-Elektrokatalysatoren der Firma OMG/Hanau-Wolfgang [13]

a) Kohlegetragerte Platin-Katalysatoren

Typ	elyst A 10	elyst A 20	elyst A 30	elyst A 40
Pt-Gehalt / Gew. %	10 ± 0,5	20 ± 0,5	30 ± 0,5	40 ± 0,5
Kohleoberfläche (Träger) (nach BET) / m ² g ⁻¹	230 – 250	230 – 250	230 – 250	230 – 250
Pt-Kristallitdurchmesser / nm	2,5 ± 0,5	3,0 ± 1,0	3,5 ± 1,0	4,0 ± 1,0
spezifische Pt-Oberfläche / m ² g ⁻¹	100 – 150	100 – 110	70 – 80	60 – 70

b) Kohlegetragerte Platin-Ruthenium-Katalysatoren (spezifische Oberfläche des Trägermaterials wie in a))

Typ	elyst B 20	elyst B 30	elyst B 40	elyst B 50
Pt-Gehalt / Gew. %	13,2 ± 0,5	19,8 ± 0,5	26,4 ± 0,5	33,0 ± 0,5
Ru-Gehalt / Gew. %	6,8 ± 0,5	10,2 ± 0,5	13,6 ± 0,5	17,0 ± 0,5
Kohleoberfläche (Träger) (nach BET) / m ² g ⁻¹	230 – 250	230 – 250	230 – 250	230 – 250
PtRu-Partikeldurchmesser / nm	3,5 ± 1,0	5,0 ± 1,0	5,5 ± 1,0	6,0 ± 1,0

Mit der direkten elektrochemischen Abscheidung können neben Schichten wie in Abb. 4.5b auch Nanopartikel hergestellt werden. Ein Beispiel ist die Abscheidung von Pt-Nanopartikeln aus einer sauren Hexachloroplatinatlösung auf ein Substrat oder direkt auf einen Kohleträger:



Wenn in der Abscheidelösung verschiedene Edelmetall-Ionen gelöst sind, können auf diese Weise auch Legierungen abgeschieden werden. Ein Beispiel ist die Herstellung von PtRu-Legierungen als Anodenmaterial für die Oxidation von kohlenstoffhaltigen Verbindungen:



Durch ein definiertes Verhältnis der Metallsalze in der Abscheidelösung kann die Legierungszusammensetzung gesteuert werden. Damit lassen sich sowohl getragene Katalysatoren als auch dünne Schichten fertigen. Die Abscheidung kann hierbei potentiostatisch oder galvanostatisch erfolgen. Die Qualität der Abscheidung hängt von der Beschaffenheit des Substrats ab. Vor der Abscheidung sollte es von Verunreinigungen befreit und eventuell durch Schleifen oder Sandstrahlen mechanisch vorbehandelt sein (siehe auch weiter unten und Abb. 4.8).

Damit sich jedoch Partikel im Nanometermaßstab überhaupt bilden, muß die Keimbildungsrate an der Kathode hoch sein. Andernfalls bildet sich nur eine homo-

gene Schicht des Metalls auf dem Substrat. Die Keimbildung ist insbesondere bei großen Abscheideüberspannungen hoch. Für einen kritischen Keimradius r_{krit} gilt [15]:

$$r_{\text{krit}} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_{\text{M}}}{z \cdot e_0 \cdot |\eta_{\text{kath}}|} \quad (4-17)$$

mit der Oberflächenspannung γ des Partikels, dem molaren Volumen des Kristalls (V_{M}) und der kathodischen Abscheideüberspannung η_{kath} . Die anderen Symbole in Gl. 4-17 haben die bekannten Bedeutungen. Die Kristallite oder Teilchen sind stabil, wenn der Radius größer als der kritische Radius r_{krit} wird. Je höher die Abscheide-spannung und damit die Stromdichte ist, desto kleiner werden nach Gl. 4-17 die Kristallite. Die Abscheidung kann jedoch so nur einige Millisekunden kontrolliert werden. Nach dieser Zeit sind die Metall-Ionen an der Substratoberfläche verbraucht und der Prozeß wird diffusionskontrolliert (siehe Abschnitt 3.3.1.2). Nanopartikel werden auch durch die sogenannte Pulsabscheidung gewonnen, ein Verfahren, bei dem an der Kathode ein pulsformiger negativer Strom mit einer Dauer von einigen Millisekunden und einer definierten Frequenz aufgeprägt wird. Zwischen den einzelnen Pulsen können die Metall-Ionen aus der Lösung an die Elektrodenoberfläche diffundieren. Die Abscheidung und Bildung von kleinen Kristalliten beginnt dann erneut zu Beginn des nächsten Pulses unter jeweils gleichen Stofftransportbedingungen [16].

In den bisher vorgestellten Verfahren (siehe Abb. 4.7) werden Edelmetallpartikel durch chemische oder elektrochemische Reduktion hergestellt. Eine weitere Gruppe von Elektrokatalysatoren sind elektrisch leitfähige Metalloxide, wie z. B. PbO_2 , IrO_2 , RuO_2 , Co_2O_3 , MnO_2 , TiO_2 , etc. Aus Kostengründen und zur Erhöhung der mechanischen Stabilität werden diese Materialien auf ein Substratmaterial aufgebracht, das meist aus Edelstahl- oder Titanblechen bzw. -netzen besteht.

Die Metalloxide erhält man, indem sogenannte *precursor* (siehe Tab. 4.4) in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Wasser oder Isopropanol, gelöst und das Substrat damit durch Aufsprühen und Pinseln beschichtet wird. Anschließend wird in Luft bei Temperaturen um 400°C pyrolysiert. Bei diesem Verfahrensschritt bilden sich dann die entsprechenden Oxide (siehe Abb. 4.8). Man erhält auf diese Weise Elektroden wie in Abb. 4.5b und c. Trägermaterialien aus Kohle sind während des Pyrolyseschritts nicht stabil und können für derartige Elektroden aus diesem Grund nicht eingesetzt werden.

Tab. 4.4 Precursor-Verbindungen für die Herstellung von elektrisch leitfähigen Metalloxiden als Elektrokatalysatoren nach Abb. 4.8; das Trägermaterial ist meist Titanblech (aus [17])

Oxid	Precursor
RuO_2	$\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$
IrO_2	$\text{IrCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}; \text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
MnO_2	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Co_2O_3	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
NiO_x	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
TiO_2	$\text{TiCl}_3; \text{Ti}(\text{OR})_4; \text{TiCl}_4$
SnO_2	$\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}; \text{SnCl}_4$
PdO_x	PdCl_2
Cr_2O_3	$\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}; \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

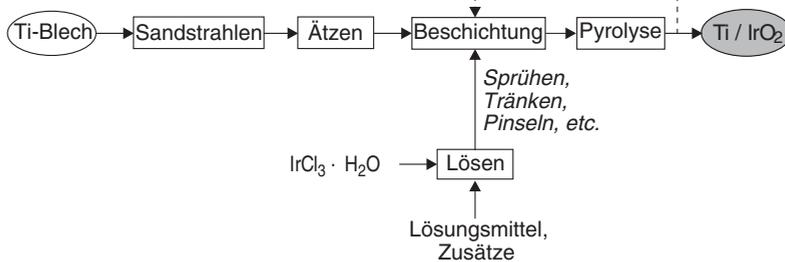


Abb. 4.8 Herstellungsverfahren von Edelmetalloxidelektroden am Beispiel von IrO_2 auf einem Titanblech als Substrat

Die genannten Metalloxide weisen eine hohe, fast metallische Leitfähigkeit und gute elektrokatalytische Eigenschaften auf. Sie werden hauptsächlich als Anoden zur Entwicklung von Chlor und Sauerstoff verwendet. Weil diese Elektroden eine höhere Lebensdauer als die früher verwendeten Graphitelektroden haben, bezeichnet man Elektroden aus Edelmetalloxiden auch als *Dimensionsstabile Anoden* (DSA). Beispiele für die wichtigsten Einsatzgebiete gibt Tab. 4.5. Weitere Beispiele für die Anwendung von Edelmetalloxiden in der elektrochemischen Synthese, der Umwelttechnik und als Sensorelektroden sowie Informationen über die physikalisch-chemischen Eigenschaften finden sich in [17].

Tab. 4.5 Anwendungsbeispiele für Metalloxide als Anodenmaterialien in der ECVT [9]

Elektrokatalysator	Träger	Elektrolyt	Elektrodenprozeß	Anwendung
IrO ₂ /Ta ₂ O ₅	Ti	Säure	O ₂ -Entwicklung	
IrO ₂	Ti	Säure	O ₂ -Entwicklung	Bandstahl- Verzinkung
IrO ₂ /TiO ₂	Ti	Säure	O ₂ -Entwicklung	Galvanik
TiO ₂ /IrO ₂ /RuO ₂	Ti	Säure	O ₂ -Entwicklung	Elektroflotation, Korrosionsschutz
Pt/IrO ₂	Ti	NaCl-Lösung	Chloratsynthese	anorganische Elektrosynthese
PtO _x /IrO ₂ u. a.	Ti	verschiedene Abwässer	Oxidation von Schadstoffen	z. B. Cyanid elektrochemische Umwelttechnik
RuO ₂ (mit Zusätzen)	Ti	alkalisch	Hypochloritbildung	anorganische Elektrosynthese
RuO ₂ /TiO ₂ ; RuO ₂ /TiO ₂ + SnO ₂ +IrO ₂	Ti	NaCl-Lösung	Cl ₂ -Bildung	DSA Chloralkalielektrolyse
RuO ₂		Br ₂ / DMF	Hypobromitbildung	
RuO ₂ /IrO ₂	C / PTFE	Säure; Polymerelektrolyt	Wasserelektrolyse	

Es zeigt sich, daß die Herstellung von Elektrokatalysatoren nicht isoliert betrachtet werden darf. Vielmehr müssen die Eigenschaften des Substrates und/oder des Trägers mit berücksichtigt werden. Dazu gehören auch mechanische Vorbehandlungen wie Sandstrahlen, Schleifen und chemische Behandlungen. Dies gilt auch für die Elektrokatalysatoren, die in Batterieelektroden verwendet werden. Dieser Typ einer elektrochemischen Reaktion wurde bereits in der Einleitung genannt (siehe Abb. 1.11). Der Elektrodenaufbau ist ähnlich wie in Abb. 4.5b mit einem Substrat bzw. einer Ableitelektrode.

Ein Beispiel für einen Elektrokatalysator für Batterien ist das nach Gl. 3-98 (siehe Abschnitt 3.3.2.1) elektrochemisch hergestellte Mangandioxid (EMD), das für die alkalischen Mangan/Zink-Trockenbatterien verwendet wird. Den Verfahrensablauf zur Herstellung von EMD zeigt Abb. 4.9. Der Rohstoff sind Manganerze, die auch bereits MnO₂ enthalten. EMD bildet sich während der Elektrolyse in einer schwefelsauren MnSO₄-Lösung an den Anoden aus Titan oder Graphit. In regelmäßigen Abständen wird das Produkt von den Anoden geschabt und weiterverarbeitet.

Der weltweite Bedarf an MnO₂ für alkalische Trockenbatterien lag 1997 bei 600 000 t mit steigender Tendenz insbesondere in USA, Japan und Europa. Der Anteil von EMD an der gesamten MnO₂-Produktion liegt dabei bei 50 % [19].

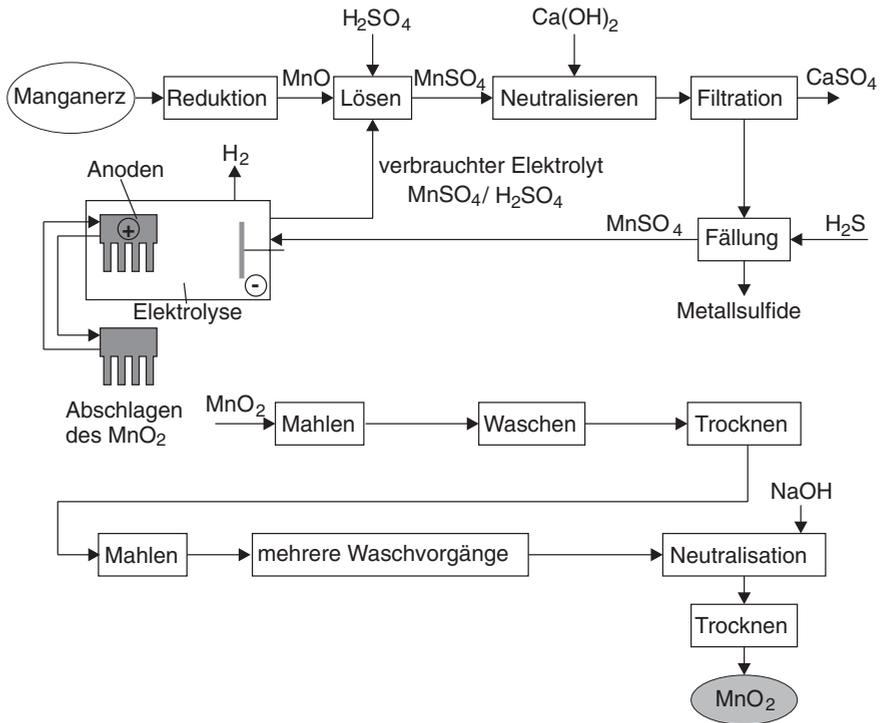


Abb. 4.9 Ablaufdiagramm für die großtechnische Herstellung von elektrolytischem Mangandioxid (EMD) nach [18]

4.2.2.3 Kohlenstoffmaterialien

Kohlenstoff kann in drei Modifikationen auftreten und zwar als Diamant, amorpher Kohlenstoff und Graphit. Diamant ist für die Elektrochemie nicht nur wegen der Kosten uninteressant, sondern vor allem weil er ein elektrischer Isolator ist. Eine Ausnahme bilden synthetisch hergestellte, mit Bor dotierte Diamanten (BDD-Elektroden), die elektrisch leitfähig sind.

Von großer technischer Bedeutung sind amorpher Kohlenstoff und Graphit. Daneben sind in den letzten Jahren eine Reihe von ganz neuartigen Kohlenstoffmodifikationen mit interessanten Eigenschaften entdeckt worden (Fullerene, Nanoröhrchen, etc.). Die Synthese und ihre physikalisch-chemische Charakterisierung ist noch im Bereich der Grundlagenforschung angesiedelt. Dazu werden vielfältige Anwendungen in der Elektrokatalyse und als Speichermedium für Wasserstoff diskutiert. Jedoch werden diese Materialien bisher noch nicht großtechnisch eingesetzt.

Zwischen dem amorphen Kohlenstoff und dem chemisch sehr gut charakterisierten Graphit gibt es je nach Herstellungsverfahren eine ganze Bandbreite von unterschiedlichen Materialien, die man auch als graphitierte Kohlenstoffe bezeichnet.

Kohlenstoff und Graphit werden in vielen Bereichen der elektrochemischen Reaktionstechnik eingesetzt:

1. Konstruktionswerkstoff
2. Elektroden
3. Träger für Elektrokatalysatoren

Unter der ersten Anwendung ist insbesondere die Verwendung als Stromkollektor zu sehen. In Filterpressenreaktoren und bei Verwendung von Gasdiffusionselektroden in Brennstoffzellen bestehen die Gasverteilerstrukturen bzw. die bipolare Platte meist aus Graphit.

Als Elektrodenmaterial wird meist Graphit wegen seiner höheren elektrischen Leitfähigkeit und seiner besseren chemischen Beständigkeit bevorzugt (siehe Tab. 4.6).

Tab. 4.6 Physikalische Eigenschaften von Elektrodenkohle und Graphit (aus [20])

Parameter	Elektrodenkohle	Graphit
theoretische Dichte / g cm^{-3}	1,8 – 2,0	2,25
praktische Dichte / g cm^{-3}	1,5 – 1,6	1,53 – 1,63
Porosität / %	18 – 22	22 – 35
Wärmeleitfähigkeit / $\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$	2 – 5	115 – 200
spezifischer Widerstand / $\text{m}\Omega \text{cm}$	4,5 – 4,8	0,6 – 1,2

Graphit kommt in der Natur in mikro- bis makrokristalliner Form in Mineralien und verschiedenen Lagerstätten vor. In technischen Anwendungen wird jedoch meist synthetischer Graphit verwendet. In der Vergangenheit wurden in der Chloralkalielektrolyse Graphitanoden verwendet. Ein großes Einsatzgebiet für Graphit-elektroden sind die Hochtemperaturelektrolysen (z. B. Aluminium-Schmelzflußelektrolyse).

Amorpher Kohlenstoff wird meist aus Öl oder Ethin durch unvollständige Verbrennung hergestellt. Durch eine anschließende Wärmebehandlung kann der auf diese Weise hergestellte Ruß graphitisiert werden. Diese Materialien haben unterschiedlichste Partikelgrößen die im Bereich von einigen hundert nm bis zu einigen hundert μm reichen. Die spezifischen Oberflächen sind ebenfalls sehr unterschiedlich und reichen von einigen zehn bis zu 1000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Damit können sich die Oberflächenstrukturen von Kohlenstoffelektroden deutlich unterscheiden. Dies äußert sich auch in der Struktur der elektrolytischen Doppelschicht (siehe Tab. 2.11). An den Oberflächen von Kohlenstoffelektroden laufen elektrochemische Reaktionen in ähnlicher Weise ab wie an Metallelektroden. Sie werden aus diesem Grund auch für elektrochemische Synthesereaktionen eingesetzt. Weitere Informationen zu den elektrochemischen Eigenschaften von Kohlenstoff als Elektrodenmaterial sind in [21, 22] zu finden.

Glasartiger Kohlenstoff (engl.: *glassy carbon*) wird aus polymeren Verbindungen wie Cellulose, Polyacrylnitril (PAN) oder Phenol-Formaldehyd hergestellt. Er hat eine

Dichte von $1,44 - 1,47 \text{ g cm}^{-3}$ (vgl. Tab. 4.6). Die Stärke solcher Carbonfasern übertrifft die Festigkeitswerte von Stahl, und aus diesen Materialien werden auch u. a. die in der Luft- und Raumfahrt verwendeten Faserverbundwerkstoffe hergestellt (glasfaserverstärkter Kohlenstoff).

Als Trägermaterialien für Elektrokatalysatoren kommen spezielle kommerzielle Kohlenstoffmaterialien zum Einsatz (siehe dazu [20]). Daten von zwei Kohlenstoffmaterialien für die Herstellung von geträgerten Elektrokatalysatoren (siehe dazu auch Abb. 4.7) sind in Tab. 4.7 zusammengefaßt.

Tab. 4.7 Eigenschaften von Kohlematerialien als Träger für Elektrokatalysatoren in Gasdiffusionselektroden (aus [23])

Eigenschaft	Acetylenruß	Vulcan XC 72
Hersteller	Gulf Oil Chemicals Company, New Jersey/USA	Cabot Corp. Boston Mass./USA
spez. Oberfläche (BET) / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	60 – 70	254
Dichte / g cm^{-3}	0,2	0,25
Partikelgröße / nm	35	30
pH-Wert	7	5
spez. Widerstand / $\text{m}\Omega \text{cm}$	1,27	5,6

Weitere Trägermaterialien sind Kohlenstoffgewebe oder -filze sowie graphitierte Papiere oder Vliesstoffe. Diese werden in erster Linie als Diffusionsschichten in Gasdiffusionselektroden eingesetzt (siehe Abschnitt 4.2.3.3). Diese Schichten dienen dann ihrerseits als Substrat für eine Katalysatorschicht, die entweder aus ungeträgerten Elektrokatalysatoren, wie z. B. Pt-Mohr, oder aus geträgerten Katalysatorpartikeln aufgebaut ist.

4.2.2.4 Chemische und elektrochemische Stabilität von Elektrokatalysatoren

Für Elektrokatalysatoren sind neben der Verfügbarkeit, den Umweltaspekten (Toxizität) und den Kosten insbesondere die chemische und elektrochemische Stabilität zu beachten. Damit verknüpft ist das Langzeitverhalten der Elektroden im Reaktorbetrieb. Je nach Anwendung bewegt sich die Forderung nach der Lebensdauer einer Elektrode und insbesondere des Katalysators von einigen hundert Stunden, für den diskontinuierlichen Betrieb im Fall von Sensoren, Batterien, etc., bis zu einigen 10 000 und mehr Stunden, wenn es sich z. B. um stationäre Elektrolyseanlagen handelt, die kontinuierlich betrieben werden.

In erster Linie handelt es sich um die Korrosionsbeständigkeit der Elektrokatalysatoren, und damit verbunden sind Aspekte der elektrochemischen Thermodynamik und der Kinetik. Ein einfaches Beispiel ist Nickel als Anodenkatalysator in einer Elektrolyse. In alkalischer Lösung ist dieses Metall stabil. In saurer Lösung korrodiert Nickel, und die Folge wäre mit der Zeit ein Ablösen des Ni-Katalysators und damit eine Verminderung der elektrochemischen Aktivität der Elektrode.

Die thermodynamischen Stabilitäten von Metallen unter elektrochemischen Betriebsbedingungen werden durch die Pourbaix-Diagramme beschrieben, die bereits im Zusammenhang mit der elektrochemischen Stabilität der Elektrolyte genannt worden sind (siehe Abb. 4.2). Für die meisten Gebrauchsmetalle sind derartige Diagramme insbesondere für wässrige Lösungen ermittelt worden. Das umfangreiche Datenmaterial ist z. B. in [5] zusammengefasst. Abb. 4.10 zeigt einige ausgewählte Pourbaix-Diagramme für Metalle in wässrigen Lösungen, die in der ECVT als Konstruktionswerkstoffe (Fe, Ti) oder als Elektrokatalysatoren (Pt, Ni) verwendet werden.

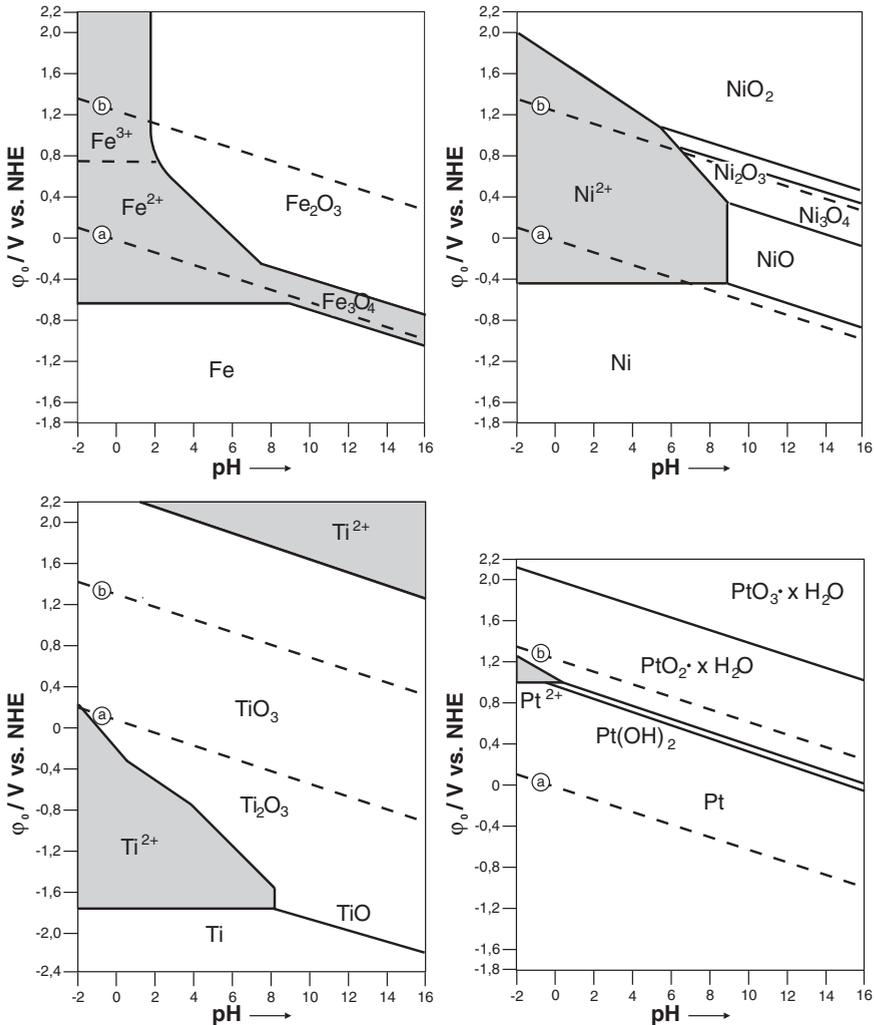


Abb. 4.10 Pourbaix-Diagramme für Eisen, Nickel, Titan und Platin in Wasser (aus [5])

Werden Pourbaix-Diagramme einfach aus der Literatur entnommen, sind sie häufig jedoch nur grobe Abschätzungen der wahren Verhältnisse. Für spezielle Anwendungen – wie z. B. in der Wasserelektrolyse – sollten die Stabilitätsdiagramme möglichst unter realistischen Bedingungen ermittelt werden [23]. Hierzu zählen die Temperaturabhängigkeit, die Abhängigkeit vom Druck beteiligter Gase und die Konzentration von Zusatzstoffen oder Verunreinigungen. Die gleichen Überlegungen gelten natürlich auch für das Substrat und den Träger des Elektrokatalysators.

Für die Praxis werden mittlerweile einige kommerzielle Programmpakete angeboten, mit deren Hilfe die auf die spezielle Problemstellung angepaßten Pourbaix-Diagramme berechnet werden können. Dazu zählt z. B. das Programm „*Corrosion Simulation Programm (CSP)*“ von OLI Systems, Inc./Morris Plains/USA [25] oder das Programmpaket *HSC* der Firma Outokumpu/Espoo/Finnland [26].

Ausgehend von den thermodynamischen Stabilitätskriterien werden die Materialien für Elektrokatalysatoren nach der Anwendung eingeteilt. In wäßrigen Lösungen bestimmt der pH-Wert des Elektrolyten nach dem Pourbaix-Diagramm die Stabilität. Hinzu kommt das Elektrodenpotential: Wenn es positiv ist, werden in einem Elektrolyseverfahren Verbindungen an der Elektrode oxidiert, die Elektrode fungiert als Anode. Bei galvanischen Elementen werden Oxidationsmittel reduziert und die Elektrode fungiert als Kathode. Für Elektrolyse und galvanisches Element muß der verwendete Elektrokatalysator demnach unter oxidierenden Bedingungen stabil sein. Für die Gegenelektrode mit dem negativeren Elektrodenpotential gilt der jeweils „umgepolte“ Fall. Danach erfolgt eine Einteilung der Elektrokatalysatoren und Tab. 4.8 zeigt eine Auswahl von Materialien.

Tab. 4.8 Auswahl von Materialien für Elektrokatalysatoren in Abhängigkeit des verwendeten Elektrolyten und der elektrochemischen Reaktion (Oxidationen an Anoden bzw. Reduktion an Kathoden); als Substrate oder Trägermaterial werden je nach Betriebstemperatur und Elektrolyttyp unterschiedliche Materialien eingesetzt

Elektrolyt	Kathoden	Anoden
wäßrig, sauer	Pt, Pt-Legierungen (PtCr, PtNi, PtCo) Hg, Porphyrine, Phthalocyanine, Chevrel-Phasen (MoRuSe)	Pt, Pt-Legierungen (PtRu u. a.) Pt, Pb, PbO ₂ , IrO ₂ , RuO ₂ , TiO ₂ , Co ₂ O ₃
wäßrig, neutral	Edelstahl	C, Ni
wäßrig, alkalisch	Graphit, Kohle, Ag, Hg, Pb, Ni, Edelstahl,	B-dotierter Diamant, Graphit, Ag, Ni, Ni-Al, Ni-Zn, RuO ₂ , MnO ₂ , Co ₂ O ₃
nicht wäßrig keramisch (z. B. YSZ)	Kohle, MnO ₂ , Li Pt, Pd auf ZrO ₂ , LaSrMnO ₃	Kohle, MnO ₂ MnO ₂ , Ni in ZrO ₂ , Pt, PtPd, Co/Ni-Oxide
Schmelze	Graphit, Kohle, NiO, Metalloxide	Ni, NiCr, Kohle, Fe-Legierungen

Neben der Thermodynamik bestimmt die Kinetik die Stabilität eines Elektrokatalysators unter Betriebsbedingungen (z. B. Druck, Temperatur, Konzentration des Elektrolyten und der elektrochemisch aktiven Verbindungen). Bilden sich nämlich auf dem Metall schützende Oxidschichten, so wird die Korrosion inhibiert. Beispiele hierfür sind Al, Ni und Edelstahl. Feindisperser Pt-Elektrokatalysator auf einem Kohleträger führt bei erhöhten Temperaturen und oxidierenden Bedingungen (d. h. in Gegenwart von Sauerstoff) zur Korrosion des Trägermaterials. Es bildet sich dann aus dem Kohlenstoffträger gasförmiges CO_2 . Dies führt bei Phosphorsäure-Brennstoffzellen, die bei ca. 200°C betrieben werden, zu einer verkürzten Lebensdauer der Brennstoffzellen-Anoden.

4.2.3

Dreidimensionale Elektroden

Im Vergleich zu homogenen Reaktionen in der Gasphase, in einer Lösung oder in einem Festkörper finden elektrochemische Reaktionen immer unter stark anisotropen Bedingungen statt. Die Phasengrenze als Reaktionsort erstreckt sich nur über zwei Dimensionen. Durch den „Verlust“ einer Dimension ergibt sich das Problem des Transports der reagierenden Verbindungen an den Reaktionsort. Diese Aspekte wurden ausführlich in Kap. 3 behandelt. Hierbei wurde in den meisten Fällen eine glatte Elektrode vorausgesetzt. Andernfalls würden Unebenheiten auf der Elektrodenoberfläche die Strömung beeinflussen und die Berechnung der Grenzstromdichte mit Hilfe der Potenzgesetze erschweren.

In der Technischen Elektrochemie ist man allerdings bestrebt, die elektrochemisch aktive Elektrodenoberfläche im Verhältnis zum Volumen des Reaktors zu vergrößern. Im Sinne eines möglichst großen Umsatzes bedeutet dies, daß die Stromdichte bezogen auf die geometrische Fläche der Elektrode zu optimieren ist. Anders ausgedrückt möchte der elektrochemische Verfahreningenieur einen möglichst hohen Strom auf engstem Raum realisieren.

Eine Lösungsmöglichkeit dazu besteht in der Verbesserung der Katalysatorausnutzung, indem die Zahl aktiver Oberflächenatome im Verhältnis zur Gesamtzahl der Atome vergrößert wird. Dies kann durch die Verwendung von geträgerten oder ungeträgerten Katalysatorpartikeln geschehen (siehe Abb. 4.5c und d). Die gesamte – im Idealfall kugelförmige – Oberfläche des Elektrokatalysators kann jedoch nicht vollständig ausgenutzt werden, weil das Katalysatorpartikel an das Substrat oder an den Träger gebunden sein muß. Bestünde kein Kontakt, dann könnte auch kein Strom fließen! Beim Betrachten eines Katalysatororns auf einer Substratoberfläche oder auf einem Trägerpartikel wie in Abb. 4.5 ergeben sich weitere Probleme hinsichtlich des Stofftransports. Durch das Aufbringen von Partikeln bildet sich ein poröses System mit inneren Oberflächen aus. Nicht alle Oberflächenbereiche auf den Katalysatorpartikeln können im gleichen Maße an den elektrochemischen Reaktionen teilnehmen. Offensichtlich wird der Transport an entlegene Stellen in diesem porösen System langsamer erfolgen als an Oberflächenbereiche, die direkt dem Elektrolyten zugewandt sind.

Der zweite Lösungsweg besteht in der Vergrößerung der Oberfläche der zweidimensionalen Elektrode. Bewegen wir uns wie in diesem Fall zwischen einem zwei- und einem dreidimensionalen System, haben wir es mit fraktalen Strukturen zu tun. Aus der praktischen Sichtweise bedeutet dies, daß man ausgehend von einer glatten Elektrode die Oberfläche sukzessive aufraut und schließlich zu einer Struktur mit inneren Oberflächen gelangt. Die quantitative Größe ist in diesem Zusammenhang die Porosität, die das Verhältnis der inneren Oberfläche zum Volumen eines Körpers angibt. Die Porosität P ist wie folgt definiert:

$$P = \frac{\text{Volumen des Leerraums}}{\text{Gesamtvolumen des Körpers}} \quad (4-18)$$

In der Technischen Elektrochemie spricht man in diesem Zusammenhang von der Realisierung von sogenannten dreidimensionalen Elektroden. Darunter versteht man insbesondere folgende drei Typen:

1. poröse Elektroden
2. Festbettelektroden oder Partikelelektroden
3. Gasdiffusionselektroden

Bei den ersten beiden Typen handelt es sich um Elektroden für Zweiphasenreaktionen, die an der Phasengrenze zwischen der festen Elektrode und dem (meist) flüssigen Elektrolyten ablaufen. Bei der Gasdiffusionselektrode kommt noch die Gasphase als dritte Phase hinzu. Der Reaktionsort ist die Dreiphasenzone. Diese wird aus Elektrokatalysator, Elektrolyt und Gas gebildet.

Dreidimensionale Elektroden zeichnen sich durch große innere Oberflächen aus. Charakterisiert werden sie durch die Porosität P , den mittleren Porenradius r , die spezifische Oberfläche A_{spez} und durch die Dicke der Elektrodenschicht.

Das Charakteristische an allen Typen ist die deutliche Erhöhung der auf die geometrische Fläche bezogenen Stromdichte. Wenn man sich Gl. 3-65 in der Form betrachtet:

$$I_{\text{gr}} = A \cdot z \cdot F \cdot k_{\text{M}} \cdot c_{\text{El}} \quad (3-65)$$

erkennt man, daß durch die Vergrößerung der Elektrokatalysatorfläche A bei gleichem Grenzstrom I_{gr} und k_{M} -Wert deutlich geringere Konzentrationen notwendig sind. In Reaktoren mit zweidimensionalen Elektroden werden Konzentrationen von typischerweise ca. 1 mol dm^{-3} eingestellt, was einigen zehn bis hundert Gramm pro dm^{-3} entspricht. Die nach dem Faraday-Gesetz korrespondierenden Stromdichten werden bis zu etwa $0,01 \text{ A cm}^{-2}$ herabgesetzt.

Bei der Verwendung von dreidimensionalen Elektroden kann die Konzentration um Größenordnungen geringer sein, weil die spezifische Oberfläche entsprechend größer ist. Stromdichten an dreidimensionalen Elektroden liegen bezogen auf die innere Oberfläche des Elektrokatalysators nur im Bereich von ca. 1 mA cm^{-2} , bezogen auf die geometrische Elektrodenoberfläche jedoch bei $> 1 \text{ A cm}^{-2}$. Dies macht dreidimensionale Elektroden für die Elektrochemische Umwelttechnik sehr interessant. In einem Industrieabwasser sind nämlich die Konzentrationen der zu entfer-

nenden Schwermetall-Ionen meist gering. Weitere Anwendungen von dreidimensionalen Elektroden sind in Batterien und Brennstoffzellen zu sehen. Hier können mit ihnen hohe spezifische Leistungs- bzw. Energiedichten erzielt werden.

4.2.3.1 Poröse Elektroden

Poröse Elektroden weisen hohe innere Oberflächen mit Mikroporen auf. Die mittleren Porendurchmesser liegen im Bereich von 10 bis 100 μm . Sie werden wie in Abb. 4.5c auf geeignete Substrate aufgebracht. Die Schichtdicken liegt im Bereich von einigen Millimetern. Die elektrochemischen Reaktionen finden in der porösen Schicht der Elektrode statt. Technische Anwendung finden diese Elektroden in der Batterietechnik und in der Wasserelektrolyse.

Die Herstellung von porösen Elektroden ist in Abb. 4.11 skizziert. Nach einer Vorbehandlung des Substrats wird eine NiAl- oder NiZn-Legierung aufgebracht. Dies kann durch die Verwendung von Legierungspartikeln geschehen oder durch kathodische Koabscheidung erfolgen. Danach wird durch Auslaugen mit 30 %iger KOH das unedlere Metall in Form des löslichen Hydroxokomplexes herausgelöst, und es bildet sich sogenanntes Raney-Nickel:

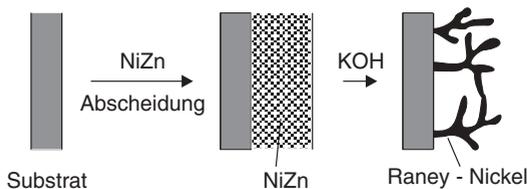
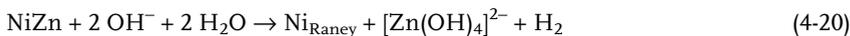
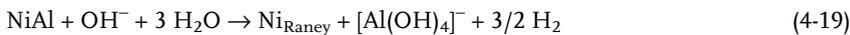


Abb. 4.11 Herstellung einer porösen Elektrode am Beispiel von Raney-Nickel

Raney-Nickel-Elektroden werden in der alkalischen Wasserelektrolyse und für elektrochemische Synthesen eingesetzt. Der Elektrolyt befindet sich in einem derartigen Elektrodensystem nicht nur an der Oberfläche, sondern dringt in die poröse Schicht ein. Die Transporteigenschaften sind dann nicht mehr über die ganze Schicht konstant. Die Folge ist eine ungleichmäßige Stromverteilung über die Dicke der Schicht. Zur quantitativen Beschreibung des Stromdichte-Potential-Verlaufs an porösen Elektroden sind in den letzten Jahren verschiedenen Modelle entwickelt worden. Das älteste Modell beschreibt die poröse Elektrodenschicht mit Hilfe von zylinderförmigen Poren mit Radius r und Porentiefe l . Eine Verbesserung stellt die Beschreibung der Phasengrenze zwischen Elektrolyt und einzelnen Poren mit elektrischen Ersatzschaltbildern dar (siehe Abb. 4.12). Das dritte Modell beschreibt die poröse Elektrode als ein System aus zwei homogenen Phasen, die aus der festen Elektrode und dem flüssigen Elektrolyt bestehen (makrohomogenes Modell).

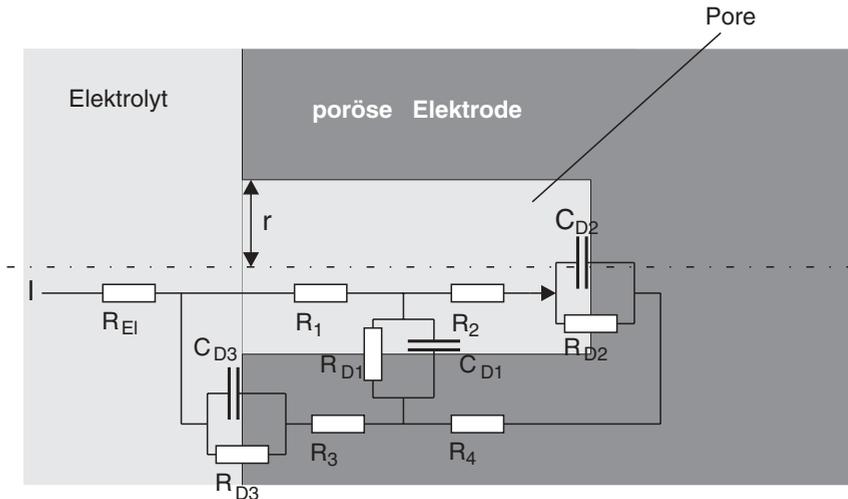


Abb. 4.12 Beschreibung einer porösen Elektrode mit dem Porenmodell und einem elektronischen Ersatzschaltbild

Eine detaillierte Diskussion dieser Modelle würde den Rahmen dieser Einführung in die ECVT sprengen. Es wird auf die entsprechende weiterführende Literatur verwiesen [27]. Beispiele für die Modellierung der Konzentrationsverteilung und des Umsatzes in einer porösen Raney-Nickel-Elektrode für die Wasserstoffentwicklung in alkalischer Lösung und eine Berechnung des Stroms in einer Pore einer Bleidioxidelektrode werden in [28] vorgestellt.

Weitere praktische Beispiele für poröse Elektroden sind neben dem Raney-Nickel und dem oben kurz erwähnten PbO_2 noch MnO_2 (siehe Abb. 4.9) und NiOOH . Letzteres wird als positive Elektrode (Anode) in Nickel-Metallhydrid-Batterien und als Anode für elektrochemische Synthesen eingesetzt. Es wird aus NiSO_4 -haltigen Lösungen durch Hydroxidfällung gewonnen:



Anschließend wird Ni^{2+} meist in-situ – d. h. beim Laden der Batterie oder im Reaktor – zu Ni^{3+} oxidiert:



Poröse Elektroden werden wie erwähnt über ihre mittleren Porendurchmesser charakterisiert. Dazu kommen als weitere Größen die Porosität, die BET-Oberfläche (siehe Abschnitt 4.2.5) sowie die elektrische Leitfähigkeit. Poröse PbO_2 -Elektroden, die in der Bleibatterie durch Oxidation von Pb entstehen, haben beispielsweise eine Porosität von ca. 50% und Oberflächen von $4 - 6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Für EMD ergeben sich die in Tab. 4.9 angegebenen physikalischen Daten.

Tab. 4.9 Physikalische Eigenschaften von EMD (MnO_2) (aus [19])

Eigenschaft	Größenordnung
elektrischer Widerstand	50 – 100 Ω cm
BET-Oberfläche	40 – 50 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Porendurchmesser	4 – 6 nm
Porenvolumen (< 15 nm)	0,032 – 0,035 mL g^{-1}
Dichte	
– wahre Dichte	4,0 – 4,3 g mL^{-1}
– scheinbare Dichte	2,2 – 2,3 g mL^{-1}
durchschnittlicher Partikeldurchmesser	10 – 45 μm

4.2.3.2 Festbettelektroden oder Partikelelektroden

Dieser Typ einer dreidimensionalen Elektrode zeichnet sich dadurch aus, daß statt einer wie sonst üblichen planaren oder porösen Elektrode eine Schüttung aus leitenden Partikeln als Elektrode dient. Der Radius der meist kugelförmigen Partikel kann sich von einigen Millimetern bis in den Bereich von Zentimetern erstrecken. Der elektrische Kontakt zum äußeren Leiterkreis erfolgt über eine Kontaktelektrode (Ableitelektrode). Die Partikelschüttung befindet sich in einem Strömungskanal und wird vom Elektrolyten durchströmt. Bei der Konzeption von Reaktoren mit derartigen Elektroden werden die in Abb. 4.13 gezeigten Varianten unterschieden. Stoff- und Ladungsstrom können entweder parallel oder senkrecht zueinander geführt werden.

Die Partikel befinden sich auf einem Netz und werden von unten durchströmt. Wenn die Anströmgeschwindigkeit die sogenannte Lockerungsgeschwindigkeit überschreitet, liegt ein Wirbelbett vor und die Teilchen werden ständig in Bewegung

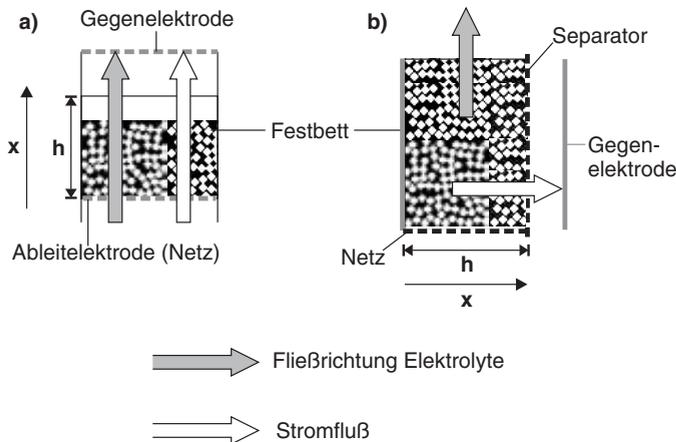


Abb. 4.13 Prinzipieller Aufbau einer Fest- oder Wirbelbettelektrode und mögliche Richtungen für den Stoff- und Ladungsstrom

gehalten. Die sich im Elektrolyten bewegenden Teilchen sind jedoch nur dann aktiv, wenn sie den elektrischen Kontakt mit der Ableitelektrode haben. Bei kleineren Strömungsgeschwindigkeiten liegt ein Festbett vor [29].

Für die spezifische Elektrodenoberfläche einer Fest- oder Wirbelbettelektrode aus kugelförmigen Partikeln mit dem Durchmesser d_p gilt:

$$A_{\text{spez}} = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{d_p} \quad (4-22)$$

Mit dem Volumen V_p aller Partikel, dem Strömungsquerschnitt F_{StQ} und der Höhe h des durchströmten Betts ergibt sich für den Lückengrad ε die folgenden Beziehung:

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_p}{F_{\text{StQ}} \cdot h} \quad (4-23)$$

Die makroskopische Stromdichte j_{Bett} in Fest- oder Wirbelbettelektroden ergibt sich aus dem an der Bettelektrode gemessenen Strom, der auf den senkrecht zur Stromrichtung liegenden Querschnitt F_1 bezogen wird:

$$j_{\text{Bett}} = \frac{I}{F_1} \quad (4-24)$$

Vergleicht man unter gleichen Bedingungen (Konzentration, Potential und Strömungsgeschwindigkeit) die Stromdichten an Festbettelektroden mit denen an planparallelen Elektroden, so erkennt man eine deutliche Erhöhung der Grenzstromdichte bei der Festbettelektrode (siehe Abb. 4.14).

Das Stromdichte-Potential-Verhalten von Festbettelektroden wird durch die Tatsache geprägt, daß das Elektrodenpotential innerhalb des Betts nicht konstant, sondern eine Funktion der zur Stromrichtung parallelen Ortskoordinate ist. Die Folge ist eine bereits in Abb. 3.43 skizzierte tertiäre Stromdichteverteilung innerhalb der Festbettelektrode. Zwischen der mittleren Stromdichte j_m und der makroskopischen Stromdichte j_{Bett} besteht die Beziehung [28]:

$$j_m = \frac{j_{\text{Bett}}}{A_{\text{spez}} \cdot h} \quad (4-25)$$

wobei h die zur Stromrichtung parallele Tiefe des Betts ist.

Festbett- oder Partikelelektroden weisen beim Durchströmen des porösen Elektrodenkörpers oder des Festbetts besonders günstige Stofftransporteigenschaften auf. Bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit ist der Stofftransportkoeffizient k_M etwa fünf- bis sechsmal höher als an planparallel angeströmten Elektroden (siehe Abb. 4.14). Für die Beschreibung des stofftransportkontrollierten Grenzstroms benutzt man die in Abschnitt 3.3.3.3 diskutierten Potenzgesetze. In der Reynolds-Zahl wird bei Partikelelektroden als charakterische Länge ein hydraulischer Durchmesser verwendet, der mit dem Lückengrad ε (Gl. 4-23) und dem Durchmesser der einzelnen Katalysatorpartikel wie folgt definiert ist (vgl. dazu Gl. 3-125):

$$d_H = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \cdot d_p \quad (4-26)$$

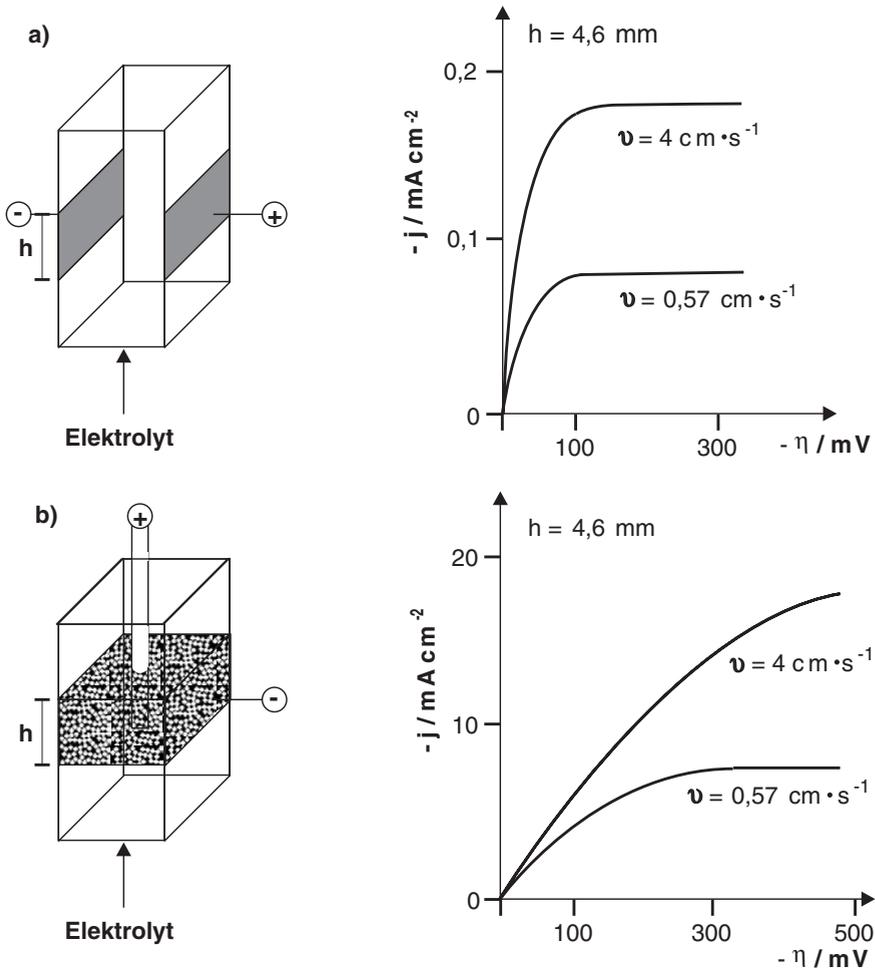


Abb. 4.14 Vergleich der Grenzstromdichten an einer glatten Elektrode a) und einer Festbettelektrode b) für zwei Strömungsgeschwindigkeiten; Silberabscheidung aus einer Lösung mit $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ag}^+$ (aus [4])

Die Modellvorstellung ist hierbei, daß das Festbett einem Bündel aus parallelen Rohren entspricht und der Elektrolyt durch kreisförmige Kanäle fließt, deren Volumen dem Lückenvolumen und deren Wandflächen der Partikeloberfläche entsprechen (siehe dazu [28]). Die effektive Strömungsgeschwindigkeit v_{eff} ergibt sich aus der Strömungsgeschwindigkeit im leeren Rohr v_0 und dem Lückengrad:

$$v_{\text{eff}} = \frac{v_0}{\varepsilon} \quad (4-27)$$

Für die Partikelelektroden sind dann die Sherwood-Zahl Sh_p und die Reynolds-Zahl Re_p :

$$Sh_p = \frac{\varepsilon \cdot \bar{k}_M \cdot d_p}{(1-\varepsilon) \cdot D} \quad (4-28)$$

$$Re_p = \frac{\bar{v} \cdot d_p}{(1-\varepsilon) \cdot \nu} \quad (4-29)$$

Das für Partikelelektroden modifizierte Potenzgesetz lautet dann nach Gl. 3-136:

$$Sh_p = K \cdot Re_p^a \cdot Sc^b \quad (4-30)$$

In der Literatur sind eine Reihe von Ansätzen mit den Werten für K , a und b veröffentlicht worden (siehe z. B. [1, 3, 4, 28]), die vor allem von der Reynolds-Zahl, der Betthöhe und dem Partikeldurchmesser abhängig sind. Für Reynolds-Zahlen zwischen 2 und 7, einer Betthöhe von bis zu 25 mm und einem Partikeldurchmesser von 0,5 cm gibt Pickett folgendes Potenzgesetz an [1] (siehe Tab. 3.7):

$$\frac{\bar{k}_M \cdot d_p}{D} = \frac{(1-\varepsilon)^{0,5}}{\varepsilon} \cdot Re_p^{0,5} \cdot Sc^{0,33} \quad (3-153)$$

Das Material der Partikel einer Festbettelektrode richtet sich nach der elektrochemischen Reaktion. Für Metallabscheidereaktionen werden meist Graphitkugeln mit definiertem Durchmesser verwendet (siehe Abschnitt 4.2.2.3). Auch Partikel aus dem entsprechenden Metall werden eingesetzt, z. B. Silberkugeln für die kathodische Silberabscheidung.

4.2.3.3 Gasdiffusionselektroden

Gasdiffusionsionselektroden (GDE) sind ebenfalls poröse Elektroden. Der Porendurchmesser liegt hier im Bereich von 0,1 bis 10 μm . Die Tatsache, daß in einer GDE eine flüssige, feste und gasförmige Phase vorliegen, erfordert einen besonderen Aufbau. Die Komponenten einer GDE sind in Tab. 4.10 aufgelistet, den Aufbau zeigt schematisch Abb. 4.15.

Tab. 4.10 Komponenten für die Herstellung von freitragenden und gebundenen Gasdiffusionselektroden und ihre Eigenschaften

Komponente	Material	Funktion	geforderte Eigenschaften
Stromkollektor (freitragende GDE)	Ni, Edstahlnetz	Kontakt zum äußeren Leiterkreis	– elektronische Leitfähigkeit – korrosionsbeständig – gute Wärmeleitfähigkeit – flexibel
Gasverteiler (gebundene GDE)	Graphit, Ti Edelstahl (vergoldet)	– gleichmäßige Gasverteilung	– elektronische Leitfähigkeit – geringer Druckverlust – gute Wärmeleitfähigkeit

Tab. 4.10 Fortsetzung

Komponente	Material	Funktion	geforderte Eigenschaften
Diffusionsschicht	graphitierte Papiere und Vliesstoffe; Kohlefasergewebe	<ul style="list-style-type: none"> – Kontakt zum Strom/Gasverteiler – Substrat für Katalysatorschicht – Gasverteiler 	<ul style="list-style-type: none"> – elektronische Leitfähigkeit – geringe Kontaktwiderstände – chemische Beständigkeit – hohe Gasdurchlässigkeit – gute Haftung zur Elektrode – mechanische Stabilität
Trägermaterial	Kohle, Graphit Vulcan XC 72	<ul style="list-style-type: none"> – Träger für Elektrokatalysator – Aufbau der porösen Elektrode 	<ul style="list-style-type: none"> – BET-Oberfläche $> 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ – Teilchengröße: 10–100 μm – Dichte: 0,1 – 0,3 g cm^{-3} – elektrische Leitfähigkeit: 1 – 20 S cm^{-1} – Porosität: $> 70 \%$
Elektrokatalysator	Pt-Mohr Pt / Vulcan XC 72	<ul style="list-style-type: none"> – elektrochemische Reaktionen 	<ul style="list-style-type: none"> – j_0 groß, b-Faktor klein – Durchmesser: 1–10 nm – BET-Oberfläche: $> 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ – Ausnutzungsgrad: $> 20 \%$ – Belegung: 0,05 – 10 mg cm^{-2}
Binder	PTFE (5–30 Gew.%)	<ul style="list-style-type: none"> – Hydrophobizität – Gastransport 	<ul style="list-style-type: none"> – Teilchengröße: ca. 500 μm – BET-Oberfläche: ca. 10 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
Ionomer	Polymerlösung (z. B. Nafion®)	<ul style="list-style-type: none"> – Erhöhung der Katalysatorausnutzung 	<ul style="list-style-type: none"> – Belegung: $< 1 \text{ mg cm}^{-2}$
Festelektrolyt	Ionenaustauschermembran (z. B. Nafion®)	<ul style="list-style-type: none"> – Elektrolyt 	<ul style="list-style-type: none"> – ionische Leitfähigkeit: 0,05 – 0,15 S cm^{-1} – Dicke: 10 – 200 μm – mechanisch stabil – chemisch inert
Porenbildner	Carbonate, Oxalate	<ul style="list-style-type: none"> – Porosität 	<ul style="list-style-type: none"> – thermische Zersetzbarkeit
Lösungsmittel	Propanol, Wasser, etc.	<ul style="list-style-type: none"> – Herstellung von Dispersionen, Pasten, Lösungen, etc. 	<ul style="list-style-type: none"> – rückstandsfreie Entfernung nach Herstellung

Der Elektrolyt kann bei Verwendung einer GDE flüssig oder fest sein. Man unterscheidet deshalb bei den GDEs zwischen selbsttragenden Einheiten, die mit einem flüssigen Elektrolyten in Kontakt sind (Abb. 4.15a) und sogenannten Membran-Elektroden-Einheiten (MEE) (Abb. 4.15b). Im letzteren Fall handelt es sich meistens um einen polymeren Festelektrolyten. Die GDE wird dann direkt auf die Polymermembran aufgebracht.

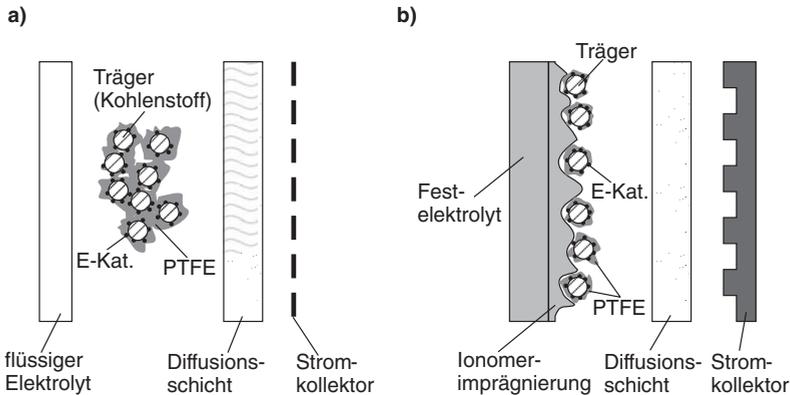


Abb. 4.15 Prinzipieller Aufbau von Gasdiffusionselektroden (GDE); a) freitragende GDE mit einem flüssigen Elektrolyten und einem Metallnetz oder -gitter als Stromkollektor; b) Membran-Elektroden-Einheit mit einem Festelektrolyten; die Katalysatorschicht

befindet sich direkt auf dem Festelektrolyten; die Diffusionsschicht (Graphitpapier oder -gewebe) wird auf die Katalysatorschicht gepreßt; der Stromkollektor ist eine Metall- oder Graphitplatte mit eingefräster Gasverteilerstruktur

GDEs müssen eine hohe Stofftransportrate für die gasförmigen Reaktionspartner aufweisen und die bei der elektrochemischen Reaktion entstehende Verlustwärme gut abführen können. Auf der einen Seite muß eine hohe elektronische Leitfähigkeit und damit ein guter Kontakt zum Stromkollektor gewährleistet sein. Auf der anderen Seite muß der Übergang zum Elektrolyten mit seiner ionischen Leitfähigkeit garantiert sein. Dazu muß die Dreiphasenzone optimiert werden (siehe Abb. 4.16).

Das umzusetzende Gas muß mit einem erhöhten Druck in das Porensystem der GDE eindringen, das den Elektrolyten vom Gasraum trennt. Abb. 4.16 zeigt die Verhältnisse in einer idealen Pore an der Dreiphasenzone der GDE mit dem Radius r , dem festen Elektrokatalysator und dem Gasraum. Im Gleichgewicht gilt für den Kapillardruck (p_K) folgende Beziehung:

$$p_K = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{r} \quad (4-31)$$

mit der Grenzflächenspannung γ und dem Kontaktwinkel θ an der Dreiphasenzone.

Das Porensystem der Diffusionselektrode kann durch Zusatz von PTFE hydrophobiert werden. Damit wird der Kontaktwinkel θ und die Lage der Dreiphasenzone eingestellt. Die Elektrokatalysatorschicht ist nämlich hydrophil und wird mit dem

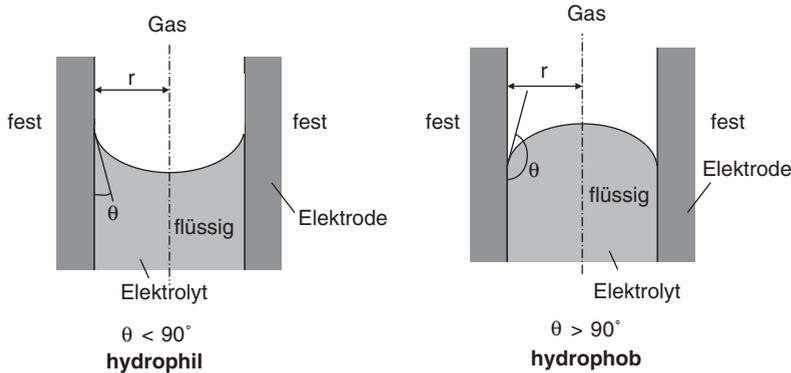


Abb. 4.16 Pore in einer GDE und Ausbildung einer Dreiphasenzone zwischen dem Elektrolyten, dem Elektrokatalysator und dem Gasraum mit eingezeichnetem Kontaktwinkel θ

flüssigen Elektrolyten getränkt. Die Folge davon ist, daß der Transport der Reaktanten aus dem Gasraum an die Elektrokatalysatorpartikel behindert wird. Denn die Diffusionsgeschwindigkeiten von Gasmolekülen in einer Flüssigkeit sind im allgemeinen um Größenordnungen kleiner als in der Gasphase. Durch einen Kontaktwinkel von $> 90^\circ$ werden Bereiche in dem Porensystem durch PTFE hydrophobiert (siehe Abb. 4.16). Andererseits wird bei einer zu hohen Hydrophobizität der flüssige Elektrolyt zu weit aus dem Porensystem gedrängt und viele Katalysatorpartikel können dann deswegen nicht mehr an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen.

Wenn eine selbsttragende GDE auf einen polymeren Festelektrolyten aufgebracht werden soll (siehe dazu Abb. 4.18), muß zur Erhöhung des Ausnutzungsgrads des eingesetzten Elektrokatalysators und zur Vergrößerung der Dreiphasenzone die Katalysatorschicht der GDE mit einer Lösung des ionenleitenden Polymers imprägniert werden.

Für die Herstellung von freitragenden GDEs sind in der Technischen Elektrochemie seit ihrer Erfindung in den 1930er Jahren zahlreiche Verfahrensvarianten bekannt. Abb. 4.17 zeigt beispielhaft ein allgemeines und vereinfachtes Ablaufschema für die Herstellung einer freitragenden GDE für alkalische Brennstoffzellen in KOH oder für saure Brennstoffzellen in Phosphorsäure.

Im Fall eines Festelektrolyten (vgl. Abb. 4.15b) unterscheidet man zwei Vorgehensweisen für die Herstellung einer GDE bzw. einer MEE (siehe Abb. 4.18).

Bei den Verfahren A wird zuerst die GDE separat aufgebaut. Diese besteht aus dem Stromkollektor als Substrat, einer Diffusionsschicht und der Katalysatorschicht. Diese gefertigte Elektrode wird dann heiß auf die Membran gepreßt.

Im Verfahren B wird der Elektrokatalysator mit geeigneten Zusätzen durch Sprühen, Pinseln oder Siebdruck direkt auf die Membran gebracht. Der Elektrokatalysator kann dabei in ungeträgerter Form (z. B. Pt-Mohr) oder geträgert auf einem Kohlematerial eingesetzt werden. Als Kohleträger wird in der PEFC-Technologie Vulcan XC 72 von Cabot als Standardmaterial verwendet (siehe Tab. 4.7). Zur mechani-

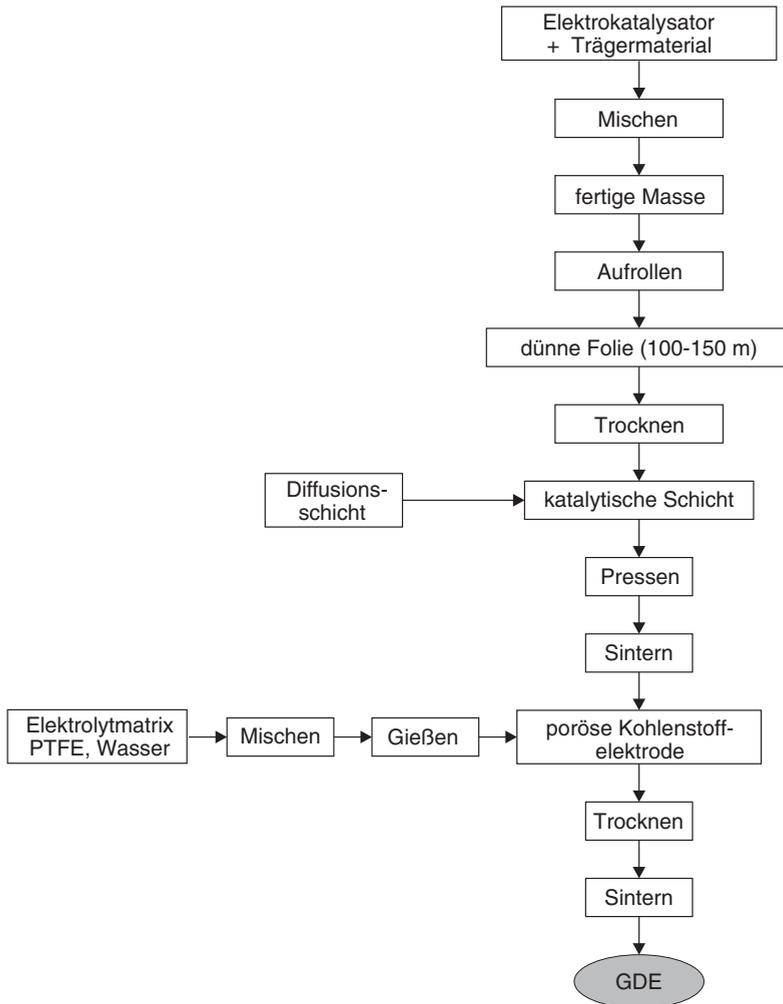


Abb. 4.17 Prinzipieller Verfahrensablauf für die Herstellung von freitragenden Gasdiffusionselektroden zur Verwendung in flüssigen Elektrolyten (KOH oder H_3PO_4) in Brennstoffzellen

schen Stabilisierung und für einen guten Kontakt zum Stromkollektor wird noch ein Graphitgewebe oder Kohlepapier mit hoher elektronischer Leitfähigkeit auf die Reaktionsschicht gepreßt.

Die Diffusionsschicht stellt in einer MEE die Verbindung zum Gasverteiler dar, der gleichzeitig als Stromkollektor dient (siehe Abb. 4.15b). Als Materialien für Diffusionsschichten werden graphitierte Papiere oder Vliesstoffe verwendet. Der Stromkollektor ist aus einem inerten leitfähigen Material. In der Brennstoffzellentechnik werden Graphit, Ti oder Al eingesetzt. Ein kostengünstiger Werkstoff wäre

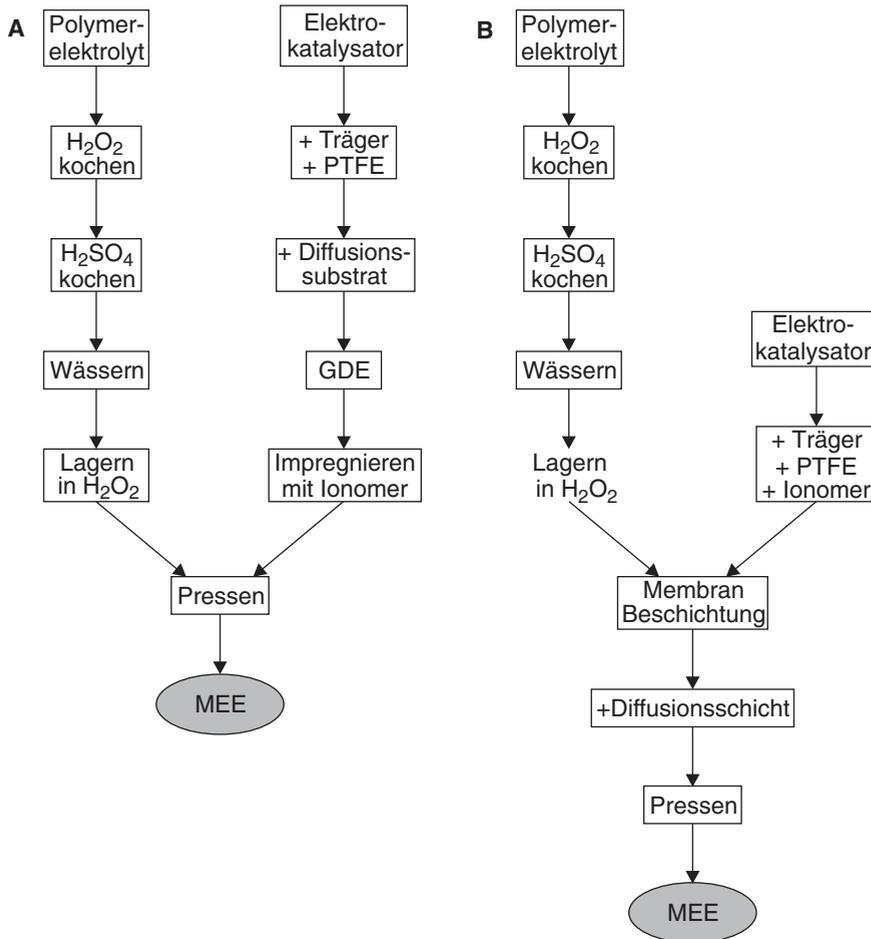


Abb. 4.18 Zwei Varianten für die Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten: Verfahren A: GDE wird separat hergestellt und auf den Festelektrolyten gepreßt;

Verfahren B: Elektrokatalysator wird direkt auf den Festelektrolyten aufgebracht und anschließend die Diffusionsschicht aufgepreßt

Edelstahl. Da der Elektrolyt meist korrosiv ist – entweder ist er eine starke Lauge oder eine starke Säure – führt dies bei Edelstahl zu Oxidschichten, die den Kontaktwiderstand zwischen der Diffusionsschicht und dem Stromkollektor vergrößern. Die Gasverteiler bzw. Stromkollektoren werden deshalb für Laboranwendungen meist galvanisch vergoldet oder für technische Anwendungen z. B. mit Graphit beschichtet.

Sollen an GDEs elektrochemische Reaktionen ablaufen, muß neben dem Elektrolyt-Management zusätzlich die Zu- und Ableitung der Reaktionsgase gewährleistet sein. Abb. 4.19 zeigt den Aufbau einer Laborzelle für elektrochemische Messungen an technischen GDEs mit Hilfe der Dreielektrodenanordnung. Abb. 4.20 zeigt ein

vereinfachtes Verfahrensfliessbild eines Teststands, mit dem der Druck und der Massenfluß des reagierenden Gases eingestellt werden kann.

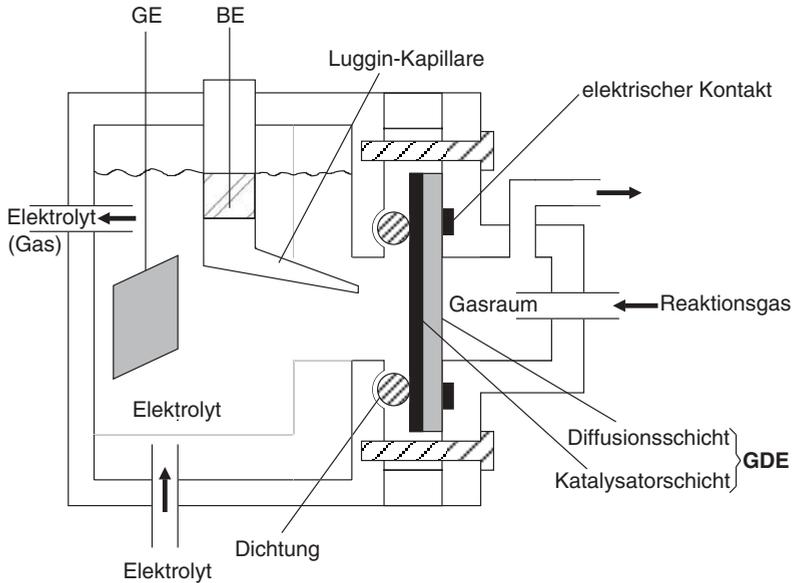


Abb. 4.19 Aufbau einer Testzelle für die Charakterisierung von Gasdiffusionselektroden

Der Druck und der Massendurchfluß des Reaktionsgases wird mit Reglern PIC 601 und FIC 401 bzw. PI 501 und FI 102 angezeigt. Der Elektrolyt wird über das Ventil V 4 aus dem Vorratstank in die Testzelle geleitet. Über V 5 ist ein Elektrolytwechsel möglich.

Die Modellierung von GDEs gestaltet sich noch schwieriger als im Fall von porösen Batterieelektroden oder Festbettelektroden (siehe Abschnitt 4.2.3.1 und 4.2.3.2). Wir haben mit einer GDE das komplexeste Elektrodensystem vorliegen. Die Optimierung der elektrochemischen Eigenschaften einer GDE ist deshalb in den meisten Fällen empirisch und muß auf die jeweilige Elektrodenreaktion und den Elektrolyten angepaßt werden. Auf eine weitere Diskussion zur Modellierung soll hier nicht eingegangen werden. Nur einige Aspekte sollen im folgenden kurz angesprochen werden. Abb. 4.21 zeigt schematisch die Modelle zur Beschreibung einer GDE [29].

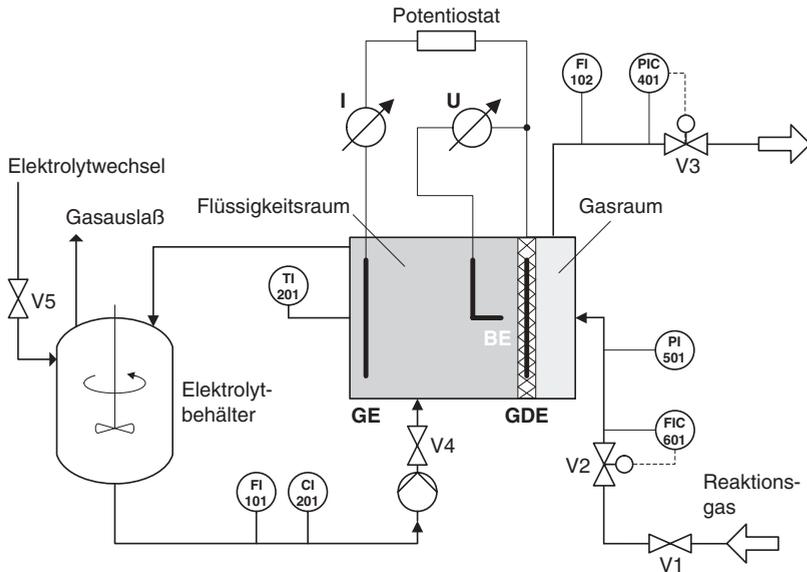


Abb. 4.20 Vereinfachtes Verfahrensfließbild für den Betrieb einer Laborzelle mit Gasdiffusionselektroden; der Druck des Reaktionsgases wird am Ausgang mit PIC 401 geregelt, die Flußrate kann mit dem Durchflußregler FIC 601 eingestellt werden; der Elektrolyt kann entweder kontinuierlich durch die Zelle gepumpt oder satzweise über die Ventile

ausgewechselt werden; eingezeichnet ist eine Dreielektrodenmeßanordnung mit der GDE als Arbeitselektrode; PIC: Druckregler; PI: Druckanzeige; FIC: Massendurchflußregler; FI: Massendurchflußmesser; CI: chemischer Sensor (z. B. pH-Wert, spezifische Leitfähigkeit, etc.); V 1 – V 5: Ventile (FMTG Mannheim)

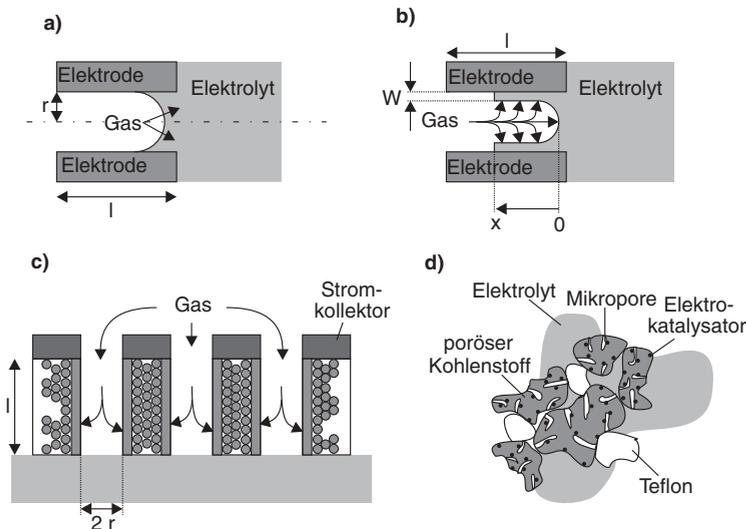


Abb. 4.21 Modelle zur Modellierung des Stromdichte-Potential-Verhaltens von Gasdiffusionselektroden (aus [29]); a) einfaches Porenmodell; b) Dünnschichtmodell (verfeinertes Porenmodell); c) Agglomeratmodell; d) Mikro- und Makroporen

Folgende Vereinfachungen werden zur Beschreibung des Strom-Potential-Verhaltens von GDEs gemacht (einfaches Porenmodell, Abb. 4.21a):

- Die Diffusion im Porensystem ist der einzige Transportmechanismus, und der Einfluß von Konvektion und Migration wird vernachlässigt.
- Elektrochemische Reaktionen finden nur in dem Porensystem statt; die Gas- und Fluidphase außerhalb der Poren wird als konstant angenommen.
- Physikalische Parameter, wie Diffusionskoeffizienten, Viskosität, Temperatur und Druck, haben konstante Werte.
- Es findet jeweils eine elektrochemische Reaktion statt. Für die allgemeine Gleichung zwischen einem gasförmigen Reaktionspartner G (z. B. O₂ oder H₂), dem Reaktanten im Elektrolyten L (H₂O, H₃O⁺, OH⁻, etc.) und dem Produkt P (z. B. H₃O⁺, OH⁻, H₂O) gilt die Reaktionsgleichung mit den stöchiometrischen Konstanten g, l und p:



Für diese allgemein formulierte Reaktion gilt die konzentrationsabhängige Butler-Volmer-Gleichung zur Beschreibung des Strom-Potential-Verhaltens.

Das Dünnschichtmodell (Abb. 4.21b) gilt als erweitertes Modell unter folgenden Annahmen:

- Ein großer Teil der inneren Oberfläche einer zylindrischen Pore mit dem Radius r (siehe Abb. 4.16) ist mit einem dünnen Elektrolytfilm w benetzt.
- Der Transport der Reaktionspartner zum inneren Teil der Pore ist nicht geschwindigkeitsbestimmend.
- Der Lösungsvorgang der gasförmigen Reaktionspartner im Elektrolytfilm ist nicht geschwindigkeitsbestimmend; der Transport erfolgt dann durch Diffusion an den Reaktionsort mit dem Elektrokatalysatorpartikel.

Das Agglomeratmodell schließlich (Abb. 4.21c) beschreibt die Elektrode als ein Agglomerat zwischen den Elektrokatalysatorpartikeln und dem umgebenden Elektrolyten. Dieses bildet Mikroporen, die mit Elektrolyt gefüllt sind und in denen die elektrochemische Reaktion stattfindet. Makroporen zwischen diesen Agglomeraten sind mit dem Reaktionsgas gefüllt.

Bei der Herstellung einer GDE ist das ingenieurmäßige Ziel, stets ein ausgewogenes Verhältnis von Mikro- und Makroporen zu gewährleisten und durch die Einstellung der Hydrophobizität ein Fluten des Porensystems mit dem flüssigen Elektrolyten zu verhindern. Im Fall des polymeren Festelektrolyten und einer MEE kann Reaktionswasser oder das im Reaktionsgas enthaltene Wasser – wie z. B. bei der Membran-Brennstoffzelle – in den Makroporen auskondensieren und damit den Transport des Gases behindern.

An GDE gemessene Strom-Potential-Kurven zeigen aufgrund dieser Überlegungen in der Regel kein einfaches Butler-Volmer-Verhalten. Weil der Stofftransport durch Konvektion keine Rolle spielt, zeigen die Kurven auch keinen typischen Grenzstrom wie z. B. an der rotierenden Elektrode (Abb. 3.33) oder wie bei Festbett-

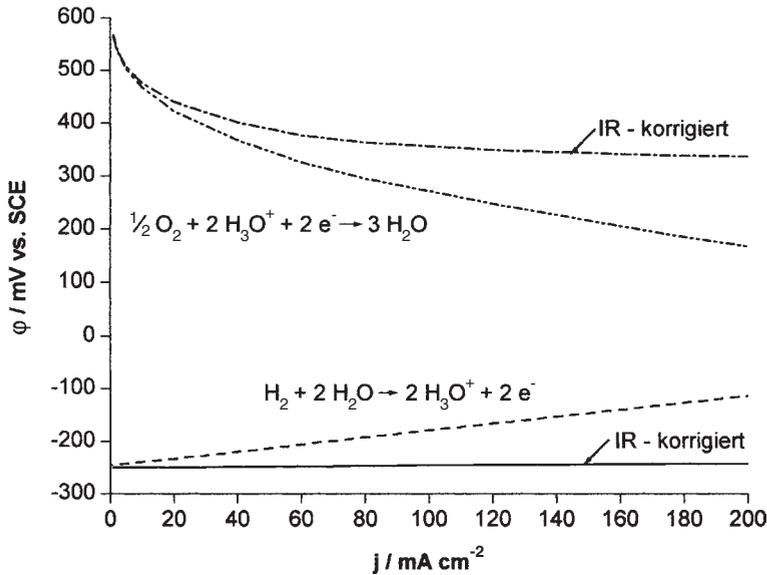


Abb. 4.22 Strom-Potential-Kurven an einer technischen GDE (ETEK) oben: Sauerstoff-Reduktion; unten: Wasserstoff-Oxidation zum Vergleich sind jeweils die IR-korrigierten Kurven eingezeichnet (siehe dazu Abschnitt 2.4.5.2 und Beispiel 2.11)

elektroden (Abb. 4.14). Abb. 4.22 zeigt typische Strom-Potential-Kurven an einer freitragenden GDE in einem flüssigem Elektrolyten (hier 1 mol dm⁻³ H₂SO₄). Diese wurde in einer Testzelle wie Abb. 4.19 in einem Teststand aufgenommen (Abb. 4.20).

Bei geringen Stromdichten beobachtet man im allgemeinen eine exponentielle Abhängigkeit des Potentials von der Stromdichte. Dieser Teil der Kurve wird deshalb als der kinetische Bereich bezeichnet. Man erkennt in Abb. 4.22, daß über einen weiten Stromdichtebereich die Kurven dann nahezu linear verlaufen. In diesem Bereich wird die Kurve durch die ohmschen Widerstände in der GDE bestimmt.

GDEs finden in allen Bereichen der ECVT vielfältige Anwendungen. Elektrolyte können alkalische oder saure Lösungen sein sowie die oben erwähnten polymeren Festelektrolyte. Einige Anwendungsbeispiele sind:

- Wasserstoff-Verzwelektrode in elektrochemischen Synthesen
- Lufterlektrode für die Chloralkalielektrolyse
- elektrochemische Sensoren (z. B. H₂, CO, Ethanol, etc.)
- elektrochemische Umwelttechnik
- Elektroden in alkalischen Brennstoffzellen und Membran-Brennstoffzellen (T = 60 – 130°C)
- Phosphorsäure-Brennstoffzellen (T = 160 – 220°C)

Gasdiffusionselektroden mit Kohle als Trägermaterial für den Elektrokatalysator werden bis zu Betriebstemperaturen von ca. 220 °C eingesetzt. Das Aufbauprinzip einer GDE wird auch in Hochtemperaturelektroden realisiert (siehe Abschnitt 4.2.4).

4.2.4

Hochtemperaturelektroden

Elektrochemische Reaktionen bei Temperaturen > 200 °C finden meist in Salzschnmelzen oder unter Verwendung von keramischen Festelektrolyten statt. Die Betriebstemperaturen können dabei bis zu 1000 °C betragen. An die Elektrodenmaterialien werden andere Anforderungen hinsichtlich der chemischen Stabilität gestellt als für die Niedertemperaturelektroden. Ebenso unterscheiden sich die Herstellungsverfahren.

In Schmelzflußelektrolysen finden meist Kohle- und Graphit-, aber auch Eisen- und Edelmetallelektroden Anwendung. Beispiele sind hier die Natrium- und Kalium-Schmelzflußelektrolyse sowie die Aluminiumherstellung.

Wichtige Materialien für Hochtemperaturelektroden sind keramische Werkstoffe. Für Brennstoffzellen mit einer Schmelze oder mit einem keramischen Festelektrolyten werden wie bei den Nieder- und Mitteltemperatursystemen gasförmige Reaktanten eingesetzt. Es gelten die gleichen Anforderungen wie für poröse Elektroden und Gasdiffusionselektroden: Die Dreiphasenzone muß zur Erhöhung der geometrischen Stromdichte gut ausgebildet sein.

In der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle mit Betriebstemperaturen um 650 °C verwendet man als Anoden poröse NiCr-Legierungen und für die Kathode Li-dotiertes NiO. Die Porendurchmesser dieser Materialien liegt im Bereich von 3 bis 20 µm, die Porosität zwischen 30 und 70 % und die spezifischen Oberflächen zwischen 0,1 bis 0,5 m² g⁻¹.

Elektrochemische Zellen mit einem keramischen Festelektrolyten, wie z. B. Yttrium-stabilisiertes ZrO₂ (YSZ) in der SOFC (*solid oxid fuel cell*), erfordern keramische Mischleiter. Die Betriebstemperaturen liegen im Bereich zwischen 700 und 950 °C. Die elektrische Leitfähigkeit in der SOFC-Anode wird durch feinverteilte Ni-Partikel in einer ZrO₂-Matrix erzielt (sog. Ni-Cermet). Die Kathode besteht aus mischleitenden Perowskiten, wie z. B. La_{1-x}Sr_xMnO₃.

Die Herstellung von keramischen Elektroden erfolgt nach folgenden Verfahren:

- Pulvertechnologie
- Naßpulver-Sprühverfahren (*wet powder spraying*, WPS)
- Plasmaspritzen
- Sputterverfahren

Abb. 4.23 zeigt beispielhaft den Verfahrensablauf zur Elektrodenherstellung nach der Pulver- und WPS-Technologie.

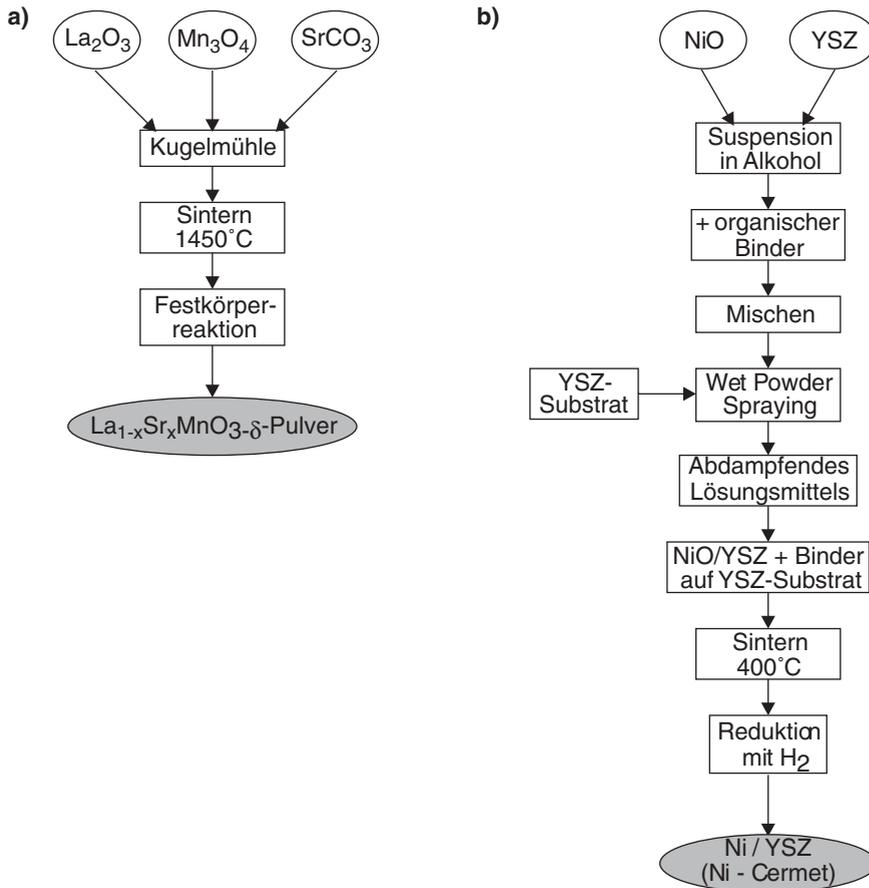


Abb. 4.23 Verfahrensablauf für die Herstellung von keramischen Elektrodenmaterialien: a) Pulvertechnologie; b) Naßpulver-Sprühverfahren (WPS)

Mit dem sogenannten Plasmaspritzen werden keramische Schichten auf Substrate aufgebracht. Reaktives Sputtern mit geeigneten *precursor*-Verbindungen erlaubt die Herstellung von dünnen keramischen Schichten für die Verwendung als Elektrodenmaterial.

4.2.5

Charakterisierung von Elektrokatalysatoren und Elektroden

Tab. 4.11 zeigt eine Zusammenstellung der physikalisch-chemischen Methoden zur Charakterisierung von Elektrokatalysatoren und Elektroden.

Tab. 4. 11 Physikalisch-chemische Methoden zur Charakterisierung von technischen Elektroden

Eigenschaft	Methode
chemische Zusammensetzung im Inneren des Elektrokatalysators bzw. der Elektrode	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) Photoelektronenspektroskopie (Auger, XPS) Röntgenmethoden (EDX)
Oberflächenzusammensetzung	XPS, Auger-Spektroskopie
Oberflächenmorphologie	Rasterelektronenmikroskopie (REM) optische Mikroskopie Rastertunnelmikroskopie (RTM) Rasterkraftmikroskopie (RKM)
Größe der Elektrokatalysatoroberfläche	BET-Methode Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)
Porenvolumen	Zyklische Voltammetrie (CV)
Porenverteilung	Physisorption von Inertgasen
Porendurchmesser	Quecksilberporosimetrie
elektrochemische Aktivität	CV Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)
chemische Stabilität	stationäre Stromdichte-Spannungs-Kurven Gewichtsänderungen chemische Analyse des Elektrolyten: AAS, Polarographie

Zu einer Gruppe zählen die elektrochemischen Methoden, mit denen man Aussagen über die Aktivität der Elektrode erhält. Zu diesen zählen insbesondere:

- stationäre Strom-Spannungs-Kurven
- zyklische Voltammetrie
- Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die zweite Gruppe sind die nicht elektrochemischen Methoden. Spektroskopische Untersuchungen dienen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Elektrode bzw. des Elektrokatalysators, und optische Methoden dienen zur Kontrolle der Partikelgröße und zur Bewertung der Morphologie der Elektrodenoberfläche. Damit können natürlich auch das Substrat und das Trägermaterial charakterisiert werden.

4.2.5.1 Elektrochemische Methoden

Die elektrochemischen Messungen an Vollelektroden, Kompositelektroden wie nach Abb. 4.5 oder auch porösen Elektroden können in konventionellen elektrochemischen Zellen erfolgen (siehe Abschnitt 2.4.5). Dazu werden zweckmäßigerweise Proben aus der Elektrodenproduktion oder Muster aus technischen Anlagen auf eine Größe von ca. 1 cm² zugeschnitten und in entsprechenden Halterungen eingebaut.

Die Aufnahme von stationären Stromdichte-Spannungs- bzw. Stromdichte-Überspannungs-Kurven und die elektrochemische Impedanzspektroskopie sollen hier nicht mehr weiter diskutiert werden (siehe dazu Abschnitt 2.4.5). Sie dienen in erster Linie zur Ermittlung kinetischer Daten der elektrochemischen Reaktionen.

Die zyklische Voltammetrie ist für die Charakterisierung von Elektrodenoberflächen eine sehr erfolgreiche Methode. Mit dieser läßt sich in der Praxis sehr schnell und mit geringem experimentellen Aufwand die Qualität einer Elektrode und die Reinheit des Elektrolyten beurteilen. Bei Abwesenheit von elektrochemisch aktiven Verbindungen ergibt ein zyklisches Voltammogramm (CV) in reinem Elektrolyten einen für jeden Elektrokatalysator typischen Strom-Spannungs-Verlauf. Abb. 4.24 zeigt eine Auswahl von CVs an Elektrodenmaterialien in unterschiedlichen Elektrolyten. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einem „elektrochemischen Spektrum“ oder von sogenannten Deckschichtdiagrammen der Elektrode in einem definierten Elektrolyten. Wenn nach jedem Potentialzyklus diesselben Strom-Potential-Kurven erhalten werden, kann man von einem stationären Verhalten der Elektrode im jeweiligen Elektrolyten und von reproduzierbaren Bedingungen ausgehen.

Man erkennt deutlich, daß bei derselben Elektrode – wie z. B. einer Au-Elektrode – das zyklische Voltammogramm Unterschiede in Schwefelsäure und Kaliumhydroxid zeigt. Den anodischen und kathodischen Strömen im CV werden bestimmte elektrochemische Reaktionen an der Elektrodenoberfläche zugeordnet. Die im anodischen Potentialdurchlauf – also wenn $d\varphi_{ME}/dt$ positiv ist – registrierten Ströme sind auf die Bildung des entsprechenden Metalloxids zurückzuführen.

Im Fall der Bleielektrode beispielsweise wird im anodischen Potentialdurchlauf Pb oxidiert und es bildet sich schwerlösliches $PbSO_4$:



Im zyklischen Voltammogramm (Abb. 4.24b) ist ein anodischer Peak bei ca. $-0,2$ V vs. RHE zu erkennen, der Reaktion 1-27 zugeordnet wird. Diese Reaktion läuft an der Anode eines Bleiakкумуляtors ab. Im kathodischen Rücklauf wird metallisches Blei wieder zurückgebildet, Reaktion 1-27 kehrt sich in ihrer Richtung um, und man erkennt den dazugehörenden kathodischen Peak bei ca. $-0,4$ V vs. RHE.

Abb. 4.25 zeigt ein vergrößertes Deckschichtbild einer Pt-Elektrode in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Im CV sind typische Bereiche zu erkennen, die der Adsorption und Desorption von Protonen bzw. der Bildung und dem Abbau einer Pt-Oxidschicht zuzuordnen sind.

Im Falle von Platin- und auch Goldelektroden kann die elektrochemisch aktive Elektrodenoberfläche durch die Auswertung von Deckschichtdiagrammen in Schwefelsäure als Elektrolyten bestimmt werden. Dabei geht man davon aus, daß die elektrochemische Adsorption von Protonen aus einem sauren Elektrolyten jeweils auf einem Pt-Atom stattfindet:



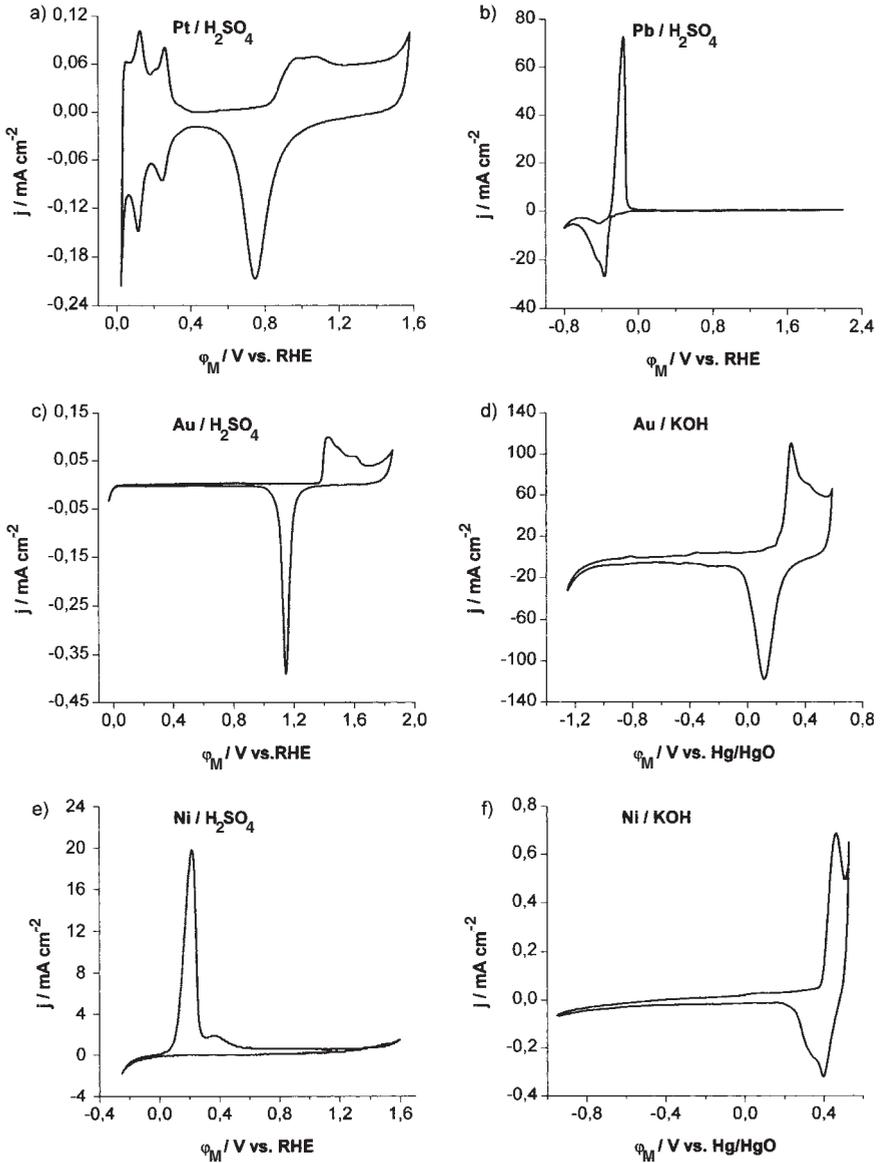


Abb. 4.24 Zyklische Voltammogramme (CV) an verschiedenen Elektroden; die Potentialvorschubgeschwindigkeit beträgt in allen Fällen $d\phi_{ME}/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$:
 a) Pt-Blech in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$;

b) Pb-Elektrode in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$;
 c) Au-Blech in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$;
 d) Au-Blech in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$;
 e) Ni-Blech in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$;
 f) Ni-Blech in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$

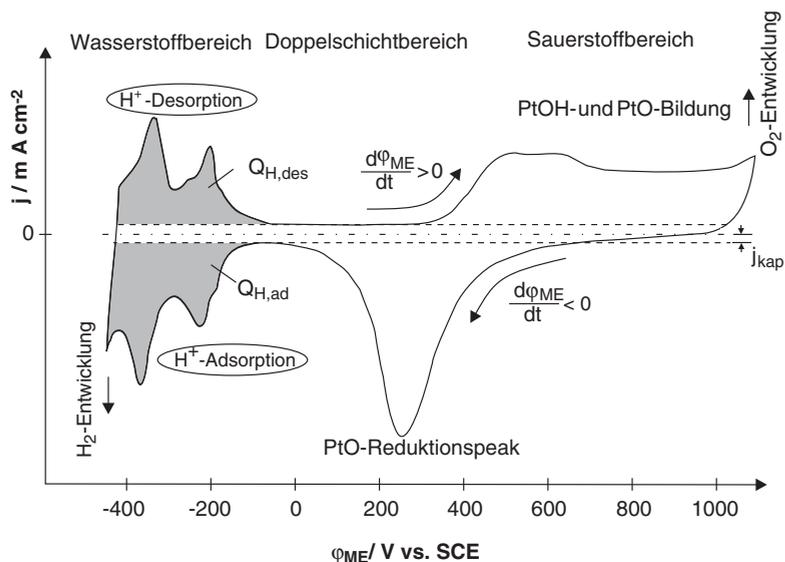


Abb. 4.25 CV einer Pt-Elektrode 1 mol dm⁻³ H₂SO₄ mit $d\varphi_{ME}/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Diese Reaktion an der Pt-Elektrode findet statt, wenn das Elektrodenpotential der Meßelektrode φ_{ME} linear mit der Zeit gesenkt wird, wenn also $d\varphi_{ME}/dt$ negativ ist (kathodischer Potentialdurchlauf). Die Ladungsmenge, die bei der Adsorption von einer Monolage H-Atomen auf der Pt-Oberfläche fließt, wird mit Adsorptionsladung $Q_{H,ad}$ bezeichnet.

Im anodischen Potentialdurchlauf, d. h. bei $d\varphi_{ME}/dt > 0$, wird die Schicht von adsorbierten H-Atomen elektrochemisch desorbiert, und es fließt die entsprechende Desorptionsladung $Q_{H,des}$:



Bei einer sauberen Pt-Elektrode und bei Abwesenheit einer elektrochemisch aktiven Spezies bzw. Verunreinigungen im Elektrolyten ist:

$$|Q_{H,ad}| = Q_{H,des} = Q_H \quad (4-35)$$

Zur Ermittlung von Q_H wird die Strom-Potential-Kurve des Deckschichtdiagramms im Potentialbereich des Wasserstoffbereichs integriert. Von dieser Ladungsmenge muß der Anteil der kapazitiven Ströme im sogenannten Doppelschichtbereich der Pt-Elektroden abgezogen werden. Die relevante Fläche ohne diesen Bereich ist in Abb. 4.25 schraffiert.

Für die Adsorptionsladung erhält man mit der Potentialvorschubgeschwindigkeit der Meßelektrode (in diesem Fall der Pt-Elektrode):

$$v = \frac{d\varphi_{ME}}{dt} \quad (2-223)$$

und dem geflossenen Strom folgenden Ausdruck:

$$Q_H = \frac{1}{v} \cdot \int_{\varphi_u}^{\varphi_o} I \cdot d\varphi_{ME} \quad (4-36)$$

Die Integration erfolgt graphisch in den gewählten Potentialgrenzen φ_u und φ_o (siehe Abb. 4.25) oder mit Hilfe entsprechender Auswerteprogramme, die mittlerweile integraler Bestandteil von modernen Potentiostaten für die Messung mit der Dreielektrodenanordnung sind. Über ein Eichexperiment kann die theoretische Ladungsdichte $Q_{H,therot}$ theoretisch ermittelt werden, die sich auf eine vollständige Bedeckung einer polykristallinen Platinoberfläche von 1 cm^2 Fläche mit H-Atomen bezieht. Folgender Wert ist in der Literatur bekannt [30]:

$$Q_{H,therot} = 210 \mu\text{C cm}^{-2} \quad (4-37)$$

Zu beachten ist in Gl. 4-37, daß man mit der flächenbezogenen Ladungsdichte in der Einheit C cm^{-2} rechnet. Mit diesem Wert kann dann die elektrochemisch aktive Elektrodenoberfläche A_W von Pt berechnet werden:

$$A_W = \frac{Q_H}{210 \cdot \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}} \quad (4-38)$$

Für die elektrochemische Reduktion des gebildeten Platinoxids in saurer Lösung nach:



wurde eine entsprechende Ladungsdichte bestimmt:

$$Q_{\text{PtO-Red}} = 440 \mu\text{C cm}^{-2} \quad (4-40)$$

und damit wird A_W :

$$A_W = \frac{Q_{\text{PtO-Red}}}{440 \cdot \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}} \quad (4-41)$$

Der gleiche Wert gilt auch für die Reduktion des Goldoxids. Hierfür wird der Peak im kathodischen Rücklauf an einer Goldelektrode ausgewertet.

Der Rauigkeitsfaktor f_R ist das Verhältnis von elektrochemisch aktiver Oberfläche zur geometrischen Oberfläche A_{geom} :

$$f_R = \frac{A_W}{A_{\text{geom}}} \quad (4-42)$$

Für ebene, d. h. mikroskopisch „glatte“ Elektroden ist f_R im Bereich von 1 bis 10. Poröse Elektroden haben große elektrochemisch aktive Oberflächen, und hier ist meist $f_R \gg 100$.

Mit der zyklischen Voltammetrie kann auf diese Weise die elektrochemisch aktive Oberfläche ermittelt werden. Mit Hilfe von Adsorptionsmessungen (siehe nächster Abschnitt) oder mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) kann die gesamte Oberfläche bzw. die Korngröße von Elektrokatalysatoren ermittelt werden (siehe Tab. 4.11). Damit sind dann Aussagen über den Ausnutzungsgrad des verwendeten Elektrokatalysators, z. B. bei porösen Elektroden oder in einer GDE möglich.

4.2.5.2 Nicht elektrochemische Methoden

Nach Tab. 4.11 zählen hierzu die spektroskopischen und chemischen Methoden. Auf eine detailliertere Betrachtung der genannten Methoden, die ein wichtiges Instrumentarium der elektrochemischen Oberflächenwissenschaften sind, kann im Rahmen dieses Buches nicht näher eingegangen werden. Spektroskopische Methoden zur Untersuchung von Katalysatoren für die heterogene Katalyse werden z. B. in [31] behandelt. Eine gute Einführung in die heterogene Katalyse liefert ebenfalls die Monographie von Hagen [32]. Die elektrochemische Oberflächenwissenschaft ist ein eigener Zweig der Physikalischen Chemie von Oberflächen. Einführende Übersichtsartikel zu Elektrodencharakterisierungen sind z. B. in [33, 34] veröffentlicht.

Die meisten spektroskopischen Methoden zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung im Inneren und an der Oberfläche einer Elektrode sind sogenannte ex-situ-Methoden. Zur Messung müssen die Elektroden aus der Zelle entnommen werden und in das Spektrometer, das sich meist im Hochvakuum befindet, überführt werden. Bei diesem Arbeitsschritt geht die Potentialkontrolle der Elektrode verloren, die elektrolytische Doppelschicht ist nicht mehr vorhanden.

Chemische Analysemethoden dienen dazu, die Zusammensetzung des Elektrolyten mit dem Fortgang einer Elektrolyse zu bestimmen. Mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) oder der Polarographie – übrigens eine sehr empfindliche elektrochemische Methode (siehe dazu [35]) – können Metall-Ionen in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. So können Aussagen über die chemische Stabilität der Elektrode getroffen werden.

Im Fall der porösen Elektroden ist die Bestimmung der Katalysatoroberfläche und die Charakterisierung des porösen Systems von Bedeutung. Während man mit der CV-Methode die elektrochemisch aktive Oberfläche eines Katalysators bestimmen kann, dient die Transmissionselektronenmikroskopie zur Ermittlung der Größe der Elektrokatalysatorpartikel. Die spezifische Oberfläche A_{spez} dieser Partikel – in der Einheit $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ – kann mit der in der heterogenen Katalyse bekannten Methode nach Brunauer-Emmet-Teller (BET) experimentell bestimmt werden (siehe dazu [31, 32]). Dabei wird das Volumen eines Inertgases (meist N_2) gemessen, das eine monomolekulare Bedeckung des Katalysatorkorns ergibt. Bei niederen N_2 -Drücken und konstanter Adsorptionstemperatur folgt die Monoschichtadsorption der Langmuir-Isothermen in der folgenden Form (vgl. Gl. 2-159):

$$\frac{V}{V_M} = \frac{K \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right)}{\left[1 + K \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right)\right]} \quad (4-43)$$

In Gl. 4-43 bedeutet: V das Volumen des adsorbierten Gases, V_M das spezifische Volumen einer Monoschicht des Gases (in der Einheit $\text{m}^3 \text{g}^{-1}$), K eine Konstante, p der Druck des Gases und p_0 der Dampfdruck des Gases bei der Adsorptionstemperatur.

Umformung von Gl. 4-43 ergibt:

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{b \cdot V_M} + \frac{p}{V_M} \quad (4-43a)$$

und eine Auftragung von p/V gegen p ergibt eine Gerade. Aus der Steigung kann V_M ermittelt werden. Die Adsorption von Stickstoff an der zu untersuchenden Probe erfolgt meist bei 77 K.

Die spezifische Oberfläche A_{spez} errechnet sich mit dem Wert von V_M , dem Molvolumen des Gases unter Normbedingungen (V_N) und mit der Fläche $A_{\text{Molekül}}$, die ein Molekül des adsorbierenden Gases einnimmt:

$$A_{\text{spez}} = \frac{V_M}{V_N} \cdot N_A \cdot A_{\text{Molekül}} \quad (4-44)$$

Für ein Stickstoffmolekül auf einer glatten Fläche ist $A_{\text{Molekül}} = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ [31].

Monoschichten werden nur bei geringen Gasdrücken erzielt und Gl. 4-43 gilt nur bis zu $p/p_0 = 0,1$. Bei höheren Drücken werden mehrere Schichten des Gases adsorbiert. Unter diesen Bedingungen gilt die von Brunauer, Emmett und Teller formulierte Beziehung:

$$\frac{p}{V \cdot (p - p_0)} = \frac{1}{V_M \cdot c} + \frac{(c-1)}{V_M \cdot c} \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (4-45)$$

Die Konstante c beinhaltet die Adsorptions- und Kondensationsenthalpie des Gases (H_{ad} bzw. H_{kond}). Für die BET-Konstante c wird folgende Berechnungsformel angegeben:

$$c = e^{\left(\frac{H_{\text{ad}} - H_{\text{kond}}}{RT}\right)} \quad (4-46)$$

Für bestimmte Stoffklassen ergeben sich bei definierter Temperatur konstante Werte von c .

Gl. 4-45 ist eine gut auswertbare Geradengleichung und eine Auftragung von $[p/V(p - p_0)]$ gegen p/p_0 ergibt aus dem Achsenabschnitt den Wert von V_M (siehe dazu die Diskussion an einem Beispiel in [31]).

Die Gl. 4-45 gilt bis $p/p_0 = 0,3$. Steigt der Gasdruck weiter an, beginnt die Kapillarkondensation in den Mikroporen. Die Physisorption eines Inertgases bei hohen Drücken ist dann auch die Methode zur Untersuchung des Porensystems einer drei-

dimensionalen Elektrode. Hier macht man sich gerade die Tatsache zu Nutze, daß ein Gas in den Mikroporen eines Festkörpers zu einer Flüssigkeit kondensiert. Dies geschieht bei Drücken, die unterhalb des Sättigungsdampfdrucks des Gases bei der Adsorptionstemperatur liegen. Für die Berechnung der Porengrößenverteilung wird die Desorptionsisotherme aufgenommen. Die Abhängigkeit zwischen dem Druck und dem Porenradius r_p wird durch die Kelvin-Gleichung beschrieben:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{V}{R \cdot T} \cdot \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{r_p} \quad (4-47)$$

mit dem Molvolumen V , der Oberflächenspannung des Adsorbats, dem Kontaktwinkel θ zwischen der Flüssigkeit und dem Festkörper.

Die gebräuchlichste Methode zur Bestimmung der Porenverteilung in Festkörpern ist jedoch die Quecksilberporosimetrie (siehe Tab. 4.11). Die Porengrößenverteilung wird bestimmt durch Messung des Volumens an Quecksilber, das unter Druck in die Poren gelangt. Zwischen Druck und Porenradius gilt folgende Beziehung:

$$p = \frac{2 \cdot \pi \cdot \gamma \cdot \cos \alpha}{r_p} \quad (4-48)$$

mit der Oberflächenspannung γ von Quecksilber und dem Kontaktwinkel α zwischen Quecksilber und der Katalysatoroberfläche. Bei Drücken von 0,1 bis 200 MPa können Porengrößen im Bereich von 3,75 bis 7500 nm ermittelt werden [32].

4.2.6

Anwendungen von technischen Elektroden

Wie die vorhergehenden Abschnitte gezeigt haben, gibt es eine Vielzahl unterschiedlichster Elektrodentypen. Sie stellen – wenn man an die dreidimensionalen Elektroden denkt – selbst ein komplex aufgebautes System innerhalb eines elektrochemischen Reaktors dar. Die reaktionstechnischen Modelle zur Beschreibung des Strom-Potential-Verhaltens in Verbindung mit dem Stofftransport konnten nur gestreift werden. Dazu gibt es eine Vielzahl von Parametern, wie Größe der Elektrokatalysatorpartikel, elektrochemisch aktive und spezifische Oberfläche, Porenstruktur etc. Ebenso gibt es eine Vielzahl von Methoden zur experimentellen Charakterisierung von technischen Elektroden (siehe Tab. 4.11). Schließlich hat der Aufbau der Elektrode einen entscheidenden Einfluß auf die Konstruktion des Reaktors. Wir werden darauf noch zurückkommen.

Die Anwendungsbereiche von Elektroden in der ECVT wurden z. T. bei der Vorstellung der einzelnen Typen und bei der Darstellung der Herstellungsverfahren genannt. Tab. 4.5 zeigt beispielsweise Anwendungen von leitfähigen Metalloxiden in der chemischen Industrie. Einsatzgebiete von Elektrokatalysatoren als Anoden- bzw. Kathodenmaterial in Abhängigkeit vom verwendeten Elektrolyten sind in Tab. 4.6 aufgelistet.

Pt ist trotz des hohen Preises ein sehr häufig verwendeter Elektrokatalysator in großtechnischen Elektrolyseverfahren und für Brennstoffzellen. Beispiele für die

Verwendung von Edelmetallen und Metalloxiden in der chemischen Technik zeigt Tab. 4.12.

Tab. 4.12 Beispiele für technischen Anwendungen von Elektrodenmaterialien auf Basis von Edelmetallen (aus [9])

Elektrokatalysator	Elektrodentyp	Produkt	geschätzte Produktionskapazität	geschätzte Elektrodenfläche / $\times 10^3 \text{ m}^2$
RuO ₂ , IrO ₂	Elektrolyseanode	Chlor	4×10^7 t pro Jahr	1000
Ag ₂ O	Batterieanode	elektrische Energie	750 Millionen Stück pro Jahr	
Pt/IrO ₂	Elektrolyseanode	Chlorat	10^6 t pro Jahr	70
Pt und Pt-Legierungen	Anode und Kathode in Brennstoffzellen	elektrische Energie	4100 MW pro Jahr (2000)	6–17 t Pt pro Jahr
RuO ₂ , IrO ₂	Elektrolyseanode	Hypochlorit	5600 (1984)	210
Pt	Elektrolyseanode	Persulfat	62 (1989)	2,3
Pt/Ti	Hilfsanode	Galvanotechnik		
Pt/Ti	Anode	Korrosionsschutz		

In vielen technischen Elektrolyseverfahren werden bereits z. T. seit Jahrzehnten altbewährte Elektrodenmaterialien eingesetzt. Dazu zählen insbesondere auch Elektroden aus Graphit und Kohle, die als Fest- bzw. Wirbelbettelektroden, als Träger in Gasdiffusionselektroden und in vielen Schmelzflußelektrolysen eingesetzt werden.

Quecksilberelektroden werden für elektrochemische Reduktionsreaktionen in wässrigen Elektrolyten verwendet. Der Grund dafür ist, daß durch die hohe Überspannung für die Wasserstoffentwicklung der Stabilitätsbereich eines wässrigen Elektrolyten nach negativen Elektrodenpotentialen erweitert werden kann (siehe Abb. 4.3). Die klassische großtechnische Anwendung von Quecksilberelektroden ist im Amalgamverfahren der Chloralkalielektrolyse (siehe Abschnitt 6.2). Die Anwendung dieses flüssigen Elektrodenmaterials für elektrochemische Syntheseverfahren ist jedoch nur dann sinnvoll, wenn in dem Chemiebetrieb die Erfahrungen und die Infrastruktur für den Umgang mit Quecksilber vorhanden sind. Hier sind insbesondere die Toxizität dieses Metalls und die Emissionen von Quecksilber zu beachten.

Eine kleine Auswahl von Herstellern von Elektrokatalysatoren, Komponenten von Elektroden, wie z. B. Diffusionsschicht, Trägermaterial, etc., und kompletten technischen Elektroden sind in Tab. 4.13 genannt.

Tab. 4.13 Kleine Auswahl von Herstellern von Elektrokatalysatoren und Komponenten für technische Elektroden (bei internationalen Firmen wird die Niederlassung in Deutschland genannt)

Firma	Produkt
Atraverda Ltd., Sheffield/UK	Ebonex [®] -Elektroden (Magneli-Phasen aus TiO ₂)
Chemviron Charcoal Cloth Int., Neu-Isenburg	Kohlenstoffträgermaterial, Graphitgewebe
CONDIAS, Itzehoe	DIACHEM [®] -Elektroden (BDD)
Degussa, Hanau-Wolfgang	Edelmetalle für Elektrokatalysatoren, Edelmetalloxide, Pt-Mohr
DeNora Deutschland, Rodenbach	Elektroden für die Chloralkalielektrolyse (DSA)
Electrosynthesis, USA	Glaskohlenstoffelektroden, Gewebe, metallische Schäume
ETEK, USA	Pt-Mohr, Pt-Legierungen, geträgerte Elektrokatalysatoren, GDEs
Gaskatel, Kassel	GDE für alkalische Brennstoffzellen und Elektrolyseverfahren
Goodfellow, Bad Nauheim	Vollelektroden (Bleche, Netze, Pulver, etc.) aus Edelmetallen (Pt, Au, Ir, etc.)
W.L. Gore, Elkton/USA	Membran-Elektroden-Einheiten für Brennstoffzellen
JL Goslar, Goslar und Hamburg	Batterieprodukte, Bleianoden für Metallgewinnungs- elektrolysen (Zn, Cu)
Hauner Metallische Werkstoffe, Röttenbach	Reinstmetalle
H.C. Starck, Goslar	Batterie-Elektroden (z.B. sphärisches Ni(OH) ₂)
HTW Hochtemperatur Werkstoffe, Thierhaupten	Glaskohlenstoffkugeln für Fest- und Wirbelbettelektroden
Kynol Europa, Hamburg	Kohlenstoffprodukte (Carbonfasern, Gewebe, Papiere, Glaskohlenstoff)
MarkeTech International, Port Townsend WA/USA	Ni-Schwammelektroden, Metallhydridelektroden (Batterien) Elektroden für Hochtemperatur-Brennstoffzellen (LaCaMnO _x , etc.) keramische Festelektrolyte (ZrO ₂ /Y ₂ O ₃ , CeGdO _x , etc.)
MaTeck, Jülich	Reinstmetalle, Einkristallelektroden
Johnson Matthey, Karlsruhe	Elektrokatalysatoren (Edelmetalle, u. a.)
Metakem, Usingen	Pt auf Ti-Substrat, Ti Nb-Anoden, Mischoxidnanoden auf Ti-Substrate BDD auf Nb, Ta, Ti, W, Zr-Substrate
Deutsche Metrohm, Filderstadt	Laborelektroden (elektrochemische Analytik)
Nihon Carbon, Japan	Kohlenstoffelektroden
OMG, Hanau-Wolfgang	Pt-Mohre, geträgerte Elektrokatalysatoren, MEE für Brennstoffzellen
SGL Carbon, Meitingen/ Deutschland	Graphit- und Kohleelektroden, Glaskohlenstoff (Fest- und Wirbelbettelektroden)
Sigma-Aldrich, Taufkirchen	Edelmetallelektroden (Bleche, Drähte, Folien, Netze, etc)
Sorapec, Frankreich	Glaskohlenstoffelektroden, Gewebe, metallische Schäume
Toray Textiles Europe, Nottingham/UK	Graphitpapier (Diffusionsschichten für GDEs)

Oft sind Elektroden- bzw. Komponentenhersteller ihrerseits Zulieferer für Hersteller von elektrochemischen Reaktoren, die dann komplette Elektrolyseanlagen fertigen. Diese werden für die großtechnische Chloralkalielektrolyse und für anorganische und organische Elektrosynthesen eingesetzt. Das gleiche gilt für Firmen, die Komponenten an Hersteller von Batterien und Brennstoffzellen liefern und sich auf die Fertigung z. B. von Elektrokatalysatoren, Trägermaterialien, Diffusionschichten, etc. sowie von speziellen Verbundmaterialien, wie z. B. MEEs, spezialisiert haben.

4.3 Separatoren

Wenn die beiden Elektroden in einem elektrochemischen Reaktor nicht voneinander getrennt sind, können die an den elektrochemischen Reaktionen beteiligten Edukte oder Produkte von der einen Elektrode zu anderen Elektroden wandern und dort zu unerwünschten Nebenreaktionen führen. Die Folge ist eine Herabsetzung der Stromausbeute für den gewünschten Prozeß. Gleichzeitig wird damit die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens in Frage gestellt.

4.3.1 Funktion und Typen von Separatoren

Das klassische Beispiel für die Notwendigkeit eines Separators innerhalb des elektrochemischen Reaktors ist die Chloralkalielektrolyse (siehe dazu Abschnitt 6.2). Das gewünschte Produkt an der Anode ist Chlor (zum Mechanismus siehe Abschnitt 2.4.4.4):



An der Kathode läuft die H_2 -Entwicklung und gleichzeitig die Bildung von OH^- -Ionen ab:



In einer ungeteilten Zelle diffundieren und migrieren die OH^- -Ionen zur positiven Anode, an der sie mit dem gebildeten Chlor chemisch zu Hypochlorit und Chlorid reagieren:



In der Nähe der Anode steigt im Verlauf der Elektrolyse die ClO^- -Konzentration an. Die Hypochlorit-Ionen werden dann elektrochemisch zu Chlorat-Ionen (ClO_3^-) oxidiert:



Damit wird die gebildete Natronlauge mit ClO^- und ClO_3^- und das Chlorgas mit Sauerstoff verunreinigt. Aus der Sicht der elektrochemischen Reaktionstechnik genauso bedeutend ist jedoch die Tatsache, daß die Stromausbeute in bezug auf die Chlorproduktion stark verringert wird.

Die Verfahrensentwicklung einer Chloralkalielektrolyse steht und fällt deshalb mit der Suche nach einem geeigneten Separator. Eine weitere Lösungsmöglichkeit besteht in der Modifikation des gesamten Verfahrens in der Weise, daß die oben genannten unerwünschten Nebenreaktionen gar nicht erst auftreten können. In der Anfangsphase der Chloralkalielektrolyse in der Mitte des 19. Jahrhunderts hat man zuerst verschiedene Asbestmaterialien getestet und damit das sogenannte Diaphragmaverfahren entwickelt. Weitere Einzelheiten zur Chloralkalielektrolyse folgen in Abschnitt 6.2.

Weitere Beispiele für den Einsatz von Separatoren sind die Schmelzflußelektrolyse von Metallen, die zahlreichen elektrochemischen Synthesen, die elektrochemische Abwasserbehandlung und die Wasserelektrolyse. Wie im Fall der Wasserelektrolyse kann es im Extremfall bei Abwesenheit eines Separators zu Explosionen kommen, wenn nämlich der an der Kathode gebildete Wasserstoff mit dem Sauerstoff von der Anode in der bekannten chemischen Knallgasreaktion reagiert. Ein großer Anwendungsbereich von Separatoren ist schließlich die Batterietechnik. Hier ist der Separator als Abstandhalter zwischen den beiden Elektroden angeordnet, um Kurzschlüsse zu vermeiden.

Bei den Separatoren unterscheidet man nach dem Aufbau prinzipiell zwischen den porösen Separatoren und den Membranen. Materialien für Separatoren und deren Eigenschaften sind in Tab. 4.14 zusammengefaßt.

Tab. 4.14 Materialien und Eigenschaften von Separatoren für elektrochemische Reaktoren

	poröse Separatoren / Diaphragmen	Membranen
Eigenschaften	<ul style="list-style-type: none"> – elektrisch isolierend – hohe Porosität – gute Elektrolytaufnahme – homogene Struktur – chemische, mechanische, thermische Stabilität 	<ul style="list-style-type: none"> – Überföhrungszahl für wanderndes Ion nahe 1 – Wassergehalt – elektroosmotische Eigenschaften – hohe ionische Leitfähigkeit – gasdicht – chemische, mechanische, thermische Stabilität – geringes <i>fouling</i>-Verhalten
Materialien	<ul style="list-style-type: none"> Papiere, mikroporöse Polyethengewebe, Polytetrafluorethen, gesintertes PVC, Mikroglasfasern, Phenol-Formaldehyd-Harze, Vließstoffe (Polyolefine, Polypropylen, Polyamid) Keramiken (ZrO_2/Polsulfon, Ni/NiO) Asbest 	<ul style="list-style-type: none"> polymere Festelektrolyte, Ionenaustauschermembranen, keramische Membranen (hohe Temperaturen)

4.3.2

Poröse Separatoren oder Diaphragmen

Die porösen Separatoren werden auch als mechanische Diaphragmen bezeichnet und bestehen aus elektrisch nicht leitenden Materialien. Sie stellen Trennsysteme mit einer bestimmten Porosität und Porenverteilung dar. Sie fungieren als Barrieren zwischen den Elektroden und hemmen die Konvektion und Diffusion von geladenen und ungeladenen Verbindungen sowie von Gasen. Die Anforderungen an Diaphragmen sind in Tab. 4.14 aufgeführt. Das gesamte Separatorsystem sollte insbesondere über eine ionische Leitfähigkeit verfügen. Gegenüber der Migration sollte der Separator nämlich kein Hindernis darstellen, weil ja sonst der elektrische Kontakt im gesamten Stromkreis unterbrochen sein würde. Das Diaphragma sollte deshalb mit dem jeweiligen Elektrolyten getränkt bzw. gefüllt sein. Das poröse Separatormaterial sollte eine gute Aufnahmefähigkeit für den Elektrolyten besitzen. Diese wird in den Datenblättern der Hersteller als die Masse des von dem Separatormaterial aufgenommenen Elektrolyten bezogen auf die Separatorfläche angegeben. Alternativ wird auch das aufgenommene Elektrolytvolumen auf das Separatorvolumen bezogen.

Der elektrische Widerstand R_{Sep} ist die entscheidende Kenngröße von Separatoren. Er ergibt sich als Differenz zwischen dem Widerstand des mit dem Elektrolyten gefüllten Separators und dem Widerstand des reinen Elektrolyten:

$$R_{\text{Sep}} = (R_{\text{Sep}} + R_{\text{El}}) - R_{\text{El}} \quad (4-53)$$

Für Separatoren führt man einen sogenannten Labyrinthfaktor T ein:

$$T = \frac{l_{\text{Sep}}}{d} \quad (4-54)$$

mit der Länge l_{Sep} , die ein Ion bei seiner Wanderung durch den Separator zurücklegt, und der Separatordicke d . Die Porosität von Separatoren ist wie folgt definiert:

$$P = \frac{A_{\text{innen}} \cdot l_{\text{Sep}}}{A \cdot d} \quad (4-55)$$

mit der inneren Oberfläche des Separators A_{innen} und der aktiven Separatorfläche A . Die innere Oberfläche ergibt sich dann wie folgt:

$$A_{\text{innen}} = A \cdot \frac{P}{T} \quad (4-56)$$

Der Widerstand eines Separators kann bei Kenntnis der Porosität und des Labyrinthfaktors des Separatormaterials berechnet werden. Mit der spezifischen Leitfähigkeit des verwendeten Elektrolyten ergibt sich:

$$R_{\text{Sep}} = \frac{d}{\kappa_{\text{El}} \cdot A} \cdot \left(\frac{T^2}{P} - 1 \right) \quad (4-57)$$

Beispiel 4.4

Ein Batterieseparator aus Polyethen mit einer Dicke von $d = 0,25$ mm ist mit verdünnter Schwefelsäure ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) gefüllt. Die Porosität des Separators beträgt laut Datenblatt des Herstellers $P = 0,6$ und der Labyrinthfaktor $T = 1,3$. Zu ermitteln ist der Flächenwiderstand des Separators bei 25°C .

Lösung:

Die spezifische Leitfähigkeit der Schwefelsäure beträgt laut den Daten in Tab. 2.1 $\kappa_{\text{El}} = 0,346 \text{ S cm}^{-1}$. Einsetzen der Werte in Gl. 4-57 ergibt:

$$R_{\text{Sep}} = \frac{0,025 \cdot \text{cm}}{0,346 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} \cdot \left(\frac{1,3^2}{0,6} - 1 \right) = 0,131 \cdot \Omega \cdot \text{cm}^2$$

Typische Materialdaten von Separatoren für Bleibatterien mit Schwefelsäure als Elektrolyten sind in Tab. 4.15 zusammengefaßt. Für alkalische Batterien, wie z. B. Nickel/Cadmium-, Nickel/Metallhydrid- oder Zink/Luft-Zellen (siehe dazu Abschnitt 7.2) werden häufig Vließstoffe verwendet, die dann in der Batterie mit KOH getränkt sind (siehe Tab. 4.16). Weitere Diaphragmen sind die in Tab. 4.14 aufgeführten keramischen Materialien, wie das mit Polysulfon gefüllte ZrO_2 oder Ni/NiO, die meist mit KOH getränkt sind. Sie weisen bei Temperaturen von 90°C einen höheren Flächenwiderstand auf, der im Bereich von 100 bis $300 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ liegt [4].

Tab. 4.15 Separatoren für saure Bleibatterien in stationären Anwendungen (aus [36])

	Polyethen	Phenol-Formaldehyd-Harz	Mikroporöses PVC	gesintertes PVC
Lieferant	Daramic Inc. [37]	Daramic Inc. [37]	AMER-SIL [38]	Jungfer GmbH [39]
Markenname	DARAMIC Industrial CL	DARAK 5005	AMER-SIL HP	gesintertes PVC
Gewebedicke / mm	0,5	0,5	0,5	0,5
durchschnittlicher Porenradius / μm	0,1	0,5	0,5	15
H_2SO_4 -Aufnahme / $\text{cm}^3 \text{ m}^{-2}$	280	200	220	350
Widerstand R_{sep} / $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$	240	110	150	300

Tab. 4.16 Vließstoffseparatoren für alkalische Batterien der Firma Freudenberg, Weinheim ([40]); PVA: Polyvinylalkohol, PA: Polyamid, PP: Polypropen, PE: Polyethen

	PVA-Vließstoff	PA-Vließstoff	PE/PP-Vließstoff
Markenname	Viledon FS 2183	Viledon FS 2117	Viledon FS 2123 WI
Dicke / mm	0,33	0,33	0,26
Aufnahmevermögen (30% KOH) / g m ²	≥ 350	≥ 300	150
durchschnittlicher Porenradius / μm	18	20	20
Porosität / %	84	81	71
Widerstand R _{sep} in KOH / mΩ cm ²	40	40	70

Eine Auswahl von Separatorherstellern zeigt Tab. 4.17.

Tab. 4.17 Hersteller von Separatoren für elektrochemische Reaktoren

Firma	Produkte	
Celanese, Charlotte/USA	Separatoren für Batterien und elektrochemische Superkondensatoren (Papiere, Vließstoffe, Kunststoffgewebe, etc.)	
Daramic, Inc. Norderstedt/Deutschland		
Freudenberg, Weinheim/Deutschland		
Jungfer, Feistritz/Österreich		
SciMAT Ltd., Dorcan/UK		
Saint-Gobain Vetrotex, Willich/Deutschland		
Asahi Glass, Tokyo/Japan		Ionenaustauschermembranen (Polymerelektrolyte)
DuPont, Wilmington/USA		
Eurodia, Wissous/Frankreich		
FuMaTech, St. Ingbert/Deutschland		
W.L. Gore, Elkton/USA		
Tokuyama Corp., Yamaguchi/Japan		

4.3.3

Membranen

Die Separatoren diesen Typs bestehen meist aus polymeren Festelektrolyten, die als Ionenaustauschermembranen fungieren. Das Anforderungsprofil dieser Materialien für die Verwendung als Separatoren ist in Tab. 4.14 und eine Auswahl von Herstellern in Tab. 4.17 zusammengestellt.

Ionenaustauschermembranen wurden bereits im Zusammenhang mit der Behandlung der Elektrolyte (siehe Abschnitt 2.1) sowie der Migration und der Anwendung in der Elektrodialyse (siehe Abschnitt 3.3.2.3 und 3.3.2.4 und Tab. 3.4) behandelt. Danach sind die Überföhrungszahlen einer Kationen- oder Anionenaustauschermembran ein Maß für den Anteil einer Ionensorte am gesamten Stromfluß. Wie bereits mit Gl. 3-122 diskutiert, wird der Strom dadurch begrenzt. In der

Praxis sind die Überföhrungszahlen t^+ bzw. $t^- < 1$. Dies bedeutet, daß die Wanderung des Gegenions auch mitbedacht werden muß.

Separatoren aus Ionenaustauschermembranen werden zur zentralen Komponente in einem elektrochemischen Reaktor, wenn es auf die Trennung von Ionen aus einer Reaktionslösung ankommt. Die neuen polymeren Festelektrolyte haben deshalb die elektrochemischen Trennverfahren sehr befruchtet. Zu nennen ist hier vor allem die Elektrodialyse. Weitere praktische Beispiele in diesem Zusammenhang werden in Abschnitt 6.5 behandelt.

In elektrochemischen Syntheseverfahren ist die Lebensdauer der Ionenaustauschermembranen zu beachten. Unter *fouling* (siehe Tab. 4.13) versteht man den Einbau von großen organischen Ionen in die Polymermatrix bzw. die Belegung der Membranoberfläche mit organischen Verunreinigungen. Dies führt zu einer Erhöhung des Separatorwiderstands und zu einem Verlust der Ionenselektivität. Hierzu zählt auch die Störung durch meist zweiwertige Metall-Ionen in der Reaktionslösung, die je nach pH-Wert in der Membran als schwerlösliche Hydroxide ausfallen können.

Ein weiterer interessanter Aspekt der elektrochemischen Reaktionstechnik wurde bereits im Zusammenhang mit der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten (Abschnitt 4.2.2.3) genannt. In diesem speziellen Fall ist der Separator und der Elektrolyt identisch. In der Ionenaustauschermembran findet der ionische Ladungstransport statt. Gleichzeitig werden in einer Brennstoffzelle oder in einem Wasserelektrolyseur Wasserstoff und Sauerstoff voneinander getrennt.

Da sich der gesamte Spannungsverlust in einem Reaktor aus allen Widerstandsanteilen zusammensetzt (siehe dazu Abschnitt 4.4.5) d. h. auch aus den Widerständen des Elektrolyten und des Separators, hat man durch den Einsatz einer MEE auf diese Weise einen Widerstandsanteil „eingespart“. Der Innenwiderstand eines Reak-

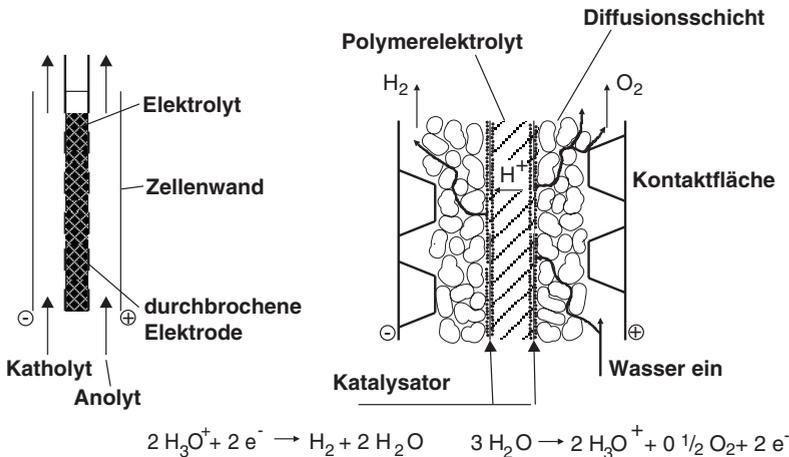


Abb. 4.26 Ionenaustauschermembranen dienen als polymere Festelektrolyten und gleichzeitig als Separatoren; die Elektroden werden direkt auf den Elektrolyten aufgebracht (Membran-Elektroden-Einheiten)

tors wird damit deutlich herabgesetzt. Die Elektroden können direkt auf den Elektrolyten bzw. Separator aufgebracht werden. So ergibt sich ein sehr kompakter Zellaufbau. Zwei Beispiele zeigt Abb. 4.26 über die Wasserelektrolyse mit einem polymeren Festelektrolyten. Eine durchbrochene Elektrode wird in Netz- oder Gitterform direkt auf den Festelektrolyten gelegt. Im zweiten Fall werden zwei GDEs direkt auf den Festelektrolyten gepreßt, und man erhält eine Membran-Elektroden-Einheit (siehe Abb. 4.15b).

4.4

Elektrochemische Reaktoren

Der Elektrolyt, die Elektroden und der Separator sind die wichtigsten aktiven Komponenten eines elektrochemischen Reaktors. Diese wurden eingehend in den vorhergehenden Abschnitten behandelt. Wir kommen nun zum eigentlichen Objekt der elektrochemischen Reaktionstechnik: dem elektrochemischen Reaktor.

4.4.1

Aufbau von elektrochemischen Reaktoren

In Analogie zu den konventionellen chemischen Reaktoren kann man die Reaktoren in der ECVT nach folgenden vier Grundtypen einteilen (siehe Abb. 4.27):

- stationärer Rührkessel
- kontinuierlicher Rührkessel
- Durchflußreaktor
- Rührkesselkaskade

Der stationäre Rührkessel wird auch als Satz- oder Tankreaktor (engl.: *batch reactor*) bezeichnet und arbeitet diskontinuierlich. Er wird häufig in der Galvanotechnik eingesetzt, in der Werkstücke durch metallische Abscheidung modifiziert werden. Des weiteren findet dieser Reaktortyp in elektrochemischen Syntheseverfahren seine Anwendung.

In einem kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor (engl.: *continuous stirred tank reactor*, CSTR) gibt es einen Zu- und Ablauf für die Edukte und Produkte. Er wird u. a. für Metallgewinnungselektrolysen angewendet. Der Durchflußreaktor (engl.: *plug flow reactor*, PFR) ist analog einem Strömungsrohrreaktor in der heterogenen Katalyse aufgebaut. Er enthält meist planparallele Elektroden mit definiertem Abstand, und bedarfsweise trennt ein Separator den Reaktor in einen Kathoden- und Anodenraum. Dadurch, daß der Elektrolyt mit den elektrochemisch aktiven Verbindungen durch den Reaktor geleitet wird, können die Parameter für den Stofftransport sehr gut eingestellt werden. Dieser Reaktortyp wird für eine Vielzahl von elektrochemischen Synthesen, wie z. B. die Chloralkali- und die Wasserelektrolyse, und für Brennstoffzellen verwendet. Von seinem prinzipiellen Aufbau her ist der Durchflußreaktor der am meisten verwendete Reaktortyp. Wir werden noch mit einigen Beispielen darauf zurückkommen.

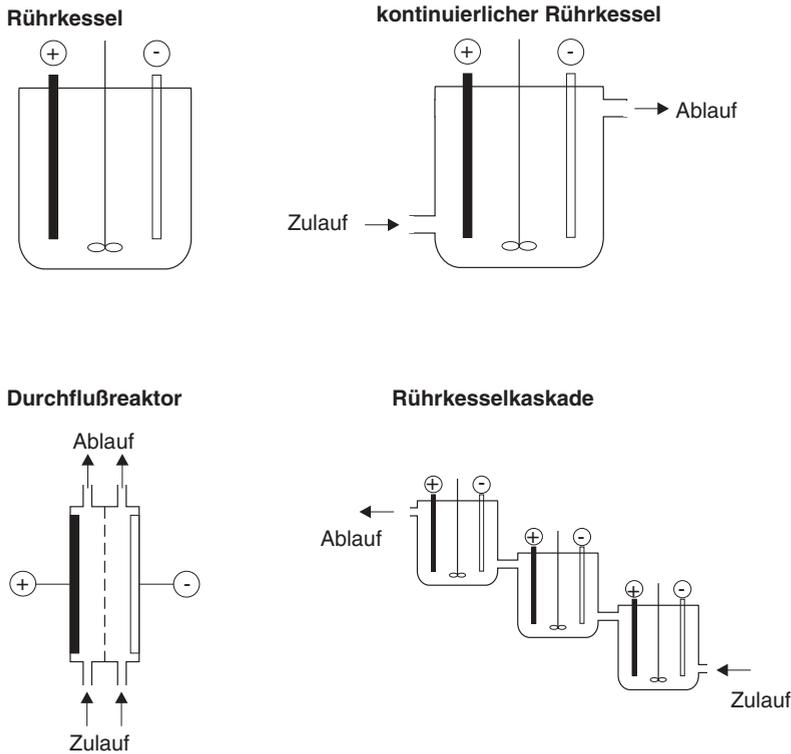


Abb. 4.27 Grundtypen von elektrochemischen Reaktoren; bei dem Durchflußreaktor ist ein Separator als gestrichelte Linie eingezeichnet

Schließlich ist der Rührkesselkaskadenreaktor zu nennen, bei dem mehrere kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktoren in Serie geschaltet werden. Der Kaskadenreaktor wird in der Galvanotechnik, der elektrochemischen Umwelttechnik und für Syntheseverfahren verwendet.

Mögliche Anordnungen der Elektroden und Separatoren für Reaktoren mit planparallelen Elektroden zeigt schematisch Abb. 4.28. Diese Reaktoren werden entweder im *batch*-Betrieb geführt oder enthalten einen Zu- und Ablauf und werden dann als kontinuierlicher Rührkessel oder Durchflußreaktor betrieben.

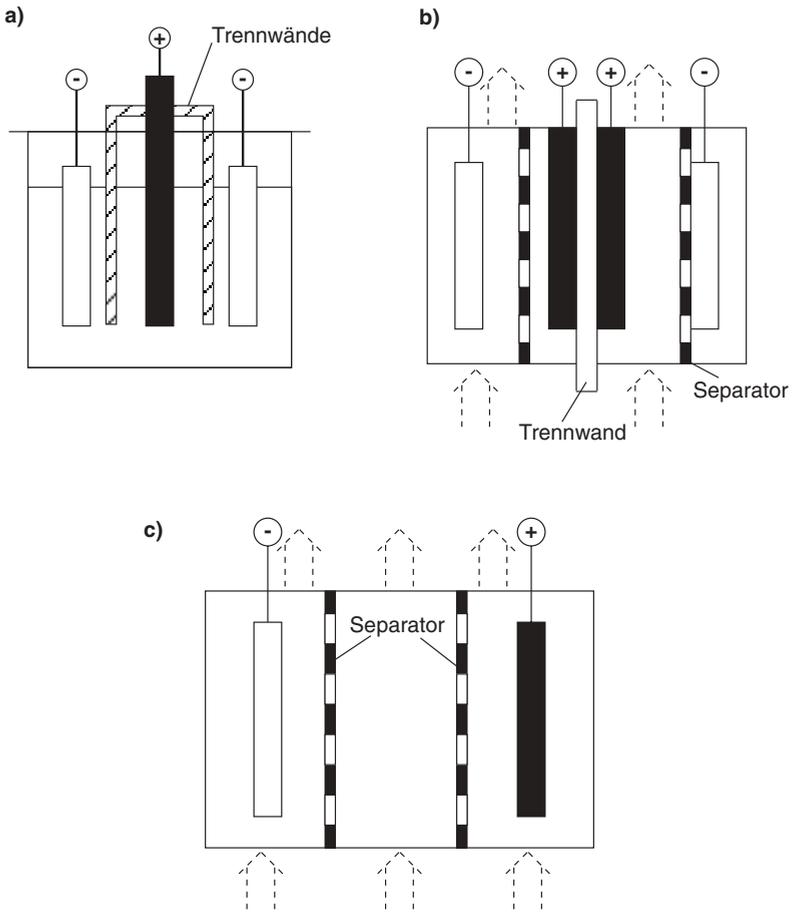


Abb. 4.28 Varianten für die Anordnung von Elektroden und Separatoren in elektrochemischen Reaktoren; sie können entweder als Tankreaktoren oder als Durchflußreaktoren (siehe gestrichelte Pfeile) betrieben werden

Fest- und Wirbelbettreaktoren stellen insofern eine Sonderform des Durchflußreaktors dar, als die dreidimensionalen Elektroden den gesamten Strömungskanal ausfüllen. Abb. 4.29 zeigt für diesen Reaktortyp die prinzipiell möglichen Bauarten (vgl. dazu Abb. 4.13 und Abschnitt 4.2.3.2).

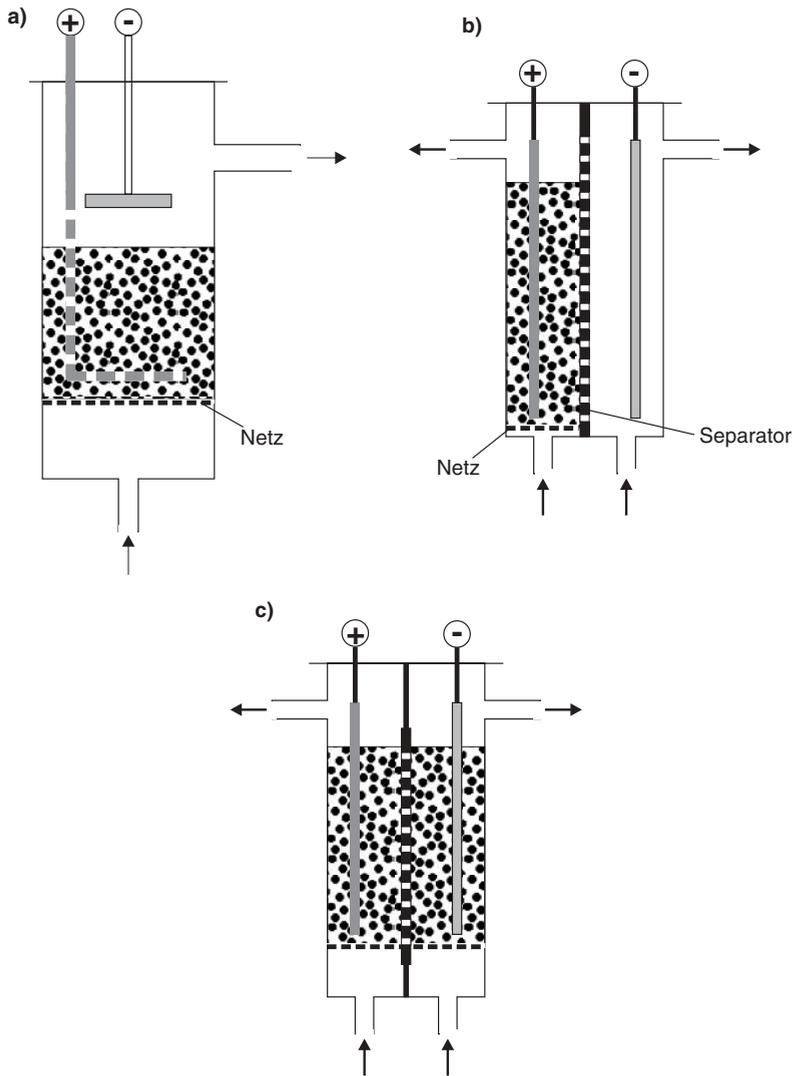


Abb. 4.29 Varianten für elektrochemische Fest- und Wirbelbettreaktoren für den kontinuierlichen Betrieb: a) ungeteilte Zelle mit einer Bettelektrode; b) geteilte Zelle mit einer Bettelektrode; c) geteilte Zelle mit zwei Bettelektroden

4.4.2

Einzelzelle und Zellenstapel

Bisher haben wir den elektrochemischen Reaktor als eine Einzelzelle mit jeweils einer Anode und Kathode betrachtet. Mehrere Einzelzellen können zu einer Zellenbatterie oder besser gesagt zu einem Zellenstapel (engl.: *stack*) zusammengeschaltet werden. Man unterscheidet die monopolare und bipolare Verschaltung von Zellen (siehe Abb. 4.30).

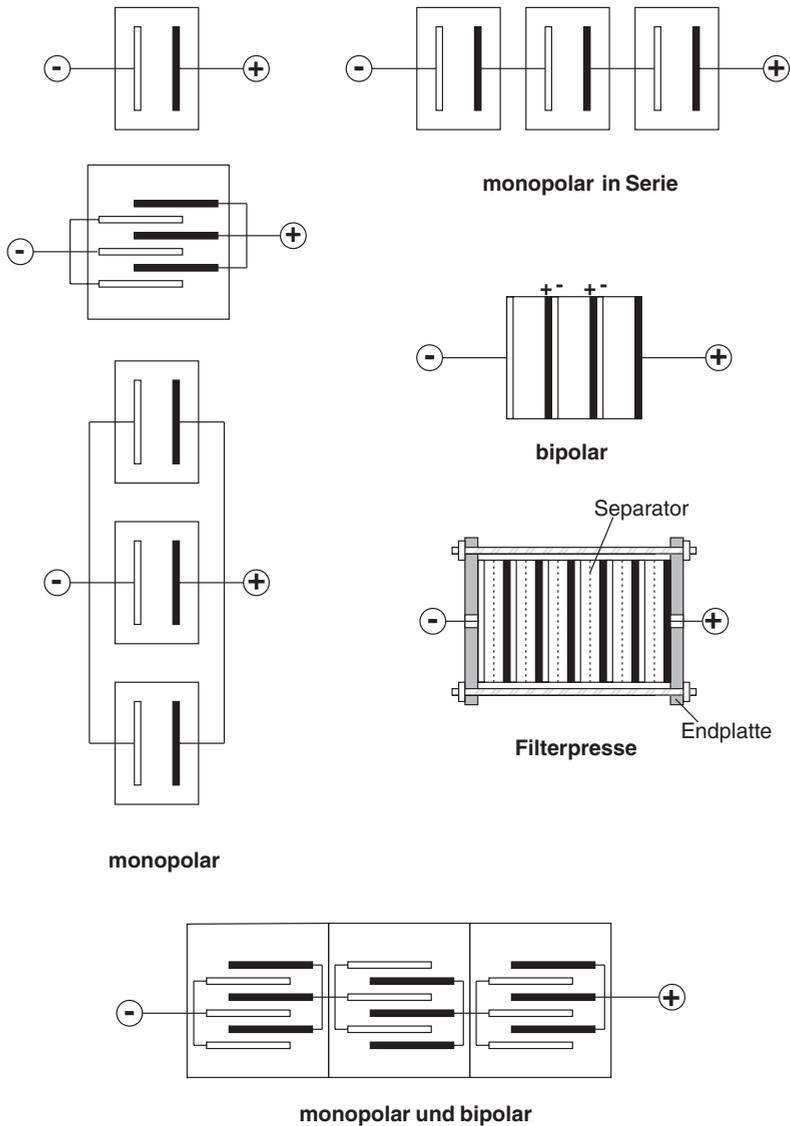


Abb. 4.30 Monopolare und bipolare Verschaltung von Einzelzellen in einem elektrochemischen Reaktor

Zellen mit einpolig geschalteten Elektroden werden monopolare Zellen genannt. Durch jedes Paar von Anode und Kathode fließt jeweils der Zellenstrom I_Z . Wenn p die Zahl der Elektrodenpaare ist, errechnet sich der Gesamtstrom wie folgt:

$$I_{\text{ges}} = p \cdot I_Z \quad (4-58)$$

Mit der Zellspannung U_Z zwischen den Elektrodenpaaren ergibt sich die Gesamtleistung des Reaktors wie folgt:

$$P_{\text{ges}} = p \cdot I_Z \cdot U_Z \quad (4-59)$$

Der Strom teilt sich damit auf die einzelnen Elektrodenpaare auf. Der bevorzugte Reaktor für die monopolare Verschaltung ist der Tank- bzw. Rührkesselreaktor (siehe Abb. 4.27).

Einzelne monopolare Zellen können wiederum durch eine elektrische Verbindung zwischen den Zellen mit s anderen Zellen in Serie verschaltet werden. Aus dieser externen seriellen Verbindung kann die bipolare Verschaltung entwickelt werden (siehe Abb. 4.30). In der bipolaren Anordnung sind die Einzelzellen so miteinander verbunden, daß in einem Zellenstapel jede Elektrode ohne eine Stromverbindung außerhalb der Zelle auf der einen Seite als Anode und auf der anderen Seite als Kathode arbeitet. Z.B. befindet sich die Anode der ersten Zelle auf demselben elektrisch leitfähigen Substrat wie die Kathode der nächsten Zelle. Der Stromkollektor für die beiden gegenpolig geladenen Elektroden wird auch als bipolare Platte bezeichnet.

Der Gesamtstrom durch den Zellenstapel einer bipolaren Verschaltung ist der Strom einer Zelle:

$$I_{\text{ges}} = I_Z$$

und die Reaktorspannung U_R ergibt sich aus der Zahl s der verschalteten Einzelzellen multipliziert mit deren Zellspannung:

$$U_R = s \cdot U_Z \quad (4-60)$$

Die Gesamtleistung des Reaktors ist dann:

$$P_{\text{ges}} = s \cdot I_{\text{ges}} \cdot U_Z \quad (4-61)$$

Reaktoren aus mehreren Einzelzellen in bipolarer Anordnung erlauben hohe Reaktorspannungen bei einem kompakten Aufbau. Anwendung finden diese Reaktortypen insbesondere bei Brennstoffzellensystemen, aber auch in der elektrochemischen Synthese.

In einer Mischform können serielle und parallele Verschaltungen kombiniert werden. Mit den einzelnen Elektrodenpaaren p und der Zahl der einzelnen Zellen s ergibt sich dann P_{ges} :

$$P_{\text{ges}} = p \cdot s \cdot I_Z \cdot U_Z \quad (4-62)$$

Für die Praxis ergeben sich die in Tab. 4.18 zusammengestellten Eigenschaften einer monopolaren und bipolaren Verschaltung von Einzelzellen.

Tab. 4.18 Vergleich zwischen monopolarer und bipolarer Verschaltung von Einzelzellen

Parameter	monopolar	bipolar
Strom	– $I_{\text{ges}} = p \cdot I_Z$ – hoher Strom erfordert entsprechende elektrische Kontakte	– $I_{\text{ges}} = I_Z$ – Undichtigkeiten zwischen den einzelnen Zellen führt zu Streuströme
Reaktorspannung	– $U_R = U_Z$ – Elektrolytwiderstand hat relativ großen Einfluß	– $U_R = s \cdot U_Z$ – IR-Drop im Elektrolyten ist meist vernachlässigbar
AC/DC-Wandler	großer Strom bei kleiner Spannung → hohe Kosten	kleiner Strom bei hoher Spannung → geringere Kosten
Sicherheit	günstiger da geringe Spannung	Gefahr durch hohe Spannung
Reaktortyp (bevorzugt)	Tank	Filterpresse
Konstruktion und Herstellung	einfach	relativ einfach
Handhabung der Edukt- und Produktströme	einfach	komplex
Instandhaltung	einfach	komplex

Die industriellen Reaktoren werden oft als Durchflußreaktoren konstruiert (siehe Abb. 4.27). Der Elektrolyt wird durch den Reaktor, der aus einer Einzelzelle, meist aber aus einem Zellenstapel besteht, hindurchgeführt. Die Elektroden, der Separator und eventuell die Turbulenzpromotoren sind – wie bereits in Abb. 3.36 gezeigt – senkrecht und parallel mit definierten Abständen zu jeweils einer Einzelzelle zusammengebaut (sog. Platten-Rahmen-Zellen). Bis zu 100 Einzelzellen können auf diese Weise zu einem Zellenstapel mit den entsprechenden Abstandshaltern und Dichtungen zusammengepreßt werden. Diese Reaktorform nennt man deshalb auch Filterpressenreaktor. Er zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

- einfache Konstruktion der einzelnen Komponenten (Rahmen, Abstandshalter, Dichtungen, etc.) durch Massenfertigung
- Verwendung einer Vielzahl von Elektrodentypen (glatte und poröse Elektroden, Festbettelektroden, Gasdiffusionselektroden)
- gleichmäßige Stromverteilung über den gesamten Zellenstapel ist gut realisierbar
- Stofftransport ist gut regelbar; Verwendung von verschiedenen Turbulenzpromotoren möglich
- einfache Maßstabsvergrößerung möglich durch Wahl der Elektrodengröße und durch Anzahl der Einzelelektroden im Zellenstapel

Auf der anderen Seite muß beim Zusammenbau der Einzelzellen zu einem Stapel auf die Paßgenauigkeit jeder einzelnen Komponente (Elektroden, Elektrolyt, Dichtungen, Rahmen, Abstandshalter, etc.) geachtet werden. Der Zellenstapel läßt sich nämlich nicht einfach wieder auseinanderbauen. Ein weiterer Aspekt ist die gleichmäßige Strom- und Temperaturverteilung innerhalb des gesamten Stapels. Je nach Betriebstemperatur und Wärmebilanz der elektrochemischen Reaktionen müssen eventuell Kühlzellen konstruktiv mit berücksichtigt werden.

Für die Auslegung eines elektrochemischen Reaktors muß die Massenbilanz beachtet werden. Der elektrochemische Umsatz sollte an jedem Elektrodenpaar innerhalb der Zelle gleichmäßig erfolgen. Um die Menge des einzusetzenden Eduktes für eine Elektrodenreaktion zu ermitteln, wendet man das Faraday-Gesetz an. Wenn ein Edukt vollständig im Reaktor umgesetzt wird, gilt für den Molenstrom des Edukts:

$$\dot{n}_{\text{Edukt}} = s \cdot \frac{I_{\text{ges}}}{z \cdot F} \quad (4-63)$$

Der Gesamtstrom berechnet sich dann aus der Stromdichte, der Elektrodenfläche im Reaktor und der Zahl der parallel verschalteten Elektrodenpaare. Wenn das Edukt nicht vollständig zum Produkt umgesetzt wird und es Nebenreaktionen gibt, muß die Stromausbeute β (siehe Gl. 3-7) berücksichtigt werden.

Der Zulauf von Eduktstrom in einen Filterpressenreaktor muß für jedes Elektrodenpaar erfolgen. Dies ist unabhängig davon, ob der Zellenstapel monopolar oder bipolar verschaltet ist. Es fließt zwar in einem bipolar verschalteten Zellenstapel der gleiche Gesamtstrom I_{ges} durch alle Elektroden. Doch jede Einzelzelle muß unter Beachtung von Gl. 4-63 mit dem Edukt versorgt werden. Ebenso muß für den gleichmäßigen Ablauf der Produkte aus dem Reaktor gesorgt werden.

Man unterscheidet bei der Versorgung des Reaktors mit dem Eduktstrom zwischen einer externen bzw. parallelen und einer internen bzw. seriellen Verteilung (siehe Abb. 4.31). Die Vor- und Nachteile für die beiden Verteilarten sind in Tab. 4.19 zusammengestellt.

Tab. 4.19 Eigenschaften einer internen und externen Elektrolytverteilung in einem elektrochemischen Reaktor

	interne Verteilung	externe Verteilung
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> – einfache Rahmenkonstruktion für Zelle mit geringem Abstand – kompakte Zellkonstruktion – hohe spezifische Oberfläche realisierbar (hoher A_V-Wert) 	<ul style="list-style-type: none"> – bei monopolarer Verschaltung: jeder Rahmen kann isoliert eingebaut werden
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> – größere Probleme mit Bypass-Strömen – Korrosion der bipolaren Platte 	<ul style="list-style-type: none"> – für jede Zelle separaten Zu- und Ablauf – Konstruktion schwieriger bei Zellen mit geringem Abstand – geringere spezifische Oberfläche (geringerer A_V-Wert)

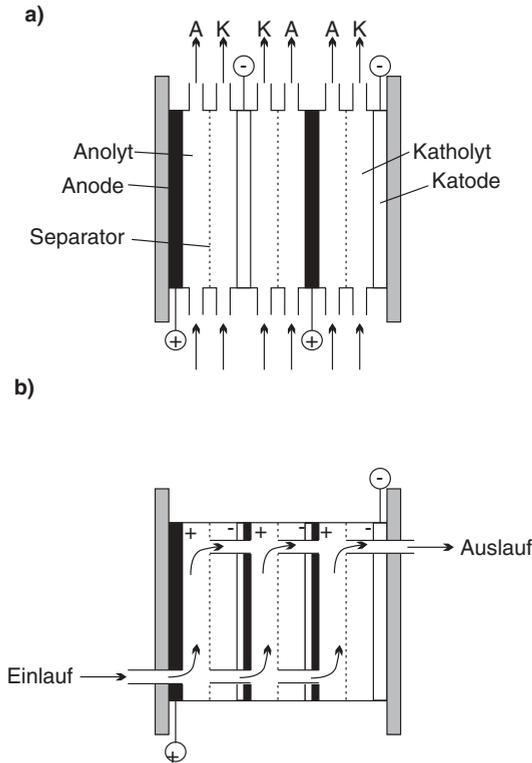


Abb. 4.31 Verteilung des Elektrolyten auf die Einzelzellen in einem elektrochemischen Reaktor: a) extern; b) intern

4.4.3

Werkstoffe für den Reaktorbau

Für die übrigen Komponenten eines elektrochemischen Reaktors, wie Reaktorgehäuse, Leitungen, Ventile, Dichtungen, sowie die peripheren Baueinheiten, wie Mischer, Vorratstanks, Pumpen, Wärmetauscher, etc., gelten ähnliche Auswahlkriterien wie für den konventionellen chemischen Apparatebau und die Werkstoffkunde im Anlagenbau. Daher wird in diesem Zusammenhang auf die weiterführende Literatur verwiesen [4, 41, 42].

Ein wichtiger Aspekt der elektrochemischen Werkstoffkunde ist die Korrosion, auf die in Abschnitt 4.4.3.2 kurz eingegangen wird.

4.4.3.1 Materialien für Reaktorgehäuse

Im konventionellen chemischen Apparatebau sind die Reaktoren in vielen Fällen aus Metallen, wie z. B. Edelstahl, gefertigt. Die in elektrochemischen Reaktoren häufig verwendeten Elektrolyte, wie Säuren und Laugen, sind jedoch gegenüber Metallen stark korrosiv. Dies gilt natürlich im verstärkten Maße bei erhöhten Betriebstem-

peraturen – für wäßrige Elektrolyse meist bis 80 – 120 °C – sowie unter reduzierenden Bedingungen (z. B. Wasserstoff) und insbesondere unter oxidierenden Bedingungen in Gegenwart von Sauerstoff. Als kostengünstige metallische Werkstoffe kommen nur hochlegierte Edelstähle (z. B. V2A- und V4A-Stahl) in Frage, die eine schützende Passivschicht bilden. Deshalb werden häufig auch keramische Werkstoffe und chemikalienbeständige Polymere verwendet. In stark alkalischen Elektrolytlösungen muß im Fall der Keramiken darauf geachtet werden, daß sich keine Ionen herauslösen, die eventuell zu Störungen führen können. In elektroorganischen Synthesen müssen bei den Kunststoffen die Wechselwirkungen mit organischen Lösungsmitteln und damit verbunden Quellverhalten oder Ablösen von Material berücksichtigt werden. Oft werden in der elektrochemischen Reaktionstechnik Kompositwerkstoffe verwendet. So werden z. B. die Reaktorbehälter in Chloralkali-elektrolyseuren aus kunststoffbeschichtetem Edelstahl gefertigt [41].

Tab. 4.20 Polymere Werkstoffe für den Reaktorbau (aus [4])

Polymer	Abkürzung	Max. Temperatur ohne Erweichung / °C	Höchste Temperatur für Gebrauch / °C	Dichte / g cm ⁻³	Beständigkeit gegenüber
Polyethen (hohe Dichte)	PEHD	45	40	0,95	starke Säuren und Laugen, anorgan. Salzlösungen, org. Säuren, aliphat. KWs,
Polyethen (geringe Dichte)	PELD	–	40	0,8	anorgan. Salzlösungen, aliphat. KWs
Polypropen	PP	60	55	0,9	schwache Säuren, starke Laugen, anorgan. Salzlösungen, aliphat. KWs
Polyvinylchlorid	PVC	75	60	1,40	starke Säuren und Laugen, anorgan. Salzlösungen, aliphat. KWs
Polyfluorethenpropen	FEP	105	120	2,1	
Polyperfluoralkylvinylether	PFA	160	200	2,1	
Polytetrafluorethen	PTFE	160	220	2,2	starke Säuren und Laugen oxidierende Säuren anorgan. Salzlösungen org. Säuren aliphat. u. aromat. KWs, Alkohole, Ketone, etc.
Polyarylethersulfon	PS	180	120	1,25	
Polyphenylsulfid	PPS	260	230	1,6	

Zum Bau von leichten Reaktoren werden häufig Werkstoffe aus Kunststoffen (PE, PP, PVC, PPS, PFA, PTFE, etc.) eingesetzt. Auf diese Weise läßt sich eine hohe spezifische Energiedichte erzielen. Dies ist insbesondere für tragbare Reaktoren, wie Batterien und Brennstoffzellen, von praktischer Relevanz. Eine Übersicht der gebräuchlichsten Kunststoffe, die in der ECVT Verwendung finden, ist in Tab. 4.20 gegeben.

Bei der Konstruktion von Reaktoren muß natürlich darauf geachtet werden, daß die Elektroden niemals direkt elektrisch verbunden sind, und es dadurch zu Kurzschlüssen kommt. Über den Elektrolyten dürfen ebenso keine Verbindungen zum Reaktorgehäuse bestehen, wenn dieses aus einem elektrisch leitfähigen Material besteht. Auf das Problem der Streuströme wurde bereits im Zusammenhang mit der Stromverteilung in Abschnitt 3.4.2 hingewiesen (siehe Abb. 3.47). Dies gilt besonders für die aus vielen Einzelzellen aufgebauten Zellenstapeln in bipolarer Verschaltung. Dort kann es leicht durch einen fehlerhaften Zusammenbau zu Leckagen kommen.

4.4.3.2 Korrosion

Die Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe für elektrochemische Reaktoren ist in vielen Fällen von größerer Wichtigkeit als die mechanischen Eigenschaften, wie Elastizitätsmodul, Zugfestigkeit oder Härte. Die Werkstoffauswahl und die Kenntnis ihrer Eigenschaften ist aus diesem Grund von großer Bedeutung in der ECVT.

Der thermodynamische Stabilitätsbereich eines bestimmten Metalls in Abhängigkeit vom pH-Wert des Elektrolyten und vom Elektrodenpotential wird in der Praxis durch die Pourbaix-Diagramme beschrieben (siehe z. B. Abb. 4.10). Die Korrosion eines Metalls ist eine elektrochemische Reaktion, bei der an der Metalloberfläche gleichzeitig eine kathodische und eine anodische Teilreaktion ablaufen. Auch ohne äußeren Stromfluß findet dabei ein chemischer Stoffumsatz – die Korrosion – statt. Die Metalloberfläche ist hier die Elektrode, die auch als Mischelektrode oder Lokalelement bezeichnet wird. Wie in einer herkömmlichen Zelle werden zwei Strom-Potential-Kurven mit verschiedenen elektrochemischen Durchtrittsreaktionen zu einer Summen-Strom-Spannungs-Kurve kombiniert. Das sich einstellende Ruhepotential wird als Mischpotential oder Korrosionspotential bezeichnet. Dies wird in Abb. 4.32 an Hand der Korrosion einer Eisenelektrode an der Atmosphäre gezeigt.

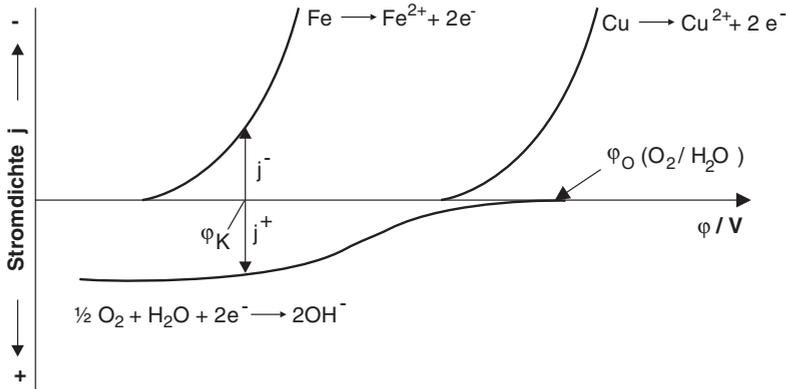


Abb. 4.32 Sauerstoffkorrosion an einer Eisen- und Kupferelektrode in neutraler Lösung; die Teilstromdichte-Potential-Kurven für die Eisenoxidation ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) und für die Sauerstoffreduktion ($\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$)

überlagern sich an dem Korrosionspotential φ_K ; die Teilstromdichten j_k^+ und j_k^- sind an dieser Stelle gleich; zum Vergleich ist die Teilstromdichte-Potential-Kurve für die Kupferelektrode eingezeichnet (nach [35])

Die anodische Teilreaktion ist die Oxidation von Eisen:



und die kathodische Teilreaktion ist die Reduktion von Sauerstoff aus der Luft:



Das für die Reaktion notwendige Wasser stammt aus der niedergeschlagenen Luftfeuchtigkeit. Die gesamte Korrosionsreaktion ist dann:



Die Folgereaktion von Gl. 4-64 mit den in Gl. 4-66 entstehenden Hydroxid-Ionen ist die Bildung von Eisen(II)-hydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_2$). Bei Sauerstoffüberschuß wird das Eisen weiter oxidiert, und es bildet sich der bekannte Rost, der die Formel FeOOH bzw. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ besitzt. Besteht Sauerstoffunterschluß, bilden sich gemischte Fe(II)- und Fe(III)-Hydroxide, und es entsteht schließlich der wasserfreie Magnetit, Fe_3O_4 .

Man erkennt in Abb. 4.32, daß Eisen gegenüber Sauerstoff sehr viel korrosionsanfälliger als z. B. das edlere Kupfer ist. Hat die Teilstrom-Potential-Kurve für die Reaktion 4-64 die dort angedeutete Lage, dann stellt sich das Mischpotential φ_{Korr} ein und bestimmt die Korrosionsstromdichte j_{Korr} .

Die allgemeine Reaktionsgleichung für die Sauerstoffkorrosion von Metallen M lautet demnach:

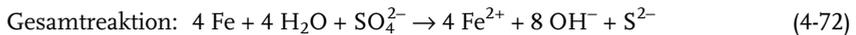
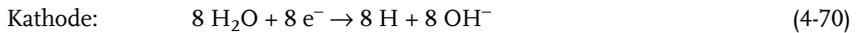


Die elektrochemische Korrosionsreaktion an einem Metall wird in Gegenwart eines gelösten Salzes in Wasser verstärkt. Deshalb ist die Korrosion in salzreicher Luft und im Meereswasser besonders hoch.

Daneben tritt in Gegenwart von Säuren die Wasserstoffkorrosion unter Bildung von Wasserstoff auf:



Hier treten Protonen bzw. H_3O^+ -Ionen als kathodische Reaktanten auf. Eine spezielle Klasse der kathodischen Reaktionspartner sind die mikrobiologisch gebildeten Verbindungen. An vielen Stellen in einem elektrochemischen Betrieb können sich z. B. durch kontaminiertes Grundwasser Mikroorganismen auf den Werkstoffen ansiedeln. Unter diesen können die sulfatreduzierenden Organismen SO_4^{2-} zu S^{2-} reduzieren. Es ergibt sich dann für die Eisenkorrosion die stark vereinfachte Reaktionsfolge:



Als Folgereaktion tritt dann die Bildung von Eisensulfid auf:



In einigen Fällen verhindert die Bildung von Passivschichten auf der Metalloberfläche die weitere Auflösung des Metalls. Beispiele hierfür sind die Metalle Ti, Al, Ni, u. a. (siehe Abb. 4.33).

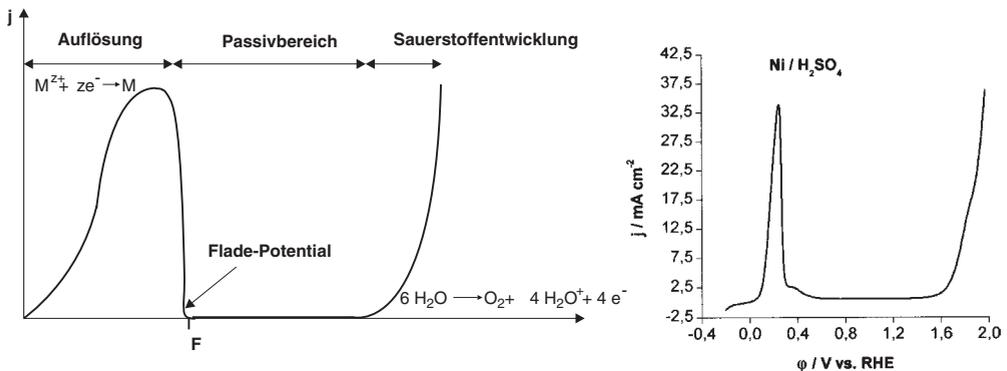


Abb. 4.33 Stromdichte-Potential-Kurve für die Oxidation eines Metalls M bei der Bildung einer passiven Deckschicht; ein Beispiel dafür ist Nickel in Schwefelsäure (siehe dazu Abb. 4.24 e)

Die verschiedenen lokalen Korrosionserscheinungen sind in Abb. 4.34 zusammengefasst.

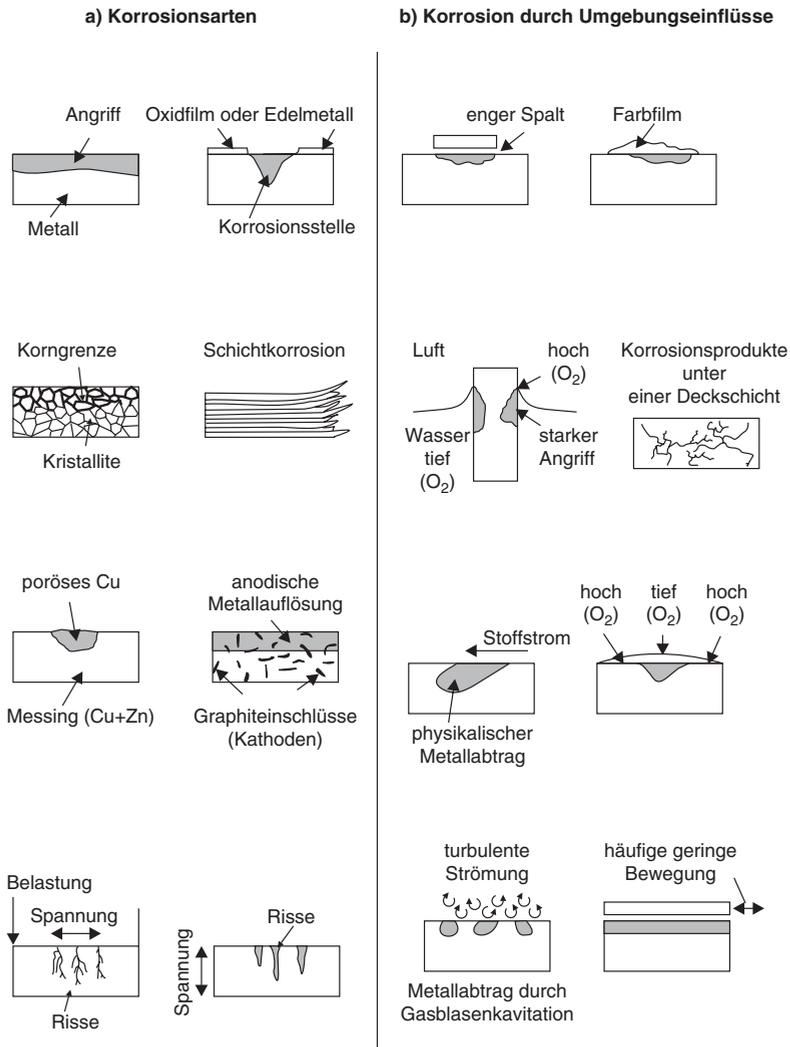


Abb. 4.34 Arten von Korrosion an technischen Werkstoffen

Die Korrosion von Werkstoffen hat vielfältige Konsequenzen für die elektrochemische Produktionsanlage:

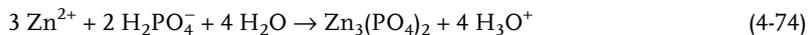
- Beschädigung von metallischen Komponenten
- Stillstandszeiten der Anlage durch Instandsetzungsarbeiten
- Kontamination von Edukten und Produkten
- Verlust von Produkt

- geringere Verfügbarkeit der Anlage
- Notwendigkeit einer Neukonstruktion
- Umweltbelastungen
- erhöhte Betriebskosten

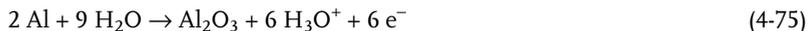
Eine detailliertere Diskussion der praktischen Aspekte des Korrosionsschutzes und der Kontrolle in der industriellen Elektrochemie findet sich in [43]. Die elektrochemischen Grundlagen sind ebenfalls ausführlicher in [35] dargestellt. Neueste Forschungsergebnisse über die Struktur und die chemische Zusammensetzung von Passivschichten auf Metallen und deren spektroskopischen Untersuchungen finden sich in den Übersichtsartikeln von Strehblow [44].

Die Maßnahmen zum Korrosionsschutz werden wie folgt stichwortartig zusammengefaßt (siehe [35, 43]):

- galvanische Überzüge mit edleren Metallen
- Verwendung von Opferanoden/kathodischer Korrosionsschutz
- Inhibition durch anorganische oder organische Überzüge (Lacke)
- Zinkphosphatierung:



- Eloxal-Verfahren für Aluminium:



4.4.3.3 Dichtungsmaterialien

Dichtungen haben in einem elektrochemischen Reaktor eine wichtige Funktion. Sie sollen bei der Fertigung einer Einzelzelle oder eines Zellenstapels Toleranzen ausgleichen und für eine definierte Verpressung sorgen. Im Sinne einer langen Lebensdauer des Reaktors sollten Dichtungen mit den anderen Werkstoffen gut verträglich und natürlich chemisch beständig gegenüber den verwendeten Medien sein (Elektrolyt, Reaktanten).

Dichtungen werden in berührungsfreie und Berührungsdichtungen untergliedert. Bei den letzteren wird zusätzlich zwischen den statischen und dynamischen Dichtungen unterschieden. In elektrochemischen Reaktoren finden sich im allgemeinen keine bewegten Teile, so daß meistens statische Dichtungen, wie Flachdichtung, O-Ringe oder Dichtmassen, zum Einsatz kommen. Abb. 4.35 zeigt schematisch den Dichtmechanismus eines O-Rings [45].

In Tab. 4.21 sind die gebräuchlichsten Dichtungsmaterialien zusammengestellt. Neben Silikondichtungen werden zum Teil hochwertige Fluorkautschukmaterialien (z. B. Viton®) oder auch PFTE verwendet.

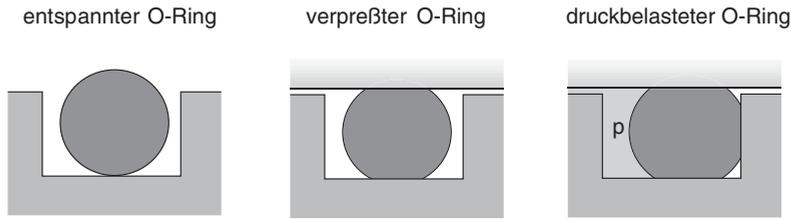


Abb. 4.35 Dichtmechanismus für statische Dichtungen

Tab. 4.21 Dichtungsmaterialien (aus [45])

Werkstoffgruppe	Kurzbezeichnung nach DIN ISO 1629	Werkstoff	Handelsnamen (Auswahl)
Elastomere	NBR	Nitrilkautschuk	Perbunan [®] , Europren N [®] , Nipol [®]
	CR	Chloroprenkautschuk	Baypren [®] , Neopren [®]
	AU / EU	Polyurethanwerkstoff	Urepren [®] , Adipren [®]
	EPM, EPMD	Ethen-Propen-Kautschuk	Buna EP [®] , Vistalon [®] , Nordel [®]
	VMQ, PMQ, PVM	Silikonkautschuk	Elastosil [®] , Silopren [®]
	FMQ	fluorierter Silikonkautschuk	Silastic [®]
	FKM	Fluorkautschuk	Viton [®] , Fluorel [®] , Tecnoflon [®]
thermoplastische Elastomere	FFKM	Perfluorkautschuk	Kalrez [®] , Isolast [®] , Simriz [®]
	TPE-E	thermoplastisches Polyesterelastomer	Hytrel [®]
Thermoplaste	TPE-U	thermoplastisches Polyurethanelastomer	
	PTFE	Polytetrafluorethen	Teflon [®] , Hostaflon [®]
	POM	Polyoxymethylen	Ultraform [®] , Hostaform [®] , Delrin [®]
	PE-UHMW	Polyethen	Lupolen [®] , Hostalen [®]
	PEEK	Polyetheretherketon	Victrix [®]

Eine Herausforderung an die Dichtungstechnik sind insbesondere die Hochtemperaturreaktoren, in denen Salzschnmelzen oder keramische Festelektrolyte bei Temperaturen zwischen 500 und 1000 °C verwendet werden. Hier kommen meist metallische oder keramische Materialien zum Einsatz.

4.4.4

Reaktionstechnische Größen

Die wichtigen physikalisch-chemischen Größen zur Beschreibung eines elektrochemischen Reaktors sind mit ihren Symbolen und Einheiten in Tab. 4.22 zusammengefaßt. Die bis hierher noch nicht bekannten Größen werden in den folgenden Abschnitten eingeführt. Sie bilden die Grundlage für die mathematische Modellierung der Makrokinetik in einem elektrochemischen Reaktor.

Tab. 4.22 Zusammenstellung wichtiger Größen zur Charakterisierung eines elektrochemischen Reaktors

Symbol	Name	gebräuchliche Einheit
A_V	A_V -Wert	$\text{cm}^{-1}, \text{m}^{-1}$
β	Stromausbeute	–
E_{spez}	spezifische Energiedichte bezogen auf Reaktormasse	kWh kg^{-1}
E_{Vol}	volumetrische Energiedichte bezogen auf Reaktorvolumen	kWh dm^{-3}
η	Wirkungsgrad (Brennstoffzelle)	%
ρ	Raum-Zeit-Ausbeute (Elektrolyse)	$\text{kg m}^{-3} \text{h}^{-1}$
X_E	Umsatz des Edukts	%
ω_{spez}	spezifischer Energieverbrauch bezogen auf Produktmasse	kWh kg^{-1}
ω_{Vol}	volumetrischer Energieverbrauch bezogen auf Produktvolumen	kWh m^{-3}

Neben der Elektrodenfläche A und dem Reaktorvolumen V_R ist die spezifische Elektrodenfläche eines Reaktors eine wichtige Größe. Sie wird in der elektrochemischen Reaktionstechnik auch als A_V -Wert bezeichnet und beschreibt das Verhältnis von aktiver Elektrodenfläche A zum Reaktorvolumen V_R :

$$A_V = \frac{A}{V_R} \quad (4-76)$$

Mit dem Reaktorvolumen V_R ist das sogenannte aktive Volumen des Reaktors gemeint, in dem der elektrochemische Prozeß stattfindet. Dieses Volumen ist nicht gleichzusetzen mit dem Gesamtvolumen, das sich aus den Außenmaßen inklusive Gehäuse und weiteren Bauteilen des Reaktors ergibt.

Der Massentransportkoeffizient k_M und der A_V -Wert beeinflussen entscheidend die Leistung eines elektrochemischen Reaktors. Gl. 3-65 zur Beschreibung der stofftransportkontrollierten Grenzstromdichte kann mit dem Grenzstrom I_{gr} unter Berücksichtigung der Stromausbeute β und der Konzentration der elektrochemisch aktiven Verbindung im Elektrolyten (c_{El}) in folgender Form geschrieben werden:

$$k_M \cdot A = \frac{I_{\text{gr}} \cdot \beta}{z \cdot F \cdot c_{\text{El}}} \quad (3-65)$$

und mit der Einführung des A_V -Werts (Gl. 4-76) ist dann:

$$k_M \cdot A_V = \frac{I_{gr} \cdot \beta}{z \cdot F \cdot c_{El} \cdot V_R} \quad (4-77)$$

Das Produkt $k_M A_V$ in Gl. 4-77 wird auch als volumetrischer Massentransportkoeffizient (Einheit: s^{-1}) bezeichnet. Bei der Auslegung eines elektrochemischen Reaktors sollte stets darauf geachtet werden, daß das Produkt $k_M A_V$ möglichst groß wird. Bei dreidimensionalen Elektroden ist durch die hohen spezifischen Oberflächen das Produkt $k_M A_V$ besonders groß.

Die Raum-Zeit-Ausbeute ρ ist eine weitere wichtige Kenngröße in der Elektrochemischen Verfahrenstechnik. Sie beschreibt die Bildung des Produkts mit seiner Molmasse M_P pro Reaktorvolumen und Zeit. Mit Hilfe des Massentransportkoeffizienten und dem A_V -Wert erhält man die Raum-Zeit-Ausbeute unter Stofftransportkontrolle:

$$\rho = A_V \cdot k_M \cdot c_{El} \cdot M_P \quad (4-78)$$

Die maximale Raum-Zeit-Ausbeute wird bei der Grenzstromdichte erreicht. Aber ein elektrochemischer Reaktor wird nicht immer nur unter Stofftransportkontrolle betrieben. Wenn der Strom $I < I_{gr}$ wird, erhält man durch Einsetzen von Gl. 4-77 in 4-78 formal den Ausdruck für die Raum-Zeit-Ausbeute für das Produkt P mit dem Strom I, dem Reaktorvolumen V_R und der Stromausbeute β :

$$\rho = \frac{M_P \cdot I \cdot \beta}{z \cdot F \cdot V_R} \quad (4-79)$$

Die Stromausbeute ist danach unabhängig von den Konzentrationen von Edukt oder Produkt.

Beispiel 4.5

Silber wird aus einem Elektrolyten mit geringen Ag^+ -Konzentrationen an einer Festbettelektrode mit kleinen Graphitkugeln unter kinetischer Kontrolle elektrolitisch abgeschieden. Das Reaktorvolumen beträgt $V_R = 10 \text{ cm}^3$. Der kathodische Strom wurde mit $I = 0,61 \text{ A}$ vorgegeben. Nach Massen- und Ladungsbilanz wurde die Stromausbeute zu $\beta = 0,95$ bestimmt.

Zu ermitteln ist die Raum-Zeit-Ausbeute für diesen Prozeß.

Lösung:

Das Molgewicht von Silber beträgt $M_P = 107,88 \text{ g mol}^{-1}$. Einsetzen der Werte in Gl. 4-79 ergibt den Wert von ρ :

$$\rho = \frac{107,88 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,61 \cdot \text{A} \cdot 0,95}{96\,485 \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6,479 \cdot 10^{-5} \cdot \text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Eine Umrechnung in technisch gebräuchliche Einheiten gibt:

$$\rho = 0,233 \text{ kg h}^{-1} \text{ dm}^{-3}$$

Folgende verfahrenstechnische Maßnahmen können zur Erhöhung des Produkts $k_M A_V$ und zur Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute eines elektrochemischen Prozesses getroffen werden:

1. Vergrößerung der spezifischen Elektrodenflächen
2. Verkleinerung des Reaktorvolumens
3. Verringerung der Diffusionsschichtdicke δ_N und damit Erhöhung von k_M
4. Erhöhung der Konzentration der elektrochemisch aktiven Verbindungen
5. Verbesserung der Stromausbeute

Die Maßnahmen 1.) und 2.) sind durch die Verbesserung der Reaktorkonstruktion zu erreichen. Punkt 3.) betrifft den Stofftransport, während die Erhöhung der Konzentration (Punkt 4.) oft durch die Löslichkeiten der aktiven Verbindungen im Elektrolyten begrenzt ist. Die Stromausbeute (Maßnahme 5.) wird auf der einen Seite durch den Reaktionsmechanismus vorgegeben, auf der anderen Seite aber auch durch die Stromverteilung beeinflusst. Diese wiederum wird durch die Geometrie und die Anordnung der Elektroden im Reaktor bestimmt.

Die weiteren in Tab. 4.22 aufgeführten Größen, wie die Energieausbeute und der Wirkungsgrad, wurden bereits im Zusammenhang mit der Bilanzierung eines elektrochemischen Reaktors in Abschnitt 3.1 behandelt. Bezüglich der Energiebilanz muß man wieder zwischen einem Elektrolyseverfahren und galvanischen Elementen unterscheiden. Im ersten Fall bezieht man den Energieverbrauch auf die Masse oder das Volumen des Produkts. Bei einer Batterie oder Brennstoffzellen bezieht man die Energiedichte auf die gesamte Reaktormasse bzw. auf das Volumen des Reaktors.

Hinzu kommen noch die Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten und die Verweilzeit τ , auf die wir noch bei der Reaktormodellierung in Abschnitt 4.5 zurückkommen werden. Die Verweilzeit ist die Zeit, die ein Volumenelement des Elektrolyten benötigt, um einmal durch den Reaktor zu laufen. Sie ist kann auf verschiedene Weise angegeben werden. Die Verweilzeit des Elektrolyten im Reaktor ist der Quotient aus der Reaktorlänge L und der Strömungsgeschwindigkeit v des Elektrolyten:

$$\tau = \frac{L}{v} \quad (4-80)$$

Zum anderen kann die Verweilzeit τ mit dem Reaktorvolumen V_R und dem Volumenstrom des Elektrolyten \dot{V}_{El} angegeben werden:

$$\tau_R = \frac{V_R}{\dot{V}_{El}} \quad (4-81)$$

4.4.5

Reaktorspannung

Ein Elektrolyseur wird in den meisten Fällen im galvanostatischen Modus betrieben. Der Strom wird mit Hilfe einer Gleichstromquelle und einem Galvanostat konstant geregelt. Bei einem galvanischen Element ist es ähnlich. Hier wird über einen variablen Widerstand bzw. eine elektronische Last der Strom konstant geregelt. Bei einer festgelegten Stromdichte bzw. einem festgelegten Gesamtstrom durch den Reaktor stellt sich dann nach Gl. 1-1 mit der Zahl der Einzelzellen s und der Zellspannung jeder Einzelzelle U_Z die Reaktorspannung als Funktion des Stroms ein:

$$U_R = s \cdot U_Z = f(I) \quad (4-82)$$

In den vorherigen Kapiteln haben wir die einzelnen Spannungsverluste ΔU_i bzw. die Überspannungen η_i behandelt. Die möglichen Überspannungsanteile, die in einem elektrochemischen Reaktor bei Stoffumsatz bzw. bei Stromfluß auftreten können, sind im folgenden zusammengefaßt:

1. ohmscher Spannungsabfall im Inneren der Anode aufgrund des ohmschen Widerstands der Anode: $\eta_{IR,\Omega,Anode}$
2. ohmscher Spannungsabfall im Inneren der Kathode aufgrund des ohmschen Widerstands der Kathode: $\eta_{IR,\Omega,Kathode}$
3. kinetische Überspannung an der Anode: η_{an}
4. kinetische Überspannung an der Kathode: η_{kath}
5. Überspannung aufgrund des begrenzten Stofftransports an der Anode: $\eta_{Trans, Anode}$
6. Überspannung aufgrund des begrenzten Stofftransports an der Kathode: $\eta_{Trans, Kathode}$
7. ohmscher Spannungsabfall im Elektrolyten des Anodenraums: $\eta_{El, Anolyt}$
8. ohmscher Spannungsabfall im Elektrolyten des Kathodenraums: $\eta_{El, Katholyt}$
9. ohmscher Spannungsabfall im Separator: η_{Sep}
10. Kontaktwiderstände zwischen den einzelnen Verbindungen: $\eta_{Kontakt}$

Im Vergleich zu den elektrochemischen Überspannungsanteilen werden die Überspannungsanteile 1.), 2.) und 10.) durch die elektronischen Eigenschaften der Elektroden und der elektrischen Verbindungen verursacht. Sie sind im allgemeinen sehr viel kleiner als die übrigen Widerstände und können daher in den meisten Fälle vernachlässigt werden.

Die Potentialdifferenz der Elektroden ohne Stromfluß ergibt die thermodynamische Gleichgewichtsspannung U_0 . Der Potentialverlauf ist in Abb. 2.14 gezeigt. Bei Stromfluß ergeben sich die Überspannungsanteile 1.) – 10.). Der Potentialverlauf bei Stromfluß ist in Abb. 4.36 für einen Elektrolyseur mit Separator schematisch gezeigt.

Mit den einzelnen Überspannungen η_i ermittelt sich die Reaktorspannung U_R wie folgt:

$$U_R(I) = U_{0,R}(p, T, c) - \sum_i \eta_i \quad (4-83)$$

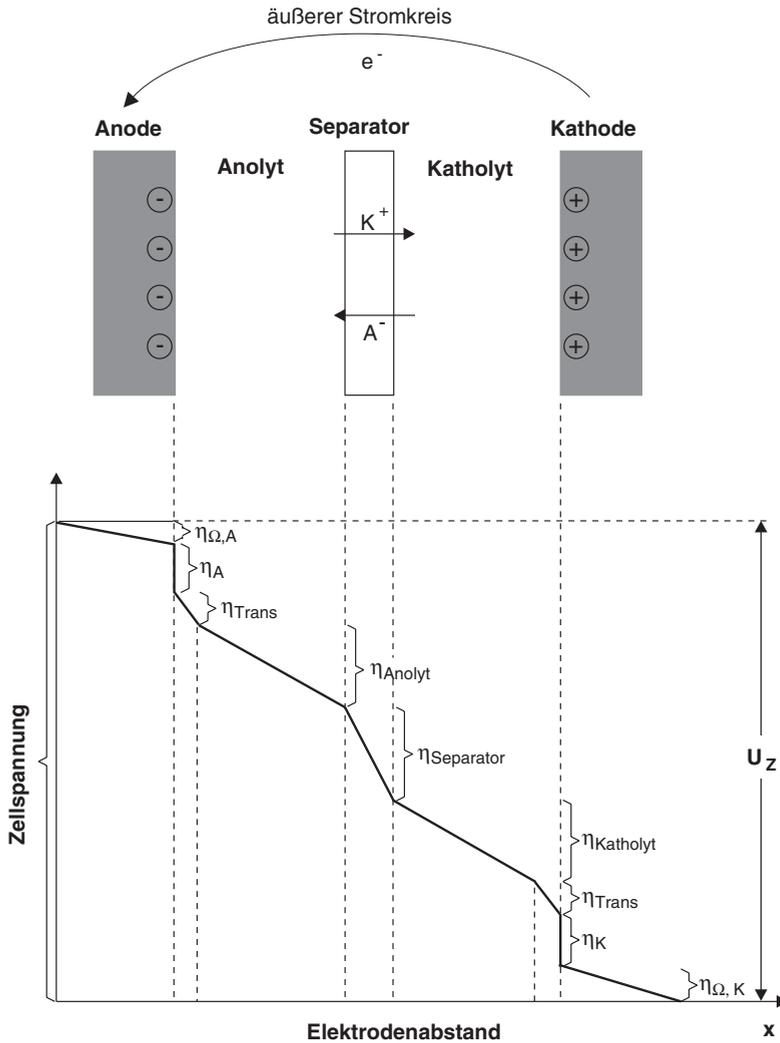


Abb. 4.36 Potentialverlauf zwischen Anode und Kathode in einem Elektrolyseur bei Stromfluß

Die thermodynamische Gleichgewichtsspannung U_0 ist bekanntlich vom Druck, der Temperatur und der Konzentration der beteiligten elektrochemisch aktiven Verbindungen abhängig. Die Werte für η_i werden stets positiv gerechnet. Für ein galvanisches Element wird damit $U_R < U_{0,R}$ und in einem Elektrolyseur entsprechend $|U_R| > |U_{0,R}|$ (siehe dazu Tab. 4.23).

Tab. 4.23 Zellspannung U_Z einer Einzelzelle in einem elektrochemischen Elektrolyse-Reaktor und einer Brennstoffzelle

	Elektrolyseur	Brennstoffzelle
Ungeteilte Zelle	$U_Z = U_0 - \eta_{an} - \eta_{kath} - \eta_{El} - \eta_{Trans} - \eta_{Kontakt}$ (4-84)	$U_Z = U_0 - \eta_{an} - \eta_{kath} - \eta_{El} - \eta_{Konz} - \eta_{Kontakt}$ (4-85)
Geteilte Zelle	$U_Z = U_0 - \eta_{an} - \eta_{kath} - \eta_{El, Anolyt} - \eta_{El, Katholyt} - \eta_{Trans, Anolyt} - \eta_{Trans, Katholyt} - \eta_{Sep} - \eta_{Kontakt}$ (4-86)	

Die Gleichgewichtsspannung des Reaktors läßt sich aus der Gleichgewichtsspannung U_0 einer Einzelzelle und der Zahl der Einzelzellen s berechnen:

$$U_{0,R} = s \cdot U_0 \quad (4-87)$$

Wird in einem Elektrolyseur ein Separator verwendet, teilt sich der Elektrolyt in den Anolyten und den Katholyten mit den dazugehörigen Elektrolytwiderständen auf. Der Separatorwiderstand kommt dann noch hinzu. Bei einer Brennstoffzelle wird meist kein Separator verwendet. Hier ist vielmehr der Separator mit dem Elektrolyten identisch, um den Innenwiderstand des Reaktor möglichst klein zu halten. Durch die Verwendung von GDEs in Brennstoffzellen ist die Transporthemmung klein. Statt dessen wird oft mit der Konzentrationsüberspannung gerechnet (siehe Gl. 4-85). Diese Überspannung tritt dann auf, wenn durch den hohen Stoffumsatz die Konzentration bzw. der Partialdruck des Gases in dem porösen Elektroden-system im Vergleich zur angrenzenden Gasphase kleiner wird.

Beispiel 4.6

In Beispiel 3.3 wurde die Massen- und Energiebilanz einer Brennstoffzelle aus 36 Einzelzellen aufgestellt. Bei einer Reaktortemperatur von 70 °C ist für jede Einzelzelle $U_0 = 0,621$ V. Zu berechnen ist die Gleichgewichtsspannung des Reaktors $U_{0,R}$ und der gesamte Spannungsverlust ΔU , der sich aus den einzelnen Überspannungsanteilen η_i zusammensetzt.

Lösung:

Zuerst muß die Gleichgewichtsspannung bei 70 °C mit Hilfe von Gl. 2-67 berechnet werden (siehe dazu auch Beispiel 2.2):

$$U_0(343K) = 1,23 \text{ V} + \left(-0,845 \cdot 10^{-3} \cdot \text{V} \cdot \text{K}^{-1}\right) \cdot 45 \text{ K} = 1,192 \text{ V}$$

Damit errechnet sich mit Gl. 4-87 die Gleichgewichtsspannung $U_{0,R}$ der Brennstoffzelle:

$$U_{0,R} = 36 \cdot 1,192 \text{ V} = 42,912 \text{ V}$$

Der gesamte Spannungsverlust ΔU ergibt sich aus den einzelnen Überspannungen η_i :

$$\Delta U = \sum_i \eta_i$$

und mit Gl. 1-3 ist dann ΔU :

$$\Delta U = U_{0,R} - U_R(I) = (42,912 - 22,337) \cdot V = 20,575 \text{ V}$$

Von der thermodynamischen Gleichgewichtsspannung U_0 bzw. $U_{0,R}$ wird bei Batterien und in der Brennstoffzellentechnik die sich praktisch einstellende Ruheklemmenspannung U_{kl} bei $I = 0$ unterschieden. In der Realität wird nämlich in einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle der Wert für U_0 bei $p,T = \text{konst.}$ nicht erreicht. Der Grund dafür ist, daß die Gleichgewichtseinstellung an der Kathode durch die geringe Austauschstromdichte für die Sauerstoffreaktion nicht reproduzierbar erfolgt. In realen Membran-Brennstoffzellen werden bei Temperaturen von $60 - 80^\circ\text{C}$ Werte für die Ruheklemmenspannung einer Einzelzelle von $U_{kl} \approx 1,0 \text{ V}$ gemessen. In unserem Fall in Beispiel 4.6 wäre dann für die Brennstoffzelle mit 36 Einzelzellen: $U_{kl} \approx 36 \text{ V}$.

Eine Erhöhung der Reaktortemperatur hat im galvanostatischen Betrieb eine Erniedrigung der Reaktorspannung zur Folge. Denn eine Temperaturerhöhung führt zu einer Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante für die beiden elektrochemischen Prozesse an den Elektroden (siehe Abschnitt 2.4.2.4). Gleichzeitig erniedrigen sich die Widerstände des Elektrolyten und des Separators.

Beispiel 4.7

In einem Wasserelektrolyseur zur Herstellung von Wasserstoff werden bei einer technisch interessanten Stromdichte von $j = 0,3 \text{ A cm}^{-2}$ bei Temperaturen von 40°C und 80°C folgende Zellspannungen für die Einzelzellen gemessen:

$$U_Z(40^\circ\text{C}) = -1,83 \text{ V}$$

$$U_Z(80^\circ\text{C}) = -1,65 \text{ V}$$

Die Stromausbeute für die Elektrolyse beträgt 95 %.

Für beide Temperaturen ist der Energieverbrauch in kWh pro Normkubikmeter Wasserstoff zu berechnen. Zum Vergleich soll der theoretische Energieverbrauch für die Herstellung von $1 \text{ m}_N^3 \text{ H}_2$ bezogen auf den Brennwert berechnet werden.

$$M(\text{H}_2) = 2,016 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\rho(\text{H}_2 \text{ bei } 273 \text{ K und } 0,1013 \text{ MPa}) = 0,08987 \text{ g dm}^{-3}$$

Lösung:

Der volumetrische Energieverbrauch $\omega_{\text{Vol,N}}$ bezogen auf den Normzustand (273 K ; $0,1013 \text{ MPa}$) ist mit Gl. 3-16 und 3-17:

$$\omega_{\text{Vol,N}} = \rho \cdot \omega_{\text{spez}} = \rho \cdot \frac{z \cdot F \cdot |U_Z(I)|}{\beta \cdot M_{\text{Produkt}}} \quad (3-17)$$

Für die einzelnen Temperaturen ist dann $\omega_{\text{Vol,N}}$:

$$\begin{aligned} \omega_{\text{Vol,N}} (40^\circ\text{C}) &= 0,08987 \cdot 10^3 \cdot \text{g} \cdot \text{m}_\text{N}^{-3} \cdot \frac{2 \cdot 96\,485 \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1,83 \cdot \text{V}}{0,95 \cdot 2,016 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 16\,570,72 \text{ kW s} \cdot \text{m}_\text{N}^{-3} \end{aligned}$$

bzw. in der Einheit kWh m_N^{-3} :

$$\omega_{\text{Vol,N}} (40^\circ\text{C}) = 4,603 \cdot \text{kWh} \cdot \text{m}_\text{N}^{-3}$$

und

$$\omega_{\text{Vol,N}} (80^\circ\text{C}) = 9,055 \cdot 10^3 \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{m}_\text{N}^{-3} \cdot 1,63 \cdot \text{V} = 14\,759,65 \cdot \text{kW s} \cdot \text{m}_\text{N}^{-3}$$

bzw.

$$\omega_{\text{Vol,N}} (80^\circ\text{C}) = 4,10 \cdot \text{kWh} \cdot \text{m}_\text{N}^{-3}$$

Eine Temperaturabsenkung von 80 °C auf 40 °C im Reaktor hat demnach einen um 12 % höheren spezifischen Energieaufwand zur Folge. Für eine vollständige Energiebilanz müßte auch die Wärme bilanziert werden und der Energieaufwand für die Heizung oder Kühlung gegengerechnet werden.

Der theoretische Energieaufwand für einen Normkubikmeter Wasserstoff ($\omega_{\text{Vol,N}}^{\text{th}}$) errechnet sich mit der thermoneutralen Spannung (siehe Beispiel 3.1): $U_{00}^{\text{th}} = -1,481 \text{ V}$. Einsetzen in Gl. 3-17 ergibt mit den oben ermittelten Werten unter Berücksichtigung einer 100 %igen Stromausbeute:

$$\omega_{\text{Vol,N}}^{\text{th}} = 9,055 \cdot 10^3 \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{m}_\text{N}^{-3} \cdot 0,95 \cdot 1,48 \cdot \text{V} = 12\,731,33 \cdot \text{kW s} \cdot \text{m}_\text{N}^{-3}$$

bzw.

$$\omega_{\text{Vol,N}}^{\text{th}} = 3,536 \cdot \text{kWh} \cdot \text{m}_\text{N}^{-3}$$

Bei der Berechnung der Reaktorspannung nach Gl. 4-83 wird vorausgesetzt, daß die Zellspannungen für jede Einzelzelle bei Stromfluß gleich sind. Dies wird jedoch in der Praxis nicht der Fall sein. Die eingebauten Anoden und Kathoden werden in den wenigsten Fällen vollkommen identisch sein. Bei gleichem Strom durch alle Zellen des Stapels werden sich bedingt durch Materialunterschiede und nicht gleiche aktive Oberflächen an jedem Elektrodenpaar stets kleine Abweichungen in den kinetischen Überspannungen ergeben. Durch Toleranzen und mögliche Fehler beim Zusammenbau des Zellenstapels wird darüber hinaus nicht jede Einzelzelle die gleiche Geometrie aufweisen. Dies führt zu Abweichungen des Stofftransports

und des Elektrolytwiderstands für jede Zelle. Die Folge ist eine über den ganzen Zellenstapel ungleichmäßige Stromverteilung. Im Betrieb sollten deshalb die einzelnen Zellspannungen überwacht werden.

Der elektrochemische Reaktor kann ebenfalls mit Hilfe eines elektronischen Ersatzschaltbilds dargestellt werden. Abb. 4.37 zeigt ein solches mit den einzelnen Widerständen und Kapazitäten der beiden Elektroden sowie den Widerständen im Elektrolyten an elektrischen Kontakten.

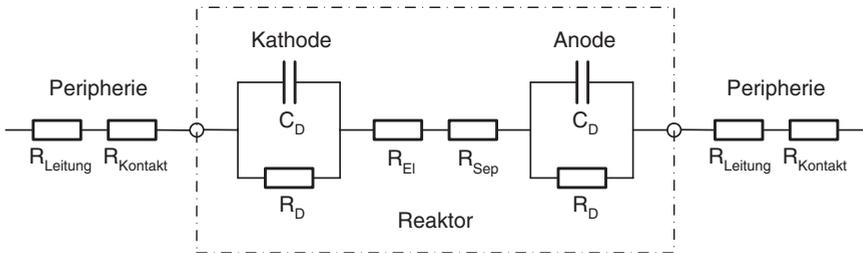


Abb. 4.37 Elektronisches Ersatzschaltbild zur Beschreibung der einzelnen Widerstände in einer elektrochemischen Zelle

Die Optimierung der Zellspannung bzw. der Reaktorspannung ist eine der wichtigsten Aufgaben in der Elektrochemischen Verfahrenstechnik. In einem ersten Schritt sollte die Identifizierung und Quantifizierung der einzelnen Überspannungsanteile η_i in einem Reaktor im Vordergrund stehen. Danach müssen sie bei Kenntnis der Materialeigenschaften der einzelnen Komponenten minimiert werden. Die Reaktorspannung hat nämlich einen Einfluß auf die Leistungsaufnahme eines Elektrolyseurs und damit mit Gl. 3-16 unmittelbare Auswirkungen auf den spezifischen Energieverbrauch für die Herstellung eines Produkts. In Brennstoffzellen ist die Reaktorspannung unmittelbar mit Gl. 3-10 an den elektrischen Wirkungsgrad gekoppelt. Bei großtechnischen Elektrolyseverfahren oder großen Brennstoffzellenaggregaten bedeutet jedes eingesparte Millivolt an Überspannung angesichts der Energiekosten bare Münze für den Reaktorbetreiber.

4.4.6

Beispiele für technische Reaktoren

Die Grundtypen von elektrochemischen Reaktoren wurden bereits in Abb. 4.27 vorgestellt. Ein elektrochemischer Reaktor muß nach den speziellen Forderungen an das elektrochemische Verfahren konzipiert sein. Ausgehend von den gewünschten elektrochemischen Reaktionen muß der Elektrokatalysator für die Anode und Kathode, der Elektrodenaufbau (siehe Abb. 4.5) und der Elektrolyt ausgewählt werden. Aus diesen Funktionen ergeben sich die weiteren Aspekte hinsichtlich der Reaktorkonstruktion.

Selbst wenn man sich für einen Grundtypen entscheidet, gibt es noch zahlreiche Varianten. Den „Standardreaktor“ wird es in der ECVT leider nicht geben. Durch die Wahl der Edukt- und Produktströme, der Betriebsmittel, der Art des Elektrolyten

und des Separators müssen jeweils angepaßte Bauformen entwickelt werden. Die Kunst des Apparatebauers besteht nun darin, aus dem Anforderungsprofil an die einzelnen Komponenten und den gewünschten Betriebsparametern den optimierten Reaktor zu entwickeln.

Multifunktionsreaktoren, wie sie oft in der chemischen Reaktionstechnik verwendet werden, sind in der ECVT meistens nicht realisierbar. In der konventionellen chemischen Reaktionstechnik kann ein Reaktor jeweils für unterschiedliche chemische Umsetzungen benutzt werden. Für jeden elektrochemischen Prozeß gibt es dagegen spezielle Reaktoren. Dieser Umstand wird in der ECVT oft als ein Nachteil angesehen. Für zukünftige Entwicklungen in der elektrochemischen Reaktionstechnik ist das Herausarbeiten der gemeinsamen Merkmale eines Reaktors wichtig. Der Idealfall wäre die Entwicklung von Multifunktionsreaktoren für mehrere elektrochemische Produktionsverfahren.

Die Kriterien für die Reaktorkonstruktion können unter Beachtung der folgender Aspekte systematisiert werden:

- Zellaufbau
- Elektrodenstruktur
- konstruktive Elektrodengestaltung
- Art des Elektrolyten
- Elektrolytführung
- Art des Stofftransport (Diffusion, Migration, Konvektion)

Die genannten Aspekte stehen in Beziehungen untereinander. So ist natürlich der Zellaufbau von der Konstruktion der Elektroden und der Art des Stofftransports abhängig. Dieses Beziehungsgeflecht ist in Abb. 4.38 in einem sogenannten „Entscheidungsnetz“ dargestellt.

Aus diesen Überlegungen können aus den Grundtypen für elektrochemische Reaktoren (Abb. 4.27) eine ganze Bandbreite von technischen Ausführungsformen abgeleitet werden (siehe dazu [4, 6, 18, 20, 43]. Abb. 4.39 zeigt einige Beispiele aus der Technischen Elektrochemie.

In Tab. 4.24 sind einige Hersteller von Reaktoren zusammengestellt. Die Anwendungen reichen von der Forschung über die Verwendung im Technikumsmaßstab bis zu Produktionsreaktoren mit einigen hundert kg pro Jahr bis zu 10^5 Jahrestonnen. Oft werden von diesen Firmen nicht nur die Reaktoren, sondern die kompletten Anlagen geliefert, oder als Dienstleistung die Lösung verfahrenstechnischer Probleme, wie z. B. in der Umwelttechnik, angeboten.

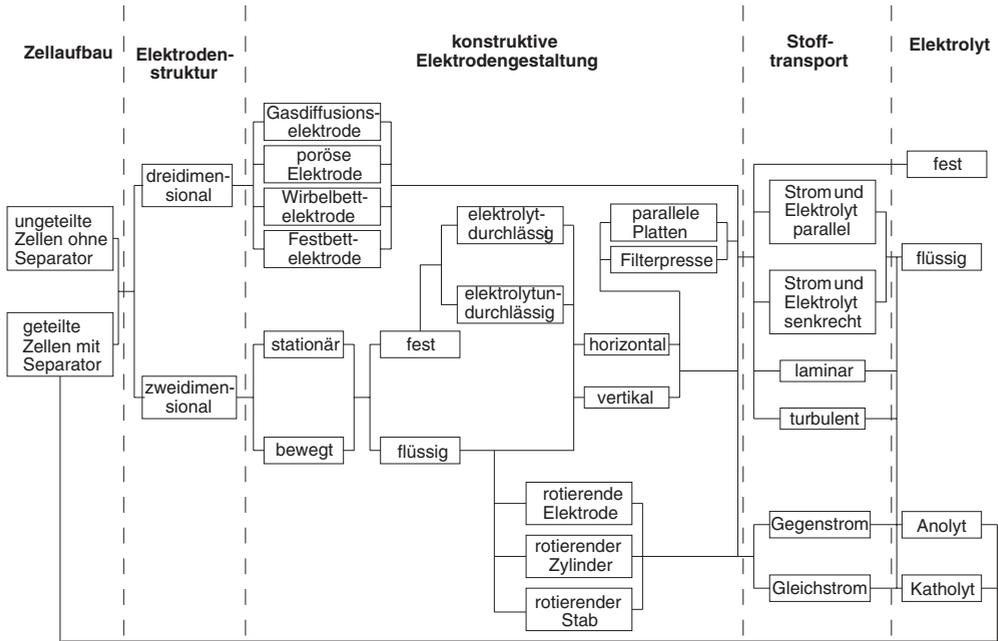


Abb. 4.38 Entscheidungsnetz für die Konstruktion eines elektrochemischen Reaktors

Tab. 4.24 Hersteller von elektrochemischen Reaktoren im Labormaßstab und für die Produktion (Auswahl)

Firma	Typ	Anwendung
Ehrfeld Mikrotechnik, Wendelstein	Mikroreaktor	Forschung und Entwicklung
ElectroCell Systems AB, Täby/Schweden	Filterpressenreaktor Elektrodialysereaktor	Labor, Forschung & Entwicklung Produktion
ElectroChem, USA	Durchflußreaktor	Labor-Brennstoffzellen
Electrosynthesis, East Amherst/USA	Durchflußreaktor	Umweltechnik
EnViro, Deutschland	Festbett-, Wirbelbettreaktor	Schwermetallentfernung
FuMaTech, St. Ingbert	Elektrodialysereaktoren	elektrochemische Synthesen, Umweltechnik
GOEMA, Vaihingen/Enz	Plattenelektrolyseure Rotationselektrolysesysteme	Rückgewinnung von Metallen, Aufbereitung von Prozeßwasser
ICI Chemicals and Polymers, Runcorn/UK	Filterpressenreaktor	Labor, Chloralkalielektrolyse
Krupp Uhde	Filterpressenreaktor	Chloralkalielektrolyse
Outokumpu	Satzreaktor	Cu-, Zn-Gewinnungselektrolyse
PCA, Hausweiler	Elektrodialyse	Labor, Forschung & Entwicklung
Steetley, UK	EcoCell-Reaktor (rotierender Zylinder)	Schwermetallentfernung

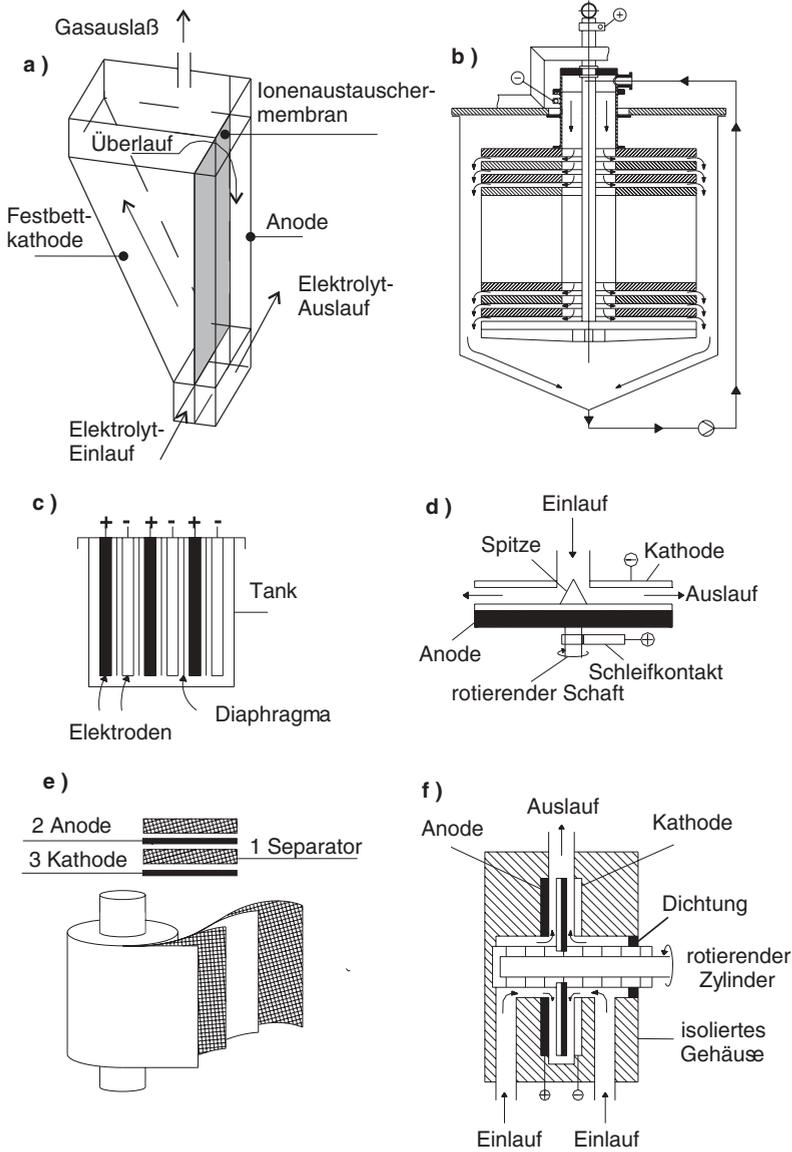


Abb. 4.39 Ausführungsformen von technischen Reaktoren (Auswahl)

- a) Festbettreaktor (enViro-Zelle);
- b) Kapillarspaltzelle;
- c) Tankreaktor;
- d) Pumpzelle;
- e) Swiss-Roll-Zelle;
- f) Zelle mit rotierender Zylinderelektrode (ECO-Zelle)

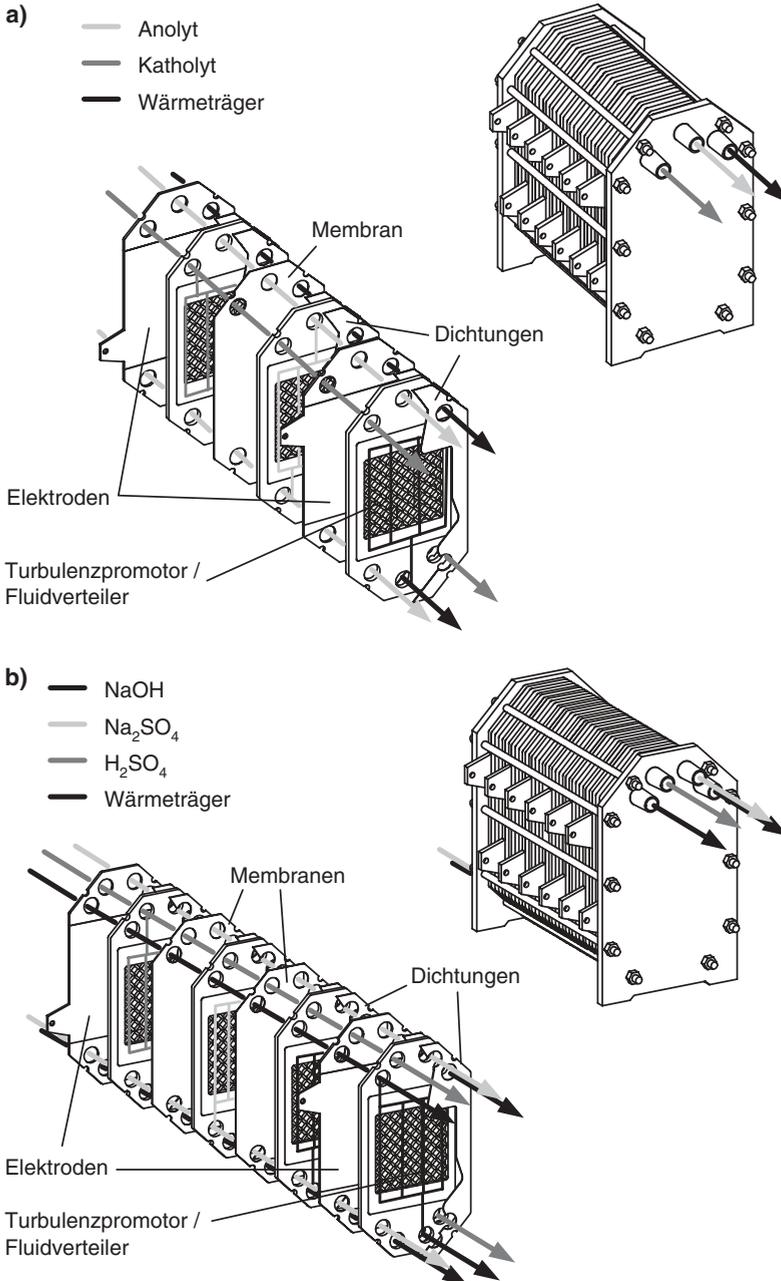


Abb. 4.40 Filterpressenreaktor (MP-Zelle von ElectroCell): a) geteilte Zelle mit zwei Leitungen für Anolyt und Katholyt sowie für einen Wärmeträger; b) Elektrodialysezelle mit drei

Elektrolytleitungen und einer Wärmeüberträgerleitung am Beispiel einer Salzsplattung mit einem Eduktstrom für Na_2SO_4 und für zwei Produktströme (NaOH und H_2SO_4)

Ein Beispiel für eine ganze Familie von kommerziellen Filterpressenreaktoren für Forschung, Labor und Produktion sind die Produkte der Firma ElectroCell in Schweden [46]. Abb. 4.40a zeigt schematisch den Aufbau einer MP-Zelle von ElectroCell für die Elektrolyse in einer geteilten Zelle mit einer separaten Leitung für einen Wärmeträger. In Abb. 4.40b ist eine Dreikammerzelle mit Wärmeträger gezeigt, die für die Elektrodialyse eingesetzt wird. Bei der MP-Zelle handelt es sich um einen modular aufgebauten Filterpressenreaktor für Laboruntersuchungen (siehe z. B. Abb. 3.35).

Für einen größeren Maßstab ist die in Abb. 4.41 skizzierte *ElectroSyn*-Zelle geeignet.

Die Materialien der *MP*- und der *ElectroSyn*-Zelle, die mit dem Elektrolyten in Kontakt sind, bestehen je nach Kundenwunsch aus Kunststoffen wie PP, u. a. (siehe Tab. 4.20). Als Elektroden können glatte Bleche wahlweise mit den Elektrokatalysatoren, wie Pt auf einem Ti-Substrat, DSAs, PbO_2 , Graphit, Edelstahl, etc., beschichtet werden. Darüber hinaus können Festbettelektroden und GDEs genauso verwendet werden wie poröse Elektroden aus Graphitgeweben oder -filzen. Abb. 4.42 zeigt die möglichen Betriebsweisen dieser Reaktoren. In Tab. 4.25 sind technische Daten der Reaktoren zusammengestellt, zu denen noch eine kleine Laborzelle (*Microflow Cell*) und eine Zelle für die Produktion (*ElectroProd*-Zelle) gehören.

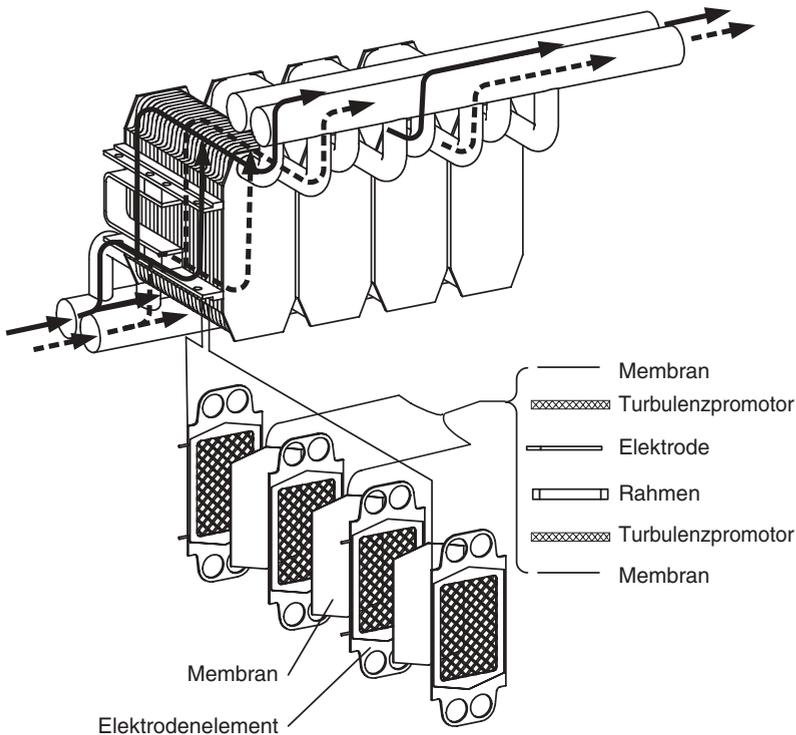


Abb. 4.41 Filterpressenreaktor für die Produktion (ElectroSyn-Zelle)

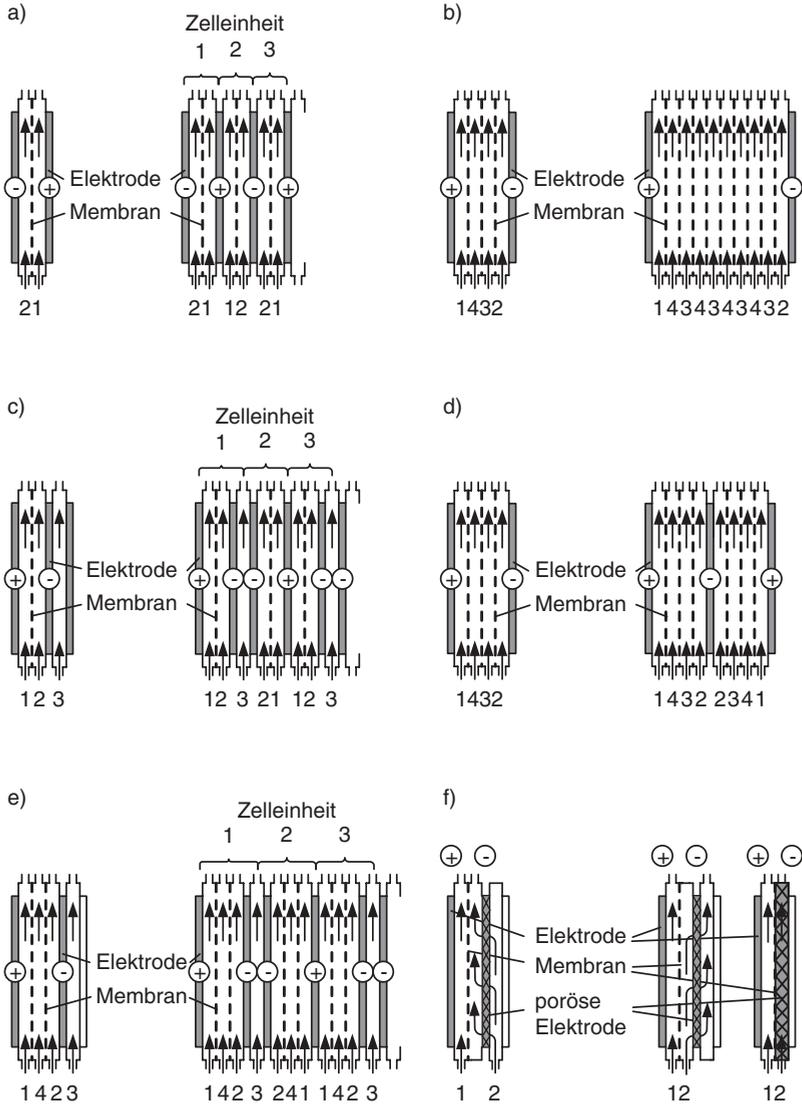


Abb. 4.42 Betriebsarten von Filterpressenreaktoren

Tab. 4.25 Technische Daten der Reaktoren von der Firma ElectroCell AB/Schweden für Laboruntersuchungen, F&E-Anwendungen und Produktion [46]

Parameter	Microflow Cell	ElectroMP Cell	ElectroSyn Cell	ElectroProd Cell
Elektrodenfläche / m ²	0,001	0,01 – 0,2	0,04 – 1,04	0,4 – 16,0
Stromdichte / kA m ⁻²	< 4	< 4	< 4	< 4
Elektrodenabstand / mm	3 – 6	6 – 12	5	0,5 – 4
Elektrolytfluß je Zelle / dm ³ min ⁻¹	0,18 – 1,5	1 – 5	5 – 15	10 – 30
lineare Fließgeschwindigkeit / m s ⁻¹	0,05 – 0,4	0,03 – 0,3	0,2 – 0,6	0,15 – 0,45
Zahl der Elektrodenpaare	1	1 – 20	1 – 26	1 – 40

In der Brennstoffzellentechnologie verzichtet man zur Vermeidung von weiteren Widerständen auf einen Separator. Das Konstruktionsprinzip von Brennstoffzellenstapeln ist einem Filterpressenreaktor sehr ähnlich. Abb. 4.43a zeigt dies an Hand

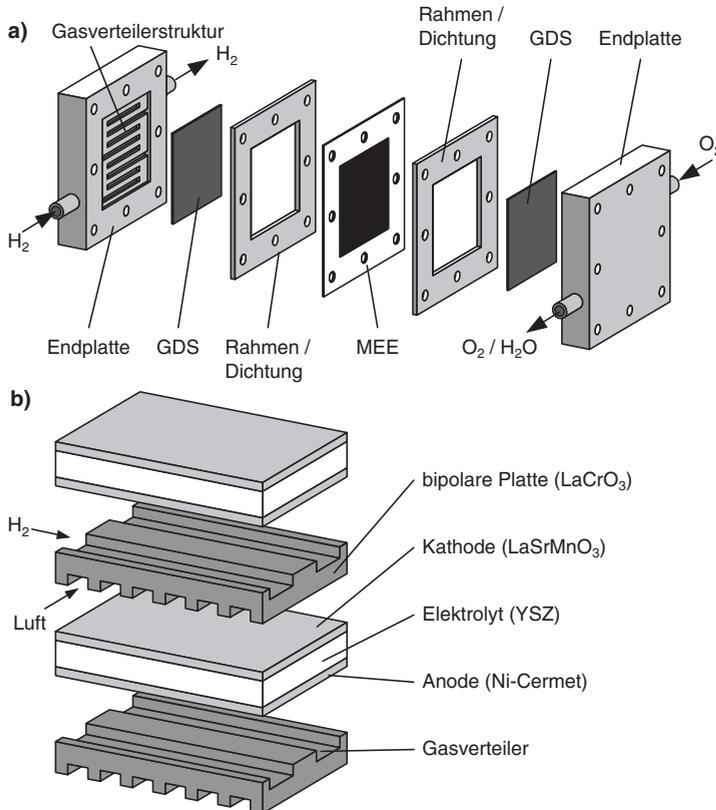


Abb. 4.43 Prinzipieller Aufbau von Brennstoffzellen-Reaktoren:

a) Einzelzelle für eine Membran-Brennstoffzellen;

b) Zellenstapel für keramische Brennstoffzellen

GDS: Gasdiffusionsschicht

MEE: Membran-Elektroden-Einheit

YSZ: Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid

einer Einzelzelle für eine Membran-Brennstoffzelle. In Abb. 4.43b ist das Konstruktionsprinzip eines Brennstoffzellenstapels in bipolarer Bauweise gezeigt. Die angegebenen Materialien in Abb. 4.43b beziehen sich auf eine keramische Brennstoffzelle mit Betriebstemperaturen von 800 bis 950 °C.

Eine Bewertung der einzelnen Reaktortypen erfolgt mit den in Tab. 4.22 aufgeführten Kenngrößen. Die geometrischen Verhältnisse in einem Reaktor werden durch den A_V -Wert charakterisiert. Er bestimmt in einem elektrochemischen Reaktor die Raum-Zeit-Ausbeute des gewünschten Produkts. In Abb. 4.44 sind die A_V -Werte einiger technischer Reaktoren zusammengestellt.

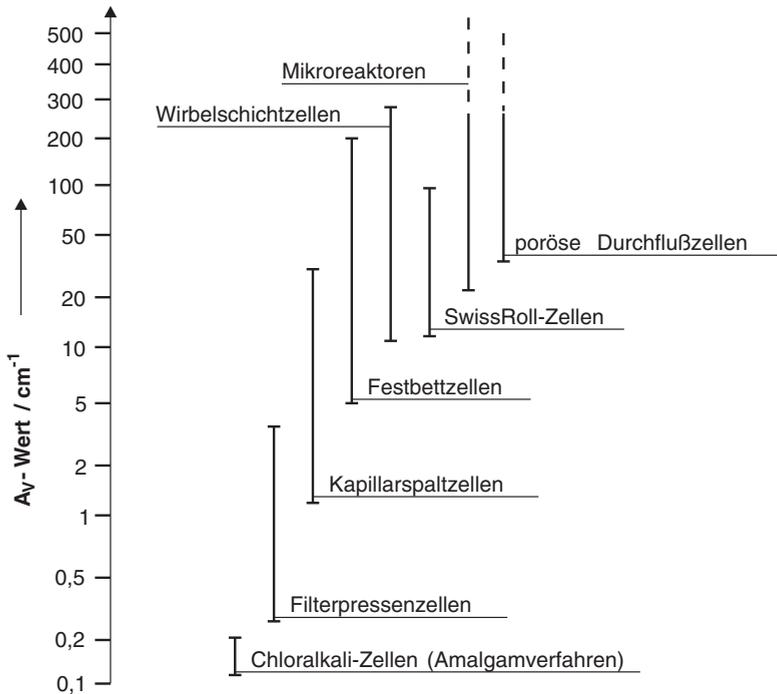


Abb. 4.44 A_V -Werte von technischen Reaktoren (nach [28])

4.4.7

Elektrochemische Mikroreaktoren

Seit etwa zehn Jahren gibt es in der chemischen Verfahrenstechnik vielfältige Aktivitäten im Bereich der Miniaturisierung von Materialien und Maschinen. Hier sind die Mikrosystemtechnik und die Mikroelektronik zu nennen. Auch in der chemischen Reaktionstechnik hat man miniaturisierte Reaktoren entwickelt und in vielen Bereichen der chemischen Synthese und Analytik eingesetzt. Unter Mikroreaktoren versteht man im weitesten Sinn verfahrenstechnische Komponenten, wie Mischer, Absorber, Verdampfer, Extraktoren, chemische Reaktoren, etc., die charakteristische Längen im Bereich von μm besitzen. Eine gute Einführung in die Mikroverfahrens-

technik mit zahlreichen Anwendungsbeispielen bieten die Übersichtsartikel von Messel und Löwe [47–49].

4.4.7.1 Elektrochemische Mikrosystemtechnologie

Parallel dazu hat sich die Elektrochemische Mikrosystemtechnologie (EMST) entwickelt. Darunter versteht man die Verwendung von Elektroden und elektrochemischen Reaktoren in den Dimensionen zwischen μm und mm . Die Grenze nach unten zur Nanotechnologie ist dabei fließend. Im Nanobereich liegen die bereits in Abschnitt 4.2.2.2 erwähnten hochdispersen Elektrokatalysatoren. Daneben werden auch elektrochemische Verfahren für die Mikroelektronik und Mikromechanik angewendet. Hierzu zählen spezielle elektrochemische Metallabscheidungen und Ätzverfahren (Abb. 4.45 [50]). Weitere Beispiele aus der Technik sind die Mikrostrukturierungen mit dem LIGA-Verfahren und die Herstellung von magnetischen Speichermaterialien. Hier sind Festplatten für Personal Computer, etc. zu nennen [51].

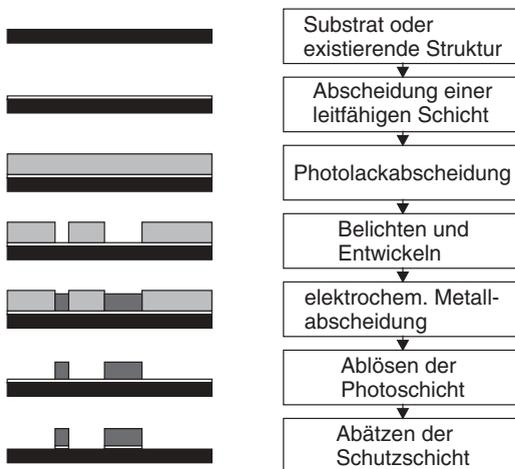


Abb. 4.45 Verfahrensablauf zur Mikrostrukturierung mit Hilfe einer elektrochemischen Metallabscheidung (nach [50])

In Abb. 4.46 ist zur Klassifizierung der EMST doppellogarithmisch die Größe für den Strom gegen die Elektrodenfläche aufgetragen [52]. Man spricht demnach von Mikroelektrochemie, wenn die Elektrodenflächen zwischen von 10^{-2} und 10^{-8} cm^2 liegen. Die Ströme erstrecken sich über 18 Größenordnungen zwischen 100 kA cm^{-2} und pA cm^{-2} . Zum Vergleich, bei üblichen elektrochemischen Laborexperimenten liegen die Elektrodenflächen im Bereich von einigen Quadratzentimetern und die Stromdichten zwischen $1 \mu\text{A cm}^{-2}$ und 1 A cm^{-2} . Bei Produktionsreaktoren werden Stromdichten zwischen einigen mA cm^{-2} und 1 A cm^{-2} verwendet, während die Elektrodenflächen im Quadratmeterbereich liegen. Technische Stromdichten werden auch häufig in der Einheit kA m^{-2} angegeben.

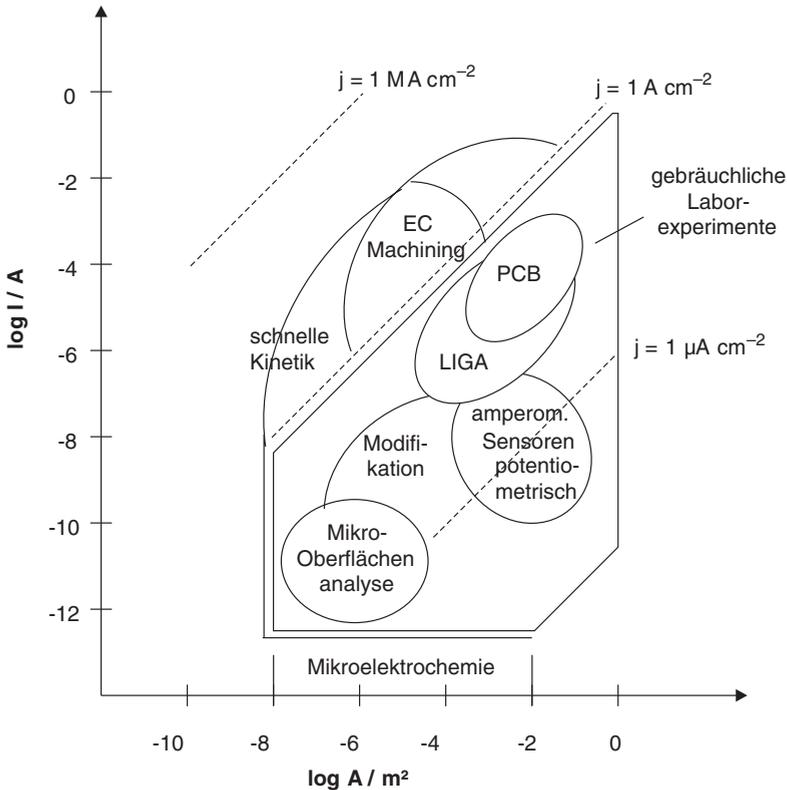


Abb. 4.46 Klassifizierung von elektrochemischen Analysemethoden und Syntheseverfahren nach der aktiven Elektrodenfläche und dem Strom in doppeltlogarithmischer Auftragung (nach [52]); PCB: gedruckte

Leiterplatten (engl.: *printed circuit board*); *EC machining* bedeutet die elektrochemische Bearbeitung von Metallen (siehe dazu Abschnitt 6.1.3.3 und Abb. 6.15)

4.4.7.2 Mikroelektroden

An Makroelektroden mit charakteristischen Längen von $> 1 \text{ mm}$ steigt der Strom bekanntlich mit der Elektrodenfläche an. Die Diffusion aus dem Inneren des Elektrolyten erfolgt an unendlich gedachten planaren Elektrodenplatten. Wenn aber die Nernstsche Diffusionsschicht – wie bei den Mikroelektroden – in der gleichen Größenordnung wie die Abmessungen der Elektroden liegt, hat dies Konsequenzen für die mathematische Beschreibung der Diffusion. Man unterscheidet bei den Mikroelektroden hemisphärische Formen und Scheiben mit jeweils dem Radius r , zylinderförmige Elektrodenformen mit Radius r und Länge l sowie Elektrodenbänder [53]. Abb. 4.47 zeigt das Diffusionsprofil für die Scheibenelektrode und für die hemisphärische Mikroelektrode.

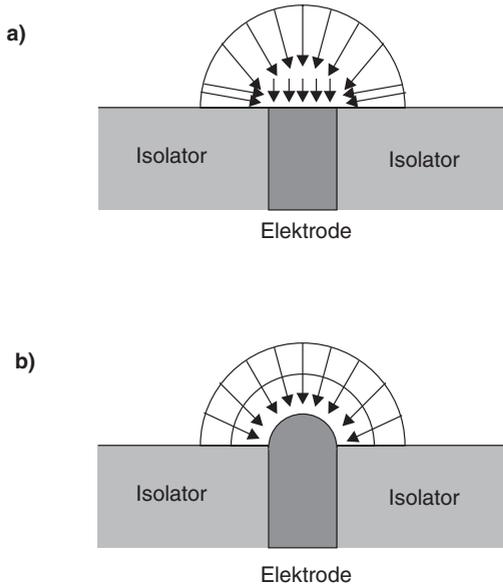


Abb. 4.47 Diffusion an einer planaren Mikroelektrode
 a) radiale und lineare Komponenten der Diffusion überlagern sich; b) Diffusion an hemisphärischen Mikroelektroden

Für eine scheibenförmige Mikroelektrode mit Radius r gilt für den diffusionskontrollierten Grenzstrom I_{gr} (für eine detailliertere Behandlung siehe [53]):

$$I_{gr} = 4 \cdot z \cdot F \cdot c_{El} \cdot D \cdot r \quad (4-88)$$

Der Grenzstrom steigt bei einer scheibenförmigen Mikroelektrode nicht wie bei Makroelektroden mit r^2 an, sondern jetzt mit r . Für die Grenzstromdichte gilt dann:

$$j_{gr} = \frac{4 \cdot z \cdot F \cdot c_{El} \cdot D}{\pi \cdot r} \quad (4-89)$$

Nach [53] ist für den Fall einer hemisphärischen Elektrodenform die Grenzstromdichte wie folgt:

$$j_{gr} = \frac{z \cdot F \cdot c_{El} \cdot D}{r} \quad (4-90)$$

Mikroelektroden werden insbesondere in der analytischen Elektrochemie als Detektor oder Sensor angewendet. Eine große Zahl von Mikroelektroden kann mit Hilfe der Mikrosystemtechnik auf gedruckte Leiterbahnen aufgebracht werden. Auf diese Weise erhält man Elektrodenarrays. Des Weiteren werden Mikroelektroden zur Untersuchung von elektrochemischen Reaktionsmechanismen eingesetzt. Schließlich können sie in elektrochemische Mikroreaktoren eingebaut werden (siehe Abschnitt 4.4.7.3).

4.4.7.3 Mikrosysteme und elektrochemische Mikroreaktoren

Elektrochemische Mikrosysteme werden nach Abb. 4.48 zweckmäßigerweise nach ihren lateralen und vertikalen Ausdehnungen beschrieben [54]. Es kann sich dabei um Schichten auf Elektrodenoberflächen oder um die Dimensionen eines elektrochemischen Reaktors handeln. Die laterale Richtung mit (d_y) verläuft parallel zur Elektrodenoberfläche (y -Richtung) und die vertikale x -Richtung (d_x) bezieht sich auf den Abstand von der Elektrodenoberfläche bzw. auf den Abstand zwischen den Elektroden.

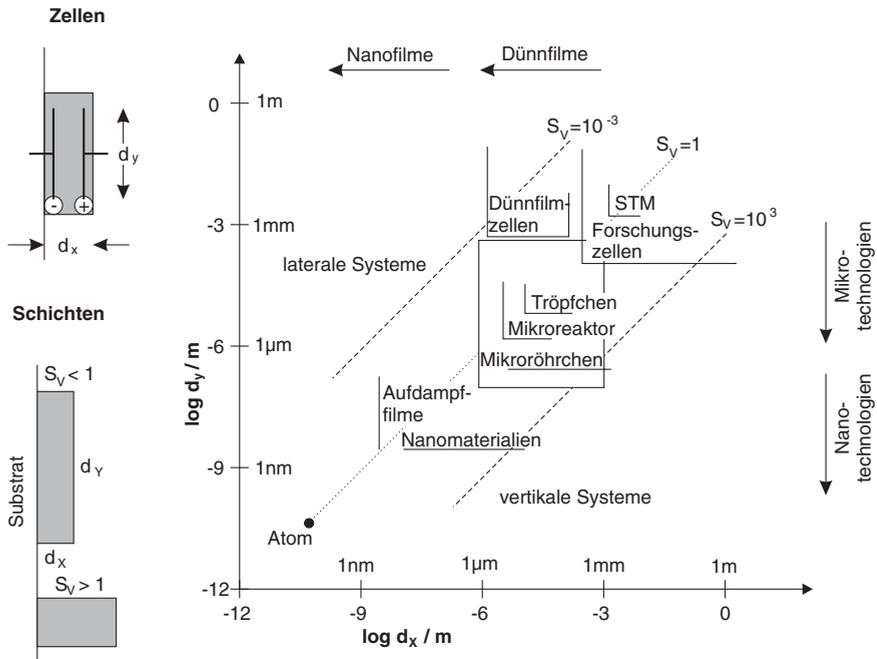


Abb. 4.48 Einteilung der elektrochemischen Mikrosystemtechnologie (EMST) nach dem Streckenverhältnis S_V (nach [54]).

Das Streckenverhältnis S_V ist wie folgt definiert:

$$S_V = \frac{d_x}{d_y} \quad (4-91)$$

Mit Hilfe der Dünnschichttechnologie und der Mikrostrukturierungsverfahren (siehe z. B. Abb. 4.45) sind in den letzten Jahren auch elektrochemische Mikroreaktoren entwickelt und für elektrochemische Synthesereaktionen getestet worden [46–49, 52, 54]. Abb. 4.49 zeigt einen miniaturisierten Reaktor mit Plattenelektroden. Ein Abstand von weniger als $50 \mu\text{m}$ zwischen den Elektroden wird mit einer Kunststoffplatte gewährleistet, in die planparallele Mikrokanäle eingelassen sind. Durch den geringen Elektrodenabstand kann der Elektrolytwiderstand im Vergleich

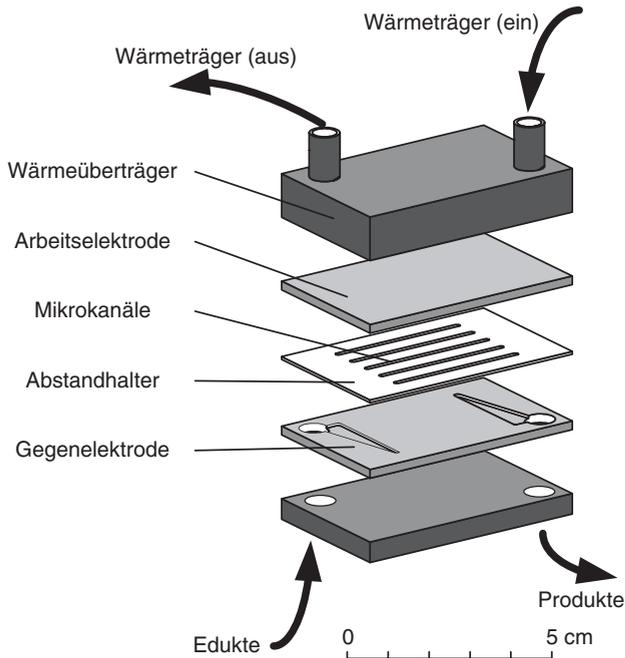


Abb. 4.49 Elektrochemischer Mikroreaktor (nach [55])

zu konventionellen Zellen um mehr als eine Größenordnung verkleinert werden [55].

In Tab. 4.26 sind die Dimensionen und die Prozessdaten des elektrochemischen Mikroreaktors aus Abb. 4.49 zusammengestellt. Es konnten A_V -Werte von 400 cm^{-1} realisiert werden. Die erzielten Massentransportkoeffizienten im Bereich von $5 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ bedeuten für elektrochemische Synthesen hohe Raum-Zeit-Ausbeuten.

Tab. 4.26 Dimensionen und Prozessdaten eines elektrochemischen Mikroreaktors wie in Abb. 4.46 [55]

Parameter	Wert
Kanaloberfläche / mm^2	$0,8 \times 64$
Kanallänge / mm	64
Kanalvolumen / $\times 10^{-6} \text{ dm}^3$	1,3
Zahl der Kanäle	27
Reaktorvolumen $V_R / \times 10^{-6} \text{ dm}^3$	35
A_V -Wert / cm^{-1}	400
Flußrate $\dot{V} / \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$	0,1
Verweilzeit τ / s	21
Einlaßkonzentration des Edukts / mol dm^{-3}	2
Nernstsche Diffusionsschicht δ_N / cm	25×10^{-4}

4.5

Modellierung von elektrochemischen Reaktoren

Eine Aufgabe der elektrochemischen Reaktionstechnik ist die Beschreibung der Makrokinetik eines elektrochemischen Reaktors unter Betriebsbedingungen. Die Makrokinetik ergibt sich aus der Aufklärung des elektrochemischen Reaktionsmechanismus, der Bestimmung der kinetischen Daten (Tafel-Steigung, Austauschstromdichte, Reaktionsordnung) und aus der Beachtung des Ladungs-, Stoff- und Energietransports in dem Reaktor. Im folgenden sollen die Grundlagen für die mathematische Modellierung einiger typischer elektrochemischer Reaktoren dargestellt werden. Dabei werden wir von idealisierten Bedingungen ausgehen. Dies bedeutet, daß ein idealer isothermer Reaktor vorliegen soll. Damit wird Wärmetransport im Zusammenhang mit elektrochemischen Reaktionen nicht berücksichtigt. Bezüglich der Stofftransportbedingungen wird ferner davon ausgegangen, daß die Reaktionslösungen ideal gemischt sind und der Stoffübergang mit den in Kap. 3 vorgestellten Potenzgesetzen beschrieben werden kann. Eine ausführliche Behandlung der elektrochemischen Reaktionstechnik findet sich in [3, 6].

4.5.1

Gesichtspunkte für die Auslegung und den Betrieb von Reaktoren

Bei der Auslegung und Konstruktion des elektrochemischen Reaktors ist nicht nur die Wahl des Reaktortyps von Bedeutung, sondern ebenso eine ganze Reihe von Gesichtspunkten, die wir bereits in den vorangegangenen Abschnitten diskutiert haben. Die wichtigsten reaktionstechnischen Größen zur Beschreibung von Reaktoren sind in Tab. 4.22 zusammengestellt.

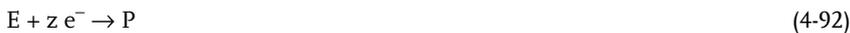
Die elektrochemisch aktive Elektrodenfläche eines Reaktors bestimmt in erster Näherung die Größe des chemischen Stoffumsatzes. Die Wahl der für die Reaktion optimalen Elektrokatalysatoren garantiert die besten kinetischen Daten. Der Stofftransport für den Elektrolyten mit den gelösten elektrochemisch aktiven Verbindungen sollte so gestaltet werden, daß eine möglichst große Grenzstromdichte erzielt wird. Gleichzeitig sollte die Geometrie der Elektroden und der Stofftransport so beschaffen sein, daß die Stromverteilung im Reaktor gleichmäßig und die Stromausbeute damit maximal werden kann. Für ein Elektrolyseverfahren sollte die Reaktorspannung möglichst klein sein, damit der Energieverbrauch und die Wärmeentwicklung minimiert werden können. Dazu sind die Einflüsse auf die Reaktorspannung zu beachten (elektrochemische Kinetik, Widerstände im Elektrolyten und Separatorwiderstand, Kontaktwiderstände).

Der wichtigsten Kontrollparameter für einen elektrochemischen Reaktor sind zum einen der elektrische Strom, der die Umsatzgeschwindigkeit vorgibt, und zum anderen die Zellspannung, welche mit dem Strom die aufgewendete Leistung bzw. den Wirkungsgrad bestimmt. Im Prinzip kann ein Reaktor auf drei Arten betrieben werden und zwar bei:

1. konstantem Reaktorstrom (galvanostatisch)
2. konstanter Reaktorspannung
3. definiertem Potential einer Elektrode (potentiostatisch)

In den beiden ersten Fällen wird jeweils die eine elektrische Größe durch entsprechende elektronische Regeleinheiten vorgegeben und die jeweils andere gemessen. Bei der potentiostatischen Kontrolle interessiert man sich nur für den elektrochemischen Umsatz an einer Elektrode. Die Potentialkontrolle der Meßelektrode erfordert die Verwendung einer Drei-Elektroden-Anordnung. Dazu muß eine Luggin-Kapillare in den Reaktor eingeführt und nahe an die Meßelektrode gebracht werden.

Für die Auslegung des Reaktors ist darüber hinaus die Betriebsweise des Reaktors von entscheidender Bedeutung. Zur Veranschaulichung betrachten wir dazu eine einfache elektrochemische Reaktion zwischen einem Edukt und ein Produkt:



Der Umsatz des Edukts X_E ist abhängig von der Elektrolysezeit t . Mit der Konzentration des Edukts $c_{E,0}$ zu Beginn der Reaktion und der Konzentration $c_E(t)$ zu einer bestimmten Elektrolysezeit wird $X_E(t)$ wie folgt definiert:

$$X_E(t) = \frac{c_{E,0} - c_E(t)}{c_{E,0}} \quad (4-93)$$

X_E wird durch die Kinetik der Reaktion 4-92 und durch die Verweilzeit τ der aktiven Verbindungen im Reaktor bestimmt. Die Verweilzeit kann wiederum über die Volumenströme der ein- und austretenden Verbindungen eingestellt werden. Ist τ mit der Elektrolysezeit identisch ($\tau = t$), hat man es mit einem Tankreaktor oder Rührkesselreaktor im diskontinuierlichen Betrieb zu tun.

Bei einer kontinuierlichen Betriebsweise wird der Elektrolyt mit den elektrochemisch aktiven Verbindungen durch den Reaktor geführt. Die Verweilzeit wird $\tau \ll t$. Der Umsatz wird von der elektrochemischen Kinetik und dem Stofftransport während eines Durchgangs durch den Reaktor bestimmt.

Die Stromausbeute β wird während der Elektrolysezeit von der Zeit abhängig. Für die mittlere Stromausbeute $\bar{\beta}(t)$ gilt mit der Elektrodenfläche A und dem Reaktorvolumen V_R :

$$\bar{\beta}(t) = \frac{z \cdot F \cdot V_R \cdot (c_{E,0} - c_E(t))}{A \cdot \int_0^t j(t) \cdot dt} \quad (4-94)$$

Zur Berechnung von $\bar{\beta}(t)$ muß die Stromdichte über die gesamte Elektrolysezeit t in Gl. 4-94 integriert werden.

Wenn man den Ausdruck für $\bar{\beta}(t)$ in Gl. 4-79 für Raum-Zeit-Ausbeute einsetzt, erhält man einen Ausdruck für die mittlere Raum-Zeit-Ausbeute $\bar{\rho}(t)$:

$$\bar{\rho}(t) = \frac{M_P \cdot (c_{E,0} - c_E(t))}{t} \quad (4-95)$$

Für die Berechnungen von $X_E(t)$, $\bar{\beta}(t)$, $\bar{\rho}(t)$ in den Gl. 4-93 bis 4-94 müssen die Zeitfunktionen der Konzentration c_E und des Stromdichte j bekannt sein. Diese Funktionen sind davon abhängig, ob der Prozeß kinetisch gehemmt oder durch den Stofftransport begrenzt wird. Weiterhin ist entscheidend, ob der Reaktor bei konstantem Strom, bei konstanter Zellspannung oder bei konstantem Potential betrieben wird. Schließlich ist es wichtig zu wissen, ob es sich um einen Tankreaktor handelt oder ob die Reaktanten durch den Reaktor fließen oder eventuell auch wieder zurückgeführt werden.

Für die experimentelle Überprüfung der Modelle wird in der Regel ein Laborreaktor verwendet, der in einen Teststand wie ihn Abb. 3.35 zeigt eingebaut und charakterisiert werden kann. Die Leitungsquerschnitte und Ventile sowie die peripheren Einheiten, wie Pumpen, Vorratstank, Sensorik, etc., müssen dann auf die Art und Größe des Reaktors abgestimmt werden.

4.5.2

Tankreaktoren

Tank- oder Rührkesselreaktoren werden diskontinuierlich betrieben. Dazu wird der Elektrolyt mit den elektrochemisch aktiven Verbindungen in den Reaktor eingelassen. Nach Beendigung der Elektrolyse haben sich die Edukte in der gewünschten Weise umgesetzt. Die Produkte müssen anschließend aus dem Reaktor gefördert und der weiteren Aufarbeitung zugeführt werden.

Zur Beschreibung des makrokinetischen Verhaltens betrachten wir einen Reaktor mit einem Volumen V_R , in dem sich ein Edukt mit der Konzentration c_E befindet. Die gesamte Reaktionslösung wird mit Hilfe eines Rührers bewegt oder umgewälzt, so daß eine gleichmäßige Konzentrationsverteilung im gesamten Reaktor herrscht (siehe Abb. 4.50).

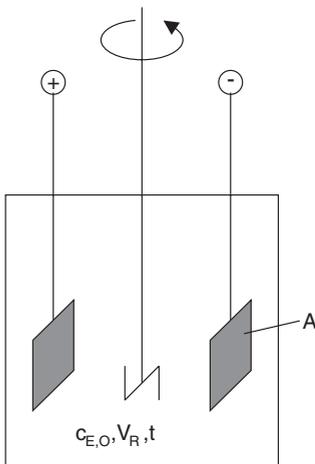


Abb. 4.50 Elektrochemischer Rührkessel- oder Satzreaktor

Wie wir bereits bei der Behandlung der chemischen und elektrochemischen Reaktionsgeschwindigkeit in Abschnitt 2.4.1 gesehen haben, handelt es sich bei elektrochemischen Reaktionen in den meisten Fällen um Reaktionen erster Ordnung. In einer elektrochemischen Reaktion der Form:



sind die stöchiometrischen Faktoren damit meist $\nu_i = \pm 1$. Die Rate der Konzentrationsänderung des Edukts $c_E(t)$ kann mit der chemischen Geschwindigkeitskonstanten (Einheit: s^{-1}) wie folgt formuliert werden:

$$\frac{dc_E(t)}{dt} = -k_{\text{chem}} \cdot c_E \quad (4-96)$$

Mit Hilfe des Faraday-Gesetzes (Gl. 1-14a) und mit Gl. 2-134 ergibt sich für die Massenbilanz im Reaktor:

$$-\frac{dc_E(t)}{dt} = \frac{I}{z \cdot F \cdot V_R} \quad (4-97)$$

In Gl. 4-97 ist I der Strom im Reaktor zur Zeit t .

Für einen Prozeß unter Stofftransportkontrolle sollen jetzt zwei Fälle der elektrischen Regelung diskutiert werden:

- potentiostatische Kontrolle
- galvanostatische Kontrolle

Der Reaktorbetrieb bei konstanter Zell- bzw. Reaktorspannung wird hier nicht weiter behandelt. Mit dieser Betriebsart kann weder die Reaktionsrate wie bei der galvanostatischen Kontrolle eingestellt, noch eine individuelle Elektrodenreaktion durch die Wahl des Potentials (potentiostatische Kontrolle) gesteuert werden. Die Folge davon ist, daß das Zeitverhalten von Strom und Konzentration nicht mehr analytisch lösbar und man auf numerische Verfahren angewiesen ist. Dabei zeigt sich, daß in der Regel die Abhängigkeiten dem potentiostatischen Fall ähnlich sind (siehe dazu [3]).

4.5.2.1 Potentiostatische Kontrolle

Das Potential der Elektrode, an der die gewünschte elektrochemische Reaktion ablaufen soll, wird mit Hilfe eines Potentiostaten kontrolliert. Der Arbeitspunkt der Elektrolyse liegt in einem Potentialbereich, in dem auch bei Variation des Stofftransports, d. h. in diesem Fall bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten im Reaktor, ein Diffusionsgrenzstrom gemessen wird (siehe Abb. 4.51).

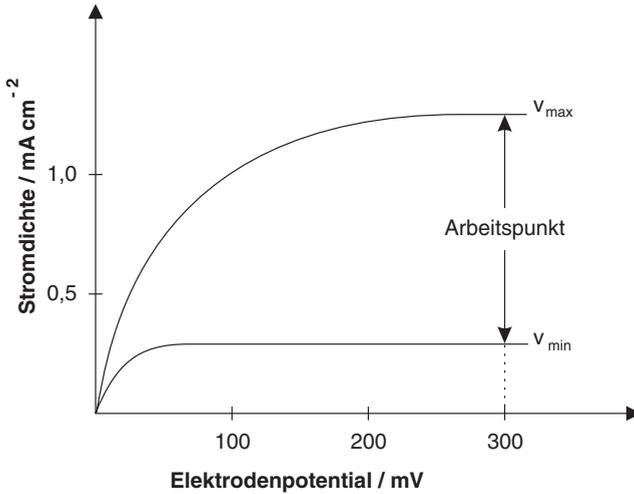


Abb. 4.51 Arbeitspunkt beim potentiostatischen Betrieb eines Rührkesselreaktors; gezeigt sind Stromdichte-Potential-Kurven bei der kleinsten und höchsten Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten (v_{\min} und v_{\max})

Der Grenzstrom I_{gr} wird mit Hilfe von Gl. 3-65 berechnet. Während der Elektrolyse wird I_{gr} durch die Konzentrationsabnahme des Edukts sinken. Damit wird der Strom von der Zeitfunktion der Konzentration abhängig:

$$I = I_{\text{gr}} = z \cdot F \cdot A \cdot k_M \cdot c_E(t) \quad (4-98)$$

Einsetzen von Gl. 4-98 in 4-97 ergibt:

$$-\frac{dc_E(t)}{dt} = \frac{A}{V_R} \cdot k_M \cdot c_E(t) \quad (4-99)$$

Mit der Einführung des A_V -Werts (Gl. 4-76) ergibt die Integration von Gl. 4-99 die Zeitfunktion für den Konzentrationsverlauf in einem Tankreaktor:

$$c_E(t) = c_{E,0} \cdot e^{-A_V \cdot k_M \cdot t} \quad (4-100)$$

Die Rate der Konzentrationsabnahme des Edukts wird durch den Massentransportkoeffizienten und den A_V -Wert bestimmt. Einsetzen in Gl. 4-98 liefert die Grenzstromdichte-Zeit-Funktion:

$$j_{\text{gr}}(t) = z \cdot F \cdot k_M \cdot c_{E,0} \cdot e^{-A_V \cdot k_M \cdot t} \quad (4-101)$$

Der Umsatz des Edukts in dem Tankreaktor als Funktion der Zeit ist dann:

$$X_E = 1 - \frac{c_E(t)}{c_{E,0}} = 1 - e^{-A_V \cdot k_M \cdot t} \quad (4-102)$$

Mit wachsender Elektrolysezeit steigt der Umsatz erwartungsgemäß an. Wenn man schließlich die Konzentration-Zeit-Funktion in Gl. 4-100 in die Funktion für die Raum-Zeit-Ausbeute in Gl. 4-95 einsetzt, erkennt man eine monotone Abnahme der Raum-Zeit-Ausbeute mit wachsender Elektrolysezeit.

Die Gl. 4-100 bis 4-102 gelten für den Fall, daß der Stofftransport geschwindigkeitsbestimmend ist. Die experimentelle Geschwindigkeitskonstante für die elektrochemische Reaktion – k_{exp} (siehe Gl. 3-95) – ist also groß im Vergleich zum Massentransportkoeffizient:

$$k_{\text{exp}} \gg k_M$$

Diese Bedingung ist nach Gl. 3-94 bei großen Damköhler-Zahlen und bei hohen Überspannungen im Grenzstrombereich erfüllt (siehe dazu auch Abb. 3.22).

Diese Berechnungen haben für den Betrieb des Reaktors folgende technische und wirtschaftliche Bedeutung: Auf der einen Seite wächst mit steigender Elektrolysezeit der Umsatzgrad. Damit werden die Ausgangsstoffe besser genutzt und die spezifischen Rohstoffkosten für das Produkt können gesenkt werden. Andererseits sinkt mit der Elektrolysezeit die Raum-Zeit-Ausbeute, wodurch der Reaktor nicht mehr optimal genutzt wird. Die Folge ist eine Erhöhung der Investitions- und auch der Betriebskosten für die Anlage. Die genauen Zeitfunktionen für den Umsatzgrad und die Raum-Zeit-Ausbeute gestatten bei bekannten Rohstoff- und Investitionskosten die Bestimmung der optimalen Chargenlaufzeit des Elektrolyseurs, bei der die Gesamtkosten minimal werden.

Beispiel 4.8

In einem elektrochemischen Tankreaktor mit einem Reaktorvolumen von $V_R = 700 \text{ cm}^3$ und Elektrodenflächen von $A = 30 \text{ cm}^2$ wird Nickel aus einem wäßrigen NiSO_4 -haltigen Elektrolyten bei einem konstanten Kathodenpotential von $\varphi_{\text{ME}} = -0,9 \text{ V}$ vs. RHE abgeschieden:



Der Reaktor wird unter Stofftransportkontrolle betrieben: $k_M = 3,3 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$. Die Anfangskonzentration der Ni^{2+} -Ionen beträgt $c_0 = 0,1 \text{ kmol m}^{-3}$.

In einer Parallelreaktion wird Wasserstoff entwickelt:



Für diese Reaktion kann die Stromdichte j_{H} mit folgendem empirischen Ansatz modelliert werden:

$$j_{\text{H}} = k_{\text{H}} \cdot e^{-b' \cdot \varphi_{\text{M}}} \quad (4-104)$$

mit $k_{\text{H}} = 1,30 \times 10^{-4} \text{ A m}^{-2}$ und einer Tafelsteigung von $b = 0,083 \text{ V/Dekade}$.

Zu berechnen ist der Umsatz von Ni^{2+} , die Grenzstromdichte als Funktion der Elektrolysezeit und die Stromausbeute für die Ni-Abscheidung.

Lösung:

Die zeitabhängige Gesamtstromdichte $j(t)$ setzt sich aus dem Anteil der zeitabhängigen Stromdichte für die Nickelabscheidung $j_{\text{Ni}}(t)$ und der zeitunabhängigen Stromdichte für die Wasserstoffentwicklung (j_{H}) zusammen:

$$j(t) = j_{\text{Ni}}(t) + j_{\text{H}} \quad (4-105)$$

Während der Elektrolyse ändert sich die Ni^{2+} -Konzentration, während der Wasserstoff aus dem Wasser gebildet wird, dessen Konzentration als konstant angenommen wird.

Für den Umsatz $X_{\text{Ni}^{2+}}$ ergibt sich mit Gl. 4-102 folgende Bestimmungsgleichung mit den eingesetzten Werten für A , V_{R} und k_{M} :

$$\begin{aligned} 1 - X_{\text{Ni}^{2+}} &= \frac{c_{\text{Ni}^{2+}}(t)}{c_{0,\text{Ni}^{2+}}} = \exp \left[- \frac{30 \cdot \text{cm}^2 \cdot 3,3 \cdot 10^{-3} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}}{700 \cdot \text{cm}^3} \cdot t \right] \\ &= \exp \left[-1,414 \cdot 10^{-4} \cdot \text{s}^{-1} \cdot t \right] \end{aligned}$$

Die Gesamtstromdichte $j(t)$ ist dann bei Beachtung von

$$b' = \frac{1}{b} = \frac{1}{0,083 \cdot \text{V}} = 12 \cdot \text{V}^{-1}$$

und mit Gl. 4-104 und 4-105:

$$\begin{aligned} j(t) &= 2 \cdot F \cdot k_{\text{M}} \cdot c_{\text{Ni}^{2+}}(t) + k_{\text{H}} \cdot e^{-b' \cdot \varphi_{\text{M}}} \\ &= 6368 \cdot \text{A} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot c_{\text{Ni}^{2+}}(t) + 6,373 \cdot \text{A} \cdot \text{m}^{-2} \end{aligned}$$

Die Zeitabhängigkeit der Ni^{2+} -Konzentration berechnet sich dann wie folgt:

$$c_{\text{Ni}^{2+}}(t) = (1 - X_{\text{Ni}^{2+}}) \cdot c_{0,\text{Ni}^{2+}} = (1 - X_{\text{Ni}^{2+}}) \cdot 0,1 \cdot \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$$

und damit:

$$j(t) = 636,8 \cdot \text{A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot (1 - X_{\text{Ni}^{2+}}) + 6,373 \cdot \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$$

Die Stromausbeute für die Nickelabscheidung j_{Ni} wird mit sinkender Stromdichte j kleiner, weil j_{Ni} sinkt. Die Stromdichte für die Wasserstoffentwicklung j_{H} bleibt dagegen konstant, da sich H_2 aus dem Elektrolyten bildet. Nach [6] ergibt sich für die Stromausbeute β_{Ni} :

$$\beta_{\text{Ni}} = \frac{c_{0,\text{Ni}^{2+}} \cdot X_{\text{Ni}^{2+}}}{c_{0,\text{Ni}^{2+}} \cdot X_{\text{Ni}^{2+}} + \frac{A \cdot j_{\text{H}}}{V_{\text{R}} \cdot 2 \cdot F} \cdot t} \quad (4-106)$$

Einsetzen der Werte gibt die Bestimmungsgleichung für β_{Ni} :

$$\beta_{\text{Ni}} = \frac{0,1 \cdot X_{\text{Ni}^{2+}}}{0,1 \cdot X_{\text{Ni}^{2+}} + 1,415 \cdot 10^{-7} \cdot t}$$

Die Ergebnisse sind in Tab. 4.27 zusammengefasst.

Tab. 4.27

t / s	$X_{\text{Ni}^{2+}}$ / -	$c_{\text{Ni}^{2+}}$ / kmol m^{-3}	j / A m^{-2}	β_{Ni}
0	0	0,1	646,17	0
1000	0,132	0,087	559,21	0,989
6500	0,601	0,040	260,38	0,985
12000	0,817	0,018	123,08	0,980
17500	0,916	0,008	60	0,974
23000	0,961	0,004	31,01	0,967
28500	0,982	0,002	17,69	0,961
34000	0,992	0,001	11,57	0,954
39500	0,996	0	8,763	0,947
45000	0,998	0	7,471	0,940
56000	1,0	0	6,37	0,927

Da große Potentiostaten in der industriellen Praxis teuer sind, bleibt dieser Betriebsmodus meist auf Laboruntersuchungen und auf die Produktion von wertvollen Produkten beschränkt. In den meisten industriellen Elektrolyseuren wird daher unter Stromkontrolle gearbeitet. Gleichstromversorgungen sind einfacher im Aufbau und kostengünstiger.

4.5.2.2 Galvanostatische Kontrolle

Im Falle einer galvanostatischen Elektrolyse mit konstanter Stromdichte j wird die Änderung der Konzentration Δc durch das Faraday-Gesetz bestimmt. Es gilt:

$$\Delta c_{\text{E}} = c_{\text{E},0} - c_{\text{E}}(t) = \frac{\beta \cdot A_{\text{V}} \cdot j}{z \cdot F} \cdot t \quad (4-107)$$

Die Zeitfunktion für die Konzentration ist dann:

$$c_{\text{E}}(t) = c_{\text{E},0} - \frac{\beta \cdot A_{\text{V}} \cdot j}{z \cdot F} \cdot t \quad (4-108)$$

Das Reaktorverhalten im galvanostatischen Betrieb ist abhängig von der angelegten Stromdichte im Verhältnis zu den Stofftransportbedingungen. Man spricht von einer Stromkontrolle, wenn die Stromdichte j unterhalb der Grenzstromdichte j_{gr} liegt. Die Rate der Konzentrationsabnahme des Edukts ist konstant. In diesem Fall gilt Gl. 4-107 und für die Stromausbeute kann geschrieben werden:

$$\beta = \left(c_{\text{E},0} - c_{\text{E}}(t) \right) \cdot \frac{z \cdot F}{j \cdot A_{\text{V}} \cdot t} \quad (4-109)$$

Der Umsatz ist dann:

$$X_E = \frac{\beta \cdot j \cdot A_V}{z \cdot F \cdot c_{E,0}} = \frac{\beta \cdot I}{z \cdot F \cdot c_{E,0} \cdot V_R} \quad (4-110)$$

und für die Raum-Zeit-Ausbeute ergibt sich mit Gl. 4-95 und 4-109 wieder Gl. 4-79. Sie ist unter kinetischer Kontrolle bei konstantem Strom ebenfalls zeitlich konstant.

Während der galvanostatischen Elektrolyse sinkt die Konzentration des Edukts linear mit der Zeit ab. Zu einem bestimmten Zeitpunkt t' ist die Eduktkonzentration c_E auf eine Konzentration c_E' abgesunken. Bei gegebenen Stofftransportbedingungen wird zu diesem Zeitpunkt die nach Gl. 3-65 berechenbare Grenzstromdichte j_{gr} kleiner sein als die angelegte Stromdichte j . Die Reaktion wird nun massentransportkontrolliert, und die Konzentration des Edukts fällt dann exponentiell mit der Zeit nach Gl. 4-100 ab. Zum Zeitpunkt t' wird $c_{E,0} = c'$, und für den exponentiellen Abfall kann folgende Gleichung formuliert werden:

$$c_E(t) = c' \cdot e^{-k_M \cdot A_V \cdot (t-t')} = \frac{j_{gr}}{z \cdot F \cdot k_M} \cdot e^{-k_M \cdot A_V \cdot (t-t')} \quad (4-111)$$

Die Stromausbeute sinkt nun mit der Zeit ab. Für sie gilt nun:

$$\beta = \frac{z \cdot F \cdot k_M \cdot c_E(t)}{j_{gr}} \quad (4-112)$$

einsetzen von Gl. 4-112 in 4-111 ergibt die Zeitfunktion für die Stromausbeute:

$$\beta(t) = \frac{z \cdot F \cdot k_M}{j_{gr}} \cdot c' \cdot e^{-k_M \cdot A_V \cdot (t-t')} \quad (4-113)$$

Der Umsatz steigt nach dem Zeitpunkt t' exponentiell an. Für $t > t'$ gilt dann für X_E :

$$X_A(t) = 1 - \frac{c_E(t)}{c'} = 1 - e^{-k_M \cdot A_V \cdot (t-t')} \quad (4-114)$$

Für die Raum-Zeit-Ausbeute bei $t > t'$ gilt:

$$\rho(t) = \frac{M_p \cdot \beta(t) \cdot j \cdot A_V}{z \cdot F} \quad (4-115)$$

Die Raum-Zeit-Ausbeute sinkt danach mit fallender Stromausbeute ab.

Die Makrokinetik in einem elektrochemischen Tankreaktor unter galvanostatischer Kontrolle ist nochmal graphisch in Abb. 4.52 dargestellt. Bis zum Zeitpunkt t' ist die Stromausbeute konstant, danach sinkt sie exponentiell ab.

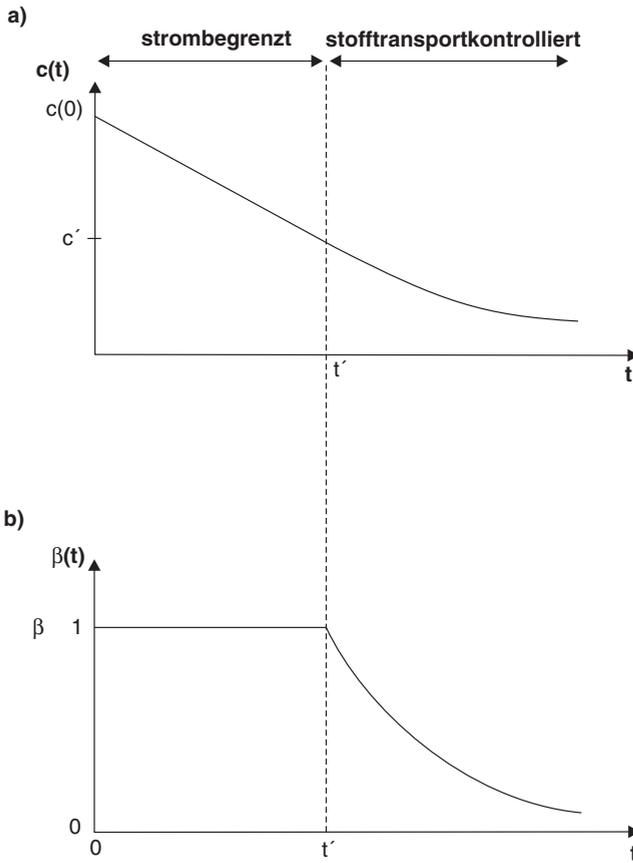


Abb. 4.52 Zeitverhalten der Konzentration und der Stromausbeute in einem galvanostatisch betriebenen Rührkesselreaktor

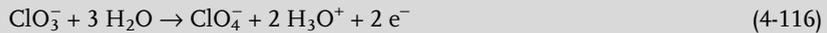
In einem Experiment kann auf diese Weise über die Bestimmung der Konzentration des Edukts und der Ladungsmenge die Stromausbeute, der Umsatz und die Raum-Zeit-Ausbeute bestimmt werden. In der Praxis kann das in Abb. 4.52 skizzierte schematische Verhalten durch einige Effekte gestört werden [43]:

1. Der Übergang von Strom- zur Massentransportkontrolle ist nicht immer scharf ausgebildet.
2. Adsorptionseffekte von aktiven Verbindungen oder Änderungen des Reaktionsmechanismus während der Elektrolyse haben einen Einfluß auf die Stromausbeute.
3. Zu Beginn der Elektrolyse kann das Zeitverhalten durch eine Aktivierungsphase der Elektroden oder durch die Bildung oder Entfernung von Oberflächenfilmen auf den Elektroden überlagert werden.

4. Bei längeren Elektrolysezeiten fällt die Konzentration auf kleine Werte ab, und chemische Reaktionen können den Massentransport überlagern.
5. Die aktive Elektrodenoberfläche kann sich mit der Elektrolysezeit ändern, und damit verändert sich der A_V -Wert. Gründe können Adsorptions- bzw. Vergiftungsvorgänge, Verlust von Elektrokatalysator, eine Aufrauung der Elektrodenoberfläche oder eine Abscheidung auf den Elektroden sein.

Beispiel 4.9

Natriumperchlorat wird elektrolytisch in Tankreaktoren aus einer NaClO_3 -Lösung an Pt- oder PbO_2 -Anoden hergestellt:



Die Elektrolyse erfolgt galvanostatisch mit einer definierten Geschwindigkeit des Rühres und damit definierter Konvektion.

Die experimentellen Daten sind die folgenden:

$$j = 0,5 \text{ A cm}^{-2}$$

$$c_0(\text{NaClO}_3) = 350 \text{ g dm}^{-3} = 3,29 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$A_V = 0,5 \text{ cm}^{-1}$$

$$k_M = 2,5 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$$

$$M(\text{NaClO}_4) = 122,44 \text{ g mol}^{-1}$$

- a) Zu berechnen ist die Elektrolysezeit t' , bei der die Stromausbeute kleiner als 1 wird sowie der Umsatzgrad zur Zeit t' .
- b) Wie groß ist die Stromausbeute und die Raum-Zeit-Ausbeute für Natriumperchlorat nach einer Elektrolysezeit von 45 Minuten?

Lösung:

a)

Für die Grenzstromdichte j_{gr} gilt Gl. 3-65. Die Konzentration c' , bei der die Stromdichte j gerade der Grenzstromdichte j_{gr} entspricht, erhält man durch Auflösen nach c' :

$$c' = \frac{j}{z \cdot F \cdot k_M} = \frac{0,5 \cdot \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}}{2 \cdot 96\,585 \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}} = 1,04 \cdot 10^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Bis zum Erreichen dieser Konzentration erfolgt die Elektrolyse mit $\beta = 1$ (vgl. Abb. 4.49). Die Elektrolysezeit t' wird mit Gl. 4-108 berechnet ($c_E(t) = c'$). Auflösen nach t führt zu:

$$t' = \frac{(c_0 - c') \cdot z \cdot F}{j \cdot A_V} = \frac{(3,29 - 1,04) \cdot 10^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 2 \cdot 96\,485 \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,5 \cdot \text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot 0,5 \cdot \text{cm}^{-1}} = 1737 \cdot \text{s}$$

Die Elektrolyse mit einer konstanten Stromausbeute von 100% dauert danach 28,94 Minuten.

Für den Umsatzgrad gilt bis zu einer Elektrolysezeit von 28,94 Minuten:

$$X = \frac{c_0 - c'}{c_0} = \frac{(3,29 - 1,04)}{3,29} = 0,68$$

b)

Eine Elektrolysezeit von 45 Minuten bedeutet mit dem Ergebnis von a), daß die Stromdichte von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ dann oberhalb der Grenzstromdichte liegt und damit die Elektrolyse massentransportkontrolliert wird. Zur Berechnung des Umsatzes und der Stromausbeute benötigen wir die Zeitfunktion für die Konzentration, die mit Gl. 4-111 gegeben ist. Mit $t_2 = 45 \text{ min} = 2700 \text{ s}$ ergibt sich die Konzentration c_2 :

$$c_2 = c' \cdot e^{-A_V \cdot k_M \cdot (t_2 - t')}$$

Einsetzen ergibt:

$$\begin{aligned} c_2 &= 1,04 \cdot 10^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \\ &\quad \exp\left[-0,5 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (2700 - 1737) \cdot \text{s}\right] \\ &= 0,3123 \cdot 10^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

Die Konzentration nach 45 Minuten ist damit auf $c_2 = 0,312 \text{ mol dm}^{-3}$ abgesunken.

Der Umsatz ist dann:

$$X = \frac{3,29 - 0,312}{3,29} = 0,905$$

Die Stromausbeute erhält man aus Gl. 4-94:

$$\beta(t) = \frac{z \cdot F \cdot (c_0 - c_2)}{A_V \cdot j \cdot t}$$

Einsetzen der Werte:

$$\beta(45 \text{ min}) = \frac{2 \cdot 96485 \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (3,29 - 0,31) \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}}{0,5 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 0,5 \cdot \text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot 2700 \cdot \text{s}} = 0,85$$

Für die Raum-Zeit-Ausbeute für das Produkt Natriumperchlorat ergibt sich schließlich mit Gl. 4-95 folgender Wert:

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{M(\text{NaClO}_4) \cdot (c_0 - c_2)}{t_2} \\ \rho &= \frac{122,44 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (3,29 - 0,31) \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{0,75 \cdot \text{h}} = 486,5 \cdot \text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

4.5.3

Elektrochemische Reaktoren im kontinuierlichen Betrieb

In einem kontinuierlich betriebenen Reaktor wird ein Volumenstrom \dot{V}_{El} des Elektrolyten mit dem gelösten Edukt durch den Reaktor geleitet. Die Massenbilanz in einem Durchflußreaktor wird mit Hilfe der Konzentrationen am Eintritt bzw. zu Beginn der Elektrolyse $c_{\text{E, ein}}$ und der Konzentration am Austritt $c_{\text{E, aus}}$, dem Strom I und dem Volumenstrom \dot{V}_{El} des Elektrolyten aufgestellt:

$$\Delta c_{\text{E}} = c_{\text{E, in}} - c_{\text{E, aus}} = \frac{I}{z \cdot F \cdot \dot{V}} \quad (4-117)$$

Bei der kontinuierlichen Betriebsweise unterscheidet man nach Abb. 4.27 zwischen einem Durchflußreaktor (*PFR*) und einen kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor (*CSTR*). Diese beiden Typen werden im folgenden für den Fall des einmaligen Durchlaufs behandelt.

4.5.3.1 Durchflußreaktor

Der in der ECVT am häufigsten betriebene Durchflußreaktor (*PFR*) ist ein Reaktor mit planparallelen Elektroden mit den Flächen A , der Reaktorlänge L und dem Abstand d zwischen den Elektroden. In diesem Fall soll die Reaktorlänge identisch mit der Elektrodenlänge sein (siehe Abb. 4.53).

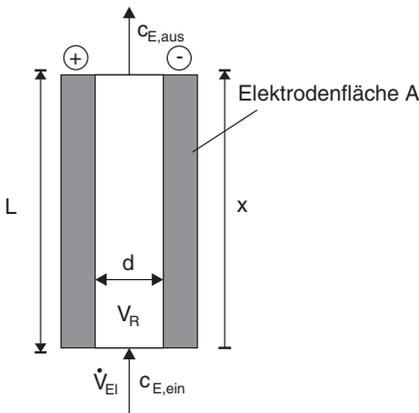


Abb. 4.53 Elektrochemischer Durchflußreaktor (*PFR*)

Der Reaktor wird in unserem Beispiel unter isothermen Bedingungen betrieben. Es wird der Umsatz an einer Elektrode unter potentiostatischer Kontrolle und definierten Stofftransportbedingungen behandelt. Mögliche Änderungen der Stofftransportbedingungen und damit Variationen des Massentransportkoeffizienten werden nicht berücksichtigt [3].

Das Reaktorvolumen V_{R} ergibt sich in diesem Fall als:

$$V_{\text{R}} = A \cdot d \quad (4-118)$$

Die Konzentration des Edukts am Eingang $c_{E,\text{ein}}$ fällt bei einem Durchlauf auf der Strecke von $x = 0$ bis zu $x = L$ durch den Reaktor auf den Wert $c_{E,\text{aus}}$ ab. Je länger der Reaktor ist, desto größer wird der Umsatz X_E sein:

$$X_E = \frac{c_{E,\text{ein}} - c_{E,\text{aus}}(x)}{c_{E,\text{ein}}} \quad (4-119)$$

Mit der Konzentrationsabnahme über die Reaktorlänge ergibt sich der Strom als integrale Größe über die gesamte Reaktorlänge L :

$$I = \int_{x=0}^{x=L} I(x) \cdot dx \quad (4-120)$$

Der Elektrolyt mit dem Edukt wird mit einem definierten Volumenstrom durch den Reaktor geführt. Wenn die Elektrolyse auf diese Weise durch den Stofftransport kontrolliert wird, ist der Strom vom Ort x abhängig, und mit Gl. 3-65 gilt:

$$I_x = I_{\text{gr}} = z \cdot F \cdot A \cdot k_M \cdot c_{E,x} \quad (4-121)$$

mit der lokalen Konzentration des Edukts $c_{E,x}$ an der Stelle x in Flußrichtung im Reaktor.

Die Konzentrationsänderung mit dem Ort x im Reaktor ist mit der Elektrodenfläche A , der Reaktorlänge L und dem Volumenstrom \dot{V}_{El} :

$$-\frac{dc_E}{dx} = \frac{I(x) \cdot A}{z \cdot F \cdot L \cdot \dot{V}_{\text{El}}} \quad (4-122)$$

Für den Grenzstrombereich wird Gl. 4-121 in 4-122 eingesetzt und man erhält:

$$-\frac{dc_E}{dx} = \frac{k_M \cdot A}{L \cdot \dot{V}} \cdot c_E \quad (4-123)$$

Integration über die gesamte Reaktorlänge zwischen $x = 0$ und $x = L$ ergibt dann für die Konzentration $c_{E,\text{aus}}$ (an der Stelle $x = L$) folgende Abhängigkeit:

$$c_{E,\text{aus}} = c_{E,\text{in}} \cdot e^{-\frac{k_M \cdot A}{\dot{V}}} \quad (4-124)$$

oder mit der Verweilzeit (Gl. 4-81) und dem A_V -Wert (Gl. 4-76):

$$c_{E,\text{aus}} = c_{E,\text{in}} \cdot e^{-A_V \cdot k_M \cdot \tau} \quad (4-125)$$

Gl. 4-125 wird formal identisch mit Gl. 4-100, wenn $\tau = t$ wird. In diesem Fall ist aus dem kontinuierlichen Durchflußreaktor ein diskontinuierlicher Tankreaktor geworden.

Der Umsatz in einem *PFR* ist dann analog zu Gl. 4-102:

$$X_E = 1 - e^{-A_V \cdot k_M \cdot \tau} \quad (4-126)$$

Der Grenzstrom ist abhängig vom Umsatz und der Einlaufkonzentration:

$$I_{\text{gr}} = z \cdot F \cdot \dot{V} \cdot c_{\text{E,ein}} \cdot X_{\text{E}} \quad (4-127)$$

und mit Gl. 4-126:

$$I_{\text{gr}} = z \cdot F \cdot \dot{V}_{\text{El}} \cdot c_{\text{E,ein}} \cdot \left(1 - e^{-A_{\text{V}} \cdot k_{\text{M}} \cdot \tau}\right) \quad (4-128)$$

Beispiel 4.10

Für einen Durchflußreaktor (PFR) mit planparallelen Elektroden im Abstand von $d = 3 \text{ mm}$ soll die Reaktorlänge L ausgelegt und der Umsatz X für einen Durchlauf berechnet werden. Die elektrochemische Reaktion erfolgt unter Stofftransportkontrolle. Es handelt sich um einen industriellen Elektrolyseur mit großflächigen Elektroden und damit großen Elektrodenbreiten und -höhen. Mit der Elektrodenhöhe h und dem Elektrodenabstand d ist in diesem Fall: $h \gg d$. Es handelt sich dann um eine Strömung in einem ebenen Spalt und für den hydraulischen Durchmesser gilt:

$$d_{\text{H}} = 2d \quad (4-129)$$

Weitere Annahmen werden gemacht:

- kinematische Viskosität des Elektrolyten: $\nu_{\text{El}} = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
- Diffusionskoeffizient der elektrochemisch aktiven Verbindung:
 $D = 3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
- turbulente Strömung mit $Re = 2300$

Lösung:

Für die Auslegung muß der Massentransportkoeffizient berechnet werden. Dazu muß die Gleichung zur Berechnung des Umsatzes (Gl. 4-126) mit dem Potenzgesetz zur Ermittlung der Grenzstromdichte (siehe Gl. 3-136 in Abschnitt 3.3.3.3) verknüpft werden.

Dazu kann der Exponentialausdruck in Gl. 4-126 umgeschrieben werden. Mit Gl. 4-76 und 4-118 ist für einen Reaktor mit planparallelen Elektroden:

$$A_{\text{V}} = \frac{1}{d} \quad (4-130)$$

Mit Gl. 4-80 kann die Verweilzeit durch die Reaktorlänge L und die Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten v ausgedrückt werden:

$$A_{\text{V}} \cdot k_{\text{M}} \cdot \tau = \frac{k_{\text{M}} \cdot L}{v \cdot d} \quad (4-131)$$

Für eine turbulente Strömung gilt folgendes Potenzgesetz:

$$\frac{k_{\text{M}} \cdot d_{\text{H}}}{D} = 0,023 \cdot \left(\frac{v \cdot d_{\text{H}}}{\nu_{\text{El}}}\right)^{0,8} \cdot \left(\frac{\nu_{\text{El}}}{D}\right)^{0,33} \quad (3-141)$$

Der Wert für $Sc^{0,33}$ ergibt sich mit den angenommenen Werten wie folgt:

$$\left(\frac{\nu_{\text{El}}}{D}\right)^{0,33} = \left(\frac{10^{-6} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{3 \cdot 10^{-10} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}\right)^{0,33} = 14,9$$

Kombination von Gl. 3-141 und 4-131, Umstellen und Erweitern mit L ergibt mit den Werten für Sc und D folgenden Ausdruck:

$$\frac{k_M \cdot L}{v \cdot d} = \frac{0,023 \cdot (2 \cdot 10^6 \cdot v \cdot d)^{0,8} \cdot 14,9 \cdot 3 \cdot 10^{-10} \cdot L}{v \cdot d \cdot 2 \cdot d} = 5,6 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{L}{v^{0,2} \cdot d^{1,2}} \quad (4-132)$$

Für die turbulente Strömung und $Re = 2300$ kann die Strömungsgeschwindigkeit v ausgedrückt werden:

$$v = \frac{2300 \cdot \nu_{\text{El}}}{d_H} = \frac{2 \cdot 2300 \cdot 10^{-6} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}}{d} = \frac{4,6 \cdot 10^{-3} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}}{d}$$

Einsetzen in Gl. 4-132 ergibt die Auslegungsgleichung für den Umsatz in einem Durchflußreaktor mit planparallelen Elektroden für die oben genannten Parameter:

$$A_V \cdot k_M \cdot \tau = \frac{k_M \cdot L}{v \cdot d} = 1,64 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{L}{d}$$

oder in allgemeiner Form für einen Reaktor mit planparallelen Elektroden und für eine Spaltströmung:

$$A_V \cdot k_M \cdot \tau = K' \cdot \frac{L}{d} \quad (4-133)$$

wobei in der Konstanten K' die Geometrie und die Daten des Stofftransports (D , ν_{El}) enthalten sind.

Wenn man für den Elektrodenabstand $d = 0,003 \text{ m}$ und für die Reaktorlänge $L = 1 \text{ m}$ in Gl. 4-126 einsetzt, erhält man für den Umsatz X :

$$X = 1 - \exp\left[-1,64 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1 \cdot \text{m}}{0,003 \cdot \text{m}}\right] = 5,44 \cdot 10^{-3}$$

Man erkennt an dieser Rechnung, daß der Umsatz bei einem Durchlauf nur 0,5 % ist. Bei einer Reaktorlänge von 100 m wäre er dagegen 42 %. Diese Reaktorlänge ist jedoch nicht praktikabel. Man könnte die Verweilzeit durch eine kleinere Strömungsgeschwindigkeit vergrößern, oder man würde viele kleine Reaktoren hydrodynamisch in Serie schalten. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Produktstrom nach einem Umlauf wieder in den Reaktor zu führen (siehe Abschnitt 4.5.3.3).

4.5.3.2 Kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor

In einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel (*CSTR*, siehe Abb. 4.54) ist die Auslaufkonzentration $c_{\text{E,aus}}$ identisch mit der Konzentration im Reaktor. Der Vorteil ist eine im Vergleich zum Durchflußreaktor gleichmäßige Konzentrationsverteilung.

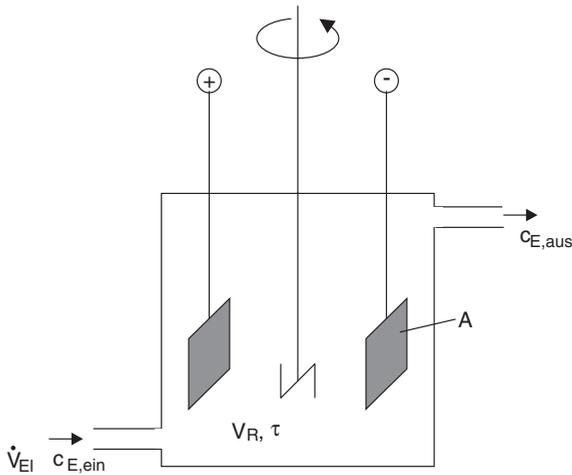


Abb. 4.54 Kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor (CSTR)

Der Grenzstrom und der Stofftransport im CSTR ist unabhängig von der Zeit und vom Ort:

$$I_{gr} = z \cdot F \cdot A \cdot k_M \cdot c_{E,aus} \quad (4-134)$$

Für die Massenbilanz gilt:

$$c_{E,ein} - c_{E,aus} = \frac{k_M \cdot A}{\dot{V}_{El}} \cdot c_{E,aus} \quad (4-135)$$

oder nach der Auslaufkonzentration aufgelöst:

$$c_{E,aus} = \frac{c_{E,ein}}{1 + \frac{k_M \cdot A}{\dot{V}_{El}}} \quad (4-136)$$

bzw.

$$c_{E,aus} = \frac{c_{E,ein}}{1 + A_v \cdot k_M \cdot \tau} \quad (4-137)$$

Damit wird der Umsatz in einem CSTR:

$$X_E = 1 - \frac{c_{E,aus}}{c_{E,ein}} = 1 - \left(\frac{1}{1 + A_v \cdot k_M \cdot \tau} \right) \quad (4-138)$$

und der Grenzstrom:

$$I_{gr} = z \cdot F \cdot \dot{V}_{El} \cdot c_{E,ein} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + A_v \cdot k_M \cdot \tau} \right) \quad (4-139)$$

Beim Vergleich von PFR und einen CSTR mit jeweils den gleichen Werten für k_M , A_v , τ bzw. \dot{V}_{El} erkennt man, daß der Umsatz in einem Durchflußreaktor größer

ist. Bei gegebener Eduktkonzentration ist auch der Grenzstrom beim *PFR* größer. Auf der anderen Seite ist der Aufwand für die Realisierung eines großen k_M -Werts in einem Durchflußreaktor durch die Notwendigkeit von Pumpen und Leitungen größer. Darüber hinaus wird die Reaktorlänge eines *PFR* wie in Beispiel 4.10 gezeigt groß.

4.5.3.3 Kontinuierlich betriebene Reaktoren mit Rückführung

Eine Rückführung des auslaufenden Stroms in den Reaktor kann sowohl für den Durchflußreaktor als auch für den kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor erfolgen (siehe Abb. 4.55).

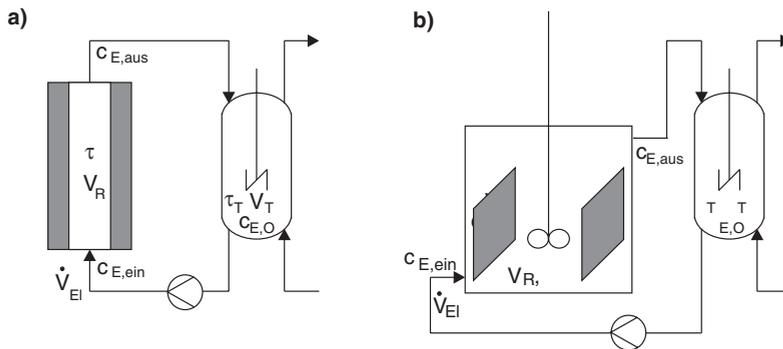


Abb. 4.55 Kontinuierlich betriebene Reaktoren mit Rückführung: a) *PFR* mit Rückführung; b) *CSTR* mit Rückführung

Von Seiten der Verfahrenstechnik ergeben sich bei dieser Betriebsführung des Reaktors neben der Erhöhung des Umsatzes noch folgende positive Aspekte:

1. Der Mischvorgang während der elektrochemischen Reaktion wird verbessert.
2. In den Reaktionskreislauf können Probenahmestellen für die chemische Analytik oder *on-line*-Sensoren eingebaut werden, damit wird die Meß- und Regeltechnik erleichtert.
3. Der Reaktor kann bis zu einem bestimmten Betriebspunkt kontrolliert betrieben werden, z. B. bis zum Erreichen einer definierten Auslaßkonzentration.
4. Eine Produktentnahme außerhalb des Reaktors ist leicht möglich.
5. Die Wärmebilanz kann leichter kontrolliert werden, indem außerhalb des Reaktors ein Wärmetauscher eingebaut wird.
6. Der Vorratstank ausserhalb des Reaktors kann als Abscheider für eine Flüssig-Fest- oder Flüssig-Gas-Trennung dienen.
7. Mischer oder Einrichtungen für Eduktaufgabe sind leicht einzubauen.

Auf einige dieser Aspekte werden wir noch im Zusammenhang mit der Meß- und Regeltechnik von elektrochemischen Reaktoren in Abschnitt 5.2 eingehen.

Für das System, das aus dem elektrochemischen Reaktor, den Leitungen und dem Tank besteht, sollte das Tankvolumen (V_T) sehr viel größer als das Reaktorvolumen sein ($V_T \gg V_R$). Die Verweilzeit im Tank sollte ebenfalls länger als im Reaktor sein, d. h. $\tau_T \gg \tau_R$.

In der Massenbilanz werden jetzt der Tank und der Reaktor berücksichtigt:

$$V_T \cdot \frac{dc_{E,\text{ein}}}{dt} = \dot{V}_{\text{El}} \cdot (c_{E,\text{aus}} - c_{E,\text{ein}}) \quad (4-140)$$

Wir betrachten zuerst einen Durchflußreaktor (PFR) mit Rückführung (siehe Abb. 4.55a). Für die Zeitfunktion der nach jedem Durchlauf wieder in den Reaktor einlaufenden Konzentration $c_{E,\text{ein}}$ gilt mit der Elektrolysezeit t und der Verweilzeit τ_T im Tank:

$$c_{E,\text{ein}}(t) = c_{E,0} \cdot \exp\left[-\frac{t}{\tau_T} (1 - \exp(-A_V \cdot k_M \cdot \tau_R))\right] \quad (4-141)$$

In Gl. 4-141 ist der Umsatz während eines Durchlaufs in einem PFR enthalten. Diesen bezeichnet man als X_E^{PFR} und damit wird aus Gl. 4-141:

$$c_{E,\text{ein}}(t) = c_{E,\text{ein}} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_T} \cdot X_E^{\text{PFR}}\right) \quad (4-142)$$

Der Gesamtumsatz in dem System als Funktion der Elektrolysezeit t ($X_E^{\text{PFR}}(t)$) ist dann entsprechend:

$$X_E^{\text{PFR}}(t) = 1 - \frac{c_{E,\text{ein}}(t)}{c_{E,0}} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_T} \cdot X_E^{\text{PFR}}\right) \quad (4-143)$$

Für einen kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor (siehe Abb. 4.55b) können in analoger Weise die Zeitfunktionen für die Konzentrationsabnahme des Edukts und des Umsatzes formuliert werden. Die Konzentration in einem CSTR $c_{E,\text{ein}}(t)$ ist:

$$c_{E,\text{ein}}(t) = c_{E,0} \cdot \exp\left[-\frac{t}{\tau_T} \left(1 - \frac{1}{1 + A_V \cdot k_M \cdot \tau_R}\right)\right] \quad (4-144)$$

bzw. mit dem Umsatz während eines Durchlaufs X_E^{CSTR} :

$$c_{E,\text{ein}}(t) = c_{E,0} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_T} \cdot X_E^{\text{CSTR}}\right) \quad (4-145)$$

und für den Umsatz:

$$X_E^{\text{CSTR}}(t) = 1 - \frac{c_{E,\text{ein}}(t)}{c_{E,0}} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_T} \cdot X_E^{\text{CSTR}}\right) \quad (4-146)$$

Beispiel 4.11

In einem Durchflußreaktor läuft in einer wäßrigen Elektrolytlösung eine elektrochemische Reaktion unter Grenzstrombedingungen ab. Die Daten für den PFR sind die folgenden [6]:

$$\begin{aligned}
 A_V &= 100 \text{ m}^{-1} \\
 k_M &= 3 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1} \\
 V_R &= 0,005 \text{ m}^3 \\
 V_T &= 0,1 \text{ m}^3 \\
 \dot{V}_{El} &= 2,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

Zu berechnen ist der Umsatz nach einer Elektrolysezeit von 2×10^4 Sekunden.

Lösung:

Die Verweilzeit τ_R im Reaktor ist mit Gl. 4-81:

$$\tau_R = \frac{0,005 \cdot \text{m}^3}{2,5 \cdot 10^{-4} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}} = 20 \text{ s}$$

Die Verweilzeit im Tank τ_T errechnet sich in analoger Weise:

$$\tau_T = \frac{0,1 \cdot \text{m}^3}{2,5 \cdot 10^{-4} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}} = 400 \text{ s}$$

Die Verweilzeit im Tank ist also zwanzigmal höher als im Reaktor.

Der Umsatz in dem PFR errechnet sich schließlich durch Einsetzen in Gl. 4-143:

$$\begin{aligned}
 X &= 1 - \exp \left[-\frac{2 \cdot 10^4 \cdot \text{s}}{400 \cdot \text{s}} \cdot \left(1 - \exp \left[-100 \cdot \text{m}^{-1} \cdot 3 \cdot 10^{-5} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 20 \cdot \text{s} \right] \right) \right] \\
 &= 0,946
 \end{aligned}$$

4.5.3.4 Kaskadenreaktor

Das letzte Beispiel für eine Betriebsart ist der Kaskadenreaktor (siehe Abb. 4.27), der aus einer hydraulischen Serienschaltung von n kontinuierlich betriebenen Reaktoren besteht. Diese können entweder im Idealfall baugleiche *PFRs* oder *CSTRs* sein.

Die Zeitfunktion der Konzentration in einer Durchflußreaktorkaskade mit n Reaktoren ist die folgende:

$$c_{E,\text{aus}}(n) = c_{E,\text{aus}} \cdot e^{-n \cdot A_V \cdot k_M \cdot \tau_R} \quad (4-147)$$

und der Umsatz ist:

$$X_E(n) = 1 - \frac{c_{E,\text{aus}}(n)}{c_{E,\text{ein}}} = 1 - e^{-n \cdot A_V \cdot k_M \cdot \tau_R} \quad (4-148)$$

Für eine Kaskade aus n *CSTRs* ergibt sich in analoger Weise:

$$c_{E,\text{aus}}(n) = \frac{c_{E,\text{ein}}}{(1 + A_V \cdot k_M \cdot \tau_R)^n} \quad (4-149)$$

und für den Umsatz:

$$X_E(n) = 1 - \frac{c_{E,\text{aus}}(n)}{c_{E,\text{ein}}} = 1 - \frac{1}{(1 + A_V \cdot k_M \cdot \tau_R)^n} \quad (4-150)$$

Zum Abschluß der Kapitel über die Modellierung von Reaktoren noch einige Bemerkungen: In der Realität sind elektrochemische Reaktoren komplexer in ihrem dynamischen Verhalten als die hier vorgestellten idealisierten Betriebsarten. In der Praxis liegt das Reaktorverhalten meistens zwischen dem eines diskontinuierlichen Tankreaktors und entweder eines PFR oder eines CSTR. Trotzdem können die vorgestellten Gleichungen eine wertvolle Hilfe bei der Auslegung von Reaktoren sein.

Folgende Aspekte hinsichtlich des nicht idealen Verhaltens sollten für ein detaillierteres Modellieren von elektrochemischen Reaktoren berücksichtigt werden (siehe dazu [3, 6, 43]):

1. nicht optimales Mischverhalten oder Volumenänderungen in Tankreaktoren
2. Dispersion des Fließverhaltens in vertikaler Richtung zur Flußrichtung in einem Durchflußreaktor
3. Bypass-Ströme vom Einlaß zum Auslaß in einem kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor
4. Strom- und Potentialverteilung im Reaktor

Literatur

- 1 D.J. Pickett: *Electrochemical Reactor Design*, 2. Aufl., Elsevier: Amsterdam, 1979.
- 2 M.I. Ismail (Hrsg.): *Electrochemic Reactors – Their Science and Technology, Part A: Fundamentals, Electrolysers, Batteries and Fuel Cells*, Elsevier: Amsterdam, 1989.
- 3 K. Scott: *Electrochemical Reaction Engineering*, Academic Press: London, 1991.
- 4 H. Wendt, G. Kreysa: *Electrochemical Engineering – Science and Technology in Chemical and Other Industries*, Springer: Heidelberg, 1999.
- 5 M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974.
- 6 F. Goodridge, K. Scott: *Electrochemical Process Engineering – A Guide to the Design of Electrolytic Plant*, Plenum Press: New York, London, 1995.
- 7 R. Van Harveldt, F. Hartog: *The Statistics of Surface Atoms and Surface Sites on Metal Crystals*, *Surface Science*, 15 (1969) 189–230.
- 8 A. Rössler, G. Skillas, S.E. Pratsinis: *Nanopartikel – Materialien der Zukunft*, *Chemie in unserer Zeit*, 35 (2001) 32–41.
- 9 Degussa AG, Frankfurt (Hrsg.): *Edelmetall-Taschenbuch*, 2. völlig neu bearb. Aufl., Hüthig: Heidelberg, 1995.
- 11 K. Kinoshita, P. Stonehart: *Preparation and Characterization of Highly Dispersed Electro-catalytic Materials*, in: J.O.M. Bockris, B.E. Conway (Hrsg.), *Modern Aspects of Electrochemistry Vol 12*, Plenum Press: New York, 1977, 183–266.
- 12 P. Stonehart: *Development of Advanced Noble Metal-Alloy Electrocatalysts for Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC)*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 94 (1990) 913–921.
- 13 Produktinformation von OMG AG & Co. KG, 63403 Hanau, 2003.
- 14 H.A. Andreas, V.I. Birss: *Composition, Structure, and Electrochemical Behavior of Sol-Gel Derived Nanoparticulate Pt Tin Films*, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A1481–A1488.
- 15 E. Budevski, G. Staikov, W. Lorenz: *Electrochemical Phase Transformation and Growth*, VCH: Weinheim, 1996.
- 16 H. Natter, M.-S. Löffler, A. Dierstein, J. Divisek, R. Hempelmann: *Nanokristalline Metalle und Oxide: Elektrochemische Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen*, GdCh-Monographie, 21 (2000) 82–90.
- 17 S. Trasatti: *Transition Metal Oxides: Versatile Materials for Electrocatalysis*, in: J. Lipkowski, P.N. Ross (Hrsg.) *Electrochemistry of Novel Materials – Frontiers of Electrochemistry*, VCH: Weinheim, 1994, 207–295.

- 18 E. Zirngiebl: *Einführung in die Angewandte Elektrochemie*, Salle-Sauerländer: Frankfurt/Main, 1993, 279.
- 19 A. Kozawa, K. Yamamoto, M. Yoshio: *Electrochemistry of Manganese Oxides*, in: J.O. Besenhard (Hrsg.), *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH: Weinheim, 1999, 113–151.
- 20 A. Schmidt: *Angewandte Elektrochemie*, VCH: Weinheim, 1976.
- 21 R.L. McCreery: *Electrochemical Properties of Carbon Surfaces*, in: A. Wieckowski, *Interfacial Electrochemistry – Theory, Experiment, Applications*, Marcel Dekker: New York, 1999, 631–647.
- 22 K. Kinoshita: *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, Wiley: New York, 1998.
- 23 K. Kordesch: *Brennstoffzellen*, Springer: Wien, 1984.
- 24 J. Divisek: *Verfahrenstechnische Analyse von elektrochemischen Energiewandlungstechniken*, Berichte des Forschungszentrums Jülich Bd. 3469, Jülich, 1997.
- 25 für weitere Informationen siehe: www.olisystems.com
- 26 für weitere Informationen siehe: www.outokumpu.com
- 27 I. Rousar, K. Micka, A. Kimla: *Electrochemical Engineering II – Parts D–F*, Elsevier: Amsterdam, 1986, 119ff.
- 28 E. Heitz, G. Kreysa: *Grundlagen der Technischen Elektrochemie*, VCH: Weinheim, 1977.
- 29 E. Barendrecht: *Electrochemistry of Fuel Cells*, in: L.J.M.J. Blomen, M.N. Mugerwa (Hrsg.), *Fuel Cell Systems*, Plenum Press: New York, 1993, 73–119.
- 30 T. Biegler, D.A.J. Rand, R. Woods: *Limiting Oxygen Coverage on Platinized Platinum: Relevance to Determination of Real Platinum area by Hydrogen Adsorption*, *J. Electroanal. Chem.*, 29 (1971) 269–277.
- 31 J.M. Thomas, W.J. Thomas: *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH: Weinheim, 1997.
- 32 J. Hagen: *Technische Katalyse – Eine Einführung*, VCH: Weinheim, 1996.
- 33 S. Trasatti, K. Wandelt: *Surface Science in Electrochemistry*, *Proceedings of the IUVESTA Workshop on Surface Science and Electrochemistry*, Elsevier, 1995; reprint from: *Surface Science*, 335 (1995) 1–447.
- 34 A. Wieckowski: *Interfacial Electrochemistry – Theory, Experiment, and Applications*, Marcel Dekker: New York, 1999.
- 35 C.H. Hamann, W. Vielstich: *Elektrochemie*, 3. überarb. Aufl., Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- 36 W. Böhnstedt: *Separators*, in: J.O. Besenhard (Hrsg.), *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH: Weinheim, 1999, 245–292.
- 37 Daramic, Inc., Postfach 1509, D-22805 Norderstedt; bzw.: Daramic, Inc., 20 Burlington Mall Road, Burlington, MA 01803, USA.
- 38 AMER-SIL S.A., Zone Industrielle, L-8287 Kehlen, Luxemburg.
- 39 Jungfer GmbH & Co KG, A-9181 Feistritz, Österreich.
- 40 Produktinformationen von Freudenberg KG, D-69465 Weinheim.
- 41 H. Wendt: *Commercially Available Materials for Electrolyser Construction*, in: M.I. Ismail (Hrsg.), *Electrochemical Reactors – Their Science and Technology, Part A: Fundamentals, Electrolysers, Batteries and Fuel Cells*, Elsevier: Amsterdam, 1989, 248–274.
- 42 K. Sattler, W. Kasper: *Verfahrenstechnische Anlagen – Planung, Bau und Betrieb*, Bd. 1, Wiley-VCH: Weinheim, 2000, 249 ff.
- 43 D. Pletcher, F.C. Walsh: *Industrial Electrochemistry*, 2nd Ed., Blackie Academic & Professional: London, Paperback Edition, 1993.
- 44 H.-H. Strehblow: *Passivity of Metals*, in: R.C. Alkire, D.M. Kolb (Hrsg.), *Advances in Electrochemical Science and Engineering Vol 8*, Wiley-VCH: Weinheim, 2003, 271–374.
- 45 VDMA Fachverband Fluidtechnik (Hrsg.): *Dichtsysteme für fluidtechnische Anwendungen – Lehrmaterial*, Frankfurt/M., 2002, www.vdma.org.
- 46 Information der Firma ElectroCell AB, Box 7007, SE-187 Täby, Schweden.
- 47 V. Hessel, H. Löwe: *Mikroverfahrenstechnik: Komponenten – Anlagenkonzeption – Anwenderakzeptanz – Teil 1*, *Chem.-Ing.-Techn.*, 74 (2002) 17–30.
- 48 V. Hessel, H. Löwe: *Mikroverfahrenstechnik: Komponenten – Anlagenkonzeption – Anwenderakzeptanz – Teil 2*, *Chem.-Ing.-Techn.*, 74 (2002) 185–207.
- 49 V. Hessel, H. Löwe: *Mikroverfahrenstechnik: Komponenten – Anlagenkonzeption – Anwenderakzeptanz – Teil 3*, *Chem.-Ing.-Techn.*, 74 (2002) 381–400.
- 50 J.O. Dukovic: *Current Distribution and Shape Change in Electrodeposition of Thin Films for Microelectronic Fabrication*, in: H. Gerischer, C.W. Tobias (Hrsg.), *Advances of Electro-*

- chemical Science and Engineering Vol. 3, VCH: Weinheim, 1994, 117–161.
- 51 P.C. Andricacos, L.T. Romankiw: *Magnetically Soft Materials in Data Storage: Their Properties and Electrochemistry*, in: H. Gerischer, C.W. Tobias (Hrsg.), *Advances of Electrochemical Science and Engineering Vol. 3*, VCH: Weinheim, 1994, 227–321.
- 52 J.W. Schultze, V. Tsakova: *Electrochemical Microsystem Technologies: From Fundamental Research to Technical Systems*, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 3605–3527.
- 53 A.J. Bard, L.R. Faulkner: *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, 2. Aufl., Wiley-VCH: New York, 2002.
- 54 J.W. Schultze, A. Bessel: *Principles of Electrochemical Micro- and Nano-System Technology*, *Electrochim. Acta*, 47 (2001) 3–21.
- 55 A. Ziogas, H. Löwe, M. Küpper, W. Ehrfeld: *Electrochemical Microreactors: A New Approach for Microreaction Technology*, in W. Ehrfeld (Hrsg.), *Microreaction Technology: Industrial Prospects*, IMRET 3: Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology, Springer: Berlin, 1998, 136–149.

5

Verfahrenstechnik

Hat man sich für die Herstellung eines Produkts mit Hilfe eines elektrochemischen Reaktors entschieden, müssen auf dem Wege der Verfahrensausarbeitung von den ersten Laborergebnissen bis zur fertigen Produktionsanlage eine Reihe von Schritten durchlaufen werden. Diese umfassen sowohl die physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten des Prozesses als auch die ingenieurmäßige Umsetzung in ein funktionierendes Verfahren. Das gleiche gilt für die Analyse bestehender elektrochemischer Verfahren. In diesem Fall müssen die erforderlichen Maßnahmen zur Optimierung sowie zur Qualitätsverbesserung und zur Erhöhung der Produktivität definiert werden. In Elektrolyseverfahren ist die treibende Kraft dieser Bemühungen die Einsparung von elektrischer Energie, die vor Ort zwar eine umweltfreundliche aber auch eine kostenintensive Energieform ist.

In den Kap. 2 bis 4 wurden die für die ECVT besonders relevanten natur- und ingenieurwissenschaftlichen Grundlagen aus Elektrochemie, Stoff- und Wärmetransport und Reaktionstechnik behandelt. Weitere relevante Disziplinen der Ingenieurwissenschaften sind die Auswahl der geeigneten Werkstoffe und schließlich die Konstruktion. Damit verknüpft sind Aspekte des chemischen Apparate- und Anlagenbaus (siehe Abb. 5.1). Der Bau der Anlage obliegt in vielen Fällen einem Architekten, der mit den planenden Chemieingenieuren zusammenarbeiten muß.

Die Aufgaben und Tätigkeitsfelder der ECVT können entweder als produkt- oder prozeßorientiert charakterisiert werden (siehe Abb. 5.2). Mit Methoden und Verfahren aus der ECVT werden Produkte entweder für die Industrie oder direkt für den Endverbraucher hergestellt. Zum industriellen Bereich gehört z. B. die Galvanotechnik, die sich mit dem Korrosionsschutz in vielen technischen Bereichen beschäftigt, aber auch Verfahren für die Elektronik- und Schmuckindustrie bereitstellt. Darüber hinaus werden viele industrielle Produkte elektrochemisch hergestellt, wie z. B. Elektroden und Separatoren, aber auch eine Reihe von Batterien, elektrochemischen Kondensatoren und Brennstoffzellen. Schließlich sind noch die elektrochemischen Analyseverfahren und elektrochemischen Sensoren zu nennen.

Die produktorientierte ECVT zeichnet sich dadurch aus, daß der Kunde entweder ein elektrochemisch hergestelltes Produkt oder einen Reaktor erhält. Die Beispiele aus dem Endverbrauchermarkt sind hier Batterien für das Mobiltelefon oder für ein Fahrzeug. Ist das Produkt für den Endkunden gedacht, werden besondere Anforderungen gestellt. Aus technologischer Sicht steht dabei die leichte Handhabbarkeit

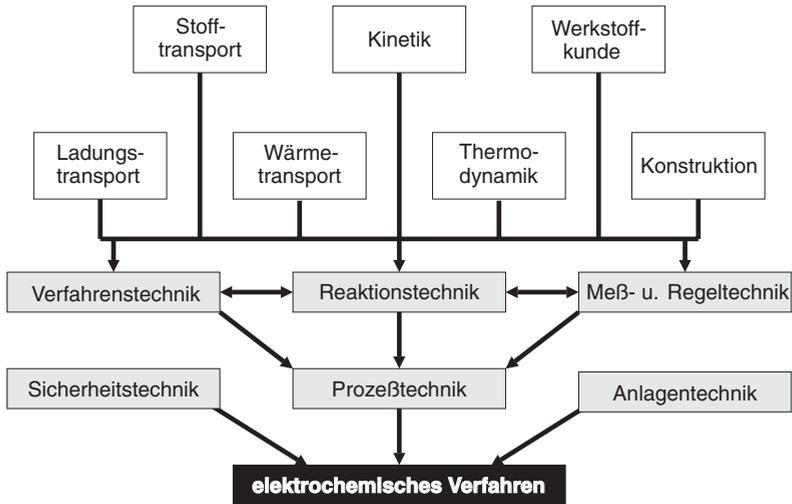


Abb. 5.1 Notwendige natur- und ingenieurwissenschaftliche Disziplinen für die Realisierung eines elektrochemischen Verfahrens

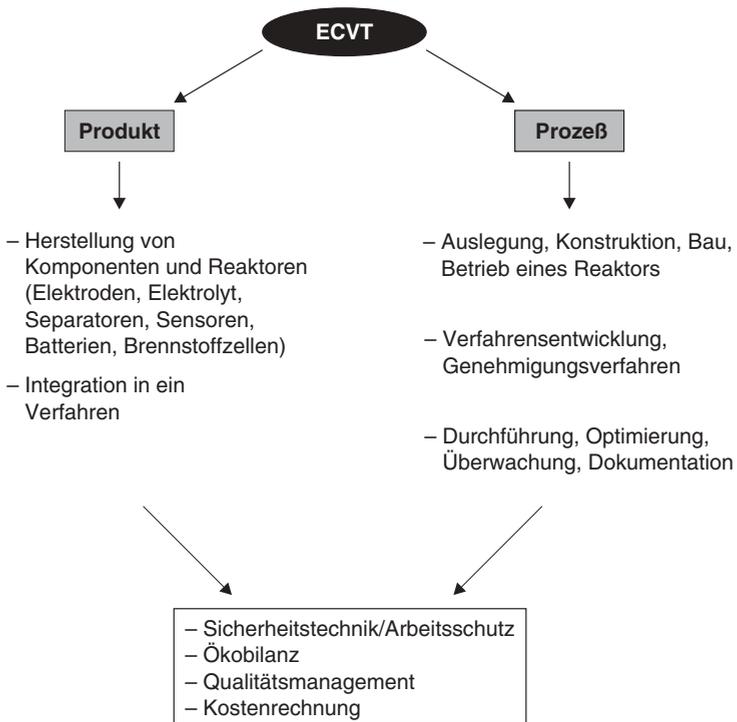


Abb. 5.2 Produkt- und prozeßorientierte ECVT

und die Sicherheit an erster Stelle. Der Nutzer eines elektronischen Geräts braucht sich beispielsweise keine Gedanken über die Funktion einer Batterie machen. Die Hauptsache für ihn ist, daß sie funktioniert. Sollen Batterien für den Endverbrauchermarkt in großen Stückzahlen bereitgestellt werden, muß darüber hinaus die notwendige Normung beachtet werden. Hierzu zählen die Einhaltung von standardisierten Abmaßen, eine für den Typ und die Anwendung definierte Zellspannung und Kapazität, etc.

Auf der anderen Seite beschäftigt sich die prozeßorientierte ECVT mit Verfahren, Reaktoren und Anlagen, in denen elektrochemische Reaktionen durchgeführt werden. Die Aufgabe der ECVT in diesem Bereich ist die Auslegung, der Bau und Betrieb von Reaktoren, die Prozeßoptimierung und -überwachung und schließlich die Produktion. Hier steht die Funktion des Verfahrens und ein gleichbleibende Qualität im Vordergrund.

Sowohl für die produkt- als auch für die prozeßorientierte ECVT sind der Schutz der Anlagenbetreiber vor möglichen Störfällen und die gesamte Sicherheitstechnik ein integraler Bestandteil der Verfahrensentwicklung. Das gleiche gilt für das Qualitätsmanagement und für einen in der industriellen Anwendung sehr wichtigen Aspekt, nämlich die Analyse der Investitions-, Betriebs- und Instandsetzungskosten einer elektrochemischen Produktionsanlage.

Soll eine neue Produktionsanlage an einem Standort aufgebaut werden, so bedarf es neben der technischen Planung und Inbetriebnahme umfangreicher gesetzgeberischer Maßnahmen im Zusammenhang mit der Anlagengenehmigung. Der geplante Standort muß die gültigen Umweltschutzvorschriften einhalten. Hierzu sind umfangreiche Verwaltungsschritte zu durchlaufen, die bei Mißachtung während der Anlagenplanung zur Verzögerung der Inbetriebnahme und zu einem verspäteten Beginn der Wertschöpfung führen kann. Zur Standortplanung und der Genehmigung von neuen Industrieanlagen bietet die Monographie von H. Schöne [1] eine gute Einführung.

In den folgenden Kapiteln sollen die für die ECVT besonders wichtigen Aspekte der Verfahrensbeschreibung und -entwicklung behandelt werden. Diese Diskussion kann naturgemäß nicht umfassend sein. Für spezielle Problemstellungen insbesondere hinsichtlich der Verfahrensbeschreibung und beim Anlagenbau sei auf die weiterführende Literatur [2–4] verwiesen. Dort werden auch die verfahrenstechnischen Symbole nach DIN zur Erstellung von verfahrenstechnischen Fließbildern und zur Darstellung der Prozeßleittechnik mit vielen praktischen Beispielen behandelt.

5.1

Integration des elektrochemischen Reaktors in ein Verfahren

In Abb. 3.35 wurde ein elektrochemischer Teststand für die Untersuchung des Stofftransports in elektrochemischen Reaktoren in Form eines verfahrenstechnischen Fließbilds dargestellt. Zusammen mit den in Abschnitt 2.4.5 besprochenen elektrochemischen Methoden zur Bestimmung der kinetischen Daten und einer physikalisch-chemischen Charakterisierung der Elektroden (siehe Tab. 4.11) können die

Parameter für die Auslegung und Optimierung eines elektrochemischen Reaktors ermittelt werden.

In dem nun folgenden Schritt müssen durch eine Maßstabsvergrößerung die Erkenntnisse aus der elektrochemischen Reaktionstechnik auf den Anlagenreaktor übertragen werden. Der Weg von den physikalisch-chemischen Laboruntersuchungen über die Reaktionstechnik bis zum Verfahren ist in Abb. 5.3 dargestellt. Zusammen mit den Geräten, die in der Peripherie notwendig sind, muß der Reaktor in die Produktionsanlage integriert werden.

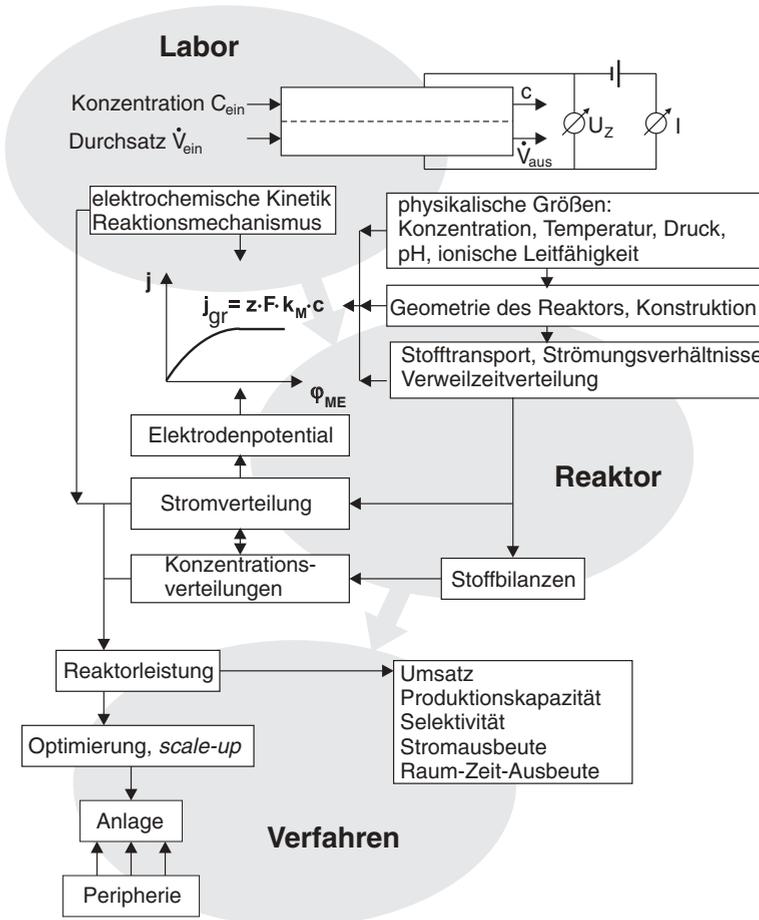


Abb. 5.3 Aufgaben der elektrochemischen Reaktionstechnik bei der Realisierung eines elektrochemischen Verfahrens und Schritte vom Labor bis zur Anlage

Im folgenden konzentrieren wir uns auf einen realen Anlagenreaktor und diskutieren die Gesichtspunkte, die bei der Maßstabsvergrößerung zu beachten sind. Es

folgen die Grundzüge der Meß- und Regeltechnik. Der Abschnitt 5.1 wird dann mit Überlegungen zur Reaktorperipherie abgeschlossen.

5.1.1

Reaktorauslegung und -konstruktion

Nachdem in Abschnitt 4.4.6 Beispiele für technische Reaktoren genannt wurden und die Kriterien für die Reaktorkonstruktion in Abb. 4.47 systematisiert worden sind, werden im folgenden einige Überlegungen zur endgültigen Auswahl des Reaktortyp und der Größe vorgestellt.

Für den Anwender eines elektrochemischen Verfahrens sind folgende Schlüsselparameter für die Reaktorwahl ausschlaggebend:

1. Stromausbeute
2. Raum-Zeit-Ausbeute
3. spezifischer Energieverbrauch bei einem Elektrolyseur
4. elektrischer Wirkungsgrad bei einem galvanischen Element

Neben diesen technischen Kriterien kommen die Investitions-, Betriebs- und Instandsetzungskosten hinzu. Mit der Raum-Zeit-Ausbeute sind die Größe einer Anlage, die Wahl der Materialien und damit die Investitionskosten verknüpft. Mit dem spezifischen Energieverbrauch (3. Punkt) sind u. a. die Kosten für die elektrische Energie und damit die Betriebskosten verbunden. Der Betreiber einer Batterie oder einer Brennstoffzelle (4. Punkt) möchte umgekehrt pro Reaktorvolumen und -gewicht möglichst viel elektrische Energie erhalten.

In den Schlüsselparametern 1. bis 4. sind letztendlich alle in Tab. 4.20 aufgeführten reaktionstechnischen Größen implizit enthalten. Aus diesen ergeben sich für die Wahl und Konstruktion des elektrochemischen Reaktors folgende vier Fragestellungen:

1. Wie groß soll die angelegte Stromdichte sein und welche Jahresproduktion ist damit angestrebt?
2. Ist die Stromausbeute abhängig vom Elektrodenpotential?
3. Ist das an der gewünschten Elektrode gebildete Produkt chemisch und elektrochemisch stabil gegenüber den an der Gegenelektroden gebildeten Verbindungen?
4. Wie hoch sind ionische Leitfähigkeit, Dampfdruck und Viskosität des ausgewählten Elektrolyten?

Mit der 1. Frage sind nicht nur die Produktionsrate und der Umsatz verbunden, sondern es stellen sich auch Fragen nach dem Wärmehaushalt des Reaktors. Ist die Stromdichte hoch, muß unter Umständen gekühlt werden. Daraus ergeben sich konstruktive Fragen nach der Art der Kühlung. Soll z. B. bei Verwendung eines Filterpressenreaktors durch den Einbau von Kühlelementen intern gekühlt werden? Ist der Elektrolyt gleichzeitig der Wärmeüberträger? Wenn nicht, welcher Wärmeüberträger soll verwendet werden: Soll es eine Luftkühlung oder eine Flüssigkühlung sein? Kann mit Hilfe eines separaten Wärmetauschers der Elektrolytstrom

außerhalb des Reaktors, z. B. zwischen dem Vorratsbehälter und dem Reaktor extern gekühlt werden?

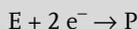
Wenn in dem relevanten Potentialbereich der Elektrode mehrere elektrochemische Reaktionen möglich sind, sollte der Reaktor potentiostatisch bzw. bei einer konstanten Zellspannung betrieben werden (2. Frage). Erwünscht ist dann die Einstellung des Elektrodenpotentials im Grenzstrombereich, in dem das Edukt unter Stofftransportkontrolle umgesetzt wird. Aus den Überlegungen zum Reaktorbetrieb in Abschnitt 4.5 wissen wir jedoch, daß viele praktische Gründe für einen galvanostatischen Betrieb sprechen.

Wenn die 3. Frage bejaht wird, ist die Verwendung eines Separators notwendig. Damit wird der Reaktor in einen Anoden- und Kathodenraum getrennt. Handelt es sich um einen Durchflußreaktor, wird die Verfahrenstechnik unter diesen Bedingungen aufwendiger. Für beide Edukt- und Produktströme werden dann Mischer, Vorrattanks, Pumpen, Leitungen, Ventile und die Meß- und Regeltechnik benötigt.

Die physikalisch-chemischen Daten des Elektrolyten haben einen Einfluß auf die Spannungsverluste im Elektrolyten (4. Frage). Darüber hinaus sollten für einen Durchflußbetrieb die hydrodynamischen Eigenschaften des Elektrolyten beachtet werden. Das Edukt und auch das Produkt sollten sich idealerweise homogen im Elektrolyten lösen. Zweiphasensysteme – flüssig/flüssig oder gar flüssig/fest – bereiten während der Elektrolyse und bei der Aufarbeitung zusätzliche Probleme und sollten deshalb vermieden werden. Weist das Lösungsmittel des Elektrolyten einen hohen Dampfdruck auf, muß auf die Dichtigkeit des Reaktors bei erhöhten Betriebstemperaturen geachtet werden.

Beispiel 5.1

Für eine elektrochemische Reduktion nach:



soll ein technischer Reaktor für eine Produktionsanlage ausgelegt werden. Folgende Randbedingungen müssen beachtet werden:

Betriebstemperatur:	$T = 298 \text{ K}$
Elektrolyt:	$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$
Stromdichte:	$j = 1 \text{ kA m}^{-2}$
Produktmenge:	13 500 kmol pro Jahr
Stromausbeute:	$\beta = 0,8$
Stabilität von P:	stark oxidationsempfindlich
Elektrodenpotential:	sollte nicht variiert werden, weil Bildungsrate von P sich dann ändert
Betriebsmodus:	72 h Elektrolysedauer mit 24 h Stillstandzeiten wegen Ab- und Anfahrprozedur und Reinigung des Reaktors
Laufzeit der Anlage:	360 Tage im Jahr

Lösung:

Zuerst wird die benötigte Kathodenfläche berechnet. Da die gesamte Prozeßdauer 96 Stunden beträgt, ist die Zahl der Elektrolysen (bzw. die Zahl der *batch*-Prozesse) pro Jahr:

$$\frac{\text{Elektrolysen}}{\text{Jahr}} = \frac{360 \cdot 24}{96} = 90$$

Die Molzahl an P pro *batch*-Prozeß ergibt sich wie folgt:

$$\frac{\text{kmol}}{\text{Elektrolysen}} = \frac{13500}{90} = 150 \text{ kmol}$$

Die Ladungsmenge Q pro *batch*-Prozeß wird mit $z = 2$ und $\beta = 0,8$ durch Anwendung des Faraday-Gesetzes berechnet:

$$\frac{Q}{\text{batch-Prozeß}} = \frac{2 \cdot 96485 \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 150 \cdot 10^3 \cdot \text{mol}}{0,8} = 3,62 \cdot 10^{10} \text{ C}$$

Der notwendige Strom pro *batch*-Prozeß folgt aus:

$$\frac{I}{\text{Elektrolysedauer}} = \frac{3,62 \cdot 10^{10} \cdot \text{A} \cdot \text{s}}{72 \cdot 3600 \cdot \text{s}} = 1,4 \cdot 10^5 \text{ A}$$

Die erforderliche Kathodenfläche A ergibt sich dann mit der Stromdichte:

$$A = \frac{1,4 \cdot 10^{10} \cdot \text{A}}{10^3 \cdot \text{A} \cdot \text{m}^2} = 140 \text{ m}^2$$

Als Reaktor wird ein Durchflußreaktor mit planparallelen Elektroden im galvanostatischen Betrieb vorgeschlagen. Die Stromdichte muß so gewählt werden, daß sich das Potential der Kathode während der Elektrolyse nicht stark ändert. Da das Produkt oxidationsempfindlich ist, sollte es nicht an die Anode gelangen, wo es oxidiert werden kann. Der Durchflußreaktor muß also mit einem Diaphragma in zwei Elektrodenräume getrennt werden. Wird z. B. ein Diaphragma aus mikroporösem PVC gewählt (siehe dazu Tab. 4.15) ist die Aufnahmekapazität der Schwefelsäure hoch. Schwefelsäure hat darüber hinaus eine hohe ionische Leitfähigkeit.

Bei der angegebenen Stromdichte sollte die Eduktkonzentration in einem Durchflußreaktor im Bereich von 0,1 bis 1 mol dm⁻³ liegen. Bei geringeren Konzentrationen würde sich eine kleinere Stromdichte ergeben. In diesem Fall wäre die Verwendung eines Festbettreaktors mit höheren A_V -Wert die günstigere Variante.

Wenn wir einen kommerziellen Filterpressenreaktor wie in Abb. 4.38 bzw. Tab. 4.25 wählen, ist die typische Elektrodenfläche pro Einzelzelle $A = 1 \text{ m}^2$. Damit werden 140 Zellen benötigt. Wenn wir einen Zellenstapel mit jeweils 20 Einzelzellen wählen, besteht die Anlage aus 7 Zellenstapeln. Für den Filterpressenreaktor wird eine spezifische Oberfläche von $A_V = 8 \text{ m}^{-1}$ angenommen (vgl. Abb. 4.41). Damit kann die Länge eines Zellenstapels aus 20 Einzelzellen abgeschätzt werden:

$$L_{\text{Stapel}} = \frac{20}{A_V} = \frac{20}{8 \cdot \text{m}^{-1}} = 2,5 \cdot \text{m}$$

Bei einer Elektrodenfläche von 1 m^2 und der Annahme von quadratischen Elektroden beanspruchen damit die 7 Zellenstapel eine Mindestfläche von $17,5 \text{ m}^2$. In der Produktionshalle muß darüber hinaus Platz für die Leitungen und die Peripherie vorhanden sein.

Abschließend sollen noch aus der Sicht der Verfahrenstechnik einige grundlegende Überlegungen zum methodischen Vorgehen bei der Reaktorkonstruktion angefügt werden.

Vor dem Hintergrund der unterschiedlichsten Varianten von elektrochemischen Reaktoren (siehe Entscheidungsnetz in Abb. 4.38) hat man sich nach Prüfung aller reaktionstechnischen Aspekte für die Konstruktion eines bestimmten Typs entschieden. Die Reaktorkonstruktion ist dann an die gesetzten Rahmenbedingungen der peripheren Anlagenkomponenten anzupassen. Einer der wichtigsten Parameter ist der aufzubringende Gesamtstrom, der sich aus der geplanten Produktionskapazität ergibt. Daraus ergeben sich Konsequenzen für die Stromdichte. Bei einem Durchflußreaktor müssen dann die Volumenströme der Edukte und Produkt an den Gesamtstrom angepaßt werden.

Nach der Festlegung des Planungsziels wird zuerst eine Situationsanalyse erfolgen. Diese besteht in einer Patent- und Lizenzrecherche und einer Marktanalyse. Bevor man einen neuen Reaktor konstruiert, sollte man sich überlegen, ob man die kostenintensiven Entwicklungsarbeiten nicht einfach dadurch spart, daß man einen auf dem Markt verfügbaren Reaktor verwendet und diesen an die eigenen Bedürfnisse anpaßt. Einige Beispiele für technische Reaktoren wurden bereits in Abschnitt 4.4.6 sowie in Abb. 4.39 und Tab. 4.24 genannt.

Bei einer systematisierten Reaktorkonstruktion werden die einzelnen Schritte zu einem Relevanzbaum verknüpft. Abb. 5.4 zeigt dazu ein Beispiel für die Konstruktion eines Brennstoffzellenstapels nach dem Filterpressenprinzip. Es handelt sich hierbei um eine Membran-Brennstoffzelle, die bei Betriebstemperaturen von 60 bis $80 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Wasserstoff betrieben werden soll [5].

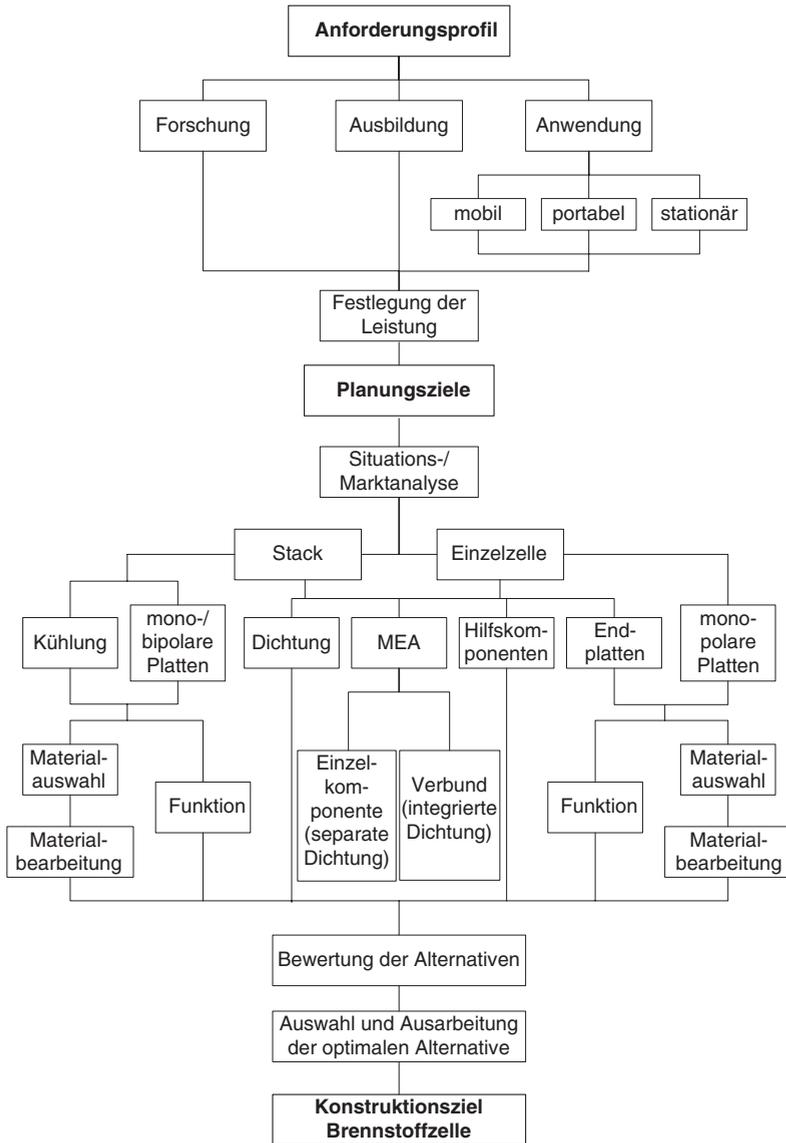


Abb. 5.4 Relevanzbaum für die Konstruktion einer Membran-Brennstoffzelle in bipolarer Bauweise unter Verwendung von Membran-Elektroden-Einheiten

5.1.2

Maßstabsvergrößerung

Ausgehend von diesen Überlegungen zur Reaktorauslegung kann jetzt der Maßstab vom Laborreaktor in den industriellen Betrieb vergrößert werden. Dieses Verfahren nennt man auch *scale up*. Abb. 5.5 zeigt dafür einen Ablaufplan [6]. Die einzelnen Schritte darin werden in Tab. 5.1 erläutert.

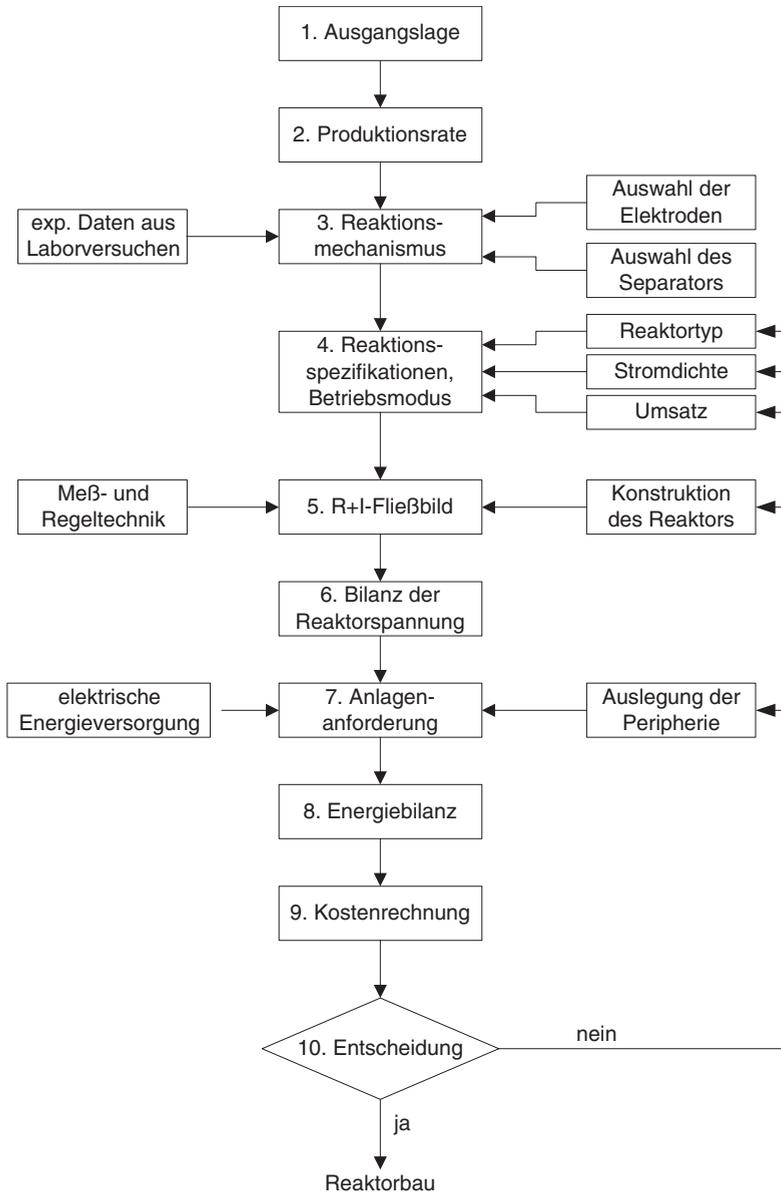


Abb. 5.5 Ablaufdiagramm für eine Verfahrensentwicklung in der ECVT

Tab. 5.1 Erläuterung des Ablaufplans in Abb. 5.4 beim *scale up* eines elektrochemischen Reaktors

Schritte	Klärungsbedarf und Maßnahmen
1. Ausgangslage	<ul style="list-style-type: none"> – Notwendigkeit für Herstellung des Produkts – Jahresproduktion – Verfügbarkeit der Rohstoffe – Marktsituation – Patent- und Lizenzsituation – Budget für Entwicklungskosten – Produktqualität – Entsorgungssituation – Umweltschutz
2. Produktionsrate	<ul style="list-style-type: none"> – Anlagenkapazität – Standort
3. Reaktionsmechanismus	<ul style="list-style-type: none"> – elektrochemische Grundlagen: Thermodynamik und Kinetik – Auswertung der experimentellen Daten aus Laborversuchen – Auswahl der Elektrokatalysatoren und der Elektrodenbauart – Auswahl des Elektrolyten – Auswahl des Separators: Diaphragma oder Membran, mechanische und chemische Eigenschaften, Lebensdauer, Kosten
4. Reaktorspezifikation und Betriebsmodus	<ul style="list-style-type: none"> – Auslegung auf Produktionskapazität – Reaktortyp: Tank, PFR, CSTR, Kaskade – Rückführung des Eduktstroms – Reaktorgeometrie (Elektrodenfläche und Abstand) – potentiostatische oder galvanostatische Kontrolle – Stromdichte – Zahl der Einzelzellen, monopolare oder bipolare Verschaltung – Hydrodynamik und Verteilung des Eduktstroms auf Einzelzellen – Wärmebilanz: externe oder interne Kühlung
5. R&I-Fließbild	<ul style="list-style-type: none"> – Darstellung von Edukt- und Produktfluß – Ladungstransport – Eduktvorbereitung – Produktnachbereitung – Meß- und Regeltechnik – Massenbilanz – technische Zeichnung des Reaktors
6. Bilanz der Reaktorspannung	<ul style="list-style-type: none"> – Identifikation und Quantifizierung der einzelnen Überspannungsanteile (Anode, Kathode, Elektrolyt, Separator, Transport, Kontakte, Leitungen)
7. Anlageanforderungen	<ul style="list-style-type: none"> – Auslegung der <i>unit operations</i> in der Peripherie: Mischer, Vorrattanks, Leitungen, Pumpen – Transformatoren, Gleich- und Wechselrichter
8. Energiebilanz	<ul style="list-style-type: none"> – Kühlwasser – Prozeßdampf – Auslegung notwendiger Wärmetauscher

Tab. 5.1 Fortsetzung

Schritte	Klärungsbedarf und Maßnahmen
9. Kostenrechnung	<ul style="list-style-type: none"> – Entwicklungskosten – Investitionskosten – Betriebskosten – Instandsetzungskosten
10. Entscheidung	<ul style="list-style-type: none"> – Zahl der Iterationsschritte – Technikumsanlage – Produktionsanlage – Grundsatzentscheidung über Realisierung

Eine wichtige Forderung beim *scale up* ist die Erzielung einer möglichst großen Raum-Zeit-Ausbeute. Damit diese in einem Produktionsreaktor hoch ist, sollte der elektrochemische Umsatz bei einer Maßstabsvergrößerung konstant bleiben. Die Maßstabsvergrößerung kann mit Hilfe der dimensionslosen Analyse und den bekannten Kennzahlen erfolgen. Eine gute Einführung für das *scale up* in der verfahrenstechnischen Praxis bietet die Monographie von Zlokarnik [7].

Als Beispiel dient eine Elektrolyse in einem Reaktor mit planparallelen Elektroden und dem Elektrodenabstand d . Die Reaktion soll unter Stofftransportkontrolle ablaufen, und der Massentransportkoeffizient k_M ist bekannt. Der Elektrolytfluß soll turbulent sein.

Mit Hilfe der Dimensionsanalyse kann der Umsatz X als Funktion der Kennzahlen ausgedrückt werden:

$$X = f(\text{Re}, \text{Sc}, \Gamma, \tau) \quad (5-1)$$

Die Auslegung eines Durchflußreaktors wurde bereits in Beispiel 4.10 mit Hilfe der Dimensionsanalyse berechnet. In einem industriellen Reaktor sind die Elektrodenflächen im Bereich von einigen Quadratmetern. In diesem Fall sind die Elektrodenabstände größer als der Elektrodenabstand, und es gilt für den hydraulischen Durchmesser näherungsweise: $d_H = 2d$. Für den Umsatz gilt dann unter Stofftransportkontrolle:

$$X = 1 - e^{-A_V \cdot k_M \cdot \tau} \quad (4-126)$$

und eine Dimensionsanalyse des Exponenten in Gl. 4-126 liefert:

$$A_V \cdot k_M \cdot \tau = \frac{k_M \cdot L}{v \cdot d} \quad (4-131)$$

Wenn im Reaktor eine turbulente Strömung angenommen wird, gilt mit dem Potenzgesetz nach Gl. 3-141:

$$\frac{k_M \cdot d_H}{D} = 0,023 \cdot \left(\frac{v \cdot d_H}{\nu_{\text{el}}} \right)^{0,8} \cdot \left(\frac{\nu_{\text{el}}}{D} \right)^{0,33} \quad (3-141)$$

folgende Beziehung:

$$A_V \cdot k_M \cdot \tau = K' \cdot \frac{L}{v_{El}^{0,2} \cdot d^{1,2}} \quad (5-2)$$

In der Konstante K' sind alle Eigenschaften des Elektrolyten (Dichte, Viskosität und Diffusionskoeffizient der elektrochemisch aktiven Spezies) zusammengefaßt. Diese Größen ändern sich bei einer Maßstabsvergrößerung nicht. Der Term auf der linken Seite von Gl. 5-2 ($A_V \cdot k_M \cdot \tau$) bestimmt nach dem Modell des elektrochemischen Durchflußreaktors den Umsatz. Der Term auf der rechten Seite der Gleichung bezieht sich auf die Länge des durchströmten Reaktors, den Elektrodenabstand und auf die Fließgeschwindigkeit des Elektrolyten. Das Verhältnis von Länge und Elektrodenabstand sowie der Fließgeschwindigkeit sollte demnach bei einer Maßstabsveränderung konstant bleiben. In analoger Weise kann der rechte Term in Gl. 5-2 für andere hydrodynamische Verhältnisse unter Anwendung des Potenzgesetzes abgeleitet werden (siehe dazu Abschnitt 3.3.3.3 und Tab. 3.7).

Diese Überlegungen zur Dimensionsanalyse gelten natürlich sowohl für ein Vergrößerung der Zelle (*scale up*) als auch für ein *scale down*, wenn man es z. B. mit elektrochemischen Mikroreaktoren oder mit mikrostrukturierten Bauteilen zu tun hat.

Ein wichtiger Aspekt bei der Maßstabsveränderung ist die Beachtung der Stromverteilung an den Elektroden des Reaktors. Die Kennzahl für die Maßstabsveränderung im Zusammenhang mit der sekundären Stromverteilung ist die Wagner-Zahl (siehe Abschnitt 3.4.1.2, Gl. 3-165 und Beispiel 3.11).

In diesem Zusammenhang sind auch die möglichen Randeffekte beim *scale up* der Elektrodenfläche zu nennen. Der lokale Strom an den Elektrodenkanten wird durch die primäre Stromverteilung größer sein als auf den Elektrodenflächen. Man kann in analoger Weise zur spezifischen Oberfläche (A_V -Wert, siehe Gl. 4-76) eine spezifische Kantenlänge L_A aus dem Elektrodenumfang mit der Breite b , der Höhe h und der Elektrodenfläche A definieren:

$$L_A = \frac{2 \cdot b \cdot h}{A} \quad (5-3)$$

Bei kleinen quadratischen Laborelektroden mit einer Fläche von 1 cm^2 ist z. B. $L_A = 4 \text{ cm}^{-1}$. Der Wert für L_A wird kleiner als 1 cm^{-1} werden, wenn $A > 16 \text{ cm}^2$. Je größer der L_A -Wert ist, desto stärker müssen die Randeffekte beachtet werden. Bei großen Elektroden kann die Stromverteilung zusätzlich durch lokale Unebenheiten oder durch eine inhomogene Verteilung des Eduktstroms über die gesamte Elektrodenfläche stark schwanken. Die Folge ist ein Absinken der Stromausbeute. In der Brennstoffzellentechnik ist die gleichmäßige Gasverteilung an großen Elektroden konstruktiv aufwendig. So beobachtet man beim Vergleich der experimentellen Daten, daß die spezifische Leistungsdichte – angegeben in W cm^{-2} – an kleinen Laborelektroden oft höher ist als an großen Elektroden.

5.1.3

Meß- und Regeltechnik

Die ECVT deckt ein breites Spektrum an Reaktoren ab, das von Betriebstemperaturen zwischen 20 °C und 100 °C für Prozesse in wässrigen Lösungen bis zu Temperaturen von 1000 °C reicht, wenn man es mit Schmelzflußelektrolysen oder keramischen Systemen zu tun hat. Bei den verschiedenen Brennstoffzellentypen wird je nach Elektrolyt dieser weite Temperaturbereich abgedeckt. Deshalb muß die Meß- und Regeltechnik an den jeweiligen Prozeß angepaßt werden. Die wichtigsten Kontrollparameter in der ECVT sind in Tab. 5.2 zusammengefaßt.

Tab. 5.2 Kontrollparameter in der ECVT

Bereich	Kontrollparameter
Reaktor	Strom, Spannung, Potential
physikalisch-chemische Meßgrößen	Druck, Temperatur, Flußrate, ionische und elektrische Leitfähigkeit, Kontrolle der Ventile, Pumpen, Transformatoren, Gleich- und Wechselrichter
chemische Meßgrößen	Ein- und Ausgangskonzentrationen der Edukte, pH-Wert, Produktzusammensetzung und -konzentration
energetische Größen	Reaktorspannung, Stromdichte, Druck, Temperatur
Sicherheitsaspekte	Anzeige von giftigen und explosiven Gasen, Druck, Temperatur, Verhalten bei Unfall (Schadstoffemissionen), Gefährdung des Betreiberpersonals
Umweltaspekte	Anzeige von gasförmigen oder flüssigen Emissionen, Energieaufwand, Verfügbarkeit der Rohstoffe hinsichtlich einer nachhaltigen Entwicklung (<i>sustainable development</i>)

Abb. 5.6 zeigt ein vereinfachtes Verfahrensfließbild für den Betrieb eines elektrochemischen Reaktors unter Verwendung eines flüssigen Elektrolyten. In dem Fließbild sind mehrere Optionen eingezeichnet, die in der Praxis nicht alle gleichzeitig vorhanden sein müssen. So zeigt die Abb. 5.6 eine geteilte Zelle mit getrennten Anolyt- und Katholytkreisläufen. Der Übersicht wegen ist nur der Edukt- und Produktstrom an einer Elektrode eingezeichnet. Die Edukte, der Elektrolyt und weitere Zusatzstoffe werden über einen Mischer der Anlage zugeführt und in einem Tank zwischengespeichert. Dieser wird bei Bedarf über einen Wärmetauscher (WT 1) mit Temperaturregelung (TIC) auf der gewünschten Betriebstemperatur gehalten. Ein weiterer Wärmetauscher (WT 2) kann den Produktstrom am Reaktorausgang je nach Wärmebilanz der elektrochemischen Reaktion entweder kühlen oder aufheizen. Aus dem Tank wird die Eduktlösung mit Hilfe einer Pumpe in den Reaktor gefördert. Über die Ventile V 3 und V 5 ist wahlweise eine direkte Rückführung des Produktstroms oder die indirekte Rückführung über den Vorrattank möglich. Ein Sollwert für die Rückführung kann an V 3 mit dem CIC über die Kontrolle einer chemischen Größe, wie z. B. pH-Wert oder Leitfähigkeit, erfolgen. Über das Ventil V 2 kann das Edukt über einen Bypass ebenso wie das Produkt über V 6 am Reaktor-

ausgang einer externen chemischen Analyse über V 7 zugeführt werden. Die Analyse kann im Prinzip *on line* erfolgen, d. h. gleichzeitig während des Reaktorbetriebs. Die andere Möglichkeit besteht darin, *off line* zu definierten Zeitpunkten während der Elektrolyse eine Probe zu nehmen und diese separat zu analysieren. Weitere Meß- und Regelstellen für Druck (PI), Temperatur (TI) und Durchflußraten (FIC) sind ebenfalls in Abb. 5.6 eingezeichnet.

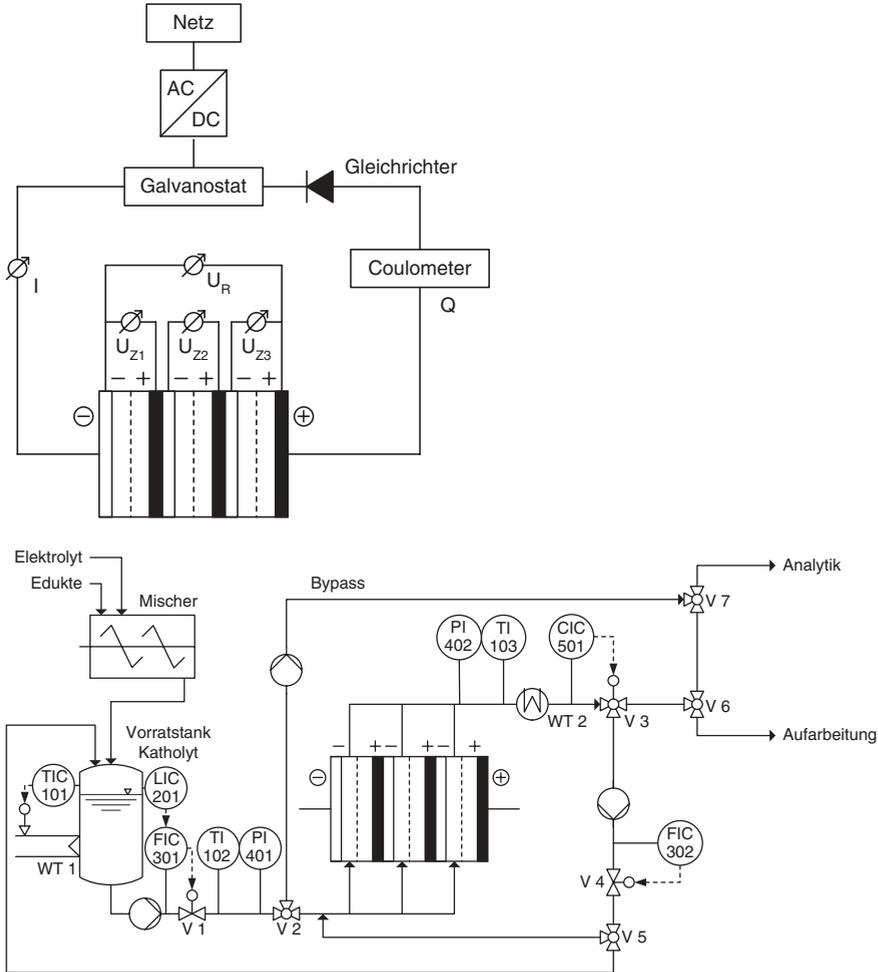


Abb. 5.6 Verfahrensfließbild für den Betrieb eines geteilten elektrochemischen Durchflußreaktors: oben: Meß- und Regeltechnik für Strom und Reaktorspannung; unten: vereinfachtes R&I-Fließbild für den Durchflußreaktor mit Angabe der Meß- und Regelstellen;

WT: Wärmeüberträger; TIC: Temperaturregler, LIC: Füllstandsregler, FIC: Durchflußregler, CIC: Regler für chemische Größe, TI: Temperaturanzeige, PI: Druckanzeige, V 1 bis 6: Ventile

Die Schlüsselparameter in der elektrochemischen Prozeßkontrolle sind das Elektrodenpotential bzw. die Spannung einer Einzelzelle, die Reaktorspannung und die Stromdichte. Im galvanostatischen Betrieb sollte – wie in Abb. 5.6 gezeigt – die Spannung jeder Einzelzelle überwacht werden. Bei einer bipolaren Verschaltung fließt der Gesamtstrom durch alle Zellen. Ist eine Zelle fehlerhaft, steigt die Spannung dieser Einzelzelle an. Dadurch kann es zu einer lokalen Wärmeentwicklung im Zellenstapel kommen, was im schlimmsten Fall die Zerstörung der Zelle oder größere Teile des Reaktors zur Folge hat.

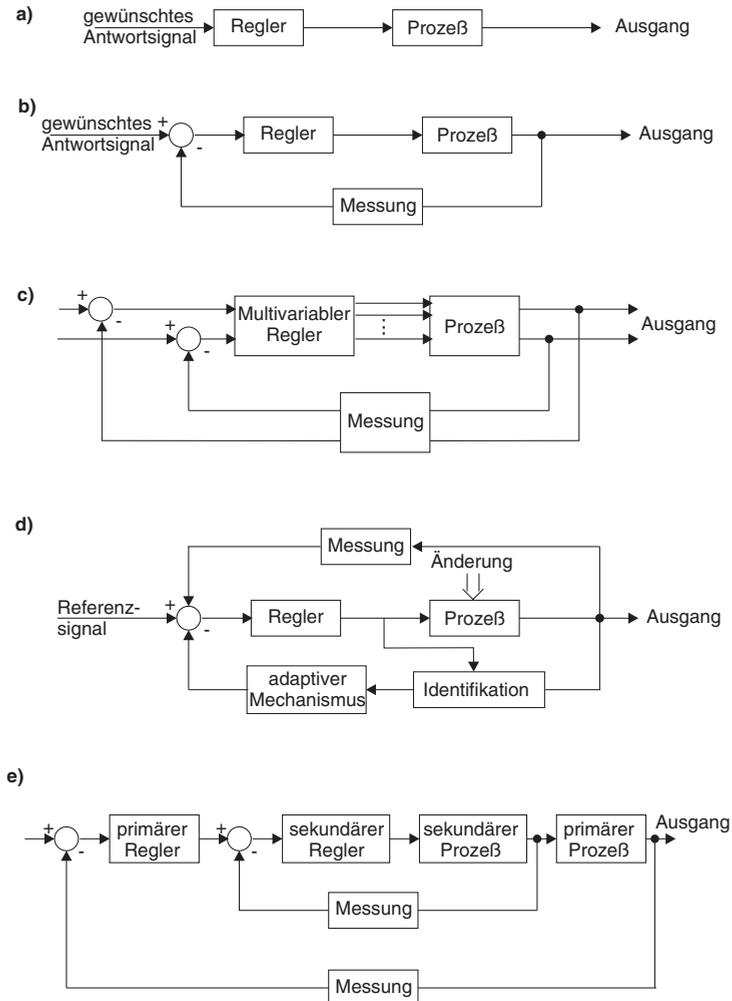


Abb. 5.7 Methoden der Meß- und Regeltechnik für die Prozeßüberwachung: a) lineares System; b) Meßkreis mit Rückkopplung; c) komplexes Kontrollsystem zum Messen und Regeln mehrerer Größen; d) adaptives Kontrollsystem; e) Kaskadenregelung

Die Meß- und Regeltechnik für den elektrochemischen Reaktor ist ein wichtiger Teil des Verfahrens (für eine ausführliche Behandlung siehe z. B. [8, 9]). Ein auf den Prozeß ausgelegtes Kontrollsystem verbindet die verschiedenen Meßparameter, verarbeitet sie und bildet eine Systemkonfiguration, die die vom Betreiber gewünschte Antwort des Systems garantiert. Die verschiedenen Möglichkeiten der Prozeßkontrolle sind vereinfachend in Form von Blockdiagrammen in Abb. 5.7 dargestellt [10].

Ein lineares System in Abb. 5.7a benutzt eine Meßstelle mit Regeleinheit, um die gewünschte Antwort am Ausgang des Systems zu garantieren. In einem geschlossenen Meßkreis bzw. in einem Kontrollsystem mit Rückkopplung (Abb. 5.7b) wird am Ausgang zusätzlich gemessen und mit dem Sollwert verglichen. Ein komplexeres Kontrollsystem zeigt Abb. 5.7c, in dem ein Regler mehrere Meßgrößen verarbeiten kann. In einem adaptiven Kontrollsystem (Abb. 5.7d) wird das dynamische Verhalten des elektrochemischen Prozesses berücksichtigt. Die Kaskadenregelung eliminiert kleine Fehler in der Meßaufnahme, indem ein Hilfsregler die Genauigkeit und Geschwindigkeit der Regelung verbessert (Abb. 5.7e). So ist es z. B. günstiger, den Eduktstrom zwischen Vorratstank und Reaktor in Abb. 5.6 nicht direkt zu regeln, weil es zu großen Regelschwankungen kommen kann. Vielmehr wird die Füllstandanzeige und -regelung (LIC) im Vorratstank als Sollwert auf den Durchflußregler FIC und das Regelventil V 1 geführt. Wenn der Stand im Vorratstank schnell ansteigt, wird der Sollwert des Abflußstroms langsam erhöht (siehe Abb. 5.6).

In einer elektrochemischen Produktionsanlage werden die Meßgrößen der gesamten Anlage über eine Meßwarte geregelt und überwacht. Abb. 5.8 zeigt schematisch ein dezentrales Kontrollsystem, das von einem Mikroprozessor gesteuert wird.

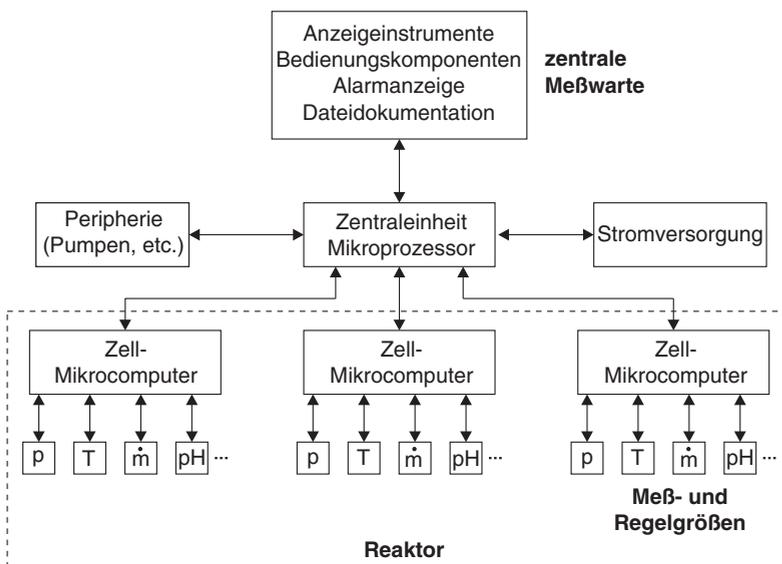


Abb. 5.8 Aufbau einer Meß- und Regeltechnik mit zentraler Meßwarte für den Betrieb eines elektrochemischen Reaktors

Reaktor und Peripherie

Ein chemischer Produktionsprozeß setzt sich aus einer Vielzahl von verfahrenstechnischen Grundoperationen (engl.: *unit operations*) zu einem Beziehungsgefüge zusammen. Die einzelnen Operationen können mechanischer, thermischer, chemischer oder physikalischer Natur sein (siehe Tab. 1.1). Insofern gibt es nicht „das“ elektrochemische Verfahren. Der elektrochemische Reaktor ist nur ein Verfahrensschritt unter vielen (siehe Abb. 5.9).

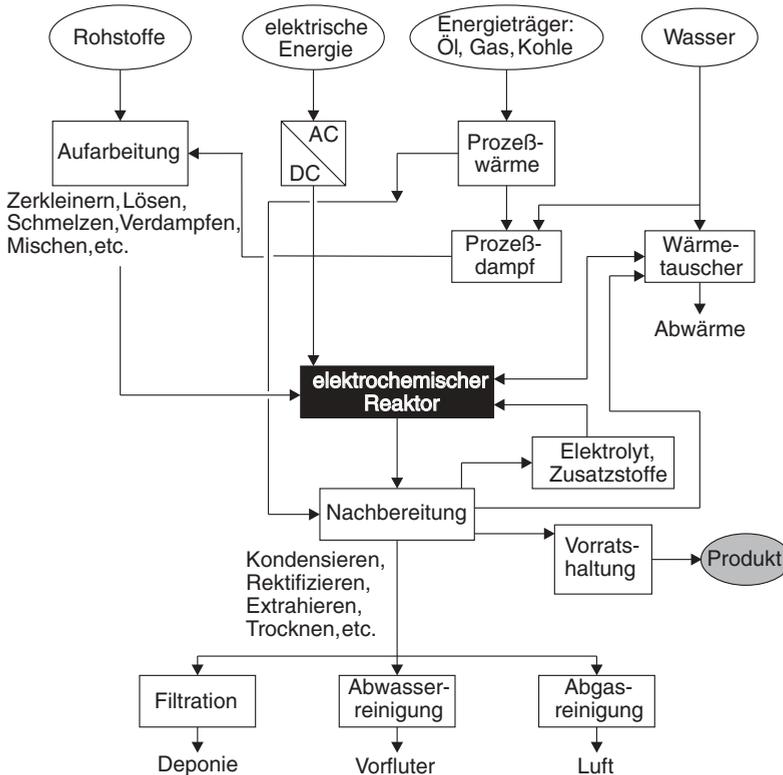


Abb. 5.9 Aufbau einer Produktionsanlage mit einem elektrochemischen Reaktor als zentrale *unit operation*

Die Gesamtanlage wird zu einem System, das mehr als die Summe der einzelnen Einheiten ist. In der ECVT bestimmt die elektrochemische Reaktion den Reaktor, der sich in einigen Besonderheiten von einem konventionellen chemischen Reaktor unterscheidet. Der Reaktor bestimmt wiederum die Eduktvorbereitung, die aus der Aufarbeitung der Rohstoffe besteht und ebenso Konsequenzen für die Produktaufbereitung hat. Aus der Art und Menge der Stoffströme im Reaktor folgt wiederum die benötigte Infrastruktur, wie die Bereitstellung von Energie in Form von Wärme

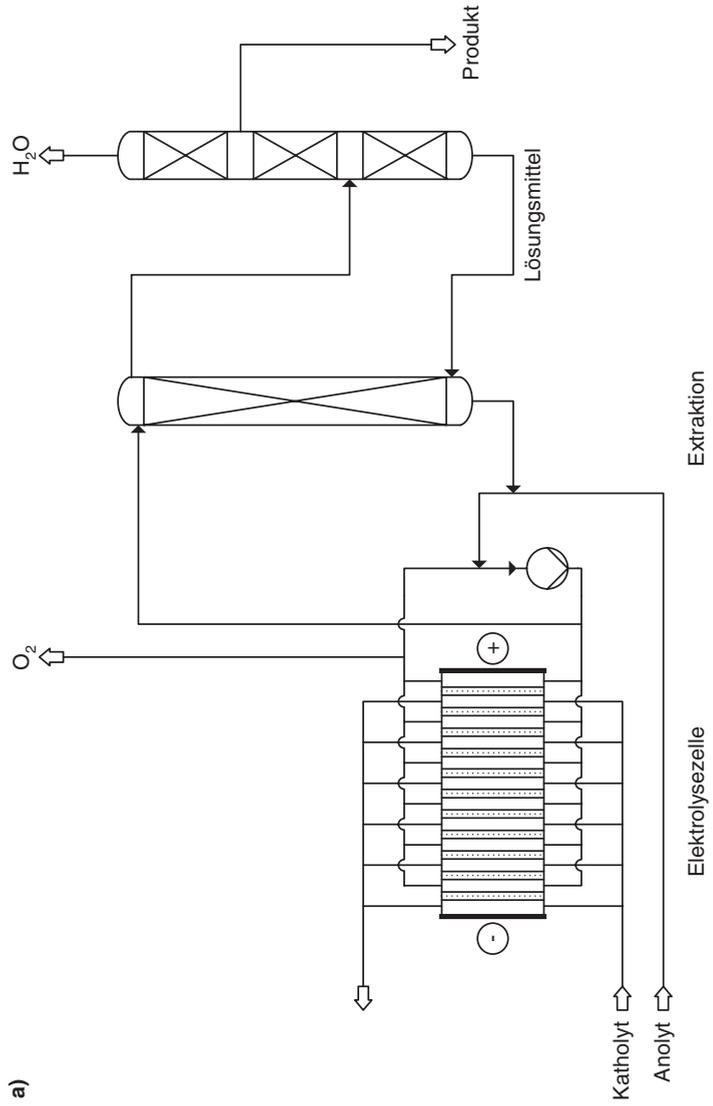
und Elektrizität, die Verwendung von Betriebs- bzw. Zusatzstoffen, die Entsorgung, die Bevorratung des Produkts, die Sicherheitseinrichtungen, etc.

Neben dem in Abb. 5.9 aufgezeigten Verfahrensfliießbild müssen die betriebswirtschaftlichen Aspekte, wie Kostenrechnung, Projektmanagement und Marketing, beachtet werden. Schließlich müssen sowohl bei der Verfahrensentwicklung als auch während des Betriebs der Anlage die gesetzlichen Rahmenbedingungen, wie z. B. Auflagen für den Betrieb mit gefährlichen Stoffen und für den Umweltschutz, eingehalten werden. Immer wichtiger wird schließlich die Berücksichtigung der gesellschaftlichen Akzeptanz der Produktionsanlage am gewählten Standort.

Vor diesem Hintergrund scheint es überflüssig zu betonen, daß der elektrochemische Reaktor von dem angewandt arbeitenden Elektrochemiker oder Verfahreningenieur nicht isoliert gesehen werden darf. In der Einleitung (Kap. 1) wurde bereits mit der Abb. 1.2 auf die notwendige Interdisziplinarität in der ECVT hingewiesen. Eine bis in alle Einzelheiten optimierte elektrochemische Reaktion in einem Reaktor, die mit hoher Stromausbeute und hoher Raum-Zeit-Ausbeute abläuft, kann immer noch an der Realisierung scheitern, wenn die Aufbereitung der Rohstoffe technologisch aufwendig ist oder an den Kosten scheitert. Genauso kann es das Aus der Verfahrens bedeuten, wenn sich das Produkt nur schwierig, z. B. nur unter hohen Energiekosten in einer aufwendigen Destillation, aufarbeiten läßt. Ein aktuelles Beispiel ist die Entwicklung von Brennstoffzellen. Hier stellt sich die Frage nach der Art des eingesetzten Rohstoffs – in diesem Fall ist es ein Energieträger, wie Erdöl, Erdgas, Methanol, Biogas, Deponiegas, etc. Der Energieträger muß in einer vorgeschalteten verfahrenstechnischen Einheit erst in ein wasserstoffreiches Brenngas umgewandelt und anschließend gereinigt werden. Dieser Umstand macht das Brennstoffzellensystem zu einem komplexen Verfahren.

Die Aufarbeitung des Produkts wird insbesondere in organischen Elektrosyntheseverfahren ein wichtiges Thema. Abgesehen davon, daß der Elektrolyt meist aus organischen Verbindungen mit entsprechender geringer ionischer Leitfähigkeit besteht, enthält er meist noch weitere Lösungsmittelzusätze sowie die organischen Edukte und Produkte. Abb. 5.10 zeigt beispielhaft verfahrenstechnische Maßnahmen zur Produktaufbereitung. Ein Durchflußreaktor wird in der Weise diskontinuierlich betrieben, daß der Elektrolyt ständig mit einer Pumpe in den Reaktor zurückgeführt wird. Hier liegt demnach ein Art Schlaufenreaktor vor. Das Produkt wird dagegen nach jedem Durchlauf kontinuierlich abgezogen und durch Extraktion aus dem Elektrolyten gewonnen.

Für die industrielle Anwendung der organischen Elektrosynthese ergeben sich aus den oben genannten Überlegungen die in Tab. 5.3 zusammengestellten Forderungen an ein elektrochemisches Verfahren. Die Angaben beziehen sich auf das Jahr 1996 (aus [11]). Die Konkurrenz zu anderen Verfahren und die steigenden Betriebskosten lassen die Anforderungen an die Lebensdauer der Materialien und an die Produktreinheit ständig steigen.



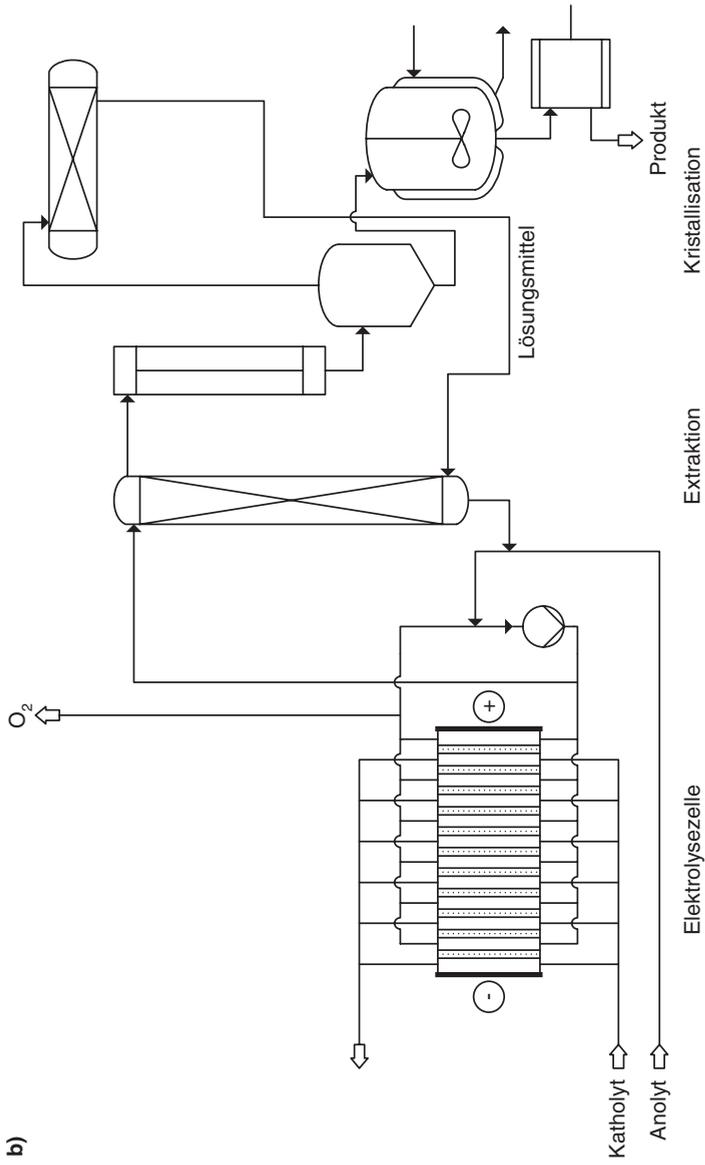


Abb. 5.10 Möglichkeiten der Produktaufbereitung in einer elektroorganischen Synthese (siehe auch Abschnitt 6.4): Betrachtet wird ein an der Anode gebildetes Produkt; dazu wird der Anolyt im batch-Betrieb ständig im Kreis geführt (Schlaufenreaktor) und der an der Anode gebildete Sauerstoff abgezogen; der Katholyt wird im Sinne eines Durchflußreaktors durch den Reaktor geleitet; a) Extraktion des Anodenprodukts aus der Elektrolytlösung mit einem hochsiedenden

Lösungsmittel und anschließende destillative Abtrennung des Produkts; das Extraktionsmittel wird in die Extraktionskolonne zurückgeführt; je nach den Dampfdrücken der flüssigen Komponenten in der Elektrolytlösung und des Produkts kann auch gleich eine Destillation erfolgen; b) extraktion des Anodenprodukts aus der Elektrolytlösung mit anschließendem Abdestillieren des Extraktionsmittels; das Produkt wird dann kristallisiert, abentrifugiert und getrocknet

Tab. 5.3 Forderungen an organische Elektrosyntheseverfahren für die industrielle Anwendung [8]

Gesichtspunkt	Forderung
Materialausbeute	– hoch – keine kritischen Nebenprodukte
Stromausbeute	> 70 %
spezifischer Energieverbrauch für das gewünschte Produkt	< 8 kWh kg ⁻¹
Konzentration des gewünschten Produkts im Elektrolyten	> 10 %
Lebensdauer der Elektroden	> 4000 h
Lebensdauer des Separators	> 8000 h
Produktaufarbeitung	einfach
Recycling des Lösungsmittels und des Leitsalzes des Elektrolyten	einfach
Schadstoffemissionen	gering

Abschließend soll noch einmal betont werden, daß der elektrochemisch arbeitende Verfahreningenieur über gute Kenntnisse der verfahrenstechnischen Grundoperationen verfügen sollte. Auf der anderen Seite sollten die konventionellen Verfahrenstechniker die speziellen Probleme in der ECVT verstehen lernen, damit die Akzeptanz von elektrochemischen Verfahren in der chemischen Industrie in der Zukunft steigt. Die Notwendigkeit zur Dialogbereitschaft von Seiten der Elektrochemie kann sehr schön mit dem abschließenden Zitat eines Industrievertreters illustriert werden:

„Wenn Sie als Elektrochemiker erfolgreich sein wollen, hören Sie nicht zuviel auf andere Elektrochemiker, sondern hören Sie auch auf Kollegen aus anderen Disziplinen“ [11].

5.2

Verfahrensentwicklung

Die Ausarbeitung eines chemischen oder elektrochemischen Verfahrens und der anschließende Bau und Betrieb der Anlage ist ein komplexer Arbeitsprozeß. Alle Komponenten in dem in Abb. 5.9 beschriebenen System müssen für ein Gelingen gleichberechtigt behandelt werden. Es wird nicht der Anspruch erhoben, diesen Entwicklungsprozeß hier auf einigen wenigen Seiten umfassend abzuhandeln. Wir konzentrieren uns vielmehr auf den elektrochemischen Reaktor als die zentrale Einheit in der ECVT. Es sei für ein vertiefendes Studium der Verfahrensentwicklung auf die weiterführende Literatur verwiesen [1–4].

5.2.1

Verfahrensbewertung

Die Elektrochemische Verfahrenstechnik hat sich aus der angewandten Elektrochemie und der traditionellen chemischen Verfahrenstechnik entwickelt und gilt als

relativ junge ingenieurwissenschaftliche Disziplin. In der Einführung zu dem vorliegenden Buch wurde in Abschnitt 1.3 bereits darauf hingewiesen, daß einige Erfindungen und Themen im Zusammenhang mit der ECVT in vielen Fällen älter sind als die anderen als konventionell bezeichneten Techniken. Zur Gegenüberstellung sind in Tab. 5.4 die Vorteile beim Einsatz von elektrochemischen Verfahren zusammengestellt. Daneben sind die Entwicklungspotentiale für die ECVT gestellt. Kritiker der ECVT würden die dort aufgeführten Punkte als Nachteile bezeichnen.

Tab. 5.4 Vorteile und Entwicklungspotentiale von elektrochemischen Verfahren in der chemischen Industrie

Vorteile	Entwicklungspotentiale
– einfacher apparativer Aufbau	– elektrische Energie ist kostenintensiv
– Elektronen als ungiftige Chemikalien	– hohe Investitionskosten
– niedrige Betriebstemperaturen	– Verfügbarkeit der Materialien (Edelmetalle als Elektrokatalysatoren)
– niedriger Druck	– komplexe physikalisch-chemische Prozesse
– hohe Selektivität	– Übertragung von Labor- in den Produktionsmaßstab
– elegante Reaktionskontrolle	– Produktaufarbeitung komplex (Abtrennen des Elektrolyten erforderlich)
– leicht automatisierbar	– Infrastruktur nicht geklärt (in der elektrochemischen Energietechnik)
– hoher Wirkungsgrad	– relativ wenige industrielle Anwendungen
– geringe Schadstoffemissionen	
– Umwelttechnik	
– Beitrag zur nachhaltigen Energie- wirtschaft (Wasserstoff für Brennstoffzellen)	

Soll sich ein elektrochemisches Produktionsverfahren in der chemischen Industrie oder die Brennstoffzelle bei den Energieumwandlungstechniken durchsetzen, muß für die Verfahrensbewertung der in Abb. 1.4 skizzierte Bewertungskreis beachtet werden. Bevor man sich für das elektrochemische Verfahren entscheidet, muß man sich sicher sein, ob sich der personelle und finanzielle Aufwand in der Forschung und Entwicklung überhaupt lohnt. Dazu muß eine ganzheitliche System- und Verfahrensanalyse im Vergleich mit anderen Verfahren durchgeführt werden.

Neben den technischen und ökonomischen Kriterien im Bewertungskreis der Abb. 1.4 treten die Ökologie und die soziale Akzeptanz. Diese Aspekte werden seit der Konferenz der Vereinten Nationen für Umwelt und Entwicklung 1992 in Rio de Janeiro unter dem Begriff der nachhaltigen Entwicklung zusammengefaßt (siehe Abb. 5.11) [12].

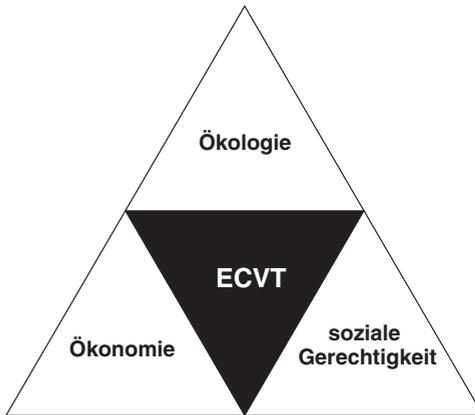


Abb. 5.11 Nachhaltige Entwicklung in der ECVT

Für elektrochemische Verfahren ergeben sich vor diesem Hintergrund insbesondere folgende Gesichtspunkte:

- effizienter Rohstoffeinsatz im Produktionsprozeß
- Erzielung eines möglichst geringen elektrischen Energieaufwands
- Verminderung der Schadstoffemissionen in Boden, Wasser und Atmosphäre
- Substitution von Primärrohstoffen durch Sekundärrohstoffe
- Entwicklung neuer, umweltverträglicher Materialien, Produkte und Verfahren für eine Kreislaufwirtschaft

Unter den bereits etablierten elektrochemischen Verfahren sind die Herstellung von Aluminium und die Chloralkalielektrolyse zu nennen. Sie sind in ihrem Bereich konkurrenzlos im Vergleich zu den nicht elektrochemischen Verfahren. Sie verbrauchen jedoch große Mengen an elektrischer Energie, die heute noch zu einem überwiegenden Teil aus der Verbrennung fossiler Energieträger bereitgestellt wird. Hier ist die ECVT aufgerufen, die Verfahren nach den oben genannten Kriterien weiter zu verbessern. Beispiele werden in Abschnitt 6.1 und 6.2 diskutiert.

Wenn sich beispielsweise die Brennstoffzellentechnologie als alternatives Energieumwandlungssystem in Zukunft im industriellen Markt und beim Endverbraucher etablieren will, muß sie heute etablierte Techniken verdrängen (siehe dazu Kap. 7). In der stationären Anwendung sind dies die konventionellen Kraftwerke, die durch Verbrennung von Kohle, Erdöl und Erdgas bzw. durch die Nutzung der Kernkraft elektrische Energie bereitstellen. In der Haustechnik konkurriert die Brennstoffzelle mit bestehenden Heizungen, die mit Erdöl oder Erdgas betrieben werden. Ein dezentrales Brennstoffzellensystem hätte hier den Vorteil, daß aus dem Energieträger gleichzeitig Strom und Wärme produziert wird. Im mobilen Anwendungsbereich steht die Brennstoffzelle mit den seit über hundert Jahren immer weiter optimierten Verbrennungsmotoren im Wettbewerb.

Die weltweit steigenden Energie- und Umweltprobleme erfordern die Optimierung der Energieumwandlungstechniken unter Beachtung der technischen, ökologischen, ökonomischen und gesellschaftlichen Gesichtspunkte (Abb. 5.11). Vor die-

sem Hintergrund stellt die Brennstoffzellentechnologie eine ernst zu nehmende Alternative zu den konventionellen Techniken dar. Für eine ganzheitliche Bewertung muß die gesamte Energieumwandlungskette – beginnend vom primären Energieträger bis zur Umwandlung von Wasserstoff in elektrische Energie in einer Brennstoffzelle – analysiert werden. Die weltweit in den letzten Jahren durchgeführten Verfahrens- und Systemanalysen zeigen in Verbindung mit den ersten praktischen Erfahrungen, daß Brennstoffzellensysteme bedingt durch ihren höheren Wirkungsgrad geringere Schadstoffemissionen als konventionelle Energieumwandlungstechniken aufweisen. Ein Vergleich zwischen einer Membran-Brennstoffzelle als Energieumwandler in einem Elektroauto und einem Verbrennungsmotor zeigt beispielsweise, daß die Emissionen an Kohlenmonoxid, organischen Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden mit einer Brennstoffzelle zum Teil um Größenordnungen gesenkt werden können [13].

5.2.2

Entwicklungsschritte

Die Aufgabe der Verfahrensentwicklung in der ECVT besteht darin, eine Stoffumwandlung mit Hilfe eines elektrochemischen Reaktors auf einem technologisch machbaren, ökologisch vertretbaren und wirtschaftlich und industriell verwertbaren Weg zu realisieren.

Die Optimierung des elektrochemischen Reaktors ist eng mit der übrigen Verfahrensentwicklung verknüpft. Im Ablaufplan in Abb. 5.4 und den Erläuterungen in Tab. 5.1 sind einige Aspekte enthalten, die die reine Verfahrensentwicklung berühren. Dies sind insbesondere die Schritte 1., 5., 7. und 9., in denen die grundsätzlichen technischen und wirtschaftlichen Fragen geklärt werden und in denen der Reaktor mit anderen Verfahrenseinheiten zu einem Gesamtsystem verschaltet wird. Die Perspektive für den Blick auf die chemische Produktionsanlage geht in dem vorliegenden Buch von dem elektrochemischen Reaktor als die uns interessierende verfahrenstechnische Einheit aus. An dieser Stelle kann deshalb nicht weiter auf die allgemeine Verfahrensentwicklung eingegangen werden. Dazu gibt es eine Fülle von kompetenter Literatur [2, 3, 7].

Den prinzipiellen Verlauf einer Verfahrensentwicklung zeigt die Abb. 5.12. Für eine möglichst schnelle Entwicklung ist es wünschenswert, daß die einzelnen Schritte nicht sequentiell bearbeitet werden. Dadurch kann es zu Verzögerung kommen, weil man jeweils auf den Abschluß des vorherigen Arbeitspakets innerhalb des Projekts warten muß. Eine simultane Verfahrensentwicklung, wie in Abb. 5.12 skizziert, bedeutet, daß die einzelnen Phasen so weit wie möglich zeitlich überlappend und damit parallel bearbeitet werden.

Die simultane Verfahrensentwicklung stellt eine Herausforderung an alle Beteiligten dar und erfordert daher ein konsequentes Projektmanagement. Der Vorteil dieser Strategie ist jedoch, daß man mit der Planung der Produktionsanlage beginnen kann, bevor das Verfahrenskonzept bis in allen Einzelheiten feststeht. Die Folge ist eine Verkürzung der Entwicklung und einer frühere Markteinführung des Produkts.

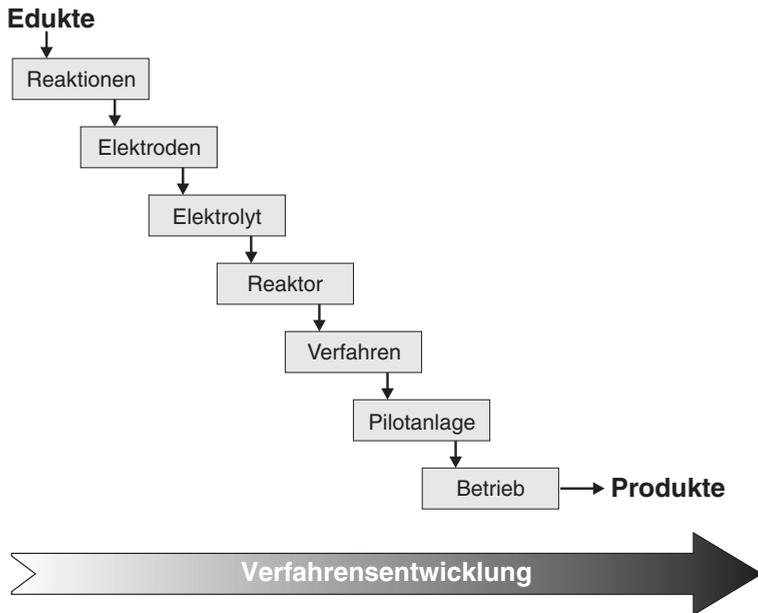


Abb. 5.12 Einzelschritte in einer simultanen Verfahrensentwicklung von den ersten Versuchen im Labor bis zum fertigen Produktionsbetrieb

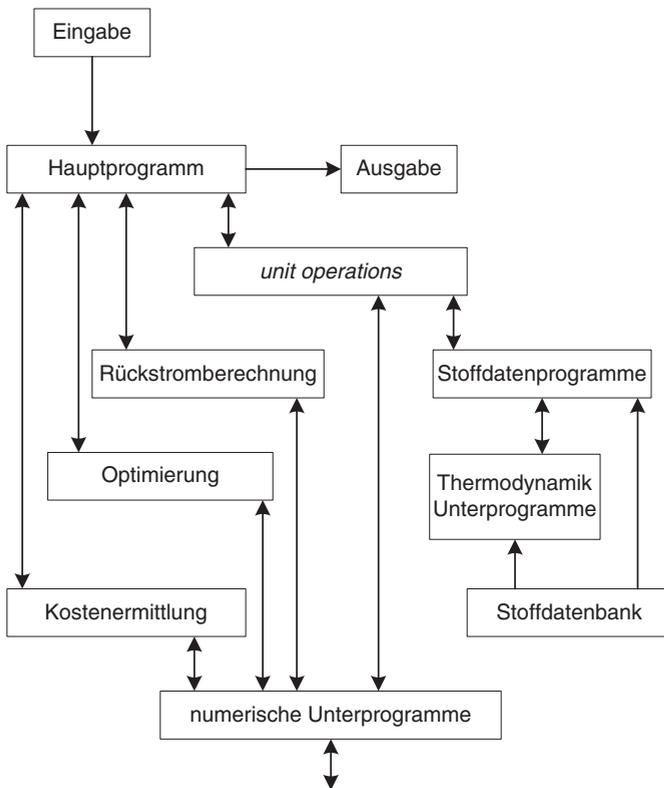
In der ersten Phase der Verfahrensentwicklung müssen im Labor eine Fülle von Versuchen durchgeführt werden, um die experimentellen Bedingungen für die Durchführung der gewünschten elektrochemischen Reaktion zu optimieren (siehe auch Abb. 5.3). In der modernen Verfahrenstechnik werden die zeit-, personal- und kostenaufwendigen Laborversuche durch moderne experimentelle Methoden aus der modernen Katalyseforschung, wie die statistische Versuchsplanung und die kombinatorische Chemie, ersetzt. Der Verfahreningenieur wird dabei unterstützt durch entsprechende kommerziell erhältliche Software-Pakete.

In der zweiten Phase wird parallel zu den weiteren Projektplanungen die Langzeitstabilität der Komponenten in einer Pilotanlage getestet. In einem elektrochemischen Reaktor sind es die Elektroden und Separatoren, die bei einem Dauerbetrieb den stärksten Belastungen ausgesetzt sind. Hier gelten je nach Anwendungsfeld die in Tab. 5.3 aufgestellten Anforderungen hinsichtlich der Lebensdauer. In der Energietechnik werden z. B. besonders hohe Anforderungen an die Lebensdauer der aktiven Komponenten gestellt. In einer Brennstoffzelle für stationäre Anwendungen sollten die aktiven Komponenten im Dauerbetrieb eine Lebensdauer im Bereich von 40 000 Stunden haben. Ein Wechsel der Elektroden ist erstens technisch aufwendig, weil zum Teil der gesamte Reaktor auseinandergebaut werden muß. Zum Zweiten sind die Elektroden durch die Verwendung von Edelmetallkatalysatoren sehr kostenintensiv. In einem Elektrofahrzeug reicht dagegen unter Umständen eine wesentlich geringere Lebensdauer für die Brennstoffzelle aus. Hier rechnet

man wie bei den konventionellen Antrieben mit einer reinen Betriebsdauer von rund 5000 Stunden.

Neben der Durchführung von Experimenten im Labor und im Technikum setzt heutzutage bereits zu einem frühen Zeitpunkt die Verwendung von Simulationsprogrammen zur Modellierung einzelner Verfahrenseinheiten und des Gesamtprozesses ein. Moderne kommerzielle Computerprogramme sind heute ein sehr erfolgreiches Instrument der chemischen Verfahrenstechnik. Durch die Entwicklung schneller Computer ist es möglich, die einzelnen *unit operations* und deren Vernetzung zu simulieren und damit Kosten für aufwendige Experimente einzusparen. Zu diesem Zweck werden sogenannte *flow-sheeting*-Programme eingesetzt, um die in einer Anlage verknüpften Massen- und Energiebilanzen für den stationären Zustand zu berechnen.

Die sequentiell modulare Methode ist am weitesten verbreitet. Die Hauptbestandteile sind in Abb. 5.13 gezeigt.



FORTRAN, C++, MATLAB, SIMULINK, VISUAL BASIC, etc.

Abb. 5.13 Struktur von *flow-sheeting*-Programmen zur Simulation von verfahrenstechnischen Anlagen

Der erste Schritt besteht in der Erstellung des Grundfließbilds der Anlage mit den Verknüpfungen der *unit operations*. Die Eingangsströme und die einzelnen Bilanzgrenzen der *unit operations* müssen bekannt sein oder müssen in eigens erstellten Programmen festgelegt werden. Das Programmsystem besitzt für jede verfahrenstechnische Einheit Unterprogramme. Auf der Basis der Werte der Eingangsströme unter Angabe der chemischen Zusammensetzung, des Massenstroms, von Temperatur und Druck, und weiterer benötigter Apparateparameter werden für jede *unit operation* die Werte der Ausgangsströme berechnet. Die Ausgangsströme einer *unit operation* werden die Eingangsströme für die weiter stromabwärts liegende Einheit. Die Berechnungen erfolgen im Fall von Rückströmen iterativ [14].

Je nach Aufgabenstellung werden verschiedene Simulationsprogramme eingesetzt. Im Zusammenhang mit der Modellierung der Stromverteilung wurden bereits in Tab. 3.11 einige Produkte genannt. Die Lösung spezieller Probleme kann mit Hilfe der in den Software-Paketen angebotenen *tools* erreicht werden. Meist werden dazu vom Anwender eigene Programme geschrieben, die über Interface-Komponenten an die kommerziellen Simulationsprogramme angeschlossen werden (z. B. MATLAB/Simulink). Zur Beschreibung und Simulation von verfahrenstechnischen Fließbildern gibt es mittlerweile eine Vielzahl von Programmen aus dem Hochschulbereich, der Industrie oder dem kommerziellen Markt (siehe Tab. 5.5).

Tab. 5.5 Programme für die mathematische Modellierung von verfahrenstechnischen Prozessen (nach [3])

	Simulationsprogramm	Anbieter
Stationäre Vorgänge	ASPEN PLUS	Aspen Technology Inc., Cambridge, USA
	CHEMASIM	BASF AG, Ludwigshafen
	CHEMCAD	Chemstations Deutschland GmbH
		Engineering Software
	DESIGN II	Chemshare
	FLOWPACK	ICI
	HYSIS	Hypotech, Düsseldorf
	VTPLAN (CONI)	Bayer AG, Leverkusen
	PROCESS	Simulation Science Inc., Fullerton, USA
	PRO/II	
Dynamische Systeme	CHEMDYN	BASF AG, Ludwigshafen
	DIVA	Prof. Gilles, Universität Stuttgart
	SIMUSOLV	DOW Company, Midland, USA
	ASPEN Custom Modeler	Prosys Technology Ltd. Cambridge, England

Ein Beispiel ist die Modellierung eines Brennstoffzellensystems mit einer *polymer electrolyte fuel cell* (PEFC) und den verfahrenstechnischen Einheiten zur Erzeugung und Reinigung des Brenngases (siehe Abb. 5.14). Der Wasserstoff für die Brennstoffzelle wird in diesem Verfahren durch die Wasserdampfreformierung von Erdgas bereitgestellt. Als Modells substanz dafür dient Methan als Hauptbestandteil des

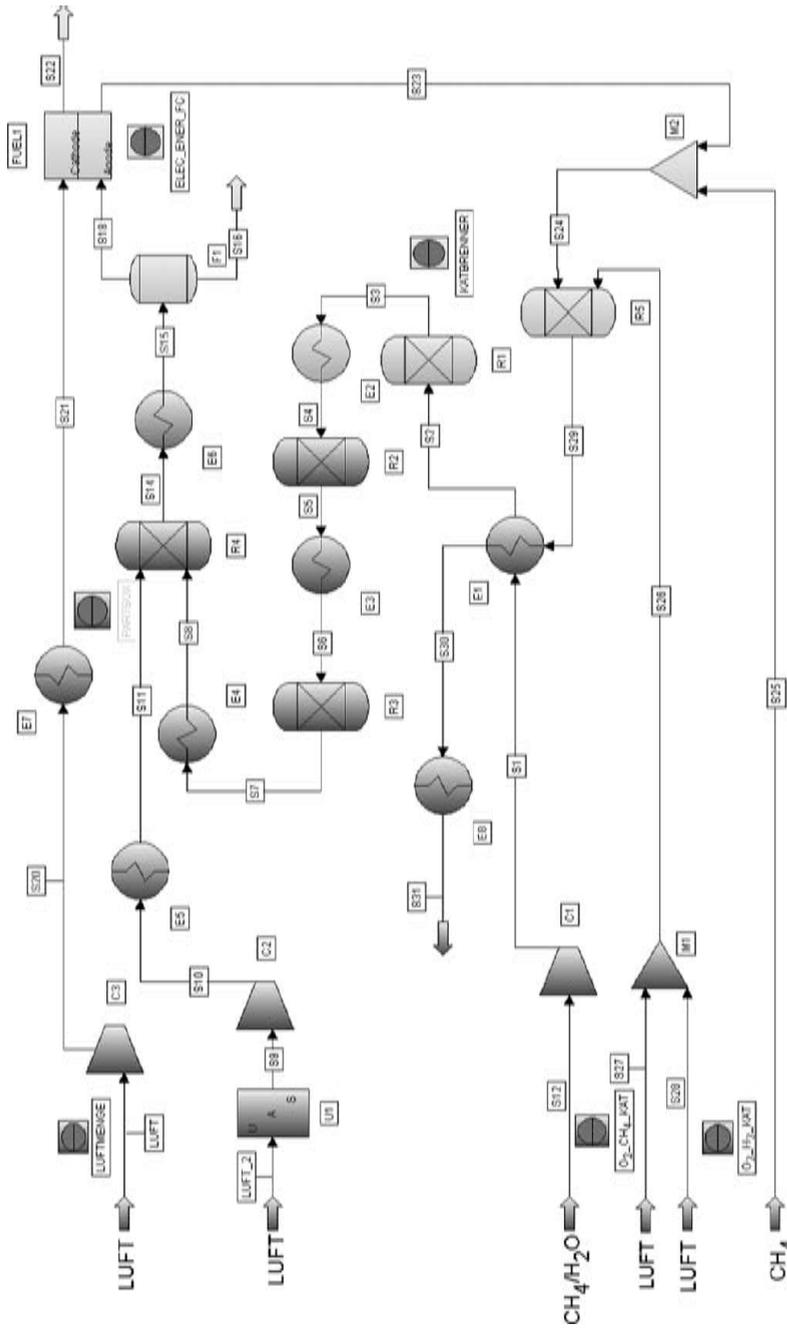


Abb. 5.14 Simulation eines Brennstoffzellensystems mit Dampferformierung von Erdgas zur Wasserstoffherzeugung und Verstromung in einer Membran-Brennstoffzelle (PEFC) mit Luft als Oxidant (Software-Paket PRO II von Simulation Science)

Erdgases. Mit einer derartigen Prozeßsimulation läßt sich beispielsweise ein Brennstoffzellensystem für die Haustechnik beschreiben.

Die Brennstoffzelle steht in diesem Verfahren in einem engen Zusammenhang mit den vorgeschalteten verfahrenstechnischen Einheiten. Der Wasserstoff für die Brennstoffzelle wird durch Dampfreformierung von Erdgas bereitgestellt. Das Brenngas enthält neben Wasserstoff als gewünschter Hauptkomponente noch Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Da CO ein starkes Katalysatorgift für die Brennstoffzellenanode ist, muß es in einem nachgeschalteten Reaktor durch selektive Oxidation mit Luftsauerstoff zu CO₂ oxidiert werden. Die einzelnen *unit operations* in der Peripherie, wie Reformier, Gasnachbehandlung, Wärmetauscher, Luftverdichter, etc., können mit dem Simulationsprogramm PRO II von Simulation Science nachgebildet werden (siehe Abb. 5.14). Für die Brennstoffzelle wurde ein makrokinetisches Modell mit Hilfe von FORTRAN programmiert. Mit derartigen Programmen können nun eine ganze Reihe von Fallstudien unter Variation der Betriebsparameter der Brennstoffzelle, wie Druck, Temperatur, Feuchte des Brenngases und der Luft, etc., durchgeführt werden. Ausgabegröße kann dann z. B. der Wirkungsgrad der Brennstoffzellen bzw. des Gesamtsystems sein [15].

Mit der Verbesserung der Simulationsprogramme zur Prozeßmodellierung bedient man sich in den letzten Jahren vermehrt der ganzheitlichen integrierten Miniplant-Technologie. Diese ist eine Kombination von experimenteller Miniplant-Technik mit der Prozeßsimulation [3]. Die Versuchsanlage enthält alle Komponenten der zukünftigen Produktionsanlage, die von den Dimensionen her noch denen im Labor entsprechen. Die Anlage simuliert den wochenlangen Dauerbetrieb. Um die Betreiberkosten gering zu halten, ist sie meist automatisiert und mit standardisierten Bauteilen der Meß- und Regeltechnik ausgestattet. Das Ziel dieser Technik ist, daß in einer Kombination mit der mathematischen Simulation der Bau und Betrieb einer wesentlich kostenintensiveren größeren Technikums- oder Pilotanlage vermieden werden kann. Das *scale up* kann dann im günstigsten Fall direkt vom Labor in die Produktionsanlage erfolgen.

Nach der simultanen Verfahrensentwicklung und der Analyse der Einzelschritte steht nach dem Ablaufplan in Abb. 5.4 und Tab. 5.1 die Entscheidung an, ob letztendlich das Verfahren in den Produktionsmaßstab übertragen wird oder ob Verbesserungen auf den einzelnen Entwicklungsebenen erforderlich sind. In der konventionellen Verfahrensentwicklung dauerte der Prozeß von den ersten Laborversuchen bis zur Erstellung der Produktionsanlage ca. 8 bis 15 Jahren. Durch die heute mögliche Verknüpfung von mathematischer Modellierung mit statistischer Versuchsplanung und integrierter Miniplant-Technologie kann die Entwicklungszeit auf 2 bis 7 Jahre reduziert werden [16].

5.2.3

Verfahrenskosten

Die Gesamtkosten eines elektrochemischen Prozesses setzen sich aus den in Tab. 5.6 genannten Anteilen zusammen.

Tab. 5.6 Kostenarten in einem elektrochemischen Produktionsverfahren

Kostenart	Erläuterung
feste Kosten (K_{Fix})	<ul style="list-style-type: none"> - Entwicklungskosten - Investition der Anlage (einschließlich Grundstück und Gebäude) - Abschreibung
Betriebskosten (K_{Betr})	<ul style="list-style-type: none"> - Rohstoffe - Betriebsstoffe (Elektrolyt, Lösungsmittel, Zusatzstoffe, etc.) - elektrische Energie - Analytik - Umweltschutz und Entsorgung - Versicherungen
Instandsetzungskosten (K_{Inst})	<ul style="list-style-type: none"> - Wartung - Elektroden, Separatoren - Reparatur

Die Gesamtkosten (K_{ges}) des Verfahrens ergeben sich dann aus der Summe der einzelnen Anteile:

$$K_{\text{ges}} = K_{\text{Fix}} + K_{\text{Betr.}} + K_{\text{Inst}} \quad (5-4)$$

Wenn man die Gesamtkosten auf die Jahresproduktion P der Anlage bezieht, erhält man die Produktionskosten K_p :

$$K_p = \frac{K_{\text{ges}}}{P} \quad (5-5)$$

Die Produktionskosten kann man in einen elektrochemischen Anteil – ($K_{\text{Fix}} + K_{\text{Betr}} + K_{\text{Inst}})_{\text{el}}$ – und in einen Anteil der Peripherie – ($K_{\text{Fix}} + K_{\text{Betr}} + K_{\text{Inst}})_{\text{Peripherie}}$ – aufteilen. Damit lassen sich die Produktionskosten mit Gl. 5-4 und 5-5 wie folgt ausdrücken:

$$K_p = \frac{\left\{ (K_{\text{Fix}} + K_{\text{Betr}} + K_{\text{Inst}})_{\text{el}} + (K_{\text{Fix}} + K_{\text{Betr}} + K_{\text{Inst}})_{\text{Peripherie}} \right\}}{P} \quad (5-6)$$

Die spezifischen Kosten erhält man, wenn man die Produktionskosten auf die Kosten für die notwendige elektrische Energie bezieht. Die spezifischen Kosten einer Elektrolyseanlage sind im allgemeinen von der Jahresproduktionsrate abhängig und folgen in erster Näherung einer Kurve wie in Abb. 5.15 dargestellt.

Je höher die Jahresproduktion in einem Elektrolyseverfahren ist, desto geringer werden naturgemäß die spezifischen Kosten. So sind die spezifischen Kosten in einem elektrochemischen Verfahren zur Produktion von Grundchemikalien, wie Chlor oder Aluminium, naturgemäß viel geringer als im Fall der Herstellung von Spezialchemikalien, wo nur mit einer Jahresproduktion von einigen Tonnen zu rechnen ist. Erfahrungen aus der chemischen Industrie zeigen, daß die Investitions-

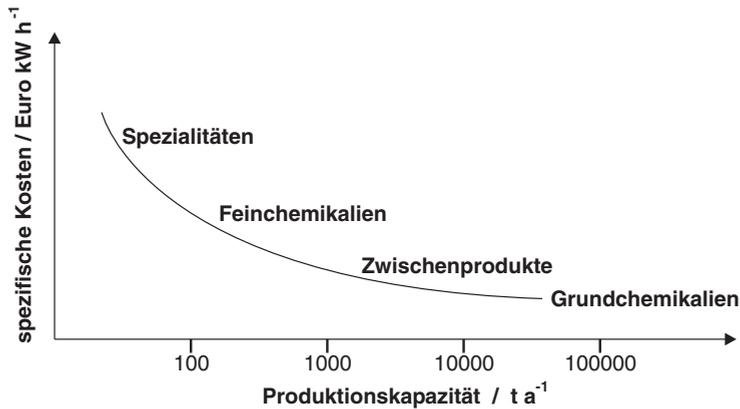


Abb. 5.15 Spezifische Kosten eines Produkts als Funktion der Produktionskapazität pro Jahr

kosten bei einem elektrochemischen Verfahren mit einer Jahresproduktion von bis zu 10 000 Tonnen etwa nur 30 bis 40 % der Gesamtkosten ausmachen. Dabei hat der elektrochemische Reaktor einen Anteil bis zu 10 % an den Gesamtkosten [17]. An den gesamten Produktionskosten haben die Stromkosten einen Anteil von etwa 25 % [11].

Die spezifischen Kosten bei galvanischen Elementen bezieht man in der Regel bei einer Batterie auf den Energieinhalt, bei einer Brennstoffzelle auf die Leistung der Einheit. Statt der Jahresproduktion rechnet man meistens mit Stückzahlen. Ansonsten ergibt sich im Prinzip ein ähnlicher Verlauf der spezifischen Kosten wie in Abb. 5.15.

Zu Beginn einer Entwicklung wird ein Produkt relativ teuer sein, weil die Produktionskapazität bzw. die Stückzahlen noch gering sind und die Entwicklungskosten auf den Endpreis umgelegt werden. Dieser Zeitpunkt wird in Abb. 5.16 mit dem Stand der Technik bezeichnet. Mit der weiteren Verfahrensoptimierung, der Entwicklung neuer Konzepte und der Verwendung von kostengünstigeren Materialien kann in der Regel bei den Kosten ein deutlicher Sprung nach unten erreicht werden. Eine weitere Senkung der spezifischen Kosten erfolgt dann durch die Automatisierung und die Massenfertigung. Die Kostensenkung erfolgt insgesamt nach der in Abb. 5.16 skizzierten Lernkurve.

Ein Beispiel ist wiederum die Brennstoffzellentechnologie. In den Forschungs- und Entwicklungsabteilungen der Industrie wird in den letzten Jahren mit einer großen Intensität an der Entwicklung von neuen Verfahren und Anlagen gearbeitet. Es lässt sich trefflich darüber streiten, in welchem Bereich der Lernkurve in Abb. 5.16 sich die Brennstoffzellentechnologie befindet. Die System- und Verfahrensanalyse zeigt eindeutige Vorteile gegenüber konventionellen Energietechniken (siehe Abschnitt 5.2.1). Auf der anderen Seite sprechen insbesondere noch die hohen Kosten für die Brennstoffzelle gegen eine breite Markteinführung.

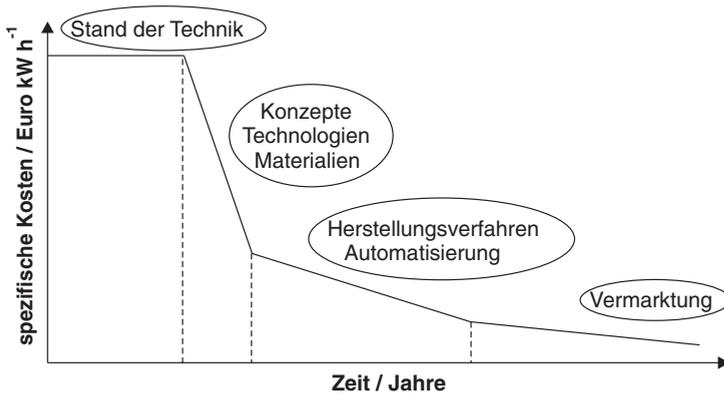


Abb. 5.16 Lernkurve für die Kostenreduktion in einer Produktentwicklung

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen über Verfahrenskosten wollen wir uns im folgenden auf den elektrochemischen Reaktor konzentrieren. Die wichtigste Strategie für die Minimierung der Produktionskosten ist im Fall der Elektrolyse die Optimierung des aufzubringenden Gesamtstroms. Bei Beachtung der gesamten Elektrodenfläche ist es entsprechend die Stromdichte. Mit steigendem Strom steigt zwar wie erwünscht der Umsatz und die Raum-Zeit-Ausbeute an. Auf der anderen Seite nimmt bei einem galvanostatischen Betriebsmodus mit steigendem Strom auch die Reaktorspannung zu. Damit steigt insgesamt der Energieaufwand für die Produktherstellung. Gleichzeitig steigt der Leistungsbedarf für den Stofftransport, weil die Pumpen einen größeren Volumenstrom fördern müssen.

In einer einfachen Abschätzung betrachten wir die elektrochemischen Gesamtkosten $(K_{\text{ges}})_{\text{el}}$ [18]. In Abweichung von Gl. 5-4 identifizieren wir mit $(K_{\text{ges}})_{\text{el}}$ in diesem Fall die folgenden Kostenanteile für einen elektrochemischen Reaktor:

- K_E : Kosten für die elektrische Energie
- K_I : Investitionskosten für die Herstellung des Reaktors
- K_{St} : Kosten für den Stofftransport im Reaktor

Die Kosten für den Betrieb eines elektrochemischen Reaktors setzen sich unter diesen Voraussetzungen wie folgt zusammen:

$$(K_{\text{ges}})_{\text{el}} = K_E + K_I + K_{St} \quad (5-7)$$

Man erkennt in Gl. 5-7 im Vergleich mit Tab. 5.5, daß wir bei dieser Betrachtung insbesondere die Instandsetzungskosten und die Entwicklungskosten nicht berücksichtigen.

Die Energiekosten (K_E) sind gegeben durch:

$$K_E = b \cdot Q \cdot U_R(I) \quad (5-8)$$

Der Faktor b steht für die Energiekosten, die in kWh angegeben werden. Nach Gl. 5-8 hat der Faktor b die Einheit Euro kWh^{-1} . In Gl. 5-8 ist Q die für die gesamte Elektrolyse erforderliche Ladungsmenge, die in der Einheit Ah angegeben wird. Die Zellspannung ist abhängig vom Reaktorstrom und ergibt sich mit allen Überspannungsanteilen nach Gl. 4-83. Mit dem Gesamtwiderstand des Reaktor R_R :

$$R_R = \frac{U_R(I)}{I} \quad (5-9)$$

und mit der Beziehung $Q = I \cdot t$ wird aus Gl. 5-8:

$$K_E = b \cdot t \cdot I^2 \cdot R_R \quad (5-10)$$

Die Energiekosten steigen also quadratisch mit dem Strom an und sind proportional zum Gesamtwiderstand im Reaktor. An dieser Stelle sollte deshalb nochmals darauf hingewiesen werden, daß die Minimierung der Reaktorspannung und damit die des Reaktorwiderstands vor dem Hintergrund der Energiekosten eine der wichtigsten verfahrenstechnischen Aufgaben in der ECVT ist.

Für die Investitionskosten (K_I) wird vereinfachend angenommen, daß sie proportional mit der gesamten Elektrodenfläche A des Reaktors steigen:

$$K_I = a \cdot A \quad (5-11)$$

wobei der Faktor a für die Kosten pro Elektrodenfläche steht (in der Einheit Euro m^{-2}).

Die Kosten für den Stofftransport ergeben sich hauptsächlich aus der Leistungsaufnahme W der verwendeten Rührer und Pumpen. Mit der Elektrolysezeit t ergibt sich für K_{St} :

$$K_{St} = b \cdot W \cdot t \quad (5-12)$$

Damit berechnen sich die elektrochemischen Kosten mit Gl. 5-7 wie folgt:

$$\left(K_{\text{ges}}\right)_{\text{el}} = [b \cdot Q \cdot U_R(I)] + [a \cdot A] + [b \cdot W \cdot t] \quad (5-13)$$

Diese Gleichung kann mit Gl. 5-10, der Beziehung $Q = I \cdot t$ und einer Erweiterung von Gl. 5-11 und 5-12 mit Q wie folgt formuliert werden:

$$\left(K_{\text{ges}}\right)_{\text{el}} = (b \cdot Q \cdot I \cdot R_R) + \frac{(a \cdot A) \cdot Q}{I \cdot t} + \left(\frac{b \cdot W \cdot Q}{I}\right) \quad (5-14)$$

Den optimierten Strom erhält man durch Differentiation von Gl. 5-14 nach dem Strom und Nullsetzen der Steigung:

$$\frac{d\left(K_{\text{ges}}\right)_{\text{el}}}{dI} = 0 = b \cdot Q \cdot R_R - \left(\frac{\frac{(a \cdot A) \cdot Q}{t} + b \cdot W \cdot t}{I^2}\right) \quad (5-15)$$

Gl. 5-15 kann umformuliert werden und mit dem optimierten Strom I_{opt} erhält man folgenden Ausdruck:

$$I_{\text{opt}} = \left(\frac{\frac{a \cdot A}{t} + b \cdot W}{b \cdot R_R} \right)^{0,5} \quad (5-16)$$

Der optimale Strom für den Reaktor ist demnach abhängig von dem Investmentfaktor a , dem Preis für die elektrische Energie mit dem Faktor b und dem Gesamtwiderstand des Reaktors R_R . Abb. 5.17 zeigt schematisch den Verlauf der Energie-, Investitions- und Stofftransportkosten als Funktion der Stromdichte.

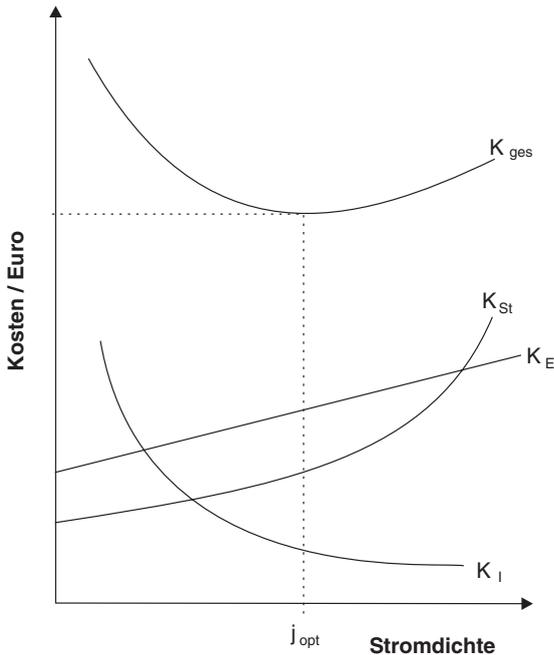


Abb. 5.17 Kostenanteile beim Betrieb eines elektrochemischen Reaktors mit dem Verlauf der Gesamtkosten (K_{ges}), Kosten für den Stofftransport (K_{St}), Energiekosten (K_{E}) und Investitionskosten (K_{I})

5.3

Qualitätsmanagement

Grundkenntnisse über Qualitätsmanagement und Methoden der Fehleranalyse und -behebung gehören zunehmend zum Instrumentarium des Verfahreningenieurs in der ECVT.

Mit Qualität bezeichnet man die Gesamtheit der Merkmale eines Produkts oder eines Verfahrens bezüglich ihrer Eignung, festgelegte und vorausgesetzte Erforder-

nisse zu erfüllen. Verfahrensunabhängige Festlegungen liefern in der Regel die gesetzgeberischen Rahmenbedingungen wie z. B. den Vorschriften zum Umgang mit Chemikalien, zum Umweltschutz, etc., und die Normungen des Produkts. Die Erfordernisse werden vom Kunden, d. h. vom Markt vorgegeben. Qualität bedeutet demnach, die Kundenwünsche hinsichtlich folgender Punkte zu erfüllen [19]:

- Funktion
- Sicherheit und Zuverlässigkeit
- Umweltverträglichkeit
- Lieferzeiten
- Preise
- Beratung und Betreuung

Das Qualitätsmanagement (QM) umfaßt die Methoden und Arbeitsmittel zur Erfüllung der Qualitätsanforderungen. Des weiteren gehört zum QM die Qualitätssicherung sowie die Qualitätsplanung und -verbesserung.

Aus den Anforderungen können die Ziele des Qualitätsmanagement abgeleitet werden. Aus technologischer Sicht steht an erster Stelle das präventive QM. In allen Stadien des elektrochemischen Verfahrens zur Herstellung eines Produkts muß die Qualität gesichert werden. Oberstes Ziel ist die Vermeidung von Fehlern, die zu einer Beschädigung der Anlage oder zu einer Qualitätsminderung des Produkts führen können. Es gilt der Grundsatz der Fehlervermeidung statt Fehlerbehebung.

In dem ganzheitlichen Qualitätsdenken werden funktionsübergreifend alle Phasen vom Einkauf der Rohstoffe über den Betrieb der Anlage bis zum Vertrieb untersucht. Weitere wichtige Bereiche des QM umfassen die Motivation der Mitarbeiter und die innerbetriebliche Kommunikation [19].

Die Bemühungen um Qualitätsverbesserungen werden öffentlich in Zertifikaten dokumentiert, die ein Nachweis für die Qualitätsfähigkeit des Unternehmens sind. Die Zertifizierung wurde 1987 mit der Einführung der ISO-9000 Reihe eingeleitet (weitere Informationen dazu siehe [19]).

Im folgenden wollen wir einige Aspekte des QM in der ECVT diskutieren. Dazu gehört das Messen und Prüfen, Sicherheitsaspekte und Methoden der Fehleranalyse.

5.3.1

Messen und Prüfen

In einem elektrochemischen Verfahren hängt die Qualität des Produkts von der Beherrschung der erlaubten Toleranzen bei der Herstellung ab. Eine Massenproduktion ist nicht möglich, wenn man nicht reproduzierbar produzieren kann.

Die Meß- und Prüftechnik nimmt deshalb einen besonderen Stellenwert innerhalb des QM eines Produktionsbetriebs ein. Hier sei auf den Abschnitt 5.1.3 über Meß- und Regeltechnik verwiesen [8, 9, 19]. Die Prozeßüberwachung erfolgt aus der Sicht der ECVT in erster Linie durch Kontrolle von Zell- und Reaktorspannung, Stromdichte bzw. Gesamtstrom und der Volumenströme.

Die eingesetzten Rohstoffe sollten stets die gleiche Reinheit aufweisen. Das Produkt sollte stets mit gleichbleibender Qualität aus dem elektrochemischen Reaktor

austreten und den weiteren Aufarbeitungsschritten zugeführt werden. Deshalb ist – wie in dem Verfahrensfliessbild der Abb. 5.6 angedeutet – eine entsprechende chemische Analytik notwendig.

Das fertige Produkt muß ständig einer Qualitätskontrolle unterliegen. Die Prüfmethoden sind dabei naturgemäß abhängig von der Art des Produkts bzw. des Verfahrens. In diesem Zusammenhang wird wieder auf die weiterführende Literatur verwiesen [19].

5.3.2

Sicherheit

Die Sicherheitsaspekte in der ECVT können in zwei Gruppen eingeteilt werden:

1. Sicherheitsfaktoren bezüglich Reaktorbau und Instandhaltung
2. Sicherheit beim Betrieb des Reaktors

Zu der ersten Gruppe gehören die mechanischen, chemischen und elektrochemischen Parameter. Diese sind allgemeiner Art und müssen wie im Fall der allgemeinen Unfallverhütung beim Bau oder der Instandhaltung beachtet werden. Sicherheitsrisiken resultieren aus nachlässigem Umgang oder aus fehlerhaftem Gebrauch der Anlage. Besonderen Augenmerk sollte bei der Fertigung, der Oberflächenbehandlung und Einbau der Elektroden, Diaphragmen und Dichtungen gelegt werden.

Die zweite Kategorie betrifft Prozeßparameter, wie Temperatur, Druck, pH-Wert des Elektrolyten, Strom und Spannung, Gasentwicklung, Bildung von toxischen Produkten, etc. Hier muß die Sicherheitstechnik entsprechende Maßnahmen vorsehen, wie die Prozeßüberwachung mit Gassensoren und den entsprechenden Alarmeinrichtungen. Im Zusammenhang mit elektrochemischen Verfahren sind hier insbesondere toxische und umweltrelevante Gase, wie CO, SO₂, Cl₂, NO_x, etc., und der Umgang mit Wasserstoff und Sauerstoff in Elektrolyseverfahren und in der Brennstoffzellentechnik zu nennen.

Insbesondere der Stromfluß in einem elektrochemischen Reaktor stellt ein Sicherheitsrisiko dar. Abb. 5.18 zeigt einen Elektrolyseur mit dem möglichen Auftreten von Undichtigkeiten und dem Auftreten von parasitären Strömen, die zu einem Sicherheitsproblem für das Betreiberpersonal werden können [20].

Hautkontakt mit der feuchten Reaktorwand eines Elektrolyseurs kann einen elektrischen Kurzschluß verursachen, wenn keine Sicherheitsmaßnahmen, wie die Isolierung des Bodens oder das Tragen von entsprechenden Schuhen, vorgenommen werden. Unter trockenen Bedingungen ist der Widerstand des menschlichen Körpers höher als 100 kΩ. Feuchte oder gerissene Haut führt zu einem wesentlich geringeren Widerstand [20, 21]. Kleine Ströme von 0,6 bis 1 mA können bereits wahrgenommen werden. Ein Strom von beispielsweise 60 bis 70 mA durch den menschlichen Körper kann unter Umständen zu einem vollständigen Verlust der Muskelkontrolle führen. Darüber hinaus hat die Expositionszeit, d. h. die Dauer des Stromflusses einen wichtigen Einfluß auf die medizinischen Folgen.

Hohe Gleichstromstärken verursachen große Magnetfelder. So darf in der Meßwarte einer Chloralkalielektrolyse kein Betreiber mit einem Herzschrittmacher

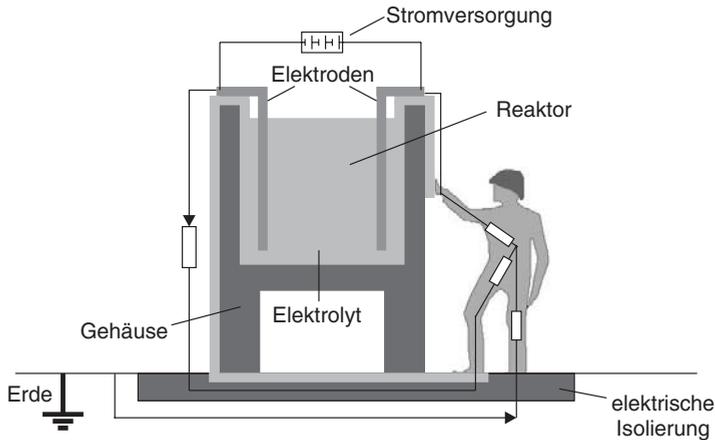


Abb. 5.18 Streuströme beim Reaktorbetrieb und Stromfluß durch den Körper beim Auslaufen von Elektrolyt aus dem Reaktor und mangelnder elektrischer Isolierung (aus [20])

arbeiten. Jedem Besucher einer großtechnischen Chloralkalielektrolyseanlage mit Gleichströmen im Bereich von einigen kA werden die gezeigten Auswirkungen hoher Magnetfelder in Erinnerungen bleiben, wenn er z. B. seine Scheckkarte oder die Armbanduhr nicht vorher abgelegt hat und sich hinterher wundert, daß diese gestört sind oder nicht mehr funktionieren.

Die Reaktorspannung ist aus Sicherheitsgründen ebenso zu beachten. Ein Zellenstapel mit bis zu 400 V Betriebsspannung wird beispielsweise hinsichtlich möglicher Überschläge sicherer sein als ein Reaktor mit noch höheren Spannungen. Die maximal mögliche Reaktorspannung sollte deshalb bei der Planung beachtet werden. Hier arbeitet der elektrochemische Verfahreningenieur mit dem Elektrotechniker zusammen, der die Leistungselektronik zur Bereitstellung des Gleichstroms auslegen muß.

Korrosionsprozesse, die durch auslaufenden Elektrolyten aus dem Reaktor hervorgerufen werden können, schädigen die metallischen Anlagenkomponenten und können die Freisetzung von toxischen und umweltrelevanten Verbindungen zur Folge haben. Hier kann mit entsprechenden konstruktiven, d. h. präventiven Maßnahmen am Reaktor und in der Peripherie und durch entsprechende Sicherheitseinrichtungen – etwa Auffangbecken u.ä. – Abhilfe geschaffen werden.

Es ist selbstverständlich, daß beim Betrieb eines Elektrolyseurs oder einer Brennstoffzellenanlage die allgemeinen Sicherheitsmaßnahmen und Vorschriften zur Unfallverhütung eingehalten werden müssen. Für das Betreiberpersonal müssen entsprechende Schulungsmaßnahmen über die Besonderheiten einer elektrochemischen Anlage durchgeführt werden.

Neben den allgemeinen Sicherheitsvorschriften im Umgang mit gefährlichen Stoffen und bei der Bearbeitung von Werkstoffen sind abschließend noch einige spezielle Sicherheitsaspekte zu nennen, die bei bestimmten elektrochemischen Verfahren zu beachten sind [21]:

- Unfallverhütung und Sicherheit im Umgang mit Chlor in der Chloralkalielektrolyse
- Sicherheit im Umgang mit Chlorit, Chlorat, Perchlorat, Wasserstoffperoxid, Peroxodisulfat, u. a. in den entsprechenden Elektrolysen
- Sicherheit in der Galvanotechnik, insbesondere der Umgang mit cyanidhaltigen Abscheidebädern
- Sicherheit in der Schmelzflußelektrolyse durch hohe Betriebstemperaturen und stark korrosive Salzschnmelzen
- Sicherheit bei Hochdruckelektrolysen
- Sicherheit bei Produktion, Lagerung und Transport von Wasserstoff und Sauerstoff

5.3.3

Fehleranalyse

Beim Bau und Betrieb von elektrochemischen Reaktoren können wie in jedem technischen System eine Reihe von Fehlern auftreten, die den Verfahrensablauf stören können und damit zu kostenintensiven Stillstandszeiten oder zu einer Qualitätseinbuße des Produktes führen. Das erste Problemfeld bezieht sich auf den Reaktionsmechanismus. Die Folge ist eine Herabsetzung der Stromausbeute. Dies ist ein grundsätzliches Problem, und es bezieht sich im eigentlichen Sinn nicht auf die Reaktions- und Verfahrenstechnik. Hier müßten zur Verbesserung weitere Untersuchungen im Labor durchgeführt werden, um die Verwendung neuer Materialien oder eine Änderung der Betriebsbedingungen vorzuschlagen.

Weitere Problemfelder sind die Funktion der Elektroden und das Verhalten des Elektrolyten, die Reaktorkonstruktion und der Reaktorbetrieb. Tab. 5.7 zeigt die Problemfelder für das Auftreten von Fehlern in der ECVT, die Folgen und mögliche Gegenmaßnahmen [22].

Im Sinne eines umfassenden QM bieten sich zur Steigerung der Verfahrens- und Produktqualität folgenden Sicherheitsanalysen an (siehe dazu [2, 3, 19]):

- Fehlerbaumanalyse (engl.: *fault tree analysis, FTA*)
- Fehlermöglichkeits- und Einflußanalyse (engl.: *failure mode and effects analysis, FMEA*)
- Ergebnisablaufanalyse
- Ausfalleffektanalyse
- PAAG-Verfahren (Prognose-Auffinden-Abschätzen der Auswirkungen-Gegenmaßnahmen)

Tab. 5.7 Mögliche Fehlerquellen beim Betrieb von elektrochemischen Reaktoren

Problemfeld	Fehlerquellen	Folgen	Gegenmaßnahme
1.) Selektivität der Produkte	<ul style="list-style-type: none"> – Degradation der Elektrode – ungeteilte Zelle 	<ul style="list-style-type: none"> – Verringerung der Stromausbeute – Bildung von Nebenprodukten 	<ul style="list-style-type: none"> – Reaktionsmechanismus überprüfen – Elektrokatalyse optimieren – Elektrodenpotential überprüfen – Verwendung eines Separators – Modifikation des Stofftransports
2.) Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt	<ul style="list-style-type: none"> – mechanische Effekte an Elektroden – chemische/elektrochemische Effekte (Korrosion) – mikrobielle Einflüsse – Elektrolytaustritt 	<ul style="list-style-type: none"> – Verlust an Aktivität – Verlust an Elektrokatalysatormaterial – Kurzschlüsse – Zerstörung der Zelle und des Reaktors – Sicherheit – hohe Instandsetzungskosten 	<ul style="list-style-type: none"> – Separatoreigenschaften überprüfen – Verwendung von Inhibitoren – Verwendung von Additiven – Dichtungstechnik überprüfen
3.) Konstruktion und Reaktionstechnik	<ul style="list-style-type: none"> – mechanische Effekte – Korrosion – Undichtigkeiten – Montagefehler – Stofftransport – Fehlbedienung beim Betrieb 	<ul style="list-style-type: none"> – Elektrolytaustritt – Streuströme (siehe 2.) – Grenzstrom wird nicht erreicht – Gasaustritt – Druck- und Temperaturanstieg – Zerstörung des Reaktors 	<ul style="list-style-type: none"> – Elektrokatalysator austauschen – Verwendung von Legierungselektroden – Schutzschichten auf Elektroden – Additive im Elektrolyten – Reaktorkonstruktion optimieren – Stofftransport optimieren – Dichtungssystem überprüfen – Meß- und Regeltechnik optimieren
4.) Gasentwicklung	<ul style="list-style-type: none"> – Gasblasenentwicklung zu hoch – Gasaustritt 	<ul style="list-style-type: none"> – kein Kontakt zur Elektrode – Erhöhung des Elektrolytwiderstands – Druckanstieg – Sicherheit (Knallgasreaktion bei H_2 und O_2) 	<ul style="list-style-type: none"> – Verbesserung des Stofftransports – Reaktorkonstruktion optimieren – Dichtungstechnik optimieren

Das PAAG-Verfahren dient insbesondere als Methode zur Identifizierung von möglichen Störungen in einem chemischen Betrieb und wird von der Berufsgenossenschaft Chemie für die Sicherheitsanalyse von Prozessen und Anlagen empfohlen [23].

Bei der Fehlerbaumanalyse geht man von dem unerwünschten Ereignis, d. h. dem Fehler, aus und stellt in einer Baumstruktur die Ausfallursachen dar. Dabei liefert sie bei einer konsequenten Anwendung alle Ereigniskombinationen, die zu dem gewünschten Ergebnis, nämlich der Identifikation und Abstellung des Fehlers führen. Die Auswertung eines Fehlerbaums liefert quantitative und qualitative Ergebnisse der Fehlerursache.

Während die FTA meist nach Auftreten eines Fehlers durchgeführt wird, ist die FMEA eine präventive Methode. Die FMEA analysiert Fehlermöglichkeiten und deren Einfluß in einem frühen Stadium des Entwicklungs- und Fertigungsprozesses. Damit wird eine frühzeitige Qualitätssicherung und -steigerung möglich.

Die FMEA wurde Mitte der 1960er Jahre im Rahmen der Raumfahrttechnik von der NASA in den USA entwickelt. Gerade in dieser Hochtechnologie ist man auf eine vorausschauende Methode angewiesen. Fehler kann man sich besonders in der bemannten Raumfahrt nicht leisten, weil damit das Leben der Astronauten in Gefahr gerät. Neben der Raumfahrt wird die FMEA auch im Militärbereich und in der Kerntechnik angewendet. Die japanische Industrie hat diese Methode auf die Herstellung von Konsumgütern angewendet, um in diesem Bereich einen Qualitätsvorsprung vor der westlichen Konkurrenz zu erreichen. In Deutschland wurde die FMEA im Jahre 1980 unter der Bezeichnung „Ausfalleffektanalyse“ von der Automobilindustrie genormt.

Im Zuge der Entwicklung von Brennstoffzellen für die Haustechnik und den Fahrzeugantrieb bedient man sich in letzter Zeit ebenfalls der FMEA. Weil diese Energieumwandlungstechnik noch nicht auf dem Markt ist, kann man nicht auf eine jahrelange Erfahrung zurückgreifen.

Die Ziele einer systematischen FMEA sind die folgenden:

- frühestmögliche Erkennung kritischer Komponenten und Schwachstellen
- Einschätzung der Risiken
- Risikominimierung
- systematische Arbeit in einem Expertenteam und Nutzung von Synergien
- Erhöhung der Klarheit über den Ablauf des Produkts
- Definition von Verantwortlichkeiten für die Verbesserungs- bzw. Abstellmaßnahmen
- Verringerung der Entwicklungszeit und -aufgaben
- Optimierung der Fertigungsstrategie

Man unterscheidet drei Arten der FMEA:

1. System-FMEA
2. Konstruktions-FMEA
3. Prozeß-FMEA

a)

Fehlermöglichkeiten und Einflußanalyse				System: Li-Ionen Akku	Erstellt vor	Datum:	
Prozeß-FMEA							
		Risikobewertung 1. Planungsphase	Risikobewertung verbesserter Zustand				
 FACHHOCHSCHULE MANNHEIM <small>Hochschule für Technik und Gestaltung</small>	1						
Arbeitsschritt 2	Fehlerart 3	Fehlerfolge 4	mögliche Fehlerursache 5	empfohlene Maßnahmen 7	Wirkung 8	9	
		6	A B E Z	R P Z	A B E Z	R P Z	

- 1. Stammdaten
- 2. Prozeßbeschreibung
- 3. mögliche auftretende Fehler
- 4. mögliche Fehlerfolgen
- 5. mögliche Fehlerursachen
- 6. erste Risikobewertung
- 7. Maßnahmen
- 8. Wirkung
- 9. zweite Risikobewertung

b)

 FACHHOCHSCHULE MANNHEIM <small>Hochschule für Technik und Gestaltung</small>		Fehlermöglichkeiten und Einflußanalyse System: Li-Ionen Akku Prozeß-FMEA				Erstellt von:		Ereldatum:	
						B. Moesnek			
Arbeitsschritt	Fehlerart	Fehlerfolge	Mögliche Fehlerursache	Risikobewertung 1. Planungsphase		Risikobewertung verbesserter Zustand			
				A u f t e r u n g	E n t d e c k b a r k e t i z	A u f t e r u n g	E n t d e c k b a r k e t i z		
Handhabung	Deformation	defekt	Fallen lassen Kollision	6	2	4	2	48	
	Kurzschluß	Brand	Unachtsamkeit	5	3	3	3	81	
	Verpölung	Brand	Unachtsamkeit	7	7	2	7	126	
	Sicherheitsventil beschädigt	Zelle kaputt	Anschlüsse zu fest angezogen	8	7	2	7	126	
				7	9	2	9	126	
		Anschluß- schraube zu lang	7	9	2	7	126		
						Empfohlene Maßnahmen Transport nur in Schutzverpackung wenn möglich nur mit nicht leitenden Werkzeugen arbeiten Pole eindeutig kenntlich machen Schrauben nur mit Drehmoment- schlüssel anziehen nur die vorgesehenen Schrauben verwenden			

Abb. 5.19 Prozeß-FMEA
 a) Aufbau des Formblatts
 b) Beispiel aus einer Prozeß-FMEA zur Handhabung von Li-Ionen-Batterien [24]

Die System-FMEA untersucht die Funktionstüchtigkeit der einzelnen Systemkomponenten im Zusammenspiel innerhalb des Gesamtsystems. Sie beschreibt die Schnittstellen zwischen den einzelnen Komponenten, ohne die Komponenten selbst zu untersuchen. Ein Beispiel wäre hier ein Brennstoffzellensystem und das Zusammenwirken des elektrochemischen Reaktors mit der Brenngasbereitstellung durch einem Reformier und der nachgeschalteten Gasnachbehandlung.

Die System-FMEA ist der Konstruktions-FMEA vorgeschaltet. Die Konstruktions-FMEA untersucht die Komponenten eines Systems hinsichtlich der Erfüllung beschriebener Teilfunktionen. Aus diesen lassen sich bekannte und potentielle Fehler ableiten.

Die Prozeß-FMEA schließlich betrachtet die einzelnen Arbeitsschritte innerhalb der Arbeitsfolge in einem Prozeß. Der einzelne Schritt ist detailliert zu analysieren und die risikoarme Machbarkeit aufzuzeigen.

Nach dem Erstellen der Stammdaten wird der Prozeß beschrieben und die einzelnen möglichen Fehler identifiziert. Die einzelnen Fehler werden nach einer von 1 bis 10 reichenden Skala bewertet. Zur Fehlerbewertung gehört:

- Auftreten (A) : Beurteilung der Wahrscheinlichkeit eines Fehlers.
- Bedeutung (B): Welche Auswirkungen hat das Auftreten des Fehlers?
- Entdeckung (E): Ist der Fehler rechtzeitig zu entdecken?

Für die Festlegung des einzelnen Faktors gibt es keinen generellen Maßstab. Dies muß in dem Projektteam, das die FMEA erstellt, im Konsens erfolgen.

Die drei Faktoren fließen in die Risikoprioritätszahl (RPZ) ein. Diese ist als Produkt der einzelnen Faktoren aus A, B und E definiert:

$$RPZ = A \cdot B \cdot E \quad (5-17)$$

Abb. 5.19 zeigt ein Formblatt einer Prozeß-FMEA für die Handhabung von Li-Ionen-Batterien. Im Umgang mit diesen Batterien ergeben sich möglicherweise Sicherheitsprobleme, wenn der Batteriekörper zerstört wird und mit Wasser in Kontakt kommt.

Nach der Ermittlung der RPZ in der Planungsphase werden die Maßnahmen zur Abstellung bzw. Vermeidung des Fehlers im Projektteam erarbeitet. Durch die eingeleiteten Maßnahmen werden die fehlerhaften Zustände verbessert. Nach der Risikobewertung des verbesserten Zustands sollte sich der Wert für die RPZ entsprechend vermindern.

Die FMEA wird vor dem Auftreten von Fehlern durchgeführt. Mit dem FMEA-Formblatt (siehe Abb. 5.19) können abschließend folgende Ziele zur fehlerverhütenden Produkt- und Verfahrensentwicklung erreicht werden:

- Vermeidung der Fehlerursache
- Verringerung der Auftretswahrscheinlichkeit von Fehlern
- Verringerung der Bedeutung in der Auswirkung
- Erhöhung der Entdeckungswahrscheinlichkeit von Fehlern während der Entwicklung oder der Produktfertigung

5.3.4

Umweltmanagement

Ein betriebliches Umweltmanagement sorgt dafür, daß Umweltschutzanforderungen bei allen Planungs-, Durchführungs- und Überwachungsaufgaben systematisch berücksichtigt und Schwachstellen frühzeitig behoben werden. Ein wichtiger Schwerpunkt muß dabei auf dem produktionsorientierten Umweltschutz liegen, der sich aus gesetzlichen Auflagen zur Einhaltung von Betriebsgenehmigungen und Emissionsgrenzwerten ergibt. An die Seite des gesetzlich geregelten Umweltschutzes ist in den vergangenen Jahren in der chemischen Industrie eine betriebliche Umweltpolitik getreten, die Umweltschutz als aktive Gestaltungsaufgabe sieht. Mit Hilfe von Öko-Audits werden Ziele, Instrumente und Maßnahmen festgelegt, um Umweltauswirkungen der Produktion weiter zu reduzieren [19, 25].

Auf der produktionsorientierten Ebene gewinnt die systematische Erfassung umweltrelevanter Daten immer größere Bedeutung. Hier sind die Ökobilanzen zur Ermittlung der Stoffströme für Herstellung, Gebrauch und Entsorgung eines Produkts zu nennen. Die Grundlage der Bilanzierung ist eine Input/Output-Betrachtung der Energie- und Stoffströme einschließlich der auftretenden Emissionen. Damit kann man die Auswirkungen eines Produkts auf die Umwelt feststellen und den elektrochemischen Prozeß sowie die Produkte kontinuierlich optimieren.

Ein Beispiel für eine Produktökobilanz ist der Lebenszyklus von Batterien (Abb. 5.20). Da im Lebenszyklus eines Bleiakkumulators eine Vielzahl von Produktlinien vorhanden sind, beschränkt sich das Schema in Abb. 5.20 auf die Rohstoffbereitstellung, den betrieblichen Herstellungsprozeß sowie auf den Nutzungszyklus der Batterie. Zunehmend wichtiger wird in diesem Zusammenhang die Rückgabe von Batterien an den Hersteller mit der anschließenden Sortierung und der Entwicklung von an den Batterietyp angepaßten Entsorgungs- und Recycling-Verfahren (siehe dazu [26]).

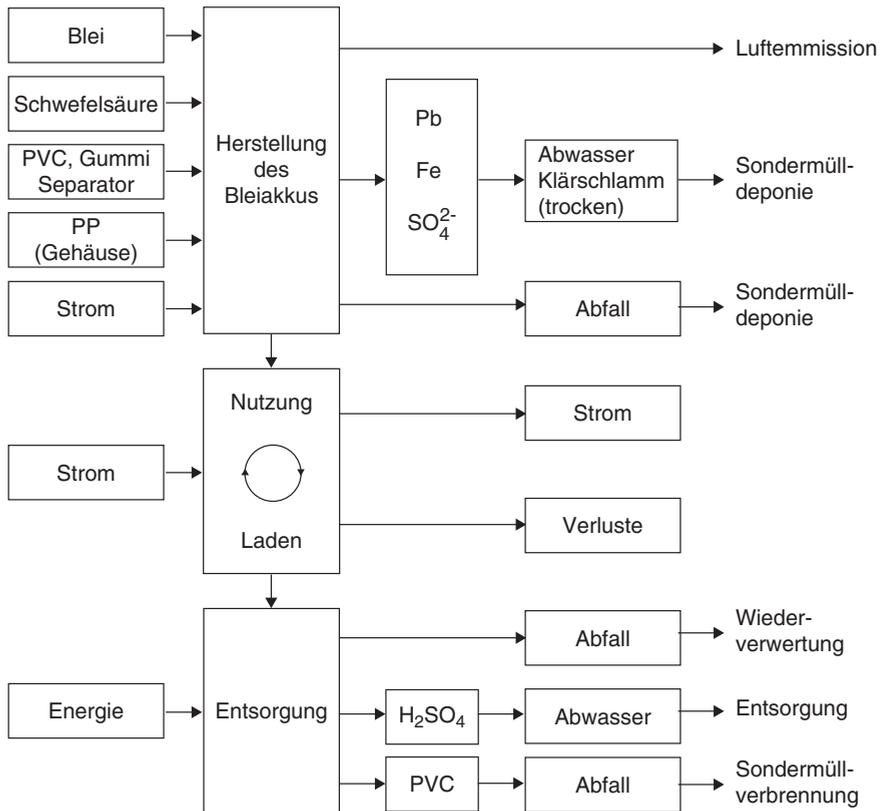


Abb. 5.20 Lebenszyklus eines Bleiakкумуляtors

Literatur

- 1 H. Schöne: *Standortplanung, Genehmigung und Betrieb umweltrelevanter Industrieanlagen. Rechtliche Grundlagen*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 2000.
- 2 K. Sattler, W. Kasper: *Verfahrenstechnische Anlagen – Planung, Bau und Betrieb*, 2 Bände, Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
- 3 G.H. Vogel: *Verfahrensentwicklung – Von der ersten Idee zur chemischen Produktionsanlage*, Wiley-VCH: Weinheim, 2002.
- 4 E. Blass: *Entwicklung verfahrenstechnischer Prozeß – Methoden, Zielsuche, Lösungssuche, Lösungsauswahl*, 2. vollst. überarb. Aufl., Springer: Berlin, 1997.
- 5 P. Bender, J. Hoffmann, U. Würtenberger: *Konstruktion und Bau einer Membran-Brennstoffzelle*, Studienarbeit, Fachhochschule Mannheim – Hochschule für Technik und Gestaltung, Mannheim, 1999.
- 6 F. Goodridge, K. Scott: *Electrochemical Process Engineering – A Guide to the Design of Electrolytic Plant*, Plenum Press: New York, London, 1995.
- 7 M. Zlokarnik: *Scale Up – Modellübertragung in der Verfahrenstechnik*, Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
- 8 J. Hoffmann: *Taschenbuch der Messtechnik*, Fachbuchverlag Leipzig, 1999.

- 9 J. Hengstenberg, B. Sturm, O. Winkler: *Messen, Steuern und Regeln in der Chemischen Technik*, Band 1: Betriebsmeßtechnik 1 – Messung von Zustandsgrößen, Stoffmengen und Hilfsgrößen, Band 2: Betriebsmeßtechnik 2 – Messung von Stoffeigenschaften und Konzentrationen, Band 3: Meßwertverarbeitung zur Prozeßführung 1 – Analoge und binäre Verfahren, Band 4: Meßwertverarbeitung zur Prozeßführung 2 – Digitale Verfahren, Springer: Heidelberg, 1994.
- 10 H. Unbehauen: *Control Systems*, in: M. I. Ismail (Hrsg.), *Electrochemical Reactors – Their Science and Technology*, Part A: Fundamentals, Electrolyzers, Batteries and Fuel Cells, Elsevier: Amsterdam, 1989, 344–364.
- 11 H. Pütter: *Chancen und Grenzen für neue elektrochemische Prozesse in der chemischen Industrie*, in: U. Stimming, W. Lehnert, *Elektrochemische Verfahrenstechnik – Energietechnik, Stoffgewinnung, Bioelektrochemie, GdCh Monographie Bd. 9*, Frankfurt/M., 291–300.
- 12 Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg): *Agenda 21 – Konferenz der Vereinten Nationen für Umwelt und Entwicklung im Juni 1992 in Rio de Janeiro*, Bonn, 1992.
- 13 B. Höhle, P. Biedermann: *Vergleichende Analyse von PKW-Antrieben der Zukunft mit Verbrennungsmotoren oder Brennstoffzellen-Systemen*, in: VDI-Berichte 1378: Batterie-, Brennstoffzellen- und Hybrid-Fahrzeuge, VDI-Verlag: Düsseldorf, 1998, 171–183.
- 14 E. Futterer, M. Munsch: *Flow-Sheeting-Programme für die Prozeßsimulation*, Chem.-Ing.-Techn., 62 (1990) 9–16.
- 15 J. Friedemann: *Entwicklung eines Parameter-Modells für ein Membran-Brennstoffzellen-System und Implementierung in das Softwarepaket PRO II*, Diplomarbeit, Fachhochschule Mannheim – Hochschule für Technik und Gestaltung, November 2001.
- 16 BASF Aktiengesellschaft (Hrsg.): *Moderne Verfahrenstechnik – Theorie, Simulation, Experiment*, Broschüre, 1998.
- 17 D. Degner: *Scale-up of Electroorganic Processes: Some Examples for a Comparison of Electrochemical Synthesis With Conventional Syntheses*, in: N. Weinberg, B.V. Tilak (Hrsg.), *Technique of Electroorganic Synthesis*, Part III, Wiley: New York, 251–282.
- 18 D. Pletcher, F.C. Walsh: *Industrial Electrochemistry*, 2nd Ed., Blackie Academic & Professional: London, Paperback Edition, 1993, 67 ff.
- 19 E. Hering, J. Triemel, H.-P. Blank (Hrsg.): *Qualitätsmanagement für Ingenieure*, 5. Aufl., Springer: Berlin, 2003.
- 20 N. Anastasijevic, S. Laibach, W. Kühn, M. Schweitzer: *Stray Current Control in Electrolysis Plant*, in: J.A. Gonzalez, J.E. Dutrizac, G.H. Kelrall (Hrsg.), *Proceedings of 31th Annual Hydrometallurgy Meeting, Electrometallurgy 2001, Toronto/Canada*, 26.–29.08.2001, 2001, 319–328.
- 21 F. Hine, M.I. Ismail: *Design Concepts in Electrochemical Processes and Engineering*, in: M.I. Ismail (Hrsg.), *Electrochemical Reactors: Their Science and Technology*, Part A, Elsevier: Amsterdam, 1989, 54–91.
- 22 M.I. Ismail, F. Hine, H. Vogt: *Traditional Problems with Electrochemical Reactors*, in: M.I. Ismail (Hrsg.), *Electrochemical Reactors: Their Science and Technology*, Part A, Elsevier: Amsterdam, 1989, 114–143.
- 23 J. Krekel, R. Polke: *Qualitätssicherung bei der Verfahrensentwicklung*, Chem.-Ing.-Techn., 64 (1992) 528–535.
- 24 B. Mocsnek, J. Friedrich: *Test einer 38 Ah-Lithium-Ionen-Zelle für Traktionsanwendungen*, Studienarbeit, Fachhochschule Mannheim – Hochschule für Technik und Gestaltung, Mannheim, 2002.
- 25 G.F. Kamiske, D. Butterbrodt, M. Dannich-Kappellmann, U. Tammler: *Umweltmanagement – Moderne Methoden und Techniken zur Umsetzung*, Hanser: München, 1995.
- 26 W. Baumann, A. Muth: *Batterien – Daten und Fakten zum Umweltschutz*, Springer: Heidelberg, 1996.

6

Elektrolyseverfahren

Nach der Behandlung der verfahrenstechnischen Grundlagen in den Kap. 2 bis 5 sollen in diesem Kapitel einige Beispiele für Elektrolyseverfahren vorgestellt werden. Das Ziel ist hierbei nicht eine vollständige Aufzählung. Vielmehr soll zum einen der Schwerpunkt auf die wirtschaftlich-technische Bedeutung der Elektrolysen für die chemische Industrie insgesamt gelegt werden. Zum anderen ist es das Ziel, das bisher Gelernte aus der elektrochemischen Reaktions- und Verfahrenstechnik zu vertiefen. Nach Möglichkeit soll nicht nur der elektrochemische Reaktor, sondern auch die verfahrenstechnischen Einheiten in seiner Peripherie mit einbezogen werden (siehe Abb. 5.9). Dabei sind folgende Fragen von Interesse:

- Welche Roh- bzw. Eingangsstoffe werden eingesetzt?
- Wie müssen Roh- und Betriebsstoffe vorbehandelt und gereinigt werden?
- Welcher elektrochemische Reaktor wird eingesetzt und wie wird dieser betrieben?
- Welche verfahrenstechnischen Schritte sind bei der Produktaufarbeitung notwendig?
- Können Betriebsstoffe in den Prozeß zurückgeführt werden?
- Wie groß ist der spezifische Energieverbrauch für das Produkt?

Aus folgenden Bereichen werden elektrochemische Verfahren diskutiert:

- Herstellung und Verarbeitung von Metallen
- großtechnische Herstellung von Chlor und Natronlauge
- anorganische und organische Synthesen
- elektrokinetische Effekte
- elektrochemische Umwelttechnik

6.1

Technische Elektrochemie der Metalle

Die elektrochemischen Verfahren sind im Zusammenhang mit der Herstellung und Verarbeitung von Metallen sehr vielfältig und reichen von der hydrometallurgischen Metallgewinnung mit weltweit einigen Millionen Jahrestonnen über die

Metallabscheidung für Leiterplatten und der Fertigung von Bauteilen in der Mikrosystemtechnik bis hin zur Nanotechnologie, wenn es dort beispielsweise um die Herstellung von Katalysatoren geht.

Folgende Verfahren aus der ECVT haben im Zusammenhang mit Metallen große technische Bedeutung:

- Gewinnungselektrolysen
- Metallreinigung (Raffination)
- Galvanotechnik
- Metallbearbeitung

Darüber hinaus werden in der chemischen Industrie eine Vielzahl von Metallverbindungen für Synthesen verwendet. In diesem Zusammenhang kann die Entsorgung insbesondere von Schwermetallen ein Problem darstellen. Elektrochemische Umwelttechniken zur Behandlung von schwermetallhaltigem Abwasser werden in Abschnitt 6.6 behandelt.

6.1.1

Metallgewinnungselektrolysen

Metalle kommen in der Natur bis auf Edelmetalle, wie Pt, Au, Ag, etc. (in geringen Mengen auch Cu), nicht in reiner Form vor und müssen durch Reduktion aus ihren meist oxidischen oder sulfidischen Erzen gewonnen werden.

Mit Hilfe der pyrometallurgischen Methoden wird das Metall unter Energiezufuhr durch ein Reduktionsmittel, wie C, CO, H₂, Al, Si, etc., oder durch thermische Zersetzung von Metallverbindungen gewonnen. Die Elektrolyseverfahren gehören zu den hydrometallurgischen Verfahren, in die auch die Schmelzflußelektrolysen eingeordnet werden.

Die Reduktion des Metalls erfolgt in einem kontinuierlichen Prozeß an der Kathode in einem Elektrolyten, in dem das gewünschte Metall in ionischer Form gelöst ist. Da die Metall-Ionenkonzentration durch die Elektrolyse abgereichert wird, muß der Elektrolyt durch geeignete verfahrenstechnische Maßnahmen kontinuierlich aufkonzentriert werden. Die Gegenreaktion ist je nach verwendetem Elektrolyten die Bildung von Sauerstoff oder Chlor, die an inerten Anoden mit guten kinetischen Daten für diese Reaktionen ablaufen. Anodenmaterialien sind Metalle und Metalloxide, wie z. B. Pt und Ti/IrO₂, etc. (siehe Tab. 4.5 und 4.8).

Bei einer elektrolytischen Metallgewinnung aus wäßrigen Lösungen müssen die Standardpotentiale beachtet werden (siehe Tab. 2.7). Wenn man dies tut, fällt auf, daß aus thermodynamischer Sicht die Reduktion von Zn²⁺, Fe²⁺ und Ni²⁺ eigentlich nicht möglich ist, weil diese Metalle unedler als Wasserstoff sind. Dem steht die elektrochemische Kinetik gegenüber. Günstig wirken sich nämlich hier die hohen kinetischen Überspannungen für die Wasserstoffentwicklung an diesen Metallen aus. So ist z. B. die großtechnische elektrochemische Gewinnung von Zink aus einer schwefelsauren Lösung aufgrund dieses Effekts erst möglich (siehe Abschnitt 6.1.1.3). Je negativer das Standardpotential des Metalls ist, desto größer wird bei der

Metallabscheidung aus wässrigen Lösungen der Anteil der Wasserstoffentwicklung und je kleiner wird folglich die Stromausbeute für die Metallgewinnung werden.

Eine wichtige verfahrenstechnische Größe ist der spezifische Energieverbrauch für die elektrochemische Herstellung eines Stoffs. Der theoretische Wert ergibt sich mit Gl. 3-16 aus der Gleichgewichtsspannung der elektrochemischen Reaktion. Für die Berechnung des theoretischen Energieverbrauchs einer Metallelektrolyse in wässriger Lösung geht man davon aus, daß an der Anode Sauerstoff aus dem Elektrolyten gebildet wird:



bzw.



Die theoretische Zellspannung für die Metallabscheidung U_0 ergibt sich dann mit Gl. 2-84:

$$U_0 = \varphi_0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - \varphi_0(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) \quad (6-1)$$

Beispiel 6.1

Zu berechnen ist der theoretische Energieverbrauch einer Kupfergewinnungselektrolyse in kWh $\text{kg}^{-1}_{\text{Cu}}$ unter Standardbedingungen in einer schwefelsauren Lösung nach:



Lösung:

Die Gegenreaktion an der Anode ist die Sauerstoffentwicklung Gl. 1-30. Die Standardgleichgewichtspotentiale sind nach Tab. 2.7:

$$\varphi_{00} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V vs. NHE}$$

$$\varphi_{00} (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V vs. NHE}$$

Damit berechnet sich U_{00} mit Gl. 6-1:

$$U_{00} = 0,34 - 1,23 \text{ V} = -0,89 \text{ V}$$

Mit Gl. 3-16 ist der spezifische Energieverbrauch ω_{spez} :

$$\omega_{\text{spez}} = \frac{2 \cdot 26,80 \cdot \text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,89 \cdot \text{V}}{1 \cdot 63,446 \cdot 10^{-3} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,752 \cdot \text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$$

In analoger Weise bestimmt man dann unter praktischen Bedingungen den spezifischen Energieverbrauch, indem man die gemessene Zellspannung bei Stromfluß in Gl. 3-16 einsetzt (siehe dazu Tab. 6.1)

Die Schmelzflußelektrolyse findet dann Anwendung, wenn die Abscheidung des zu reduzierenden Metalls in einem wäßrigen Elektrolyten aus thermodynamischer und kinetischer Sicht nicht mehr möglich ist. Dies trifft im allgemeinen für $\varphi_0(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) < -1,0 \text{ V vs. NHE}$ zu und ist insbesondere für die technisch interessanten Alkali- und Erdalkalimetalle der Fall. Man geht dann entweder auf wasserfreie Elektrolytlösungen oder zu Salzschnmelzen über. Die Elektrolyte müssen eine hohe spezifische Leitfähigkeit und ein gutes Lösungsvermögen für das abzuscheidende Metall-Ion aufweisen. Meist werden mehrkomponentige Chlorid- oder Fluoridschnmelzen verwendet.

Tab. 6.1 zeigt die physikalisch-chemischen Daten für die Gewinnung einiger Metalle durch elektrochemische Reduktion.

Tab. 6.1 Metallgewinnung durch elektrochemische Reduktion; U_0 : thermodynamische Zersetzungsspannung, U_z : praktische Zellspannung (aus [1])

Metall	Elektrolyt	T / °C	$-U_0 / \text{V}$	$-U_z / \text{V}$	$j / \text{kA m}^{-2}$	$\beta / \%$	$\omega_{\text{spez}} / \text{kWh kg}^{-1}$
Cu	CuSO ₄ / H ₂ SO ₄	40	0,90	1,9 – 2,0	0,17	85 – 90	1,8 – 2,0
Co	CoSO ₄ / H ₂ SO ₄	60	1,52	3,5 – 4,0	0,16	80 – 90	3,7
Fe	FeSO ₄ / H ₂ SO ₄	80	1,66	3,0	0,25 – 0,30	88	3,3
Cr	Cr ₂ (SO ₄) ₃ / H ₂ SO ₄	80	1,87	4,2	0,75	45	18,5
Cd	CdSO ₄ / H ₂ SO ₄	35	1,66	2,8	0,10	90	1,5
Zn	ZnSO ₄ / H ₂ SO ₄	35	2,00	3,6	0,4 – 1,0	90 – 94	3,2
Mn	MnSO ₄ / H ₂ SO ₄	35	2,41	6,0	0,4 – 0,6	65 – 70	9,0
Al	Na ₃ AlF ₆ / Al ₂ O ₃	960	1,15	4,0 – 4,6	7,0 – 9,0	85 – 90	14 – 17
Mg	MgCl ₂ / NaCl	750	2,7	6,6 – 7	5	77	17,5
Na	NaCl / CaCl ₂	600	3,42	6 – 8	5 – 10	83	10,5
Li	LiCl / KCl	420	3,72	6,6	5	80	35

6.1.1.1 Aluminium-Schmelzflußelektrolyse

Das weltweit praktizierte Verfahren zur Aluminiumherstellung beruht im Prinzip auf der von Hall und Héroult um 1890 in den USA eingeführten Elektrolyse von Aluminiumoxid (Al₂O₃) in einem Elektrolyten auf Basis von schmelzflüssigem

Kryolith (Na_3AlF_6). Der weltweite Bedarf an Aluminium betrug im Jahr 2000 32,9 Millionen t. Davon wurden 24,5 Millionen t durch die Schmelzflußelektrolyse direkt gewonnen und 8,4 Millionen t durch das in den letzten Jahren im bedeutender werdende Recycling von gebrauchtem (Sekundär)-Aluminium (siehe Abb. 6.1). Der pro-Kopf-Verbrauch an Al pro Jahr betrug 2001 in Deutschland 24,2 kg, in den USA sind es 34,2 kg [2].

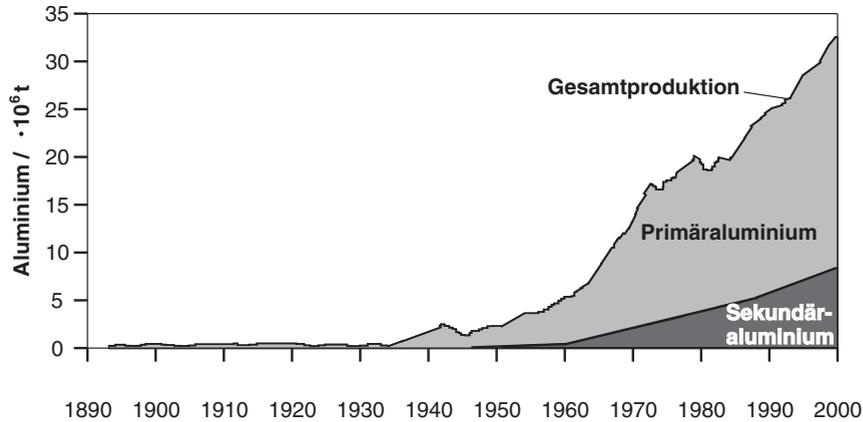


Abb. 6.1 Entwicklung der weltweiten Aluminiumproduktion aufgeteilt in Primäraluminium aus der Schmelzflußelektrolyse und Sekundäraluminium aus Recycling-Prozessen [2]

Neben den klassischen Anwendungen von Aluminium für Fenster, in der Elektrotechnik, in der Stahlindustrie und für Verpackungen kommen seit einigen Jahren neue Bereiche im Automobilbau und bei Verbundverpackungen hinzu (siehe Tab. 6.2).

Tab. 6.2 Absatzmärkte für Aluminiumprodukte in Deutschland im Jahr 2001 [2]

Verkehr	41 %
Bauwesen	18 %
Maschinenbau	9 %
Verpackung	7 %
Eisen- und Stahlindustrie	6 %
Elektrotechnik	5 %
Haushaltswaren und Bürobedarf	4 %
sonstige Märkte	10 %

Der Rohstoff für die Aluminium-Schmelzflußelektrolyse sind Bauxite, die je nach Herkunft 45 bis 60 % Aluminiumoxid in hydroxidischer Form enthalten (z. B. Böhmit, AlOOH , Gibbsit, $\text{Al}(\text{OH})_3$). In einer der Elektrolyse vorgeschalteten Fabrik

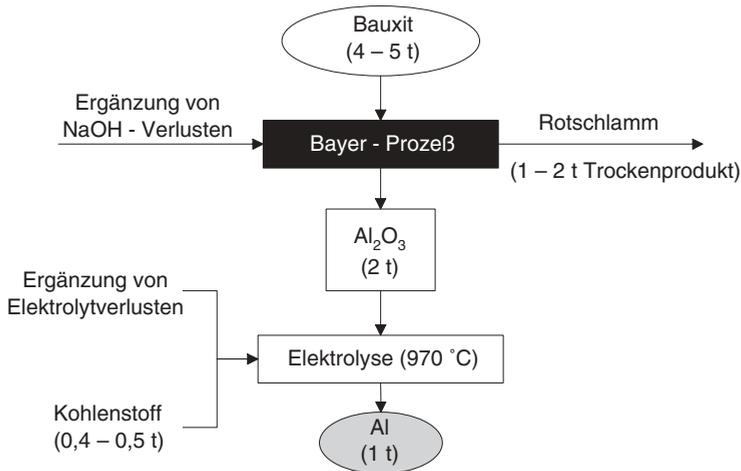


Abb. 6.2 Gewinnung von Aluminium aus dem Rohstoff Bauxit

wird aus dem Bauxit nach dem Bayer-Verfahren reines Al_2O_3 gewonnen. Aus ca. 4 bis 5 t Bauxit werden nach der Elektrolyse (s.u.) ca. 1 t Al erhalten (siehe Abb. 6.2).

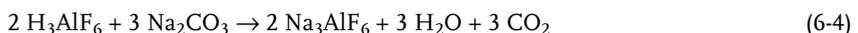
Das Bayer-Verfahren ist ein Kreislaufprozeß, in dem die im Bauxit enthaltenen Aluminiumhydroxide mit 200 bis 350 g dm^{-3} NaOH bei Temperaturen von 140 bis 250°C unter Druck aufgeschlossen werden. Bei diesem Vorgang werden die Aluminiumhydroxide als Aluminate gelöst:



Die restlichen Bestandteile im Bauxit, wie Fe-Oxide, SiO_2 u. a., werden nicht gelöst. Da der Hauptbestandteil aus Eisenoxiden besteht, wird der Rückstand wegen seiner Farbe deshalb auch als Rotschlamm bezeichnet. In Abb. 6.3 sind die einzelnen Prozeßschritte in Form eines Ablaufplans dargestellt. Aus der gereinigten Aluminatlösung wird dann $\text{Al}(\text{OH})_3$ ausgefällt. Nach der Filtration wird das feuchte $\text{Al}(\text{OH})_3$ bei Temperaturen von $1050 - 1150^\circ\text{C}$ in einer zirkulierenden Wirbelschicht zu reinem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ calciniert (u. a. nach dem Lurgi-VAW-Verfahren).

Bereits die Al_2O_3 -Herstellung ist ein sehr energieintensiver Prozeß. Pro Tonne Al_2O_3 wird für das gesamte Bayer-Verfahren eine Energiemenge von ca. 2,2 MWh benötigt [1].

In der nachfolgenden Aluminium-Schmelzflußelektrolyse wird geschmolzener Kryolith als Elektrolyt verwendet. Die Herstellung erfolgt durch Al_2O_3 , Natriumcarbonat (Na_2CO_3) und Flußsäure (HF):



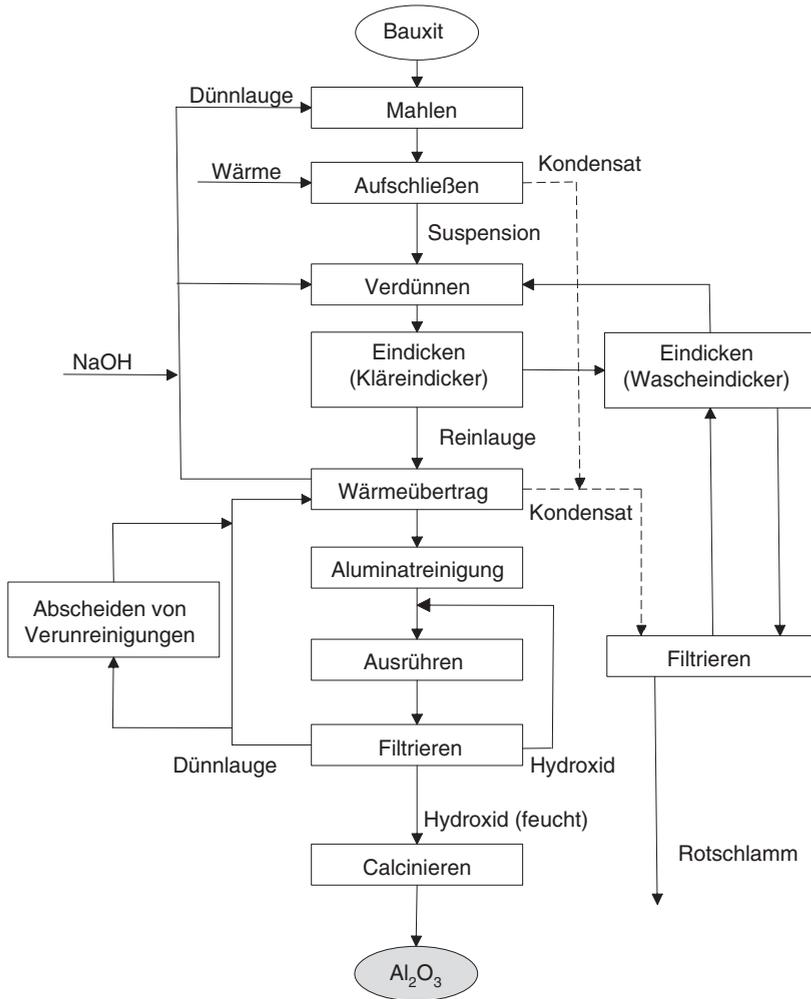


Abb. 6.3 Verfahrenstechnisches Grundfließbild des Bayer-Verfahrens zur Gewinnung von Al_2O_3 für die Al-Schmelzflußelektrolyse

Kryolith dient in der Al-Schmelzflußelektrolyse als Lösungsmittel, in dem 8 – 10% Al_2O_3 gelöst werden. Durch die Elektrolytzugabe sinkt der Schmelzpunkt des Kryolithen von 1009°C auf ca. 960°C (siehe dazu Abb. 2.8). Die Elektrolyse selbst wird in sogenannten Hall-Héroult-Zellen (Abb. 6.4) bei $950 - 970^\circ\text{C}$ durchgeführt. Es handelt sich um Tankzellen, die satzweise unter galvanostatischen Bedingungen betrieben werden.

Die Gesamtreaktion der Al-Schmelzflußelektrolyse ist die folgende:



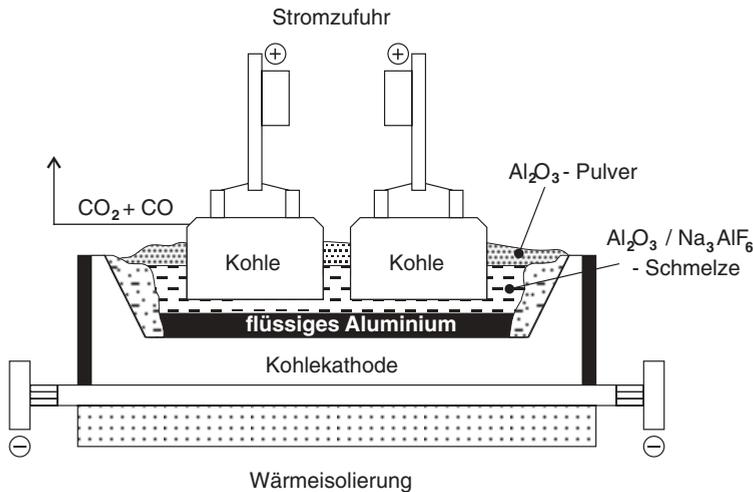


Abb. 6.4 Prinzipzeichnung einer Hall-Héroult-Zelle für die Al-Schmelzflußelektrolyse (nach [3])

die sich aus den Teilreaktionen an den Elektroden zusammensetzt. An der Kohlekathode wird formal Al aus Al_2O_3 gebildet, das in der Schmelze in seine Ionen dissoziiert ist:



Das flüssige Aluminium sammelt sich am Zellenboden unterhalb der Elektrolytschmelze. An der Kohleanode wird Sauerstoff gebildet:



der mit der Kohle bei den hohen Temperaturen weiter zu Kohlendioxid reagiert:



Die Gl. 6-6 bis 6-9 geben die reinen stöchiometrischen Verhältnisse wieder. Die Elektrodenreaktionen sind in der Realität wesentlich komplexer und verlaufen unter Beteiligung des Kryolithen (siehe dazu [1]).

Der Einsatzstoff Al_2O_3 muß entsprechend seinem Verbrauch ständig nachgeliefert werden. Dazu wird die Deckenkruste aus erstarrtem Elektrolyten eingestoßen und die darüberliegende Schüttung aus pulverförmigem Al_2O_3 gelangt in die Schmelze (siehe Abb. 6.4). Zwischen den Bedienungsintervallen schwankt der Al_2O_3 -Gehalt in der Schmelze zwischen 8 und 2 %. Sinkt er unter 1 bis 2 % ab, tritt der sogenannte Anodeneffekt ein. In diesem Fall steigt bei konstanter Stromdichte

die Zellspannung plötzlich von 4 – 5 V auf 20 – 40 V an. Der Grund dafür ist, daß die Anode nicht mehr mit Elektrolyt benetzt wird. Es bildet sich dann ein Lichtbogen zwischen Elektrolyt und Anode aus.

Der Abstand zwischen Anode und Kathode beträgt ca. 5 cm. Moderne Elektrolysezellen werden mit einer Zellspannung von ca. 4 V und einer anodischen Stromdichte von 0,6 – 1 A cm⁻² betrieben. Moderne Elektrolysezellen sind wannenförmig ausgelegt, in die die Kohleanoden in Reihe in die Schmelze tauchen. Die gesamte Stromstärke einer Elektrolysezelle beträgt ca. 150 bis 200 kA. Die Stromausbeute beträgt zwischen 0,88 und 0,93. Die Lebensdauer einer Zelle liegt bei kontinuierlichem Betrieb bei 500 bis 2000 Tage [3]. Abb. 6.5 zeigt einige Betriebsdaten einer Al-Elektrolyse.

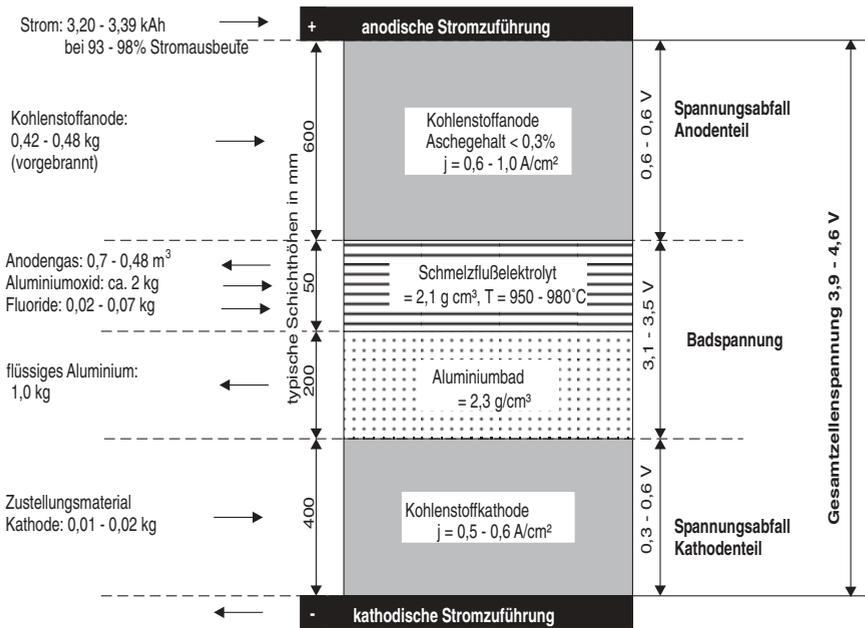


Abb. 6.5 Betriebsdaten einer Al-Schmelzflußelektrolyse (aus [1, 3])

Aus der Anodenreaktion (siehe Gl. 6-4 und 6-5) ergibt sich ein kontinuierlicher Verbrauch der Kohlelektrode. Damit vergrößert sich während des Elektrolysebetriebs kontinuierlich der Abstand zwischen Anode und Kathode, was entsprechende konstruktive Maßnahmen zur mechanischen Nachführung der Anode erfordert. Zum elektrochemischen Verbrauch addieren sich weitere Kohlenstoffverluste in der Größenordnung von 40 bis 100 kg t_{Al}⁻¹, die durch Luftoxidation oberhalb des Elektrolysebads, durch Abrieseln von Kohlenstoffteilchen und durch Kohlenstaubentwicklung in der Elektrolytschmelze verursacht werden. Verminderte Stromausbeute, zu

hohe Reaktionsfähigkeit der Kohlenstoffanode und überhöhte Elektrolysetemperaturen lassen den Kohlenstoffverbrauch ansteigen.

Der Kohlenstoffverbrauch während der Elektrolyse ist nicht nur prozeßbedingt von Nachteil, sondern hat auch Auswirkungen auf die Umwelt. Mit jeder produzierten Tonne Aluminium werden weltweit durchschnittlich 10,5 t CO₂ emittiert, wenn man die CO₂-Emissionen bei der Bereitstellung der elektrischen Energie mit berücksichtigt (siehe Tab. 6.3). Zusätzlich verliert der Schmelzflußelektrolyt bei den hohen Betriebstemperaturen Fluorsalze, die durch Verdampfung, Hydrolyse oder Verstaubung in das Abgas gelangen, das in nachgeschalteten Gasreinigungsverfahren behandelt werden muß.

Tab. 6.3 Spezifische CO₂-Emissionen in den einzelnen Prozessschritten einer Aluminium-Schmelzflußelektrolyse in Abhängigkeit von den Energieträgern im Kraftwerk für die Bereitstellung der elektrischen Energie; verglichen werden die CO₂-Emissionen bei Verwendung von konventionellen Kohleanoden und inerten Anoden (sog. *non carbon anodes*, NCA) (aus [4])

spezifische CO ₂ -Emissionen	Wasserkraft und Nuklearenergie (t CO ₂ pro t Al)		Erdgas (t CO ₂ pro t Al)		Kohle (t CO ₂ pro t Al)		Durchschnitt weltweit (t CO ₂ pro t Al)	
	Kohle- anode	Inerte Anode	Kohle- anode	Inerte Anode	Kohle- anode	Inerte Anode	Kohle- anode	Inerte Anode
Bauxitabbau und Al ₂ O ₃ -Herstellung	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Anodenherstellung	0,2	0,2–0,3	0,2	0,2–0,3	0,2	0,2–0,3	0,2	0,2–0,3
Elektrolysezellen	1,5	0	1,5	0	1,5	0	1,5	0
CO ₂ -Äquivalente durch CF ₄ -Emissionen	2,0	0	2,0	0	2,0	0	2,0	0
Herstellung der elektrischen Energie im Kraftwerk	0	0	6,0	6,0	13,5	13,5	4,8	4,8
Gesamtemissionen	5,7	2,3	11,7	8,3	19,2	15,8	10,5	7,1

Aus dem Wunsch nach einem dimensionsstabilen Zellenaufbau und in Anbetracht der Umweltprobleme hinsichtlich der CO₂-Emissionen hat man sich bereits seit vielen Jahren mit dem Ersatz der Kohleanode durch inerte Anoden beschäftigt. Die meisten Nicht-Kohlenstoffmaterialien sind jedoch bei den hohen Betriebstemperaturen und in Anwesenheit des sehr korrosiven Kryolithelektrolyten nicht lange stabil. Aus diesem Grund ist bisher ein großtechnischer Einsatz gescheitert. In den letzten Jahren sind eine Reihe neuer Anodenmaterialien auf Basis von NiFe- und TiB₂-Legierungen vorgeschlagen worden [4]. Bisher wurden Lebensdauern von 250 Tagen nachgewiesen. Der Vorteil dieser Materialien wäre neben der Dimensionsstabilität eine hohe elektrische Leitfähigkeit, höhere mechanische und thermische Stabilität, eine chemische Resistenz gegenüber den aggressiven Fluorverbindungen, eine geringere Überspannung für die Sauerstoffentwicklung und schließlich geringere Kosten. Nach Angabe der Firma Moltech könnten die Produktionskosten für

die gesamte Aluminium-Schmelzflußelektrolyse um bis zu 20% gesenkt werden [4]. Die Anteile der verschiedenen Energieträger für die Energieversorgung einer Al-Schmelzflußelektrolyse zeigt Tab. 6.4, und die positiven Auswirkungen auf die CO₂-Emissionen bei Verwendung von inerten Anoden sind deutlich an Hand der Zahlen zu erkennen.

Tab. 6.4 Globale Energieträger für die Bereitstellung von elektrischer Energie für die Aluminium-Schmelzflußelektrolyse für 2002 [2]

Wasserkraft	57 %
Kohle	29 %
Kernenergie	6 %
Erdgas	7 %
Öl	1 %

Mit der praktischen Zellspannung von 4,6 V (siehe Abb. 6.5) errechnet sich mit einer angenommenen Stromausbeute von 88% nach Gl. 3-16 (siehe Beispiel 6.1) ein Energiebedarf von 15,6 MWh t_{Al}^{-1} . Wenn die aufzuwendende Energie für die Al₂O₃-Herstellung nach dem Bayer-Verfahren mit berücksichtigt wird (s.o.), erhält man einen geschätzten Energiebedarf von etwa 17 MWh t_{Al}^{-1} . Dabei sind die Wärmemenge für die Zellenheizung sowie weitere thermische Verluste noch nicht eingerechnet. Nach Angaben des Gesamtverbands der Deutschen Aluminiumindustrie betrug der spezifische Energieverbrauch in der Mitte des 20. Jahrhunderts im weltweiten Durchschnitt noch an die 21 MWh t_{Al}^{-1} . Der Energieverbrauch konnte mit der Zeit von 17,0 MWh t_{Al}^{-1} im Jahr 1980 auf 15,7 MWh t_{Al}^{-1} im Jahre 1996 gesenkt werden [2].

Für die Standortwahl einer Aluminiumhütte ist neben günstigen Transportbedingungen für die Roh- und Hilfsstoffe sowie der Infrastruktur insbesondere die Verfügbarkeit von kostengünstiger elektrischer Energie von entscheidender Bedeutung. Aluminiumhütten sind Großverbraucher von elektrischer Energie und konstante Grundlastabnehmer für die Kraftwerke. Die typischen Anlagenkapazitäten liegen zwischen 5×10^4 bis zu 3×10^5 jato Al. Eine Aluminiumhütte mit einer Kapazität von 10^5 jato erfordert eine elektrische Anschlußleistung von ca. 200 MW. Deshalb stehen die Anlagen meist in der Nähe von großen Wasserkraftwerken insbesondere in Norwegen und Canada. Aus Wasserkraft stammen 57% der elektrischen Energie für die Aluminium-Schmelzflußelektrolyse (siehe Tab. 6.4). In Deutschland beträgt dagegen der Verbrauch an elektrischer Energie durch Aluminiumhütten nur etwa 2% [1].

Eine Aluminiumhütte umfaßt neben der Elektrolysezelle eine Vielzahl von verfahrenstechnischen Grundoperationen. Abb. 6.6 zeigt abschließend ein Blockdiagramm mit den einzelnen Betrieben, die zur Versorgung der Elektrolyseanlage mit Roh- und Betriebsstoffen sowie mit elektrischer Energie notwendig sind. Zu Beginn dieses Kapitels wurde die Aufarbeitung des Rohstoffs mit Hilfe des Bayer-

Verfahrens behandelt. Hinzu kommen die notwendigen Anlagen für die Herstellung der Elektroden – die ja ständig nachgeliefert werden müssen – und für die Bereitstellung des Elektrolyten (siehe Gl. 6-3 und 6-4).

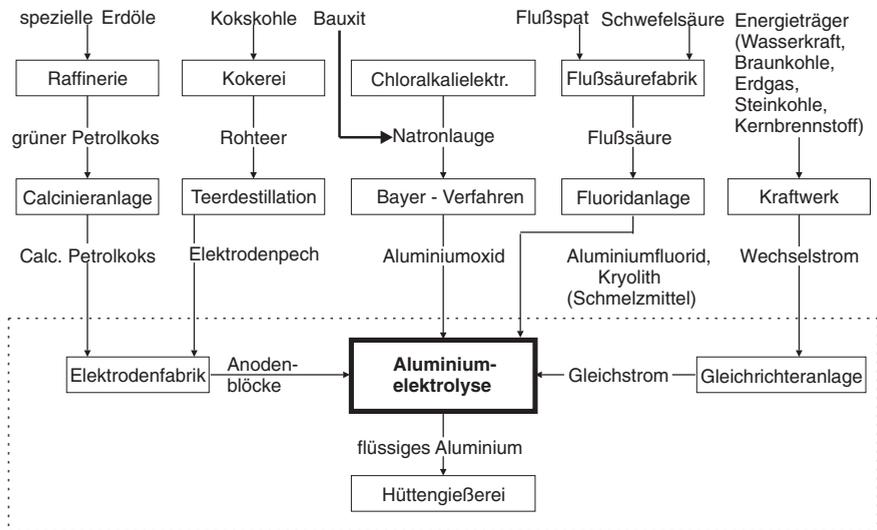


Abb. 6.6 Blockdiagramm einer Aluminiumhütte [1]

Ein weiteres Verfahren zur Aluminiumherstellung ist das Alcoa-Verfahren, das von einer AlCl_3 -Schmelze bei Zelltemperaturen von 700°C ausgeht. Die Gesamtreaktion der Elektrolyse ist:



Eingangsstoff ist wie beim Hall-Héroult-Verfahren das nach dem Bayer-Prozeß gewonnene Al_2O_3 , das anschließend mit Kohle und Chlor zu Aluminiumtrichlorid umgesetzt wird:



Man erkennt an den Reaktionen, daß der Verbrauch an Kohle im Vergleich zum Hall-Héroult-Verfahren vom Verbrauch der Kohleanode während der Elektrolyse auf die Herstellung des Elektrolyten verlagert wird. Die Zellspannung kann zwar von ca. $4,5 \text{ V}$ im Hall-Héroult-Verfahren auf ca. $3,2 \text{ V}$ abgesenkt werden, was eine Verringerung des spezifischen Energieverbrauchs zur Folge hat. Trotzdem ergeben sich verfahrenstechnische Schwierigkeiten im Elektrolysebetrieb. Das Alcoa-Verfahren befindet sich deshalb noch in der Entwicklung [3].

6.1.1.2 Weitere Schmelzflußelektrolysen: Natrium, Magnesium

Mit Hilfe der Schmelzflußelektrolyse werden eine Reihe von Metallen aus geeigneten Salzen gewonnen, wie die Alkali- und Erdalkalimetalle (siehe Tab. 6.1) sowie weitere Hauptgruppenelemente und Seltene Erden [1, 3].

Unter diesen ist Magnesium eines der wichtigsten Beispiele. Die Herstellung des Metalls erfolgt ausschließlich über die Schmelzflußelektrolyse von Magnesiumchlorid nach:



Der Elektrolyt besteht neben MgCl_2 aus KCl und NaCl sowie in manchen Fällen noch zusätzlich aus CaCl_2 .

In ähnlicher Weise wird Natrium aus NaCl nach dem Dow-Verfahren hergestellt:



Der Elektrolyt besteht aus einem ternären Gemisch aus BaCl_2 , CaCl_2 und NaCl . Die Schmelztemperatur liegt bei 600° , was im Vergleich zu reinem Natriumchlorid (Schmp.: 808°C) eine deutliche Absenkung der Elektrolysetemperatur bedeutet. An den Rohstoff NaCl (Kochsalz) werden besonders hohe Reinheitsanforderungen gestellt. Deshalb sind der eigentlichen Elektrolyse umfangreiche Anlagen zur Reinigung des Salzes vorgeschaltet.

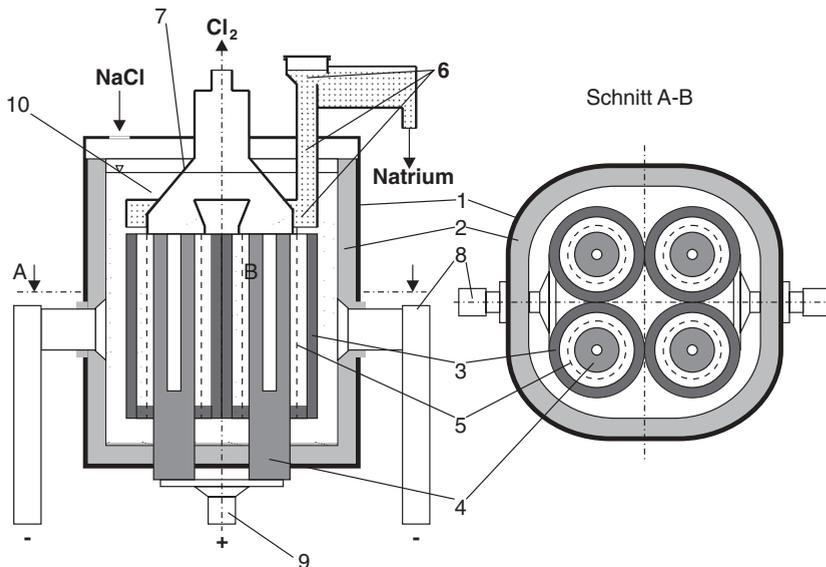


Abb. 6.7 Moderne Zelle für die Na-Schmelzflußelektrolyse (nach [1]): 1: Stahlbehälter; 2: keramische Ausmauerung; 3: Kathode mit Kathodenarm; 4: Anode; 5: Diaphragma;

6: Sammelring mit Steigrohr und Überlauf für das geschmolzene Natrium; 7: Haube für den Chlorabzug; 8: Kathodenschiene; 9: Anodenschiene

Wie in der gesamten elektrochemischen Reaktionstechnik ist die Zellkonstruktion für Schmelzflußelektrolysen an die speziellen Anforderungen an die Materialien und die Betriebstemperaturen angepaßt. Abb. 6.7 zeigt beispielhaft die Konstruktion einer sogenannten Dow-Zelle für die NaCl-Elektrolyse.

Das wesentliche Merkmal ist die Aufteilung von Kathode und Anode in je vier Segmente. Vier zu einer Einheit zusammengeschweißte Kathodenrohre aus Eisen umschließen konzentrisch vier Graphitzylinder, die als Anoden geschaltet sind. Der Elektrodenabstand beträgt weniger als 50 mm. In den vier ringförmigen Spalten ist je ein zylindrisches Eisendrahtsieb als Diaphragma angeordnet. Diese Siebzylinder sind an der Sammelhaube zum getrennten Auffangen der Elektrolyseprodukte Natrium und Chlor befestigt. Das an der Kathode abgeschiedene Natrium steigt infolge seiner im Vergleich zur Salzschnmelze geringeren Dichte über die Auffangvorrichtung und ein Steigrohr in einen geschlossenen Sammelbehälter. Die heute üblichen Elektrolysezellen werden mit Stromstärken von bis zu 45 kA betrieben. Die Produktionskapazität beträgt pro Tag bis zu 800 kg Natrium [1].

6.1.1.3 Gewinnungselektrolysen für Kupfer und Zink

Die elektrochemischen Verfahren zur Darstellung von Metallen aus wäßrigen Lösungen gehören zu den hydrometallurgischen Prozessen. Unter den in Frage kommenden Metallen sind von der Produktionsmenge her Kupfer und Zink die wichtigsten. Die weltweite Produktion von Kupfer betrug im Jahr 2002 $13,5 \times 10^6$ t, die von Zink $8,9 \times 10^6$ t [5]. Zur Zeit werden ca. 15 % des weltweiten Kupferbedarfs [1] und ca. 80 % des Zinks [6] weltweit elektrochemisch gewonnen. Die Verwendung dieser Metalle ist in den Tab. 6.5 und 6.6 zusammengestellt.

Tab. 6.5 Verwendung von Kupfer (weltweit, 2001) [5]

Gebäudetechnik (Rohre, etc.)	39 %
Elektrotechnik und elektronische Produkte	28 %
Transport	11 %
Maschinenbau	11 %
Endverbraucher und andere Bereiche	11 %

Tab. 6.6 Verwendung von Zink (weltweit, 2001) [5]

Galvanotechnik	55 %
Zinklegierungen	17 %
Messing und Bronzen	13 %
andere Bereiche	15 %

Weitere hydrometallurgisch hergestellten Metalle sind Co, Ni, Cr, Mn, Cd, Ga, Tl, In, Ag und Au. Hier ist jedoch der elektrochemische Anteil kleiner, und darüber hinaus werden sie in geringeren Mengen benötigt. Die elektrochemischen Produktionsanlagen sind daher deutlich kleiner.

Rohstoffe für Cu und Zn sind meist sulfidische Erze, aus denen durch Röstung im ersten Schritt die Oxide hergestellt werden:



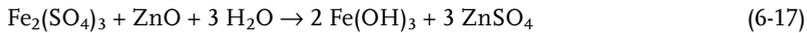
Das entstehende SO_2 -Abgas kann in einem separaten Prozeß katalytisch zu SO_3 oxidiert und mit H_2O zu Schwefelsäure umgesetzt werden. Aus diesem Grund sind Kupfer- und Zinkhütten oft mit einer Schwefelsäure-Produktionsanlage gekoppelt.

Die hydrometallurgische Zinkgewinnung erfolgt durch Elektrolyse aus einer ZnSO_4 -Lösung (vgl. Tab. 6.1). Das Verfahren setzt sich aus folgenden Schritten zusammen (siehe Abb. 6.8):

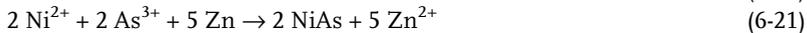
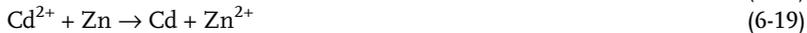
1. oxidierende Wirbelschichtröstung des aufkonzentrierten Zinkerzes nach Gl. 6-15
2. Laugung des Röstguts mit Prozeß-Schwefelsäure



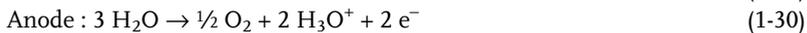
Eisen wird als Hydroxid gefällt:



3. Feinreinigung der ZnSO_4 -Lösung (Entfernung von Cu-, Ni- und Co-Verunreinigungen) mit Zn-Staub und unter Zugabe von As_2O_3 oder Sb_2O_3 :



4. Elektrolyse in schwefelsaurer ZnSO_4 -Lösung:



5. mechanisches Abschälen des gewonnenen Zinks von den inerten Kathoden und Gießen zu Blockzink.

Das in Abb. 6.8 gezeigte Verfahren liefert ohne Nachreinigung Zn mit einem Reinheitsgrad von 99,99 % [1]. Die Elektrolyse wird in einfachen ungeteilten Tankreaktoren durchgeführt, die innen mit Kunststoff beschichtet sind. Anoden und Kathoden sind jeweils monopolar verschaltet und werden alternierend mit einem Abstand von 5 bis 15 cm voneinander senkrecht in den Tankreaktoren positioniert. Die Anoden bestehen aus einer PbAg-Legierung mit Zusätzen von Ag, auf denen

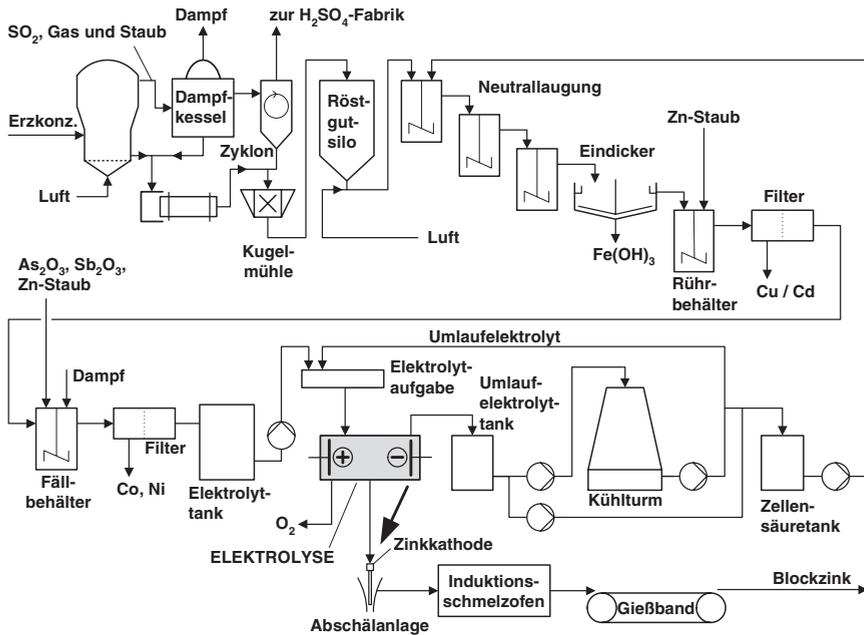


Abb. 6.8 Verfahrensfliessbild einer ZnSO₄-Elektrolyse (nach [3])

sich in der schwefelsauren Lösung und unter den oxidierenden Bedingungen eine elektrisch leitfähige Bleidioxidschicht (PbO₂) bildet. Weitere Zusätze von Sr oder Ca und Ti erhöhen ihre Korrosionsbeständigkeit. Die Kathoden bestehen aus Al- oder Ti-Blechen von 5 – 7 mm Dicke. Wenn sich während der Elektrolyse eine Zn-Schicht von 3 bis 5 cm gebildet hat, werden die Kathoden den Zellen entnommen und das Metall mechanisch von den Elektroden geschabt. Die Elektrodenflächen betragen je nach Auslegung der Anlage zwischen 0,3 und 3,2 m². Die Anoden sind in der Regel etwas größer als die Kathoden. Auf diese Weise erzielt man eine gleichmäßige Stromverteilung auf der Kathode, was zu homogenen Schichten führt. Abscheidungen an den Elektrodenrändern, die unter Umständen zur Gegenelektrode gelangen und zu Kurzschlüssen führen, werden dadurch vermieden. Die Elektrolytlösung wird langsam durch die Zellen geleitet. Durch die Sauerstoffentwicklung an der Anode wird der Elektrolyt automatisch bewegt.

Für die Kupferabscheidung gelten ähnliche Bedingungen. Hier werden die gleichen Anodenmaterialien verwendet. Durch Zusätze von Thioharnstoff, Gelatine u. a. kann die Qualität der abgeschiedenen Kupferschicht verbessert werden. Eine Auflistung von typischen experimentellen Daten für die Cu- und die Zn-Elektrolyse sind in Tab. 6.7 zusammengestellt [1, 3, 7].

Tab. 6.7 Experimentelle Daten der Cu- und Zn-Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung [3, 5]

Parameter	Cu-Elektrolyse	Zn-Elektrolyse
Elektrolyt	2 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	2 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄
	0,5 – 1 mol dm ⁻³ CuSO ₄	0,5 – 1 mol dm ⁻³ ZnSO ₄
	Additive	Additive
Stromdichte / mA cm ⁻²	15 – 150	30 – 75
Zellspannung / V	- 1,9 bis - 2,5	- 3,3 bis - 3,6
Temperatur / °C	40 – 60	40
Stromausbeute / %	80 – 96	90
spez. Energieverbrauch / kWh t ⁻¹	1900 – 2500	3000 – 3500

6.1.2

Elektrochemische Reinigung von Metallen

Das Prinzip der elektrolytischen Raffination von Metallen zeigt Abb. 6.9 am Beispiel von Kupfer. Schaltet man in einer schwefelsauren CuSO₄-Lösung eine Kupferanode, in der Verunreinigungen enthalten sind, gegen eine Kathode aus reinstem Kupfer,

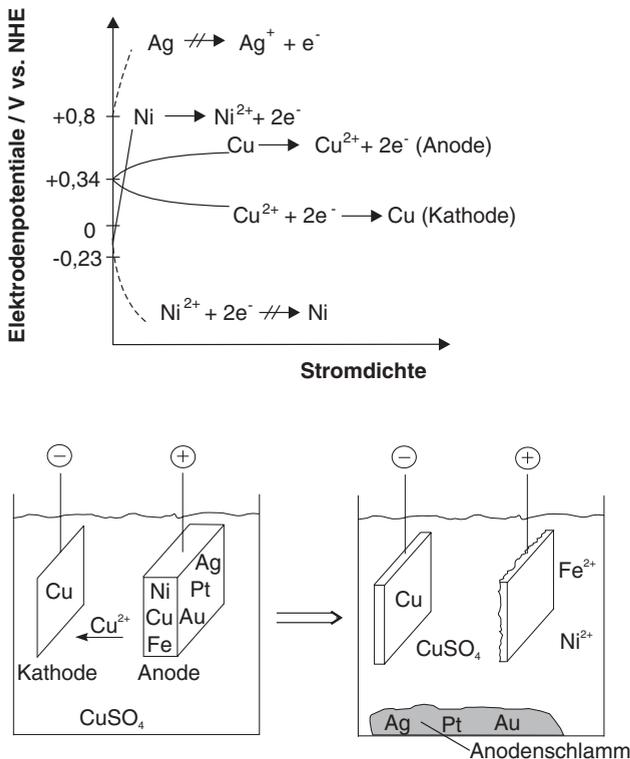


Abb. 6.9 Prinzip der elektrolytischen Raffination von Metallen am Beispiel von Kupfer

so wird sich das Metall zusammen mit den unedleren Metallen (wie z. B. Fe, Ni, Co, Zn, As, etc.) an der Anode auflösen. Die Edelmetalle (Ag, Au, Pt, etc.) gehen nicht in Lösung. Sie sammeln sich mit der Zeit im Anodenschlamm. Nur die Kupfer-Ionen scheiden sich an der Kathode ab. Da die kinetischen Überspannungen für die Kupferreaktion gering sind, können schon bei kleinen Zellspannungen zwischen den beiden Kupferelektroden von 0,1 – 0,2 V hohe Stromdichten erzielt werden. Auf diese Weise wird pyrometallurgisch hergestelltes Kupfer gereinigt. Technische Daten einer elektrolytischen Kupferraffination sind in Tab. 6.8 zusammengestellt.

Tab. 6.8 Typische Parameter für die elektrolytische Raffination von Kupfer [7]

Elektrolyt	100 – 140 g dm ⁻³ CuSO ₄ 180 – 250 g dm ⁻³ H ₂ SO ₄
Stromdichte	10 – 20 mA cm ⁻²
Zellspannung	– 0,15 bis – 0,30 V
Temperatur	60 °C
Stromausbeute	95 %
Energieverbrauch bezogen auf die Kathode	ca. 310 kWh t ⁻¹

Für Silber ist die elektrolytische Raffination bisher die einzige Methode zur Darstellung des Metalls mit Reinheiten von > 99,9%. Die Elektrolyse erfolgt in einer Lösung aus AgNO₃ und NaNO₃ bei Temperaturen von ca. 45 °C. Da die Silberabscheidung eine sehr schnelle elektrochemische Reaktion mit einer hohen Austauschstromdichte ist (vgl. dazu Tab. 2.13), scheidet sich Silber in Form von Dendriten ab, die schnell in den Elektrolyten hineinwachsen. Bei Kontakt mit der Gegenelektrode führt das zu Kurzschlüssen in der Zelle. Deshalb muß der Elektrodenabstand bei der Silberraffination deutlich erhöht werden. Die Zellspannungen betragen daher je nach Elektrodenabstand zwischen – 1,5 und bis zu – 3,5 V. Typische Stromdichten liegen im Bereich von 20 bis 40 mA cm⁻². Die kathodisch abgeschiedenen dendritischen Silberplatten werden regelmäßig mit einem geregelten Abstreifer von der Kathode geschlagen. Damit der Anodenschlamm (Au, Pt, etc.) das auf den Zellenboden fallende Reinsilber nicht verunreinigt, werden die Anoden mit einem Beutel oder Korb umgeben. Technische Ausführungen entsprechender Reaktoren sind die Möbius- und die Balbach-Thum-Zelle (siehe dazu [3, 7]).

Aus dem Anodenschlämmen der Cu- und Ag-Raffination können die anderen Edelmetalle, wie Au und Pt, gewonnen und entsprechend aufgearbeitet werden. Die industrielle Gewinnung von Feingold der Reinheit 99,99% erfolgt seit ca. 1880 bis heute nach der Wohlwill-Elektrolyse aus einem [AuCl₄]⁻-haltigen Elektrolyten in analoger Weise wie die Cu- und Ag-Raffination [8].

6.1.3

Galvanotechnik

In der Galvanotechnik werden Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Werkstoffen entwickelt und angewendet. Bei der Anwendung der Galvanotechnik werden Werkstücke gezielt modifiziert. Dabei spielen folgende Eigenschaften eine Rolle:

- Korrosionsschutz
- Dekoration
- Verschleißschutz
- Erhöhung der Härte
- optisches oder thermisches Reflexionsvermögen
- elektrische Leitfähigkeit
- leichte Reinigung
- ölabweisende Eigenschaften
- thermische Leitfähigkeit
- magnetische Eigenschaften

Die Galvanotechnik umfaßt folgende drei Bereiche:

- Beschichtungstechniken
- Galvanoformung
- Metallbearbeitung

Zu den Beschichtungstechniken gehören neben den elektrochemischen Abscheidungsverfahren folgende:

- Aufdampfen
- Auftragen
- Lackieren
- thermisches Spritzen

Die elektrochemischen Beschichtungsverfahren beschränken sich auf metallische bzw. elektrisch leitfähige Werkstücke. Wenn das Substrat aus einem nicht leitfähigen Kunststoff besteht, kommen neben den oben genannten Verfahren chemische Verfahren mit geeigneten Reduktionsmitteln zum Einsatz.

Wir wollen uns im folgenden auf die rein elektrochemischen Verfahren konzentrieren. Eine allgemeine Einführung in die Grundlagen und Anwendungen der Galvanotechnik bietet die Monographie von Kanani [9].

6.1.3.1 Elektrochemische Metallabscheidung

Das Grundprinzip besteht darin, auf einem Substrat, wie z. B. aus Stahl, Edelstahl, Messing, Aluminium, Druckguß, u. a., eine μm -dünne Metallschicht mit den gewünschten Eigenschaften elektrochemisch abzuscheiden. Diese Schicht kann aus einem reinem Metall, einer Metallegierung oder aus einem Komposit bestehen. Im letzten Fall werden bei der Abscheidung inerte Verbindungen in die Schicht eingelagert.

Die Schichtbildung eines Metalls auf einem Substrat erfolgt durch eine elektrochemische Reduktion des Metall-Ions:



Das Metall kann auch aus einem negativ geladenen Komplex, wie z. B. $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{-}$ abgeschieden werden. Beispiele dafür wurden bereits in der Einführung (Abschnitt 1.4.6.2 und Abb. 1.11) angeführt. In wäßrigen Elektrolytlösungen ist die Hauptreaktion an der Anode stets die Sauerstoffentwicklung.

Die Abscheidung wird meist in Tankreaktoren bei einer konstanten Stromdichte diskontinuierlich betrieben. Die Masse des abgeschiedenen Metalls wird mit dem Faraday-Gesetz berechnet. Wenn man auf die Schichtfläche A bezieht, erhält man aus Gl. 1-18 mit der Masse des abgeschiedenen Metalls m_{Me} :

$$\frac{m_{\text{Me}}}{A \cdot t} = \frac{\beta \cdot j \cdot M_{\text{Me}}}{z \cdot F} \quad (6-24)$$

und mit der Dichte ρ_{Me} des abgeschiedenen Metalls und der Schichtdicke d erhält man:

$$\frac{d}{t} = \frac{\beta \cdot I \cdot M_{\text{Me}}}{\rho_{\text{Me}} \cdot A \cdot z \cdot F} = \frac{\beta \cdot j \cdot M_{\text{Me}}}{\rho_{\text{Me}} \cdot z \cdot F} \quad (6-25)$$

womit das Schichtwachstum mit der Zeit abgeschätzt werden kann (vgl. Beispiel 1.1).

Die Stromausbeuten betragen in der Regel um die 90%. Eine Ausnahme ist die Chromabscheidung aus Chromsäurelösungen. Dort sind die Stromausbeuten deutlich niedriger und betragen zwischen 5 und 20%. Die wichtigste Nebenreaktion an der Kathode ist die Wasserstoffentwicklung (siehe Abb. 6.10). Beim Betrieb eines diskontinuierlich betriebenen Tankreaktors muß auf die Konzentration des Metall-Ions geachtet werden, weil bei konstantem Strom mit zunehmender Elektrolysezeit vermehrt Wasserstoff aus dem Elektrolyten gebildet wird und damit die Stromausbeute sinkt (siehe Beispiel 4.8).

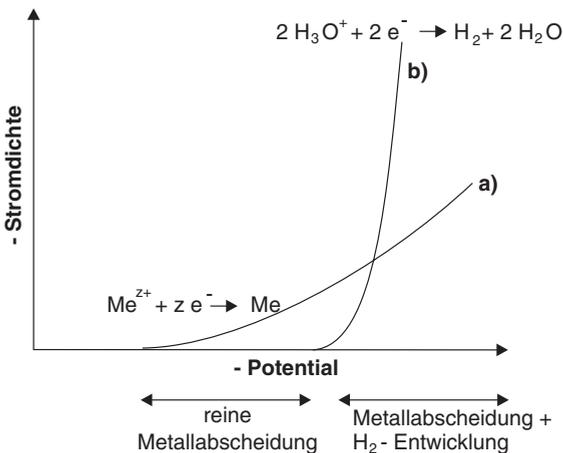


Abb. 6.10 Wasserstoffentwicklung als Konkurrenzreaktion bei der elektrochemischen Metallabscheidung
a) Stromdichte-Spannungskurve für die Metallabscheidung
b) Wasserstoff-Entwicklung

In einem Exkurs folgen nun einige atomistische Betrachtungen zur Entstehung einer Metallschicht (siehe dazu [9]). Die elektrochemische Metallabscheidung verläuft im Prinzip in zwei aufeinanderfolgenden und miteinander gekoppelten Schritten. Im ersten Schritt entstehen thermodynamisch stabile Kristallkeime des Metalls an bestimmten Stellen auf der Kathode. Danach erfolgt das Wachstum der Schicht auf dem Substrat. Die einzelnen Schritte dieser Phasenbildung (Elektrokristallisation) können wie folgt beschrieben werden:

1. Nukleation (Keimbildung)
2. Keimwachstum (zweidimensionales Wachstum)
3. Zusammenwachsen der Inseln zu einer geschlossenen Schicht
4. Schichtwachstum (dreidimensionales Wachstum)

Während des Schichtwachstums werden einzelne Metall-Ionen aus der Lösung in die Schicht eingebaut. Der gesamte Prozeß einer Metallabscheidung aus einer Elektrolytlösung beinhaltet insgesamt drei Schritte

1. Massentransport der Metall-Ionen aus der Lösung an die Substratoberfläche
2. elektrochemische Reduktion und Bildung eines Oberflächenatoms
3. Diffusion der Oberflächenatome und Einbau in das Metallgitter

Diese Beschreibung stellt naturgemäß nur eine ganz grobe Skizze des komplexen Vorgangs einer Metallabscheidung dar. Wer sich intensiver mit dem Mechanismus der Metallabscheidung beschäftigen möchte, dem sei die Monographie von W.J. Lorenz et al. empfohlen [10].

Die Qualität der galvanotechnisch hergestellten Metallschicht ist von einer ganzen Reihe von Prozeßparameter abhängig, wie die Zusammensetzung des Elektrolyten, dem pH-Wert, der Temperatur, der Elektrodengeometrie und den Stofftransportbedingungen. Der Schlüsselparameter beim Schichtwachstum ist jedoch die Stromdichte. Mit der Konzentration der Metall-Ionen in der Elektrolytlösung $c_{\text{El, Me}}$ kann der Strom als Funktion des Elektrodenpotentials der Kathode mit einem vereinfachten Ansatz beschrieben werden (siehe Abschnitt 3.3.1.4):

$$j_{\text{red}} = -k_{\text{exp}} \cdot c_{\text{El, Me}^{z+}} \cdot e^{-b' \cdot \varphi} \quad (3-89)$$

Bei kleinen Stromdichten wird die Diffusion der Oberflächenatome im Vergleich zum Elektronentransfer schnell sein, und das Schichtwachstum wird gleichmäßig erfolgen. Mit wachsender Stromdichte wird die Geschwindigkeit des Elektronentransfers schneller sein und die abgeschiedenen Oberflächenatome können nicht mehr ihre thermodynamisch günstigste Position erreichen. Durch die gleichzeitig steigende Überspannung werden sich ständig neue Keime bilden. Die Folge ist ein unregelmäßiges Schichtwachstum. Bei noch höheren Stromdichten tritt der gehemmte Transport der Ionen aus der Lösung auf, und die Folge ist ein dendritisches Wachstum (siehe Abb. 6.11).

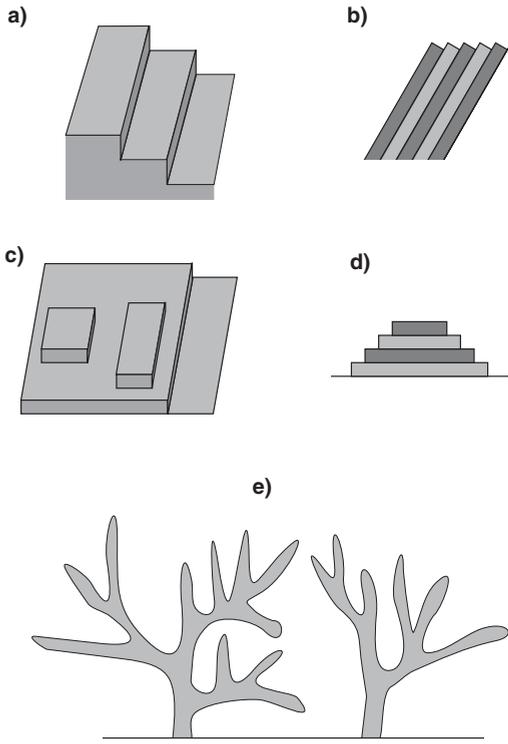


Abb. 6.11 Verschiedene Wachstumsformen während einer kathodischen Metallabscheidung: a) Schichtenwachstum; b) Wachstum in Kammlinienform; c) Inselwachstum; d) pyramidales Wachstum; e) Dendritenwachstum (nach [7])

Die angelegte Stromdichte hat damit einen erheblichen Einfluß auf die Struktur der abgeschiedenen Schicht. Im Grenzstrombereich können auf diese Weise auch Pulver hergestellt werden (siehe Abb. 6.12).

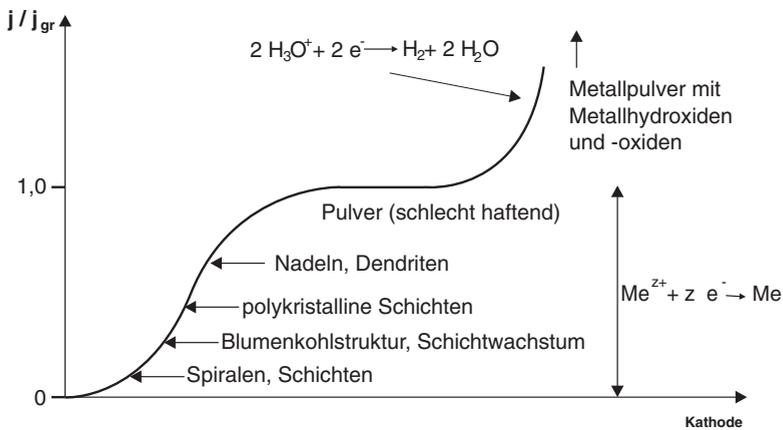


Abb. 6.12 Wachstumsformen bei einer Metallabscheidung als Funktion der kathodischen Überspannung; bei hohen Überspannungen bildet sich ein Diffusionsgrenzstrom aus (nach [7])

Kehren wir wieder zurück zu den praktischen Aspekten. Die Komponenten für die Durchführung einer galvanotechnischen Metallabscheidung sind die folgenden:

1. Abscheidelösung mit dem abzuscheidenden Metallsalz
2. Kathode oder das zu behandelnde Werkstück
3. Anode mit guten kinetischen Daten für die Sauerstoffentwicklung
4. Tankreaktor aus einem inerten Material: Edelstahl, beschichteter Edelstahl, PP, PVC
5. Gleichstromversorgung
6. eventuell Rührer zur Erhöhung des Stofftransports

Die Abscheidelösung ist im allgemeinen ein komplexes Gemisch aus dem Metallsalz, dem Lösungsmittel (Wasser), dem Elektrolyten und weiteren Zusätzen:

- Glanzbildner (z. B. Thioharnstoff, Acylthioharnstoff, Mercaptoalkylsulfonsäuren, Disulfide, Thiocarbamat, etc.)
- Einebner (spezielle Additive)
- Netzmittel (Seifen, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, etc.)

Die Zugabe von Glanzbildner (engl.: *brightener*) führt zu einer deutlichen Verfeinerung der Kristallite. Dadurch wird das Reflexionsvermögen erhöht und die Schicht erscheint glänzend. Die sogenannten Einebner sorgen für eine gleichmäßige Schichtbildung. Damit kann eine zeitaufwendige mechanische Nachbearbeitung, wie Schleifen und Polieren, z. T. eingespart werden. Die Netzmittel sind Substanzen, die die Oberflächenspannung des Elektrolyten herabsetzen. In der Folge wird das Werkstück besser durch die Abscheidelösung benetzt, eine wichtige Voraussetzung für eine optimale Beschichtung.

Die Glanzbildner, Einebner und Netzmittel sind „das Salz in der Suppe“ und entscheidend für die gewünschten Eigenschaften der Schicht. Die Zusammensetzung der Abscheidelösung und die Konzentration ihrer Komponenten sind in vielen Fällen ein streng gehütetes Firmengeheimnis. Die Galvanotechnik gilt im übrigen als die älteste elektrochemische Technik überhaupt. Sie entwickelte sich zusammen mit der angewandten Elektrochemie zu Beginn der industriellen Revolution in der Mitte des 19. Jahrhunderts. Die meisten der damals empirisch gefundenen Verfahren und die Zusammensetzungen der Abscheidelösungen werden z. T. auch heute noch in unveränderter Form angewendet [3].

Zu den galvanotechnisch hergestellten Schichten gehören neben den reinen Metallüberzügen auch Legierungen, wie z. B. CuZn (Messing), CuSn (Bronze) und magnetische FeNi-Legierungen, die für die Datenspeicherung eingesetzt werden [11]. Des Weiteren können Dispersionschichten oder Kompositsschichten hergestellt werden [9, 12]. Diese bestehen aus einem Metall und Festkörperpartikeln, wie z. B. Al_2O_3 , WC, SiC, Cr_2C_3 , Graphit oder PTFE. Diese inerten Materialien werden während der elektrochemischen Abscheidung in die Metallschicht eingebaut. Man spricht in diesem Zusammenhang von Elektrokoabscheidung. Diese Funktionsschichten zeichnen sich durch hervorragende Verschleiß- und Notlaufeigenschaften aus.

In Tab. 6.9 sind beispielhaft einige experimentelle Bedingungen für die galvanotechnische Schichtherstellung aufgeführt.

Tab. 6.9 Beispiele für die chemische Zusammensetzung der Abscheidelösung und experimentelle Bedingungen für die Herstellung von Schichten aus Metallen, Legierungen und Dispersionssschichten

Schicht- typ	Elektrolytlösung / g dm ⁻³	T / °C	j / mA cm ⁻²	Stromaus- beute	Additive	Bemerkung / Anwendung	Lit.
Cu	CuSO ₄ : 195 – 250 H ₂ SO ₄ : 25 – 50	20 – 50	20 – 50	95 – 99	Dextrin, Gelatine, S-haltige Glanzbildner, Sulphonsäuren	nicht geeignet für Substrate aus Fe- und Fe-Legierungen / Leiterplatten, dicke Schichten, glänzende Schichten	[7, 13]
Cu	CuCN: 22,5 KCN: 34 K ₂ CO ₃ : 15 KOH (je nach pH) Cu-Pyrophosphat: 345 KOH: 18	30 – 70	10 – 40	60 – 90	Na ₂ SO ₃	Standard-Cyanidbad, gute Hafteigenschaften / Leiterplatten, dünne glänzende Schichten (1,25 – 2,5 µm), Zwischen- bzw. Haftschichten	[7, 13]
Cu	NH ₃ : 10 ⁻³ dm ³ KAu(CN) ₂ : 2 H ₂ O: 4 – 16 KCN: 15 – 90 K ₂ CO ₃ : 0 – 30 K ₃ PO ₄ : 0 – 45 KOH: 10 – 30	30 – 70	10 – 75			Leiterplatten, glänzende Schichten	[13]
Au	KAu(CN) ₂ : 2 H ₂ O: 4 – 16 KCN: 15 – 90 K ₂ CO ₃ : 0 – 30 K ₃ PO ₄ : 0 – 45 KOH: 10 – 30	15 – 25	10 – 50		Glanzbildner	glänzende Schichten	[13]
Cr	CrO ₃ : 450 H ₂ SO ₄ : 4	45 – 60	100 – 200	8 – 12	komplexe Fluoride zur Erhöhung der Stromausbeute	Rückoxidation von Cr ³⁺ notwendig / dekorative Schichten Verschleißfestigkeit, verbessertes Gleitverhalten, hohe Härte	[7]
CuZn (70:30)	K ₂ Cu(CN) ₃ : 45 K ₂ Zn(CN) ₄ : 50 KCN: 12 Na-Tartrat: 60	40 – 50	5 – 10	60 – 80	Additive notwendig		[7]
FeNi (80:20)	NiSO ₄ : 300 FeSO ₄ : 20 H ₃ BO ₃ : 45 NaCl: 30 Ph 3 – 4	50 – 70	20 – 50	90		Kontrolle der Fe ²⁺ und Ni ²⁺ notwendig	[7, 11]
Cu/ Al ₂ O ₃	CuSO ₄ : 200 – 250 Al ₂ O ₃ : 30 – 90	5 – 200	5 – 200		Partikelgröße (α-Al ₂ O ₃): 0,02 – 1 µm	0,2 – 3,5 Gew.% Al ₂ O ₃ in Cu	[12]

Eine Vielzahl von Produkten im industriellen Bereich und für den Endverbraucher sind galvanisch veredelt [9]. Die funktionelle Galvanotechnik schützt Materialien gegen Korrosion und Verschleiß und liefert Produkte für die Elektronik- und Raumfahrtindustrie, während der dekorative Bereich in der Schmuck- und Konsumgüterindustrie eine weite Verbreitung findet. Die Kombination aus funktioneller und dekorativer Galvanotechnik modifiziert Werkstoffe um sie zu schützen und die Optik zu verbessern. Eine kleine Auswahl der mit Galvanotechnik hergestellten Schichtsysteme, ihre Eigenschaften und Anwendung zeigt Tab. 6.10.

Tab. 6.10 Galvanotechnische Anwendungen [9, 14]

Schicht / Schichtsystem	Eigenschaften	Einsatzgebiete
Zink + Chromatierung galvanischer Metallüberzug + chemische Schutzschicht	Korrosionsschutz für Stahl	Verbindungselemente, Bauindustrie, Automobilindustrie, Anlagenbau
Legierungen galvanische Abscheidung von Zn, Cu, und Edelmetall- legierungen	Korrosionsschutz dekorative Schichten Verschleißschutz	Korrosionsschutz für hohe Ansprüche bei gleichzeitiger hoher Temperaturbelastung, z. B. PKW-Auspuffteile, Verbin- dungselemente im Motorenbau, elektronische Bauteile
CuNiCr galvanischer Auftrag von Mehrschichtsystemen	Korrosionsschutz dekorative Schichten	Kraftfahrzeuge, Sanitärarma- turen, Stahlmöbel, Ladenbau
Hartchrom galvanischer Auftrag von Schichten hoher Härte	extreme Härte Verschleißfestigkeit verbessertes Gleitverhalten Korrosionsschutz	Hydraulik, Formenbau, Fahrzeuge, Wellen, Lager
Eloxal-Verfahren Elektrolytische Oxidation von Aluminium	Korrosionsschutz hohe Härte vielfältige Farbgestaltung	Fassadenbau, Fenster, Fahrzeuge, Haushaltswaren
Kupfer Abscheidung dicker Schichten	hohe elektronische Leitfähigkeit	Leiterplatten, Elektronik- industrie
Silber galvanischer Auftrag von Ag und Ag-Legierungen	elektronische und thermische Leitfähigkeit, glänzend, bakterienhemmend, wert- steigernd	Schmuckwaren, Elektro- und Elektronikteile, Haushaltswaren
Gold galvanischer Auftrag von Au und Au-Legierungen	Dehnbarkeit, Reaktionsträgheit, hohe elektronische Leitfähigkeit, Korrosionsbeständigkeit, vielseitige Farbgebung Wertsteigerung	Elektro- und Elektronikteile, Schmuckwaren, Haushaltswaren

Tab. 6.10 Fortsetzung

Schicht / Schichtsystem	Eigenschaften	Einsatzgebiete
Bronze galvanischer Auftrag von CuSn- Legierungen	Verschleißfestigkeit, Duktilität, Korrosionsbeständigkeit	Lagerschalen
Zinn galvanischer Auftrag von Sn und Sn-Legierungen	weich, dehnbar, lötfähig	Elektrohaushaltsgeräte, Elektronik, Leiterplatten, Lebensmittelindustrie
NiFe Abscheidung von dünnen Schichten von NiFe und NiFeCo	Magnetisierbarkeit	Speichermedium in der Com- puterindustrie (Festplatten)
Dispersionsschichten Cu, Cr, Ni, Co mit Al ₂ O ₃ , WC, SiC, Graphit, etc.	hohe Härte, Verschleiß- festigkeit, Korrosionsbeständigkeit bei hohen Temperaturen	Innenbeschichtung von Leicht- metallzylindern, Kolbenringe, Flugzeugturbinen, Dental- bohrer

In der Galvanotechnik gibt es neben der – hier schwerpunktmäßig behandelten – eigentlichen Metallabscheidung ein Reihe von verfahrenstechnischen Grundoperationen. Diese sollen abschließend stichwortartig aufgezählt werden [15]:

- Vorbehandlung der galvanotechnisch zu behandelnden Werkstücke
- Gleichstromversorgung und Überwachung von Stromdichte und Zellspannung
- Heizen bzw. Kühlen der Abscheidebäder und des elektrochemischen Reaktors
- Vorbehandlung der Abscheidelösung mit eventueller kontinuierlichen Reinigung (bei Rückführung)
- Messen, Steuern, Regeln (Durchflußmenge, pH-Wert, ionische Leitfähigkeit, Metallkonzentration in der Abscheidelösung, Elektrolytkonzentration, Additive, etc.)
- Rückführung und Regenerierung der Abscheidelösung
- Behandlung von verbrauchten Lösungen (Umwelttechnik)
- Filtrieren und Schlammbehandlung
- Abwasser- und Abluftüberwachung

Auf die umwelttechnischen Aspekte – insbesondere unter Beteiligung elektrochemischer Verfahren – wird mit einigen Beispielen in Abschnitt 6.6 eingegangen.

6.1.3.2 Galvanoformung

Ein Teilbereich der Galvanotechnik ist die Galvanoformung oder auch Galvanoplastik. Hier werden eigenständige freitragende Metallteile mit komplizierten Formen und Oberflächenstrukturen durch galvanisches Abscheiden gefertigt. Die wachsenden Genauigkeitsanforderungen an Werkstücke und Maschinen und Fortschritte der Galvanotechnik in der Mikrosystemtechnologie haben die Galvanoformung in

den letzten Jahren zu einer modernen Fertigungsmethode gemacht. Sie ist heute eine wertvolle Ergänzung zu den herkömmlichen spanabhebenden und umformenden Bearbeitungs- und Fertigungsverfahren.

Die Arbeitsweise der Galvanoformung ist in Abb. 6.13 dargestellt. Wenn ein Bauteil galvanogeformt werden soll, geht man von einem Modell aus, das die Negativform des gewünschten Teils sein muß. Auf dieses Modell wird galvanisch eine ausreichend dicke Metallschicht, meist aus Cu-, Ni-, NiCo-Legierungen, u. a., abgeschieden. Diese Schicht stellt das gewünschte Bauteil dar. Nach dem Galvanisieren trennt man die selbsttragende Metallschicht vom Negativmodell ab. Das so hergestellte Metallteil ist in sich stabil und kann weiter zum Endprodukt verarbeitet werden. Bei der herkömmlichen Galvanotechnik würde die Metallschicht fest mit dem Substrat verbunden bleiben.

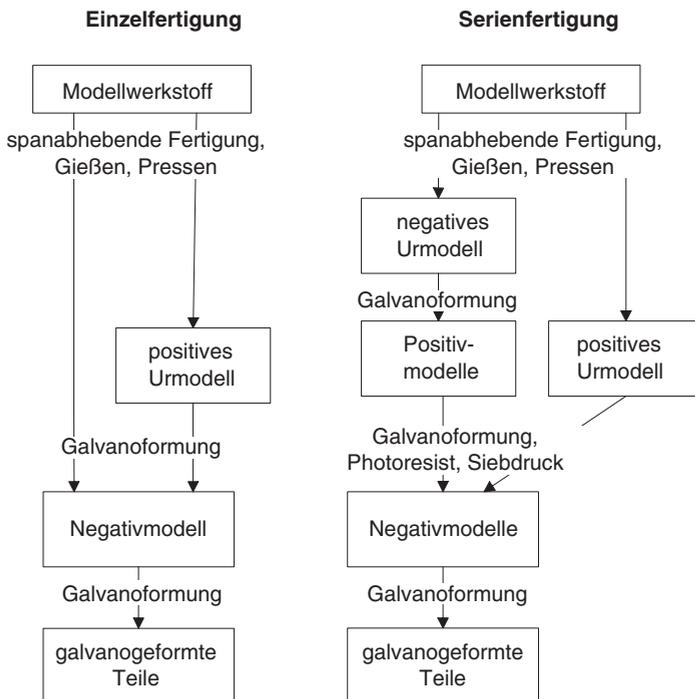


Abb. 6.13 Arbeitsschritte bei der Galvanoformung

Die Dimensionen der galvanogeformten Bauteile reichen von Werkzeugen zum Herstellen von Mikropräzisionsteilen, wie z. B. Mikrozahnrädern in Armbanduhren, bis zu großflächigen Automobil- und Flugzeugteilen sowie Raketenbrennkammern mit Kühlkanälen. Für die Herstellung kompletter Karosserieteile werden zu diesem Zweck große Modelle aus Wachs, Gips, Kunststoff oder Metall angefertigt.

Die hohe Abbildegengenauigkeit prädestiniert die Galvanoformung für das Prägen von Compact Disks und Bildplatten mit entsprechenden Matrizen. In der Mikro-

systemtechnik hat sich für die Galvanoformung ein breites Anwendungsfeld erschlossen. Durch die Bestrahlung von lichtempfindlichen Schichten (Fotolack) können mikrometeregenaue Strukturen erzeugt werden. Ein Beispiel ist das LIGA-Verfahren (siehe Abb. 6.14), das sich für eine Massenproduktion von mikrostrukturierten Bauteilen und Mikroreaktoren eignet (siehe Abschnitt 4.4.7).

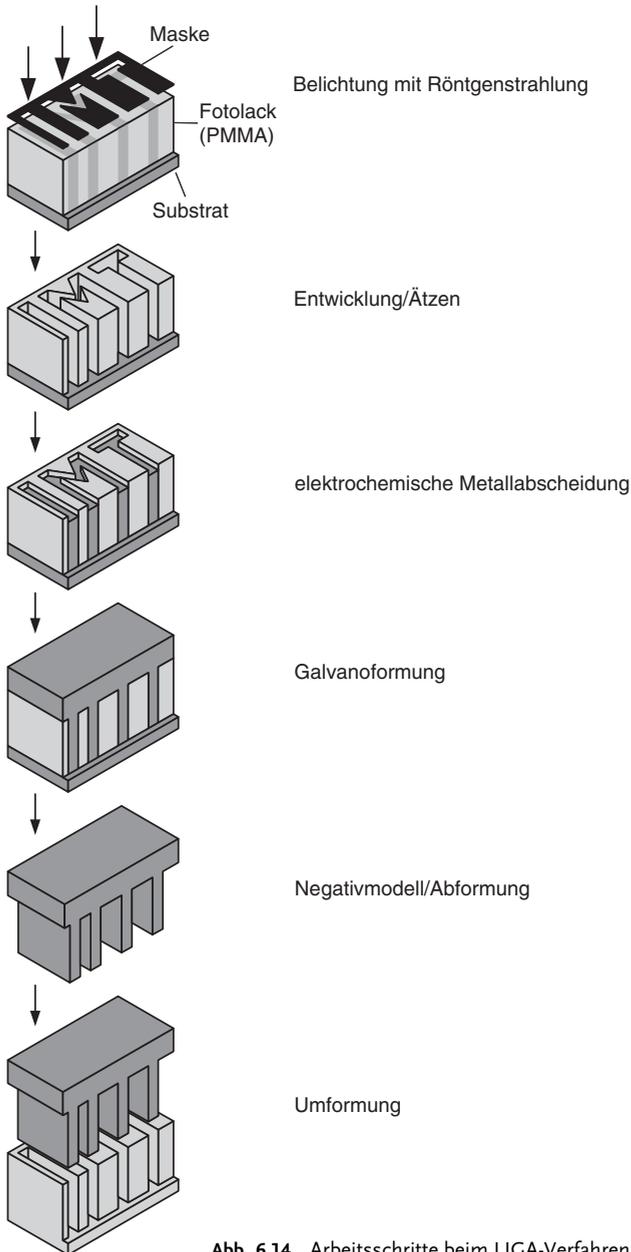


Abb. 6.14 Arbeitsschritte beim LIGA-Verfahren [16]

Das am Forschungszentrum Karlsruhe entwickelte LIGA-Verfahren besteht aus folgenden Prozessschritten [16]:

1. Röntgenlithographie
2. Galvanoformung
3. Abformung

Im ersten Schritt wird mit Hilfe der Röntgenlithographie eine röntgenempfindliche Kunststoffschicht (Resist) durch den Schattenwurf einer Arbeitsmaske mit Röntgenlicht bestrahlt, wodurch ein exaktes Abbild der Absorberschicht auf der Maske in die Kunststoffschicht übertragen wird. Die belichteten Bereiche werden selektiv naßchemisch herausgelöst. Als Resist dient meist Polymethylmethacrylat, PMMA (Plexiglas). Durch die im Vergleich zur herkömmlichen UV-Bestrahlung sehr energiereiche und parallele Röntgenstrahlung lassen sich sehr hohe Strukturen mit nahezu senkrechten und sehr glatten Seitenwänden herstellen.

Werden diese Kunststoffstrukturen auf einem metallischen Substrat hergestellt, können die nach dem Entwicklungsvorgang freigelegten Strukturbereiche galvanisch mit verschiedenen Metallen oder Legierungen aufgefüllt werden (z. B. Ni, Cu, Au, NiFe). Dieser Schritt ist die Galvanoformung. Nach dem Aufwachsen des Metalls wird das restliche PMMA entfernt und es verbleiben metallische Mikrostrukturen. Läßt man das Metall deutlich über den Resist hinauswachsen, erhält man eine zusammenhängende, stabile metallische Platte, die die Mikrostrukturen trägt und die als Werkzeug für die Abformung dienen kann. Für die Serienfertigung von Mikrobauteilen aus Kunststoff werden die Verfahren der Abformung, das Heißprägen oder das Spritzgießen, eingesetzt. Mit diesen Replikationstechniken können mit einem einzigen Formeinsatz sehr viele Mikrobauteile parallel und weitgehend automatisch produziert werden.

6.1.3.3 Elektrochemische Metallbearbeitung

Die Modifizierung eines metallischen Werkstücks bedeutet in der Galvanotechnik nicht unbedingt nur die Schichterstellung, sondern kann auch die anodische Auflösung des Metalls unter kontrollierten Bedingungen sein. In diesem Fall spricht man von elektrochemischer Metallbearbeitung (engl.: *electrochemical machining*) [3, 7].

Bei der elektrochemischen Metallbearbeitung arbeitet man mit vorgeformten Kathoden. Das zu modifizierende Werkstück wird als Anode geschaltet. Der Elektrolyt wird zwischen der Werkstückanode und der geformten Kathode eingeführt und sorgt durch eine hohe Fließgeschwindigkeit dafür, daß die anodisch gelösten Metall-Ionen rasch abtransportiert werden. Durch die angelegte Spannung zwischen Anode und Kathode wird das Werkstück an den Stellen aufgelöst, an denen es der Kathode am nächsten ist. Dabei kann das Werkstück in Ruhe bleiben oder bewegt bzw. gedreht werden. Auf diese Art und Weise gelingt die Bearbeitung von Metallen und Legierungen, die wegen ihrer Sprödigkeit und Härte der klassischen spanabhebenden Bearbeitung nicht zugänglich sind.

Wie in Abb. 6.15 gezeigt, können die bekannten Verfahren der Metallbearbeitung, wie Fräsen, Drehen und Bohren, in analoger Weise angewendet werden. Beispieler

für Metalle sind Al, Al-Legierungen, Cu, Co, Fe, Ni und ihre Legierungen, Mo, Ti und Ti-Legierungen [3].

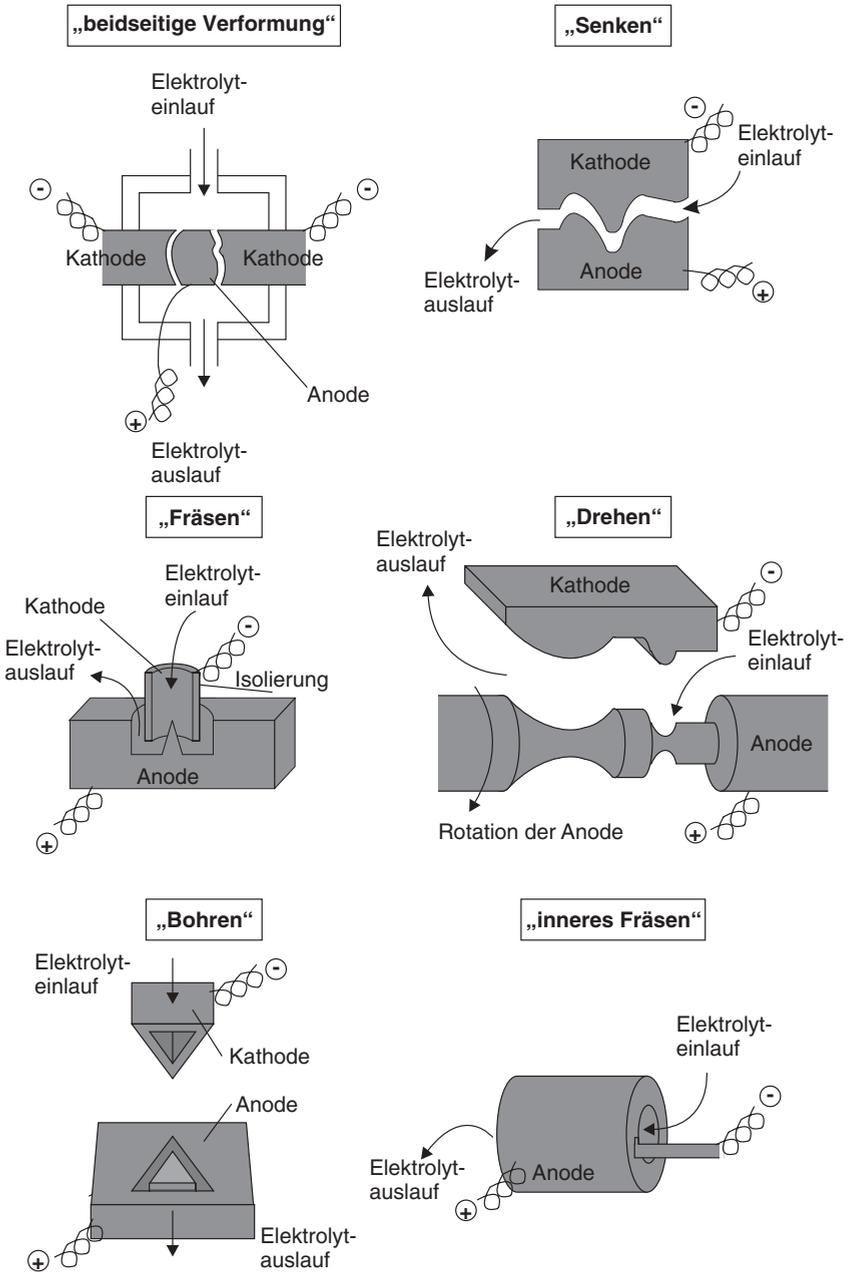


Abb. 6.15 Formen der elektrochemischen Metallbearbeitung

6.2

Chloralkalielektrolyse

Die Chloralkalielektrolyse ist eines der wichtigsten Produktionsverfahren in der chemischen Industrie. Chlor und Natronlauge gehören neben Schwefelsäure, Natriumcarbonat, Ammoniak und Salpetersäure zu den wichtigsten anorganischen Grundchemikalien. Die Elektrolyse wässriger Kalium- und Natriumchloridlösungen wurde seit den 1880er Jahren als eine Alternative zur Natriumhydroxidherstellung aus Soda (Na_2CO_3) und gelöschtem Kalk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) entwickelt. Man benötigte damals in großen Menge Alkalien für die Herstellung von Seifen und in der Glasindustrie. 1890 ging die erste technische Elektrolyse einer KCl-Lösung in Griesheim in Betrieb [17, 18]. Die Tagesproduktion betrug damals 1,5 t KOH und 2,5 t Chlorkalk ($\text{CaCl}(\text{OCl})$), das man aus dem produzierten Chlor und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ herstellte. Heute werden jährlich weltweit rund 45×10^6 t NaOH hergestellt.

In der Anfangszeit war die Bereitstellung von Natron- bzw. Kalilauge die Hauptmotivation zur Erhöhung der Produktionskapazitäten der Elektrolyseanlagen. Chlor fand lediglich als Chlorkalk zu Desinfektionszwecken und als Bleichmittel in der Zellstoff- und Textilindustrie eine Verwendung. Heutzutage haben sich die Verhältnisse umgedreht, und chlorhaltige Zwischenprodukte sind in der chemischen Synthese unentbehrlich geworden. Die Herstellung vieler Produkte ist ohne Chlor nicht mehr möglich. Polyvinylchlorid (PVC) ist heute eines der wichtigsten Kunststoffmaterialien. In einem großen chemischen Unternehmen, wie z. B. der Bayer AG, sind nach eigenen Angaben ca. 65 % aller Produkte direkt oder indirekt vom Chlor abhängig [19]. Die Produktionskapazitäten der weltweit installierten Chloralkalielektrolyse-Anlagen beträgt etwa 55 Millionen Tonnen Chlor pro Jahr [20].

Die Verwendung von Chlor und Natronlauge in den westeuropäischen Industrienationen zeigen die Tab. 6.11 und 6.12.

Der als Koppelprodukt ebenfalls entstehende Wasserstoff wurde in der ersten Zeit zum Befüllen von Luftschiffen verwendet. Später wurde er für Hydrierungsreaktionen und für die Darstellung von Synthesegas eingesetzt. Insofern führt Wasserstoff als Wertstoff in der Chloralkalielektrolyse ein Schattendasein. Er wird heute großtechnisch weitaus kostengünstiger durch die Reformierung von Erdgas dargestellt. Der Anteil der Chloralkalielektrolyse an der weltweiten H_2 -Produktion macht heute etwa nur 2 % aus. Man könnte sich für den Wasserstoff neben der thermischen Verwertung zur Bereitstellung von Prozesswärme auch eine Nutzung in einer Brennstoffzelle vorstellen. Auf diese Weise könnte eine Rückverstromung und die Einsparung von elektrischer Energie erfolgen.

Tab. 6.11 Verwendung von Chlor in Westeuropa (EU-Länder); die Gesamtproduktion betrug im Jahr 2001 insgesamt 9,33 Millionen Tonnen Chlor (nach [20])

Produkt	Anwendungen	Anteil / %
Epichlorhydrin	– Pestizide	5
	– Epoxidharze	
	– gedruckte Leiterplatten	
	– Sportboote	
	– Angelruten, etc.	
Lösungsmittel	– Metallentfettung	5
	– Klebstoffe	
	– Reinigung	
Chlormethan	– Kunststoffe	8
	– Silikonkleber	
	– Entkoffeinieren von Kaffee	
	– Herstellung von PTFE	
	– Farben	
Anorganika	– Kosmetika	16
	– Desinfektionsmittel	
	– Wasseraufbereitung	
	– Farbpigmente	
PVC	– Silicium-Wafer	34
	– Rohre	
	– Fußboden	
	– Fenster	
	– Medizintechnik	
Isocyanate und Oxoverbindungen	– Kleidung	23
	– Polstermaterial	
	– Isolierungen	
	– Schuhe	
	– Kunststoffe	
andere	– Pestizide	9
	– Automobilteile	
	– Detergenzien	
	– Schiffsfarben	
	– Schmierstoffe	
	– Papierkleber	
	– Herbizide	
– Insektizide		

Tab. 6.12 Verwendung von Natronlauge in Westeuropa (EU-Länder); die Gesamtproduktion betrug im Jahr 2001 insgesamt 9,65 Millionen Tonnen Natronlauge (nach [20])

Produkt	Anwendungen	Anteil / %
Wasserbehandlung	- Flotation	3
	- pH-Kontrolle	
Lebensmittelindustrie	- Schälen von Obst und Gemüse	3
	- Eiscreme	
	- Verpackung	
	- Verdickungsmittel	
Fasern, Papier, Cellulose	- Kleber	12
	- Kopierverfahren	
	- Zeitungen und Bücher	
Kunstseide	- Bettdecken	3
	- Verbandswatte	
	- Farbpigmente	
Aluminium und Metalle	- Al-Herstellung	5
	- Stahlbearbeitung	
Seifen	- Kosmetika	4
Mineralöle	- Schmierstoffe	2
	- Kraftstoffadditive	
Bleichmittel	- Textilien	4
	- Desinfektionsmittel	
Phosphate andere Anorganika	- Detergenzien	14
	- Farben	
	- Glas	
	- Keramik	
	- Batterien	
Organika andere	- Duftstoffe	29
	- diverser	
	- Neutralisation	
	- Gaswäsche	
	- Pharmaka	
	- Klebstoff-Recycling	18

6.2.1

Elektrodenreaktionen

Beginnen wollen wir mit den elektrochemischen Reaktionen, die während der Elektrolyse einer wässrigen NaCl-Lösung ablaufen können. Aus ihnen ergeben sich wichtige reaktionstechnische Konsequenzen hinsichtlich der Wahl des Elektrodenmaterials und des gesamten Verfahrens.

Die Gesamtreaktion der Chloralkalielektrolyse aus einer wässrigen NaCl-Lösung ist die folgende:



An der Anode sind im Prinzip die Sauerstoff- und die Chlorentwicklung möglich (siehe Abb. 6.16, zum Mechanismus siehe Abschnitt 2.4.4.3 und 2.4.4.4):



Durch die geringe Austauschstromdichte der Sauerstoffelektrode ist die Chlorentwicklung kinetisch begünstigt. Die ersten NaCl-Elektrolysen wurden mit Graphitanoden durchgeführt. In modernen Elektrolyseuren werden die dimensionsstabilen Anoden verwendet. Sie weisen erheblich verbesserte kinetische Daten für die Chlorentwicklung auf (d. h. kleinere Tafel-Steigung) und sind darüber hinaus chemisch gegenüber dem stark oxidierenden Chlor beständig (siehe Abb. 2.33, Abschnitt 4.2.2.2).

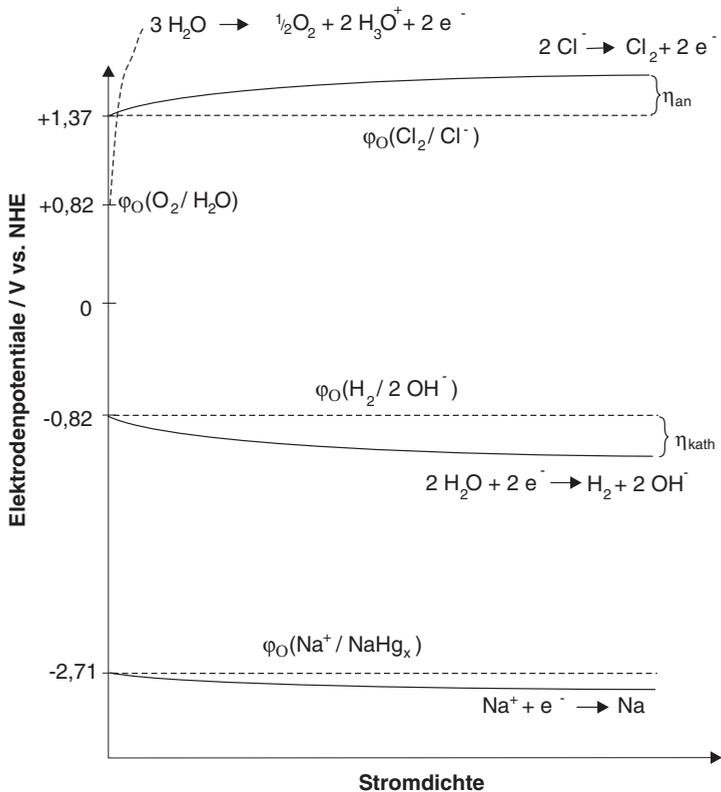


Abb. 6.16 Potential-Stromdichte-Diagramm für die Elektrolyse einer wässrigen NaCl-Lösung mit den möglichen elektrochemischen Reaktionen

An der Kathode findet die Wasserstoffentwicklung statt. In einem neutralen Elektrolyten wird die Lösung vor der Elektrode alkalisch:



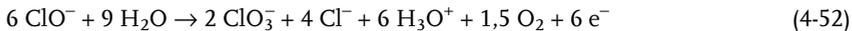
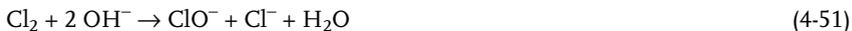
Die Reduktion von Na^+ -Ionen:



ist in wässrigen Lösungen thermodynamisch nicht möglich.

Die Wahl des Kathodenmaterials hat einen entscheidenden Einfluß auf das gesamte Verfahren. Wir werden darauf noch zurückkommen. In den ersten NaCl-Elektrolysen wurde Edelstahl verwendet, das ein kostengünstiges und leicht zugängliches Elektrodenmaterial für Reaktion 1-31 ist.

Während der NaCl-Elektrolyse treten unerwünschte Nebenreaktionen auf. Die Reaktion von Chlor mit den an der Kathode gebildeten Hydroxid-Ionen zu Hypochlorit und deren Reaktion zu Chlorat wurden bereits in Abschnitt 4.3.1 erwähnt:



Die Folgen dieser Reaktionen sind die Herabsetzung der Chlor- und der Stromausbeute. Auf die Notwendigkeit eines Separators wurde bereits in Abschnitt 4.3.1 hingewiesen.

Beispiel 6.2

Es soll die Gleichgewichtsspannung unter Standardbedingungen für die Elektrolyse einer wässrigen NaCl-Lösung bei pH 7 berechnet werden.

Für die Anodenreaktion



ist das Gleichgewichtspotential in Abb. 6.16 eingezeichnet: $\varphi_{00}(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1,37 \text{ V vs. NHE}$. Diese Reaktion ist unabhängig vom pH-Wert der Lösung.

Die Sauerstoffentwicklung als Konkurrenzreaktion zur Chlorentwicklung verschiebt sich in negative Richtung. Mit Gl. 2-95 ist bei pH 7:

$$\varphi_0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} - 0,059 \cdot 7 = -0,82 \text{ V vs. NHE}$$

Thermodynamisch gesehen wird diese Reaktion in neutraler Lösung noch günstiger sein als die Chlorentwicklung (siehe Abb. 6.16).

Die theoretische Gleichgewichtsspannung ist nach Beispiel 2.4:

$$U_0 = \varphi_0(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) - \varphi_{00}(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = -0,8277 \text{ V} - 1,37 \text{ V} = -2,198 \text{ V}$$

Bei Stromfluß müssen die Überspannungen η_{An} und η_{kath} an den Elektroden berücksichtigt werden (siehe Abb. 6.16). Zusätzlich kommen die Überspannungen durch den Elektrolyten und eventuell durch den Separator und weitere Widerstände in den Zuleitungen und den Kontakten hinzu (siehe Tab. 4.23).

6.2.2

Verfahren der Chloralkalielektrolyse

Aus den grundlegenden Überlegungen zu den möglichen Elektrodenreaktionen in vorherigen Abschnitten leiten sich die in den letzten 150 Jahren entwickelten verschiedenen Verfahren der Chloralkalielektrolyse ab [21]:

- Amalgamverfahren
- Diaphragmaverfahren
- Membranverfahren

Das Amalgamverfahren verhindert durch die Verwendung von Hg-Kathoden die Bildung von H_2 und OH^- -Ionen, während die beiden anderen Verfahren einen Separator verwenden und den Elektrolyseur in einen Anoden- und Kathodenraum trennen. Die Fließbilder der drei Verfahren sind vergleichend in Abb. 6.17 dargestellt.

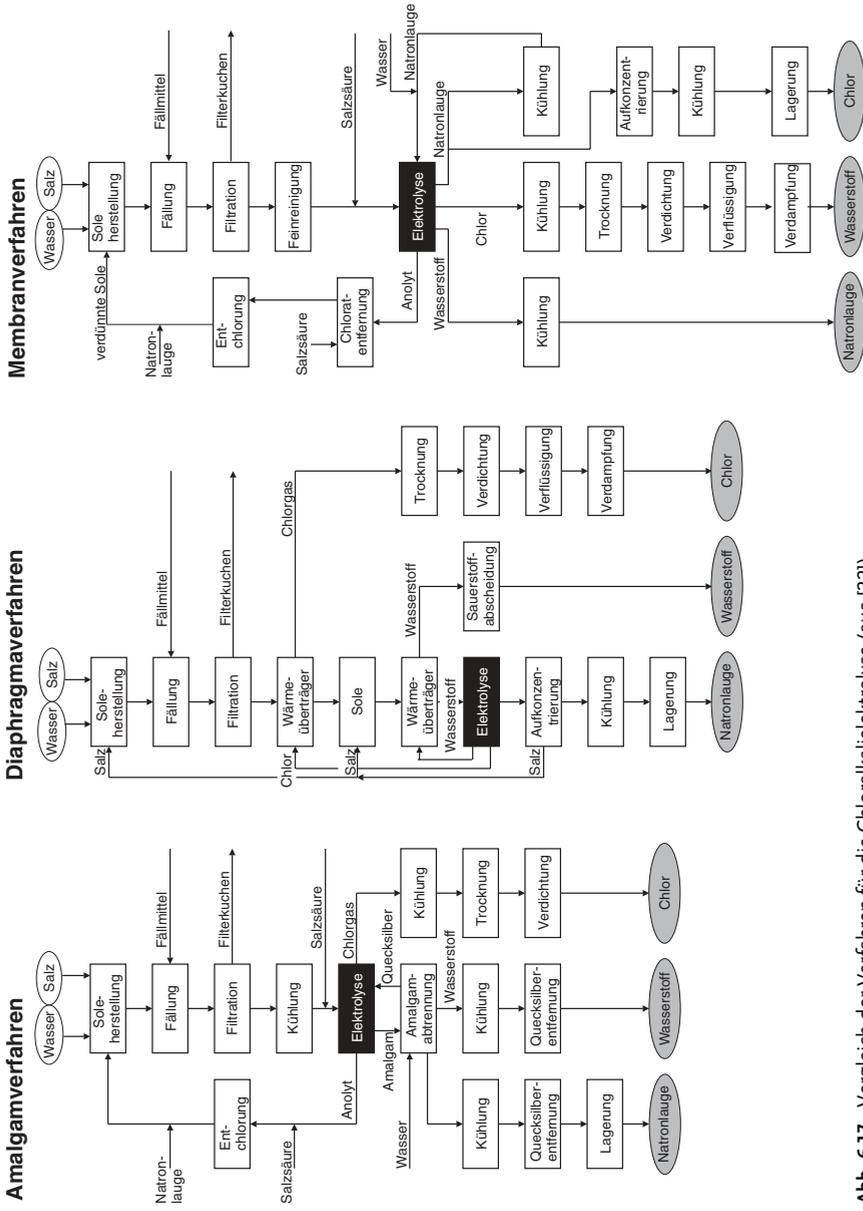


Abb. 6.17 Vergleich der Verfahren für die Chloralkalielektrolyse (aus [22])

6.2.2.1 Amalgamverfahren

Im Amalgamverfahren werden Quecksilberkathoden verwendet. Diese haben eine sehr hohe Überspannung für die H_2 -Entwicklung (siehe Tab. 2.15). An Stelle der Reaktion 1-31 findet die Amalgambildung statt (siehe Abb. 6.18):

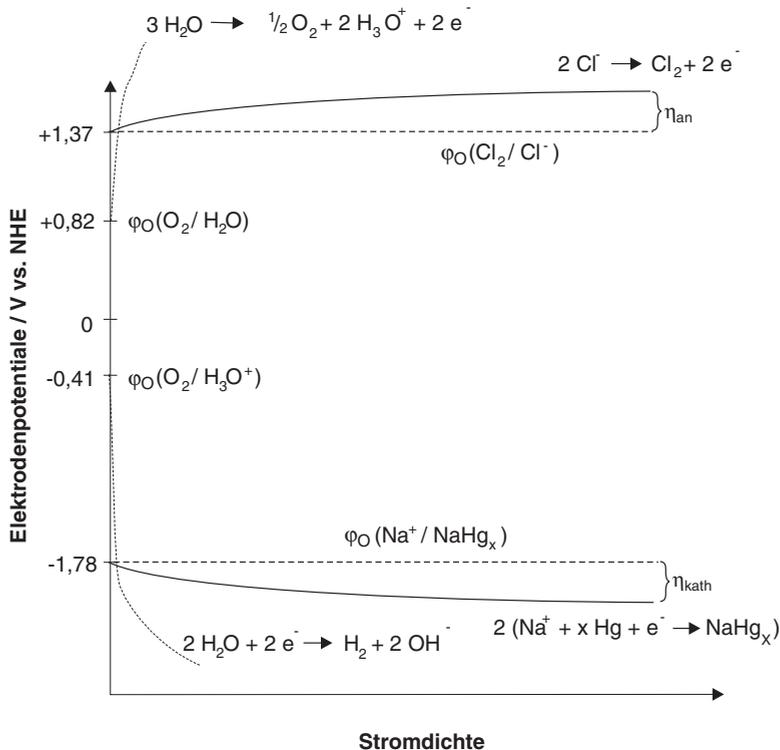


Abb. 6.18 Potential-Stromdichte-Diagramm für das Amalgamverfahren

Natriumamalgam wird außerhalb der Elektrolysezelle mit Wasser zersetzt und es bilden sich Natronlauge und Wasserstoff:



Das Amalgamverfahren wurde 1892 entwickelt. Das Prinzip zeigt schematisch Abb. 6.19 mit horizontal angeordneten Zellen, die seit 1930 durch den steigenden Bedarf an Chlor mit immer größeren Flächen entwickelt wurden. Flüssiges Quecksilber fließt durch die mit leichter Neigung angeordneten wannenförmigen Zellen auf dem Zellenboden, der mit dem negativen Pol der Gleichstromversorgung verbunden ist. Die Zellen haben typischerweise eine Breite von 1,5 bis 2 m und eine

Länge von 10 bis 15 m. Die Zellen werden nebeneinander in Zellensälen angeordnet.

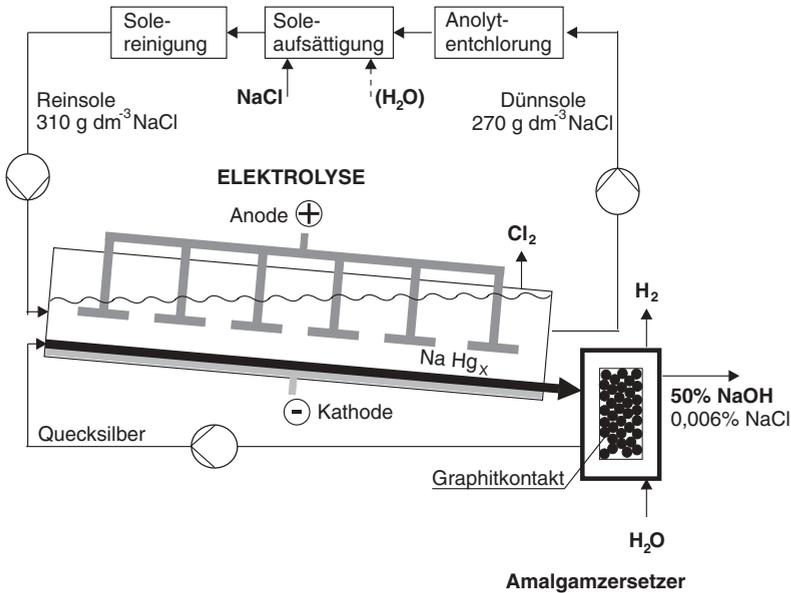


Abb. 6.19 Prinzip des Amalgamverfahrens

Aus der Sicht der elektrochemischen Reaktionstechnik handelt es sich um ungeteilte Zellen mit einem Elektrolytkreislauf aus gereinigter NaCl-Sole, die über das Quecksilber fließt und am Einlauf typischerweise eine Konzentration von 310 g dm^{-3} NaCl hat. Am Ende der Zelle ist die Sole auf $260 - 280 \text{ g dm}^{-3}$ abgereichert. Die Zelltemperatur liegt zwischen 70 und 100°C . Die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten nimmt bekanntlich mit der Temperatur und der Konzentration des Salzes zu (siehe Abb. 2.6). Auf diese Weise wird der Elektrolytwiderstand der Zellen minimiert.

Zur Vermeidung von Hg-Emissionen muß die Zelle gut verschlossen sein. An der Hg-Kathode scheidet sich Na-Amalgam mit ca. 0,2 bis 0,4 Gew.% Na ab. Am Zellenausgang fließt das Na-Amalgam aus der Zelle in den Amalgamzersetzer, in dem nach Zugabe von H_2O die Natronlauge und der Wasserstoff nach Gl. 6-29 entstehen. Der Katalysator für die Amalgamzersetzungsreaktion ist Graphit, der mit Eisen- oder Nickeloxiden bzw. mit MoC oder WC (Carbide von Molybdän und Wolfram) aktiviert ist. Reines Quecksilber tritt aus dem Zersetzer aus und wird in die Zelle zurückgepumpt (siehe Abb. 6.19).

Die Anoden werden von oben in die Zelle hineingehängt. Seit etwa 1972 wurde Graphit durch die neu entwickelten DSAs ersetzt [23]. Vorher mußte aufgrund der Graphitkorrosion der Abstand zwischen den einzelnen Anoden und der Hg-Kathode am Zellenboden ständig nachgeregelt werden. Da die neuen Materialien aus $\text{Ti/RuO}_2/\text{IrO}_2$ korrosionsstabil sind, rührt der Name für diese Elektrodenmate-

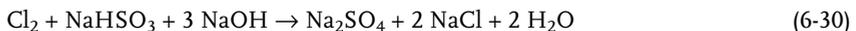
rialien daher. Technische Daten von kommerziellen Amalgamanlagen sind in Tab. 6.13 zusammengestellt.

Tab. 6.13 Technische Daten von kommerziellen Amalgamzellen [22]

Parameter	Krupp Uhde	DeNora
Zelltyp	300-100	24M2
Kathodenfläche / m ²	30,74	26,4
Kathodenmaße / L × B / m ²	14,6 × 2,1	12,6 × 2,1
Gefälle der Zelle / %	1,5	2,0
Strom / kA	350	270
max. Stromdichte / kA m ⁻²	12,5	13
Zellspannung bei 10 kA m ⁻² / V	4,25	3,95
Zahl der Anoden	54	48
Menge an Quecksilber je Zelle / kg	5000	4550
spezifischer Energieverbrauch je t Cl ₂ / kWh	3300	3080

Rohstoffe für die NaCl-Elektrolyse sind Stein- oder Meersalz. Diese enthalten je nach natürlichem Vorkommen neben NaCl als Hauptbestandteil noch Calcium (0,2 – 0,3 Gew.%), Magnesium (0,03 – 0,3 Gew.%), Sulfat (0,3 – 1,2 Gew.%) und Kalium (0,02 – 0,12 Gew.%) [23] als Nebenbestandteile. Die Reinheitsanforderungen der Elektrolysebetreiber sind mit den Jahren ständig gestiegen. Der Rohstoff wird heute meist vom Lieferanten gereinigt und enthält dann NaCl mit typischerweise > 99,95 Gew.%. Trotzdem muß die Sole vor dem Eintritt in die Zelle nochmals feingereinigt werden. Bereits Spuren an Fremdmetallen können die Überspannung an der Kathode für die H₂-Entwicklung herabsetzen. Dieses hätte die Bildung von Mischungen aus H₂ und Cl₂ (Chlorknallgas) zur Folge, denn schließlich ist die Zelle nicht geteilt. Darüber hinaus stören im Amalgamprozeß Kalium und Sulfat.

Die Reinigung der Sole erfolgt durch die Zugabe von Fällreagenzien in Form von Na₂CO₃ und BaCl₂ (siehe Abb. 6.20). Die Schwermetalle fallen danach als Hydroxide und Sulfat als BaSO₄ aus. Moderne Verfahren nutzen die Membran-Nanofiltration aus. Die Sole wird im Kreislauf geführt und ständig durch die verfahrenstechnischen Maßnahmen in ihrer Qualität am Zelleneingang konstant gehalten. Dazu zählt auch die Entfernung von Chlorspuren. In dem Verfahrensfließbild (Abb. 6.20) wird eine NaHSO₃-Lösung dazugegeben, mit der Chlor in folgender Weise reagiert:



Auch wenn die Zellen gut abgedichtet sind und die Sole in einem geschlossenen Kreislauf geführt wird, kommen die Sole, das Waschwasser, die Hilfschemikalien, die Abgase, die Abfälle und die Produkte Natronlauge und Chlor mit dem giftigen Quecksilber in Kontakt. In dem gereinigten und getrockneten Chlor sind z. B. Hg-Spuren in der Größenordnung von 0,001 – 0,01 mg kg⁻¹ enthalten [23]. Nach Angaben von Eurochlor sind die tatsächlichen Hg-Emissionen in den westeuropäischen

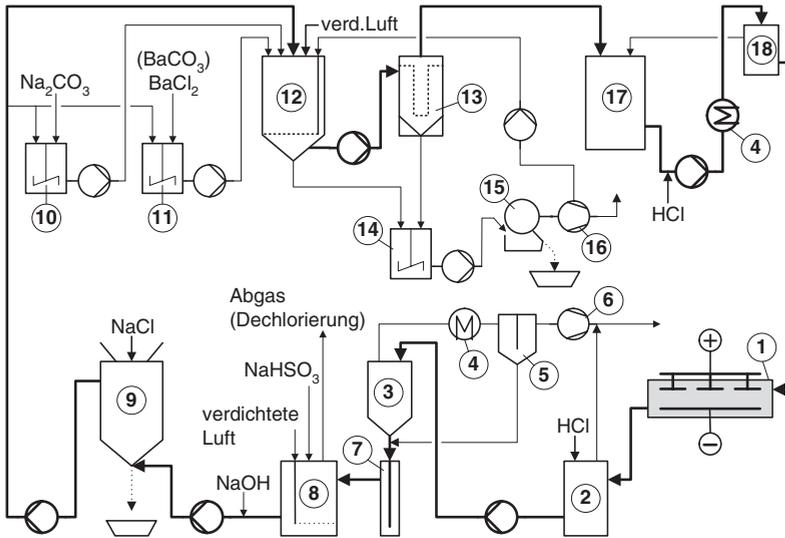
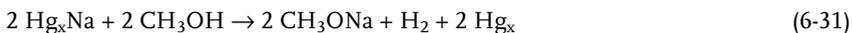


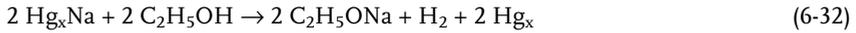
Abb. 6.20 Verfahrensfließbild für den Solekreislauf in einem Amalgamprozess (aus [22]):
 1: Elektrolysezelle; 2: Anolyttank; 3: Vakuumkolonne zur Entchlorung; 4: Kühler;
 5: Abscheider; 6: Vakuumpumpe; 7: Sicherheitstank; 8: Entchlorungsendstufe;

9: NaCl-Zugabe und Aufkonzentrieren der Sole; 10: Na₂CO₃-Tank; 11: BaCl₂-Tank;
 12: Solereaktor zur Reinigung; 13: Solefilter;
 14: Schlammtank; 15: rotierender Vakuumfilter; 16: Vakuumpumpe;
 17: Solevorratstank; 18: Hilfstank

Amalgamanlagen zwischen 1977 und 1997 von 26,8 g Hg t_{Cl₂}⁻¹ auf 1,4 g Hg t_{Cl₂}⁻¹ zurückgegangen. Trotzdem ist die Bedeutung des Amalgamverfahrens etwa seit 1972 insbesondere durch die Umweltproblematik und durch die eingeleiteten gesetzgeberischen Maßnahmen zurückgegangen. Die letzte Amalgamanlage für die NaCl-Elektrolyse wurde 1986 in Betrieb genommen. 1984 hatte der Anteil des Amalgamverfahrens an der weltweiten Chlorproduktion mit ca. 45 % seinen höchsten Stand. In den letzten 5 Jahren werden die Amalgamfabriken – und auch die Diaphragmenanlagen – sukzessive durch das moderne Membranverfahren ersetzt (siehe weiter unten). Nach einer Empfehlung der EuroChlor, der Interessengemeinschaft der chlorproduzierenden Firmen in Europa mit Sitz in Brüssel, sollen alle Amalgamanlagen bis 2010 stillgelegt und durch die modernen Membrananlagen ersetzt werden.

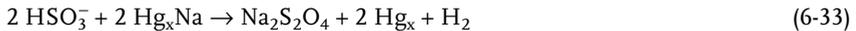
Wir werden noch auf den Vergleich der drei Verfahren zurückkommen. Ein Vorteil des Amalgamverfahrens sei jedoch hier bereits genannt, nämlich die hohe Reinheit und Konzentration der Natronlauge. Im Zusammenhang mit der Amalgamzersetzung ist neben NaOH die Darstellung weiterer Produkte möglich. Statt Wasser können auch Alkohole (Methanol, Ethanol, etc.) verwendet werden. Bei der Amalgamzersetzung entstehen in diesem Fall Alkoholate:





Alkoholate werden in der organischen Synthese zur Einführung von Methoxy- oder Ethoxygruppen benutzt. Die Reaktionen 6-31 und 6-32 laufen an reinem Graphit langsamer ab als die Natronlaugebildung, weshalb für diesen Anwendungsfall die oben genannten Aktivatoren verwendet werden müssen.

Bei Zugabe von SO_2 in den Amalgamzersetzer entsteht Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), das als Desinfektions- und Bleichmittel verwendet wird. Dazu wird SO_2 in Wasser unter Bildung von Hydrogensulfid absorbiert. Anschließend erfolgt die Reduktion von HSO_3^- durch das Amalgam zum Dithionit:



Weitere mögliche nutzbare Zersetzungsreaktionen sind Natriumsulfiden aus Polysulfide, Anilin aus Nitrobenzen, Adiponitril aus Acrylnitril und die Herstellung von Alkalimetallen durch Destillation des Amalgams.

6.2.2.2 Diaphragmaverfahren

Das Diaphragmaverfahren ist das älteste Verfahren zur Chloralkalielektrolyse und wurde 1890 zum ersten Mal technisch eingesetzt. An den Elektroden laufen hauptsächlich die Reaktionen 4-49 und 4-50 ab. Wie beim noch zu besprechenden Membranverfahren trennt man die Zelle mit Hilfe eines Separators in einen Anoden- und Kathodenraum. Nebenreaktionen wie die Hypochlorit- und Chloratbildung (Gl. 4-51 und 4-52) werden auf diese Weise unterdrückt.

Als Separator wird ein Asbestdiaphragma eingesetzt. Daher erhielt das Verfahren auch seinen Namen. Die Zelle ist zwar geteilt, trotzdem gibt es nur einen Solekreislauf (siehe Abb. 6.21). Die NaCl -Lösung tritt in dem Anodenraum in die Zelle ein und fließt durch das Diaphragma in den Kathodenraum. Dies erreicht man durch unterschiedliche Flüssigkeitsniveaus in den beiden Elektrodenräumen. Das Chlor im Anodenraum entweicht über dem Zellenkopf und wird abgezogen. Der Wasserstoff tritt oberhalb der Sole aus dem Kathodenraum der Zelle aus. Durch die Hydroxidbildung an der Kathode wird die Sole alkalisch. Die aus dem Kathodenraum fließende Sole ist demnach eine Mischung aus NaCl , das von ca. 310 g dm^{-3} auf 180 bis 210 g dm^{-3} abgereicht wird, und aus NaOH , die in einer Konzentration von 120 bis 140 g dm^{-3} (11 – 13%ige Lauge, 3 – $3,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$) anfällt. Diese sogenannte Zellenlauge wird anschließend auf ca. 50% NaOH eingedampft. Das Chlorid fällt dabei nur zum Teil aus und verbleibt mit einem Restgehalt von ca. 1% in der Produktlauge.

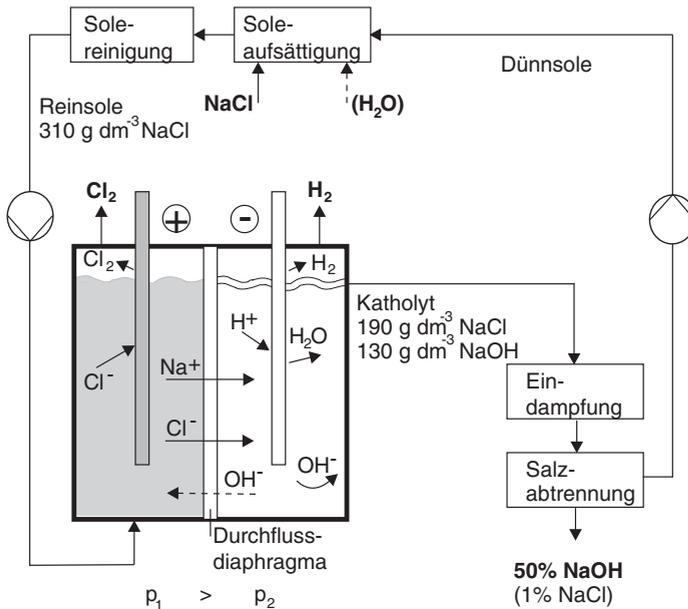


Abb. 6.21 Prinzip des Diaphragmaverfahrens

Für die Eindampfung der Natronlauge muß zusätzliche Energie aufgebracht werden. Darüber hinaus enthält die Natronlauge als Verunreinigung Chlorid-Ionen. Obwohl für das sehr gesundheitsbedenkliche Asbest mittlerweile alternative Diaphragmamaterialien erprobt sind, gibt die chemische Industrie dem Diaphragmaverfahren wie dem Amalgamverfahren mittel- bis langfristig keine Zukunft. In Deutschland existieren nur drei große Anlagen mit einer Gesamtkapazität von $1,44 \times 10^6$ t Chlor pro Jahr [19]. Zum Vergleich sind die Anteile der drei Verfahren an der Chlorproduktion weltweit, in Europa und in Deutschland in Tab. 6.14 angegeben.

Tab. 6.14 Verfahren für die Chlorproduktion im Jahr 2001 (in %) [6, 20]

Verfahren	Welt	Europa	Deutschland
Diaphragma	49	22	33
Amalgam	18	54	30
Membran	28	22	32
andere (u. a. HCl-Elektrolyse)	5	2	5
Cl ₂ -Produktion / $\times 10^6$ jato	43,3	11,3	4,35

Eine dieser Diaphragmaanlagen wurde 1979 bei der BASF/Ludwigshafen in Betrieb genommen, die eine Kapazität von 210 000 t Cl₂ pro Jahr hat [20]. Im Laufe von 2003 wird sie durch eine moderne Membran-Anlage mit einer genehmigten Jahreskapazität von 215 000 t Cl₂ ersetzt, so daß der Anteil des Diaphragmaverfahrens

rens an der gesamten Chlorproduktion in Deutschland und Europa weiter sinken wird.

6.2.2.3 Membranverfahren

In diesem modernsten Verfahren der Chloralkalielektrolyse sind der Anolyt und der Katholyt durch eine Kationenaustauschermembran (KAM) getrennt, die hohe Überführungszahlen für die Na^+ -Migration aufweist und damit die Wanderung von OH^- von der Kathode zur Anode verhindert (siehe Abb. 6.22). An der Kathode wird eine im Vergleich zum Diaphragmaverfahren konzentriertere und reine NaOH -Lösung gewonnen. Der Vorteil des Membranverfahrens ist der geringe spezifische Energieverbrauch und die geringen Umweltprobleme, wenn man an das Quecksilber und das Asbest der anderen Verfahren denkt. Die Membranflächen der Elektrolyseure betragen bis zu 5 m^2 und die maximale Produktionskapazität an Natronlauge beträgt bis zu 90 t pro Tag.

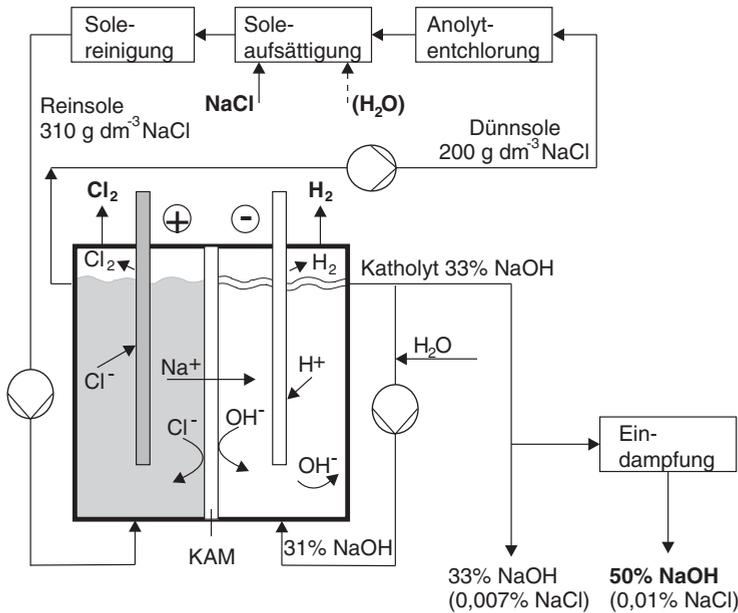


Abb. 6.22 Prinzip des Membranverfahrens

Die Membranen sind auf der Anodenseite Chlor und auf der Kathodenseite stark alkalischen NaOH -Lösungen ausgesetzt. Die Betriebstemperaturen betragen in der Regel um die 90°C . Diese extremen Bedingungen können nur perfluorierte Polymere standhalten. Speziell für diese Anwendungen wurden von DuPont die Nafion[®]-Membranen entwickelt (siehe Abb. 2.14). Die Transporteigenschaften dieser Materialien wurde bereits in Abschnitt 3.3.2 behandelt. Physikalisch-chemische Eigenschaften sind in Tab. 3.4 zusammengestellt.

Mit der Einführung der Membrantechnologie sind die Anforderungen an die NaCl-Sole stark gestiegen. Die Lebensdauer der Membranen ist in starkem Maße von den Betriebsbedingungen und der Reinheit der Sole abhängig. Ein Hauptgrund für ein Leistungsabfall der Zelle sind chemische Verunreinigungen durch Hydroxid- ausfällungen und Schichtbildungen auf der Membran (*fouling*, siehe Abschnitt 4.3.3). Aus diesem Grund müssen die Konzentrationen an Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} und SiO_2 deutlich gesenkt werden. Insbesondere bei einer Solerückführung würden sich diese Ionen akkumulieren und die Membraneigenschaften beeinträchtigen. Die Folge wären sinkende Stromdichten und steigende Zellspannungen und damit ein höherer spezifischer Energieverbrauch. Verfahrenstechnisch wird die NaCl-Sole auf der Anodenseite im Kreis geführt. Die Verunreinigungen werden dann in analoger Weise wie beim Amalgamverfahren (siehe Abb. 6.19) vor dem Eintritt in die Membranzellen gereinigt. Durch Zugabe von Na_2CO_3 und BaCl_2 finden folgende Reaktionen statt:



Die einzelnen Zellen werden meist bipolar zu Zellenstapeln verschaltet. Abb. 6.23 zeigt beispielhaft die Konstruktion von Membranzellen. Auf der Anodenseite werden DSA-Elektroden in Maschenform und als Kathoden poröse Raney-Nickel-Elektroden

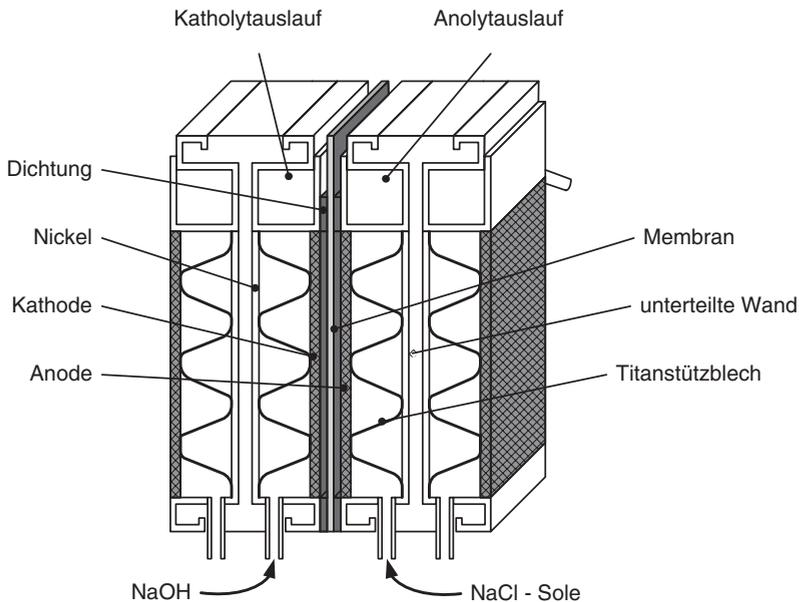


Abb. 6.23 Aufbau einer Membranzelle in bipolarer Bauweise für die Chloralkalielektrolyse

troden (siehe Abschnitt 4.2.2. und 4.2.3) verwendet. Beide Elektroden werden mit möglichst geringem Abstand an die Membran positioniert (sog. *low-gap*- oder *zero-gap*-Bauweise). Sie werden von Wellenbändern getragen, die rückseitig mit Kontaktflächen versehen sind, die als bipolare Platte fungieren. Die Elektroden liegen meist direkt auf der Membran. Abb. 6.24 zeigt schematisch die Bauformen derartiger *zero-gap*-Anordnungen. Sie werden in vielen Anwendungen bei gasentwickelnden Elektrolyseverfahren eingesetzt (vgl. dazu auch Abb. 4.26).

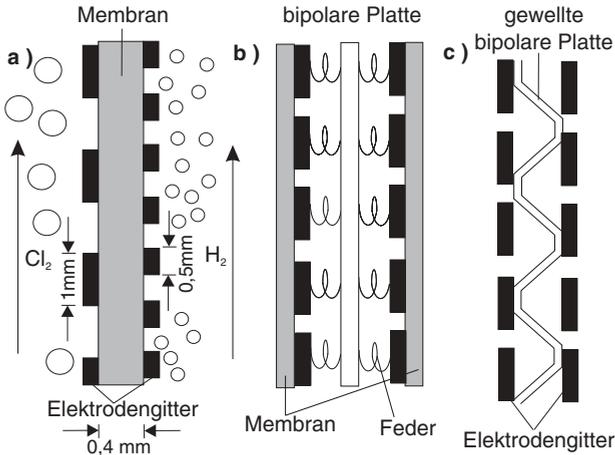


Abb. 6.24 Anordnung von Elektrolyt und Elektroden in der Membranelektrolyse (*zero gap*)

Abb. 6.25 zeigt eine typische Strom-Spannungs-Kurve einer Membranzelle der Firma Uhde/Dortmund.

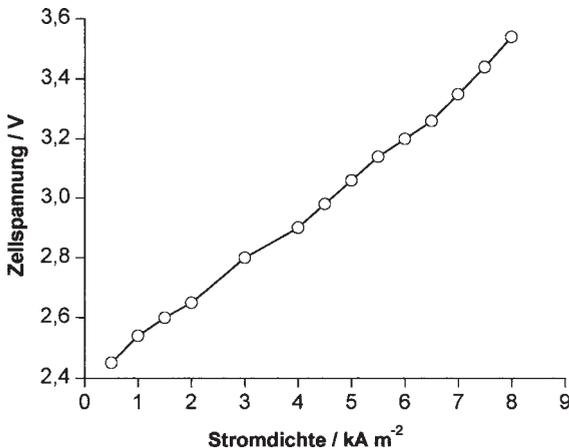
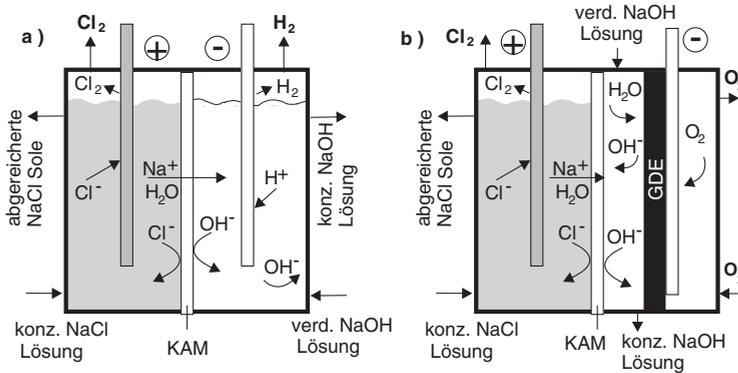


Abb. 6.25 Strom-Spannungs-Kurve einer Membran-Einzelzelle der Firma Krupp Uhde [24]

Technische Daten von modernen Elektrolyseuren sind in Tab. 6.15 zusammengefaßt. Sie zeigt die Produkte der derzeit auf dem Markt agierenden Anlagenbauer. Die Firmen Krupp Uhde und DeNora haben 2002 eine Joint-Venture-Firma gegründet (Uhdenora), die damit im Bereich Membranelektrolyseure Marktführer mit einem Anteil von 37% (für die Zeit zwischen 1993 und 2002) wurde. Asahi Kasei hat danach 25%, Asahi Glass 10% und CEC 20% Marktanteil [25].

Tab. 6.15 Technische Daten von kommerziellen bipolaren Membranzellen für die Chloralkalielektrolyse (aus [22])

Firma	ASAHI CHEM		ASAHI GLASS	CEC	DeNora	KRUPP-UHDE	OXYTECH
Zelltyp	ML 32	ML 60	AZEC-B1	BITAC 800	DN 350	BM 2.7	ExL
Effektive Membranfläche / m ²	2,72	5,05	2,88	3,28	3,5	2,72	1,5
max. Zellenzahl pro Modul	150	150	80	80	90	160	80
Stromdichte / kA m ⁻²	bis zu 6,0	bis zu 6,0	1,5 – 6,0	1,5 – 6,0	bis zu 6,0	1,5 – 6,0	1,5 – 7,0
max. Kapazität des Elektrolyseurs für NaOH-Produktion / t d _{NaOH} ⁻¹	45	90	48	54	65	90	29
Energieverbrauch / kWh t _{NaOH} ⁻¹ (bei Stromdichte von / kA m ⁻²)	2100 (4,0)	2100 (4,0)	2150 (5,0)	2150 (5,0)	2300 (6,0)	2130 (5,0)	2100 (5,0)



Anode	$2 \text{ NaCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{ Na}^+ + 2 \text{ e}^-$	$4 \text{ NaCl} \rightarrow 2 \text{ Cl}_2 + 4 \text{ Na}^+ + 4 \text{ e}^-$
Kathode	$2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{ OH}^-$	$\text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ e}^- \rightarrow 4 \text{ OH}^-$
Gesamt	$2 \text{ NaCl} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$	$4 \text{ NaCl} + \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ NaOH} + 2 \text{ Cl}_2$

Abb. 6.26 Prinzip der Chloralkali-Elektrolyse nach dem Membranverfahren: a) konventionelle Zelle; b) Zelle mit einer Gasdiffusionselektrode (GDE) als Sauerstoffverzehrelektrode

Durch die Verwendung von Membran-Elektroden-Einheiten nach dem *zero-gap*-Prinzip kann der Elektrolytwiderstand im Vergleich zu den anderen Verfahren deutlich gesenkt werden. Eine weitere Erniedrigung der Zellspannung ergibt sich mit Austausch der Zellreaktion an der Kathode (siehe Beispiel 2.4 in Abschnitt 2.2.4).

Wenn der Wasserstoff an der Kathode sowieso nicht von besonderem Interesse ist, könnte man ihn durch die elektrochemische Reaktion von Sauerstoff aus der Luft ersetzen. In diesem Zusammenhang spricht man von sogenannten Sauerstoff- oder Luftverzehrelektroden. Dieses Zellkonzept wird im Vergleich mit der konventionellen Technik in Abb. 6.26 gezeigt. Man ersetzt die Raney-Nickel-Elektrode, an der sich konventionell Wasserstoff bildet, durch eine Gasdiffusionselektrode als Kathode, an der Sauerstoff reduziert wird.

In einem Zellspannungs-Stromdichte-Diagramm (siehe Abb. 6.27) erkennt man deutlich, daß durch die Verwendung einer Luftverzehrelektrode eine theoretische Spannungsverminderung von ca. 1 V erreicht werden kann. Dazu wurde bereits in Abschnitt 2.2.4 das Beispiel 2.4 gerechnet (siehe dort).

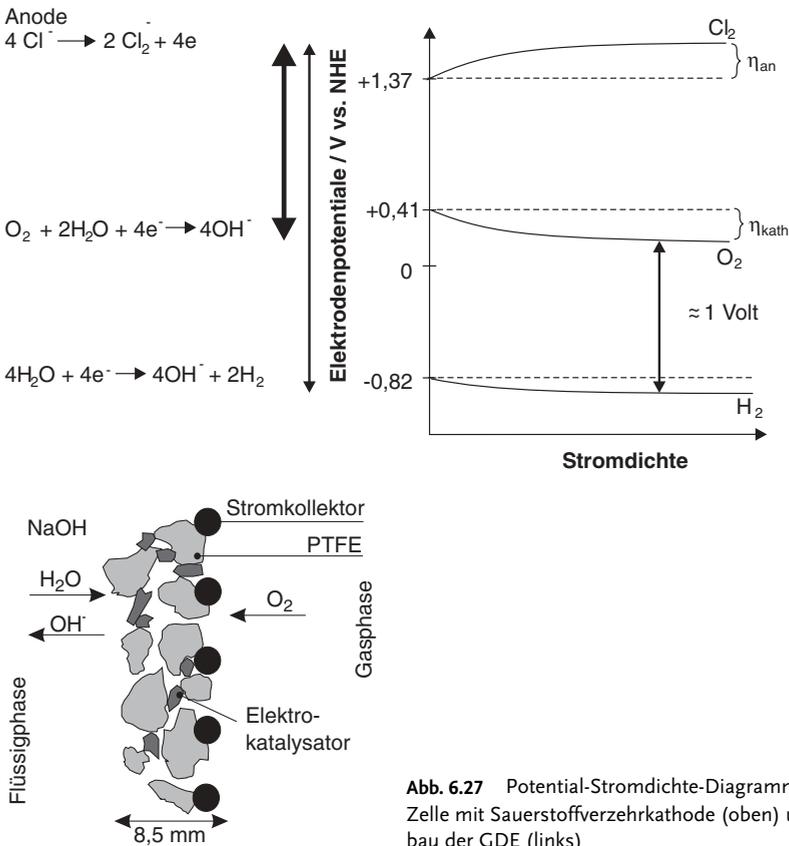


Abb. 6.27 Potential-Stromdichte-Diagramm für eine Zelle mit Sauerstoffverzehrkathode (oben) und Aufbau der GDE (links)

Aus thermodynamischer Sicht ist das Konzept natürlich äußerst charmant, weil damit der Energieaufwand drastisch gesenkt werden könnte. Auf der anderen Seite ist jedoch die Überspannung für die Sauerstoffentwicklung bekanntlich hoch und erfordert die Entwicklung entsprechender Elektrokatalysatoren. Bereits 1962 hat W. Vielstich die Verwendung von Sauerstoffverzehranoden zur Energieeinsparung in der NaCl-Elektrolyse vorgeschlagen [25]. In den folgenden Jahrzehnten sind aber trotzdem weitere Anlagen nach dem Diaphragma- und Amalgamverfahren weltweit in Betrieb gegangen. Die technische Umsetzung dieses Konzept setzt nämlich die Bereitstellung von GDEs mit den von den Anlagenbetreiber geforderten langen Lebensdauern voraus.

Erst in den letzten Jahren ist hinsichtlich der Verwendung von Gasdiffusionselektroden in der Chloralkalielektrolyse Bewegung hineingekommen. Die Firma Uhdenora entwickelt zusammen mit der Bayer AG einen Elektrolyseur mit Sauerstoffverzehrkatoden. Dazu wurden verschiedenen Zellgeometrien konstruiert und in Elektrolyseuren getestet. Es konnte gezeigt werden, daß der spezifische Energieverbrauch deutlich gesenkt werden kann. Bei einer Zellstromdichte von 4 kA m^{-2} konnte dieser von $2050 \text{ kWh t}_{\text{NaOH}}^{-1}$ bei einer konventionellen Zelle auf $1450 \text{ kWh t}_{\text{NaOH}}^{-1}$ gesenkt werden [26]. Der Bau von ersten Demonstrations- und kleinen Produktionsanlagen ist geplant bzw. bereits in der Umsetzungsphase. Weltweit arbeiten Anlagenbauer an der Weiterentwicklung dieses Konzept, wie z. B. Asahi Glass in Japan [27].

6.2.2.4 Verfahrensvergleich

Einen Vergleich der drei Verfahrensabläufe zeigt Abb. 6.17. Der Anteil der Verfahren an der Chlorproduktion ist in Tab. 6.14 zusammengefaßt. Amalgam-, Diaphragma- und Membranverfahren machen danach in Deutschland 95 % der gesamten Chlorproduktion aus. In Deutschland sind zur Zeit neun Amalgamanlagen mit einer Kapazität von $1,289 \times 10^6 \text{ jato Cl}_2$, drei Diaphragmaanlagen mit $1,436 \times 10^6 \text{ jato Cl}_2$ und neun Membrananlagen mit $1,394 \times 10^6 \text{ jato Cl}_2$ in Betrieb [20]. Der verbleibende Bedarf an Chlor wird hauptsächlich durch die HCl-Elektrolyse gedeckt. Auf diese wird im folgenden Abschnitt noch eingegangen. Die Vor- und Nachteile von Diaphragma-, Amalgam- und Membranverfahren sind in Tab. 6.16 zusammengestellt. Allen drei Verfahren ist gemeinsam, daß sie aufgrund der Sicherheitsmaßnahmen im Zusammenhang mit dem Transport von flüssigem Chlor stets nahe am Verbraucher stehen. So hat fast jeder große Chemiestandort seine eigenen Elektrolyseanlagen.

Tab. 6.16 Vergleich der drei Verfahren für die Chloralkalielektrolyse

Verfahren	Vorteile	Nachteile
Diaphragma	<ul style="list-style-type: none"> – geringe Anforderung an Solequalität – geringer spezifischer Energieverbrauch 	<ul style="list-style-type: none"> – Gebrauch von Asbestdiaphragmen – hoher Wärmebedarf (Prozeßdampf) für NaOH-Aufkonzentration – geringe NaOH-Reinheit – empfindlich gegenüber Druckschwankungen in der Zelle
Amalgam	<ul style="list-style-type: none"> – 50 %ige NaOH direkt aus der Zelle – hohe Reinheit von Cl₂ und H₂ – einfache Solereinigung 	<ul style="list-style-type: none"> – Gebrauch von Quecksilber – hohe Reinheitsanforderung für Sole – hohe Kosten für Zellbetrieb – großer Aufwand für Umwelttechnik – großer Raumbedarf
Membran	<ul style="list-style-type: none"> – geringer spezifischer Energieverbrauch – geringe Kapitalinvestition – kostengünstiger Zellbetrieb – hochreine NaOH-Lösung – unempfindlich gegenüber Lastwechsel und Zellabschaltung – weiteres Potential für Verbesserungen 	<ul style="list-style-type: none"> – höchste Reinheitsanforderung für Sole – hohe O₂-Konzentration in Cl₂ – hohe Membrankosten

Der Grund für die weite Verbreitung des Amalgamverfahrens in Europa und in Deutschland liegt in der Reinheit der Natronlauge. Prozeßbedingt ist diese chloridfrei. Ein weiterer Vorteil des Amalgamverfahrens ist eine größere Produktpalette auf der Kathodenseite (siehe Gl. 6-31 bis 6-33).

Beim Diaphragma- und Membranverfahren enthält das Chlor geringe Mengen an Sauerstoff. Zur Reinigung muß das entstehende Chlorgas deshalb verflüssigt und anschließend verdampft werden (siehe die Ablaufdiagramme in Abb. 6.17). Die Trocknung von Chlor erfolgt in den meisten Fällen durch konzentrierte Schwefelsäure in entsprechenden Trockentürmen. Die verdünnte Schwefelsäure wird nach der Trocknung wieder aufkonzentriert und in die Trockentürme zurückgeführt. Typische Daten der drei Verfahren sind in Tab. 6.17 zusammengestellt.

Die Vorteile des Membranverfahrens liegen auf der Hand. Diese werden noch vor dem Hintergrund weiter verstärkt, daß durch die Verwendung von GDEs und die Optimierung des Verfahrens zusätzliches Potential für eine Herabsetzung der Zellspannung und damit des spezifischen Energieverbrauchs vorhanden ist. Zur Zeit werden daher weltweit zahlreiche Diaphragma- und Amalgamanlagen auf das moderne Membranverfahren umgerüstet. Diese erfolgt *in place*, d. h. bei laufender Produktion, was einen großen Planungsaufwand erfordert. Die Anlagenbauunternehmen, wie z. B. Krupp Uhde, führen diese Arbeiten in Zusammenarbeit mit den Anlagenbetreibern durch.

Tab. 6.17 Vergleich der Verfahren in der Chloralkalielektrolyse (nach [7, 22])

Parameter	Diaphragma	Amalgam	Membran
typische Zellspannung / V	- 3,44	- 4,4	- 2,95
typische	2,3	10	4
Stromdichte / kA m^{-2}			
Reinheit Cl_2 / %	96,5 – 98	98 – 99	97 – 99,5
O_2 in Cl_2	0,5 – 2,0	0,1 – 0,3	0,5 – 2,0
Reinheit H_2 / %	> 99,9	> 99,9 (enthält Hg)	> 99,9
NaOH-Konzentration vor dem Eindampfen / %	12	50	35
Cl^- in 50 % NaOH	0,025 – 1,0	0,005	0,005
Anforderungen an Solequalität	hoch	gering	sehr hoch
spezifischer Energieverbrauch für 1 t Cl_2 und 1,13 t NaOH	2300 – 2900	3100 – 3400	2200 – 2600
– vor dem Eindampfen / kWh	800 – 100	0	200 – 400
– Eindampfen (Dampfequivalent) / kWh	3100 – 3900	3100– 3400	2400 – 300
– Gesamtenergieverbrauch / kWh			
NaOH-Produktionsrate pro Zelle / jato	1000	5000	100
Flächenbedarf pro 10^5 jato NaOH / m^2	5300	3000	2700

6.2.3

Salzsäureelektrolyse

Chemische Umsetzungen mit Chlor – wie die Herstellung von Polyurethanen, Fluorkohlenwasserstoffen, Farbstoffen, u.v.a. (siehe dazu Tab. 6.11) – liefern als Reduktionsprodukt meist HCl. In den USA stammen beispielsweise über 60 % des HCl-Aufkommens aus der PVC-Produktion [6]. HCl ist dabei stets ein Abfallprodukt, das entsorgt werden muß.

Unter den chemischen Verfahren des HCl-Recyclings bietet sich der Deacon-Prozeß an, in dem HCl mit Luftsauerstoff an Cu-Katalysatoren umgesetzt wird:



Die langsame Kinetik dieser Reaktion erfordert Temperaturen von 400 – 450 °C. Darüber hinaus fällt pro Mol Chlor ein Mol Wasser an, welches naturgemäß keinen Wertstoff darstellt.

Eine Alternative zur chemischen Behandlung der anfallenden HCl ist die Elektrolyse:



Der Vorteil der Elektrolyse gegenüber dem chemischen Verfahren liegt darin, daß Wasserstoff als verwertbares Koppelprodukt entsteht und die Temperaturen nur zwischen 60 – 90 °C liegen.

Ein vereinfachtes Verfahrensfließbild für eine HCl-Elektrolyse zeigt Abb. 6.28. Gasförmig anfallende HCl wird dabei zuerst in Wasser oder in einer verdünnten Salzsäure in der Kolonne 1 absorbiert. Die aus dem Absorber anfallende etwa 30 %ige Säure wird über den Wärmetauscher 2 im Tank für die konzentrierte Säure 3 gelagert. Von dort gelangt die Säure zu gleichen Teilen in die Anolyt- und Katholytkreisläufe über die Sammel tanks 4 und 10. Über die Vorlagebehälter 6 und 12 wird sie schließlich in den elektrochemischen Reaktor eingespeist. Sowohl für die Anode als auch für die Kathode werden senkrecht geschlitzte Graphitplatten verwendet. Die Elektrodenfläche beträgt 2,5 m². Die Trennung der beiden Elektrodenräume erfolgt durch ein Diaphragma aus PVC. Der gesamte Zellenstapel besteht aus 30 bis 36 Einzelzellen und ist nach dem Filterpressenprinzip in bipolarer Bauweise ausgeführt; die Endplatten sind aus Edelstahl und halten den Stapel zusammen.

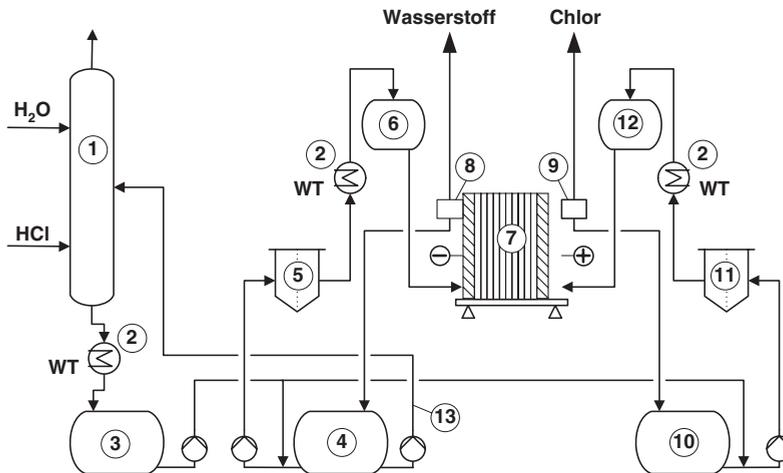


Abb. 6.28 Verfahrensfließbild einer HCl-Elektrolyse mit Diaphragmatechnik (aus [22]);
1: Absorptionskolonne für HCl (g);
2: Wärmeüberträger; 3: Vorratstank für die konzentrierte Säure; 4: Katholytsammel tank;
5: Katholytfilter; 6: Katholytvorratstank;

7: elektrochemischer Reaktor; 8: Wasserstoffabscheider; 9: Chlorabscheider;
10: Anolytsammel tank; 11: Anolytfilter;
12: Anolytvorratstank; 13: Leitung für die verdünnte Säure zur Absorptionskolonne

Die verarmte HCl-Lösung fließt aus dem Kathodenraum zurück in den Sammel tank 4. Auf der Anodenseite wird der Elektrolyt über den Sammel tank zurück in den Reaktor geführt. Damit die Leitfähigkeit innerhalb der Zelle hoch bleibt, wird die HCl-Konzentration zwischen 18 und 20 % gehalten. In diesem Konzentrationsbereich ist die spezifische Leitfähigkeit der Lösung maximal (siehe Abb. 2.6). Während das austretende Chlor mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wird,

durchläuft der Wasserstoff eine alkalische Wäsche, in der restliche Spuren von Cl_2 und HCl entfernt werden. Beide Produkte erreichen eine Reinheit von 98 bis 99 %.

Bei einer technischen Stromdichte von 4 kA m^{-2} beträgt die Zellspannung etwa 2,0 V und damit liegt der spezifische Energieverbrauch pro t Chlor im Bereich von 1400 bis 1500 kWh. Das Verfahren wurde von den Firmen Bayer, Uhde und Hoechst entwickelt. Weltweit sind neun Anlagen mit einer Chlorkapazität von $1,38 \times 10^6 \text{ t Cl}_2$ im Betrieb [28]. In Deutschland betreibt die Bayer AG in Dormagen eine HCl -Elektrolyse mit 80 000 jato Cl_2 und eine Anlage in Leverkusen mit 30 000 jato Cl_2 [19].

Seit 1992 wurde in den neuen Elektrolyseuren das PVC-Diaphragma durch eine KAM ersetzt. Auf diese Weise werden die beiden Elektrodenräume wie beim NaCl -Membranverfahren vollständig hydraulisch getrennt. Der Ladungstransport zwischen den Elektrodenräumen erfolgt ausschließlich durch die hydratisierten Protonen. Die Zellspannung konnte um ca. 300 mV herabgesetzt werden und der spezifische Energieverbrauch bei einer Stromdichte von $4,8 \text{ kA m}^{-2}$ beträgt $1300 \text{ kWh t}_{\text{Cl}_2}^{-1}$ [22, 28].

In den letzten Jahren wurde die HCl -Elektrolyse weiterentwickelt. Bei beiden Konzepten werden Gasdiffusionselektroden verwendet. Dazu gibt es zwei Möglichkeiten:

1. GDE-Kathode und Reduktion von Luftsauerstoff
2. GDE-Anode und Oxidation von gasförmigem HCl

Das erste Konzept wird von Uhdenora verfolgt. Die Elektrodenreaktionen sind die folgenden (siehe Abb. 6.29):

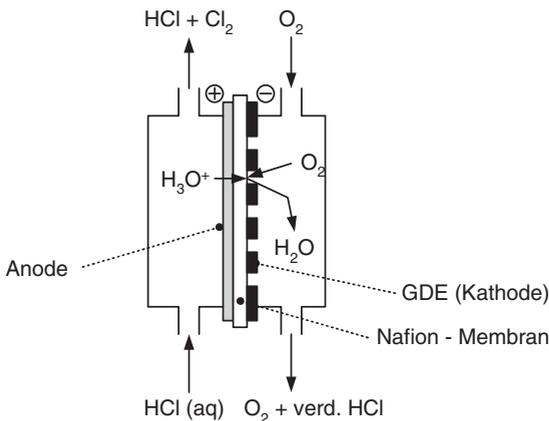
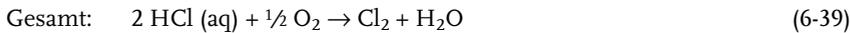


Abb. 6.29 Prinzip einer Salzsaurelektrolyse mit $\text{HCl} (\text{aq})$ und einer GDE als Sauerstoffverzehrelektrode

Nach Firmenangaben zeigt eine Demonstrationsanlage nach dreijährigem Betrieb bei Stromdichten von $3 - 4 \text{ kA m}^{-2}$ und einer Reaktortemperatur von $< 60^\circ\text{C}$ einen spezifischen Energieverbrauch von $900 - 1050 \text{ kWh t}_{\text{Cl}_2}^{-1}$ [26]. Dies bedeutet eine deutliche Senkung des spezifischen Energiebedarfs. Das Koppelprodukt ist nicht weiter nutzbares Wasser. Das kann jedoch von Vorteil sein, wenn man für den nach konventionellem Verfahren anfallenden Wasserstoff keine Verwendung hat.

In dem von der Firma DuPont verfolgtem Konzept wird gasförmiger Chlorwasserstoff oxidiert (siehe Abb. 6.30):

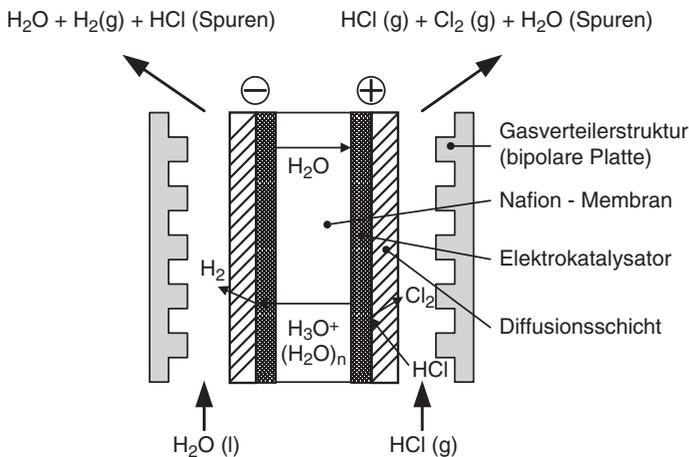
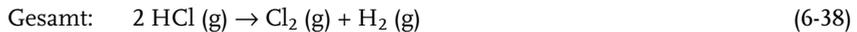
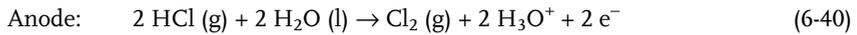


Abb. 6.30 Elektrolysezelle für die Oxidation von HCl (g) an der Anode und einer Kathode für die Wasserstoffentwicklung; die Zelle hat Membran-Elektroden-Einheiten mit *zero-gap*-Anordnung

In Abb. 6.30 ist der prinzipielle Aufbau des Durchflußreaktors gezeigt [29]. Die Elektroden auf beiden Seiten sind GDEs der Firma ETEK – ähnliche Elektroden werden auch in der Brennstoffzellentechnologie verwendet (siehe Abschnitt 7.3). Diese bestehen aus einer Schicht mit dem Elektrokatalysator, die direkten Kontakt mit der Membran hat, und einer Diffusionsschicht.

Gasförmige HCl strömt an der Anode vorbei und wird zu Cl_2 oxidiert. Der Umsatz nach einmaligem Durchlauf beträgt 70 bis 80 %, so daß am Auslaß neben Chlor noch nicht umgesetztes HCl den Reaktor verläßt. Die Protonen wandern mit Hydratwasser durch die Nafion[®]-Membran von der Anode zur Kathode und bilden

dort Wasserstoff. Eine verdünnte Salzsäurelösung wird auf der Kathodenseite im Kreis geführt. Diese gewährleistet die notwendige Befeuchtung der Membran und fungiert gleichzeitig als Wärmeüberträger (siehe Abb. 6.31). Der Reaktor wird bei einem Druck von 0,45 – 0,55 MPa und einer Temperatur von 70 – 90 °C betrieben.

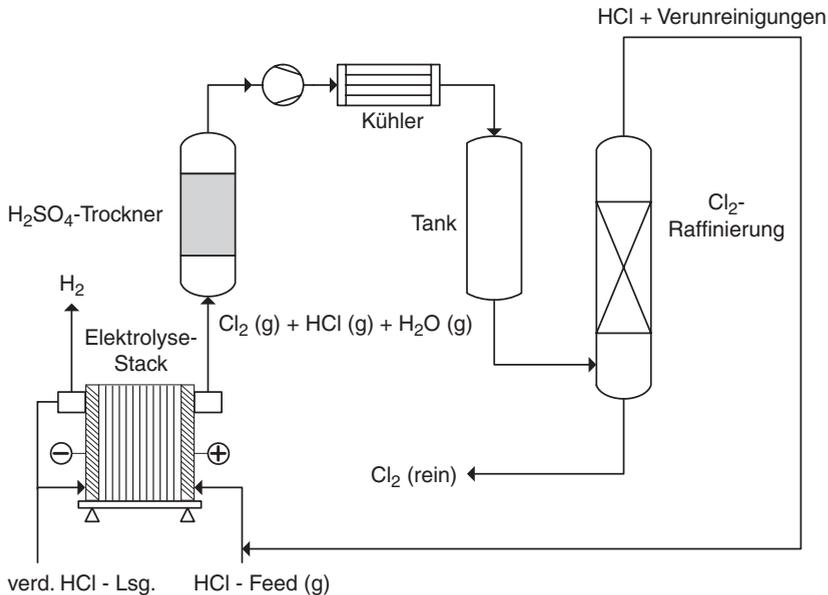


Abb. 6.31 Verfahrensfießbild einer HCl-Elektrolyse mit HCl (g)
(nach [29])

Das Produktgas an der Anode (Cl_2 , HCl und Spuren von H_2O) wird in einer Kolonne mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, anschließend mit Hilfe eines Kompressors auf 0,85 MPa komprimiert und bei -25 °C kondensiert. Schließlich erfolgt die Reinigung des flüssigen Chlors in einer Destillationskolonne bei 2,4 MPa.

Das Verfahren wurde mit einem kleinen Zellenstapel aus drei Einzelzellen und Elektrodenflächen von 2 m^2 erprobt. Bei einer Stromdichte von 3 kA m^{-2} wird ein spezifischer Energieverbrauch von $1050\text{ kWh t}_{\text{Cl}_2}^{-1}$ erreicht [29].

Mit dem Recycling von HCl wird Chlor gebildet und damit ein Abfallprodukt in den Stoffkreislauf eines chemischen Betriebs zurückgeführt. Im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung könnte man den sowohl bei der NaCl- als auch bei der HCl-Elektrolyse anfallenden Wasserstoff in ein Recycling-Konzept einbinden (siehe Abb. 6.32). H_2 könnte in einer Brennstoffzelle zusammen mit Luft als einem kostenlosen Einsatzstoff zur Bereitstellung von elektrischer Energie eingesetzt werden. In einer derartigen Verbundstruktur aus Chlorproduktion und Recycling könnte elektrische Energie und damit der Einsatz von fossilen Energieträgern im Kraftwerk eingespart werden.

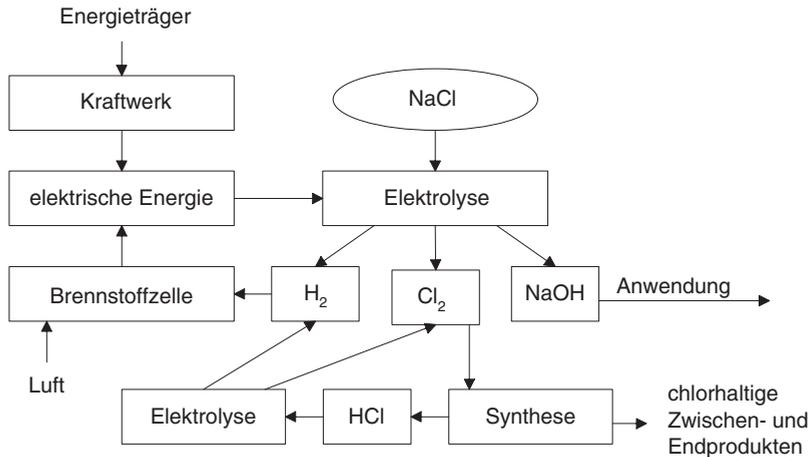


Abb. 6.32 Verbundstruktur einer NaCl-Elektrolyse mit Recycling von Chlor in einer HCl-Elektrolyse und Nutzung von Wasserstoff in einer Brennstoffzelle zur Rückverstromung

6.3

Weitere anorganische Elektrolyseverfahren

Bei der Behandlung von weiteren anorganischen Elektrolyseverfahren muß zwangsläufig eine Auswahl getroffen werden. Wir konzentrieren uns auf Herstellungsverfahren für starke Oxidationsmittel, die vielfältige Anwendungen in der chemischen Industrie finden, und auf die Wasserelektrolyse. Diese wird gewählt, obwohl die Wasserstoffherstellung mit Hilfe der Elektrolyse in der chemischen Industrie eine untergeordnete Rolle spielt. Aber mittel- bis langfristig könnte diese Technologie vor dem Hintergrund einer nachhaltigen Energieversorgung von großer Bedeutung sein.

6.3.1

Oxoverbindungen des Chlors

Chlorverbindungen mit Oxidationsstufen von +1 bis +7 (z. B. Hypochlorit, Chlorat, Perchlorat) werden letztendlich aus dem Rohstoff NaCl gewonnen und sind damit eng mit der Technologie der Chloralkalielektrolyse gekoppelt. Die Elektrolyse ist hierbei oft das einzige technische Herstellungsverfahren für diese Verbindungen.

6.3.1.1 Hypochlorit

Hypochlorit bildet sich bei einer NaCl-Elektrolyse in ungeteilten Zellen aus den Elektrolyseprodukten, nämlich Chlor und Hydroxid-Ionen durch Disproportionierung:



Für die Reaktoren werden meist platinierete oder mit RuO_2 beschichtete Ti-Anoden verwendet. Die Hypochloritlösungen sind nur für eine begrenzte Zeit bei $\text{pH} > 9$ stabil. Hypochlorit wird deshalb *on site* in ungeteilten Durchflußzellen bei hohen Stromdichten produziert und direkt als Bleichmittel in der Papier- und Zellstoffindustrie verbraucht. Zahlreiche kleine Zelleinheiten werden für die Behandlung von Trinkwasser, von kommunalen Abwässern, in Schwimmbädern und in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Im Küstenbereich kann Hypochlorit direkt durch Elektrolyse von Salzwasser hergestellt werden. Natürliche Salzlösungen oder Abwässer bergen die Gefahr, daß sich Ablagerungen auf den Elektroden bilden. Deswegen sind spezielle Zellen in Rohrform entwickelt worden, die bei hohen Elektrolytflüssen betrieben werden können. Ungelöste Wasserinhaltsstoffe wirken unter diesen Bedingungen abrasiv. Aus diesem Grund werden besondere mechanische Anforderungen an die Elektrodenbeschichtungen gestellt.

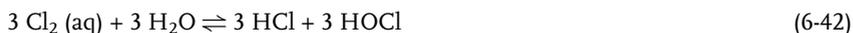
6.3.1.2 Chlorat

Die Chloratherstellung ist nach der Chloralkalielektrolyse die zweitwichtigste anorganische Elektrosynthese in wäßriger Lösung. Natriumchlorat ist neben Chlor, Natriumhydrogensulfid, Wasserstoffperoxid und Ozon das wichtigste Bleichmittel. Der weltweite Bedarf an NaClO_3 liegt derzeit (2003) bei ca. 4×10^6 t [5]. Die europäische Produktionskapazität betrug 1999 rund 650 000 t, wobei Eka Chemical in Schweden der größte Produzent mit ca. 300 000 t ist. Natriumchlorat wird ausschließlich elektrochemisch hergestellt.

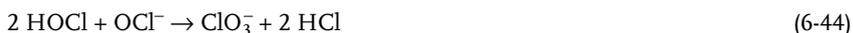
Rohstoffe für die Chloratherstellung sind Meer- und Steinsalz. Es kann aber auch direkt Meerwasser verwendet werden, wenn beispielsweise Chlorat auf Schiffen zu Desinfektionszwecken hergestellt werden soll. Die NaCl -Sole wird vor Eintritt in den Reaktor durch Fällen von MgO und CaCO_3 mit Hilfe der Reagenzien NaOH oder Na_2CO_3 gereinigt. Danach wird sie durch Zugabe von HCl auf einen pH -Wert von 6,5 eingestellt. Die Gesamtreaktion ist:



Die elektrochemischen Reaktionen in einer neutralen NaCl -Lösung sind die Cl_2 - und die H_2 -Bildung. Gelöstes Chlor wird anschließend unter Bildung von Hypochlorit und Chlorid hydrolysiert:



Die in den Gleichgewichten 6-42 und 6-43 gebildeten Produkte Hypochlorige Säure und Hypochlorit, reagieren schließlich in einer Disproportionierung zu Chlorat und HCl :



Die Reaktionen 6-42 bis 6-44 sind rein chemischer Natur. Das Cl_2 in Gl. 6-42 wird elektrochemisch nach Gl. 4-49 gebildet:



Insgesamt wird demnach pro ClO_3^- -Molekül eine Ladungsmenge von $Q = 6 \cdot F$ benötigt.

Zwei elektrochemische Nebenreaktionen treten in einer ungeteilten Zelle auf:

1. Die elektrochemische Oxidation von OCl^- an der Anode:



2. Die elektrochemische Reduktion von OCl^- an der Kathode:



Die Reaktion 6-45 kann in einer Simulation im Labor mit Hilfe einer rotierenden Scheibenelektrode untersucht werden. Dabei muß dafür gesorgt werden, daß der Stofftransportkoeffizient k_M vergleichbar mit dem im Reaktor ist. Bei derartigen Experimenten würde sich zeigen, daß die Reaktion 6-45 massentransportkontrolliert ist, d. h. der Grenzstrom steigt mit Gl. 3-65:

$$j_{\text{gr}} = 2 \cdot F \cdot k_M \cdot c_{\text{ClO}^-} \quad (3-65)$$

linear mit der ClO^- -Konzentration an.

Für den Fall der ClO_3^- -Darstellung sind die elektrochemischen Reaktionen 4-52 und 6-45 ausnahmsweise einmal nicht erwünscht, weil in Gl. 4-52 zusätzlich eine Ladungsmenge von $3 \cdot F$ für die Sauerstoffbildung aufgewendet wird und insgesamt ClO^- verbraucht wird. Erschwerend kommt hinzu, daß die gewünschte Reaktion 6-44 langsam erfolgt.

Der Prozeß für die Chloratherstellung wird aus diesen Gründen durch folgende reaktions- und verfahrenstechnischen Maßnahmen optimiert

1. Betriebsweise des elektrochemischen Reaktors
2. Wahl des Anodenmaterials mit hoher Cl_2 -Bildungsrate und gleichzeitig hoher Überspannung für die O_2 -Entwicklung zur Verhinderung von Reaktion 4-52.
3. Elektrolytzusätze zur Verhinderung der ClO^- -Reduktion (Gl. 6-45)

Maßnahme 1:

Nach der Cl_2 -Bildung an der Anode muß offenbar die Bildung von großen Mengen an OCl^- verhindert werden. Dies geschieht am einfachsten dadurch, daß der Elektrolyt bei hohen Reynolds-Zahlen durch den elektrochemischen Reaktor geleitet wird. Die Verweilzeit der Elektrolytlösung im Reaktor wird dadurch klein gehalten, und der NaCl -Umsatz pro Durchlauf liegt bei ca. 10%. Dadurch sind am Zellenausgang die Konzentrationen an Cl_2 und OCl^- gering. In einen separaten Reaktor kön-

nen dann die chemischen Reaktionen 6-42 bis 6-44 ablaufen. Abb. 6.33 zeigt den Aufbau einer Chloratelektrolysezelle mit dem chemischen Reaktor, der als einfaches Rohr ausgeführt ist. Dieses hat ein größeres Volumen als der elektrochemische Reaktor. Auf diese Weise wird die Verweilzeit des Elektrolyten im Rohr vergrößert und die Reaktionen 6-42 bis 6-44 begünstigt.

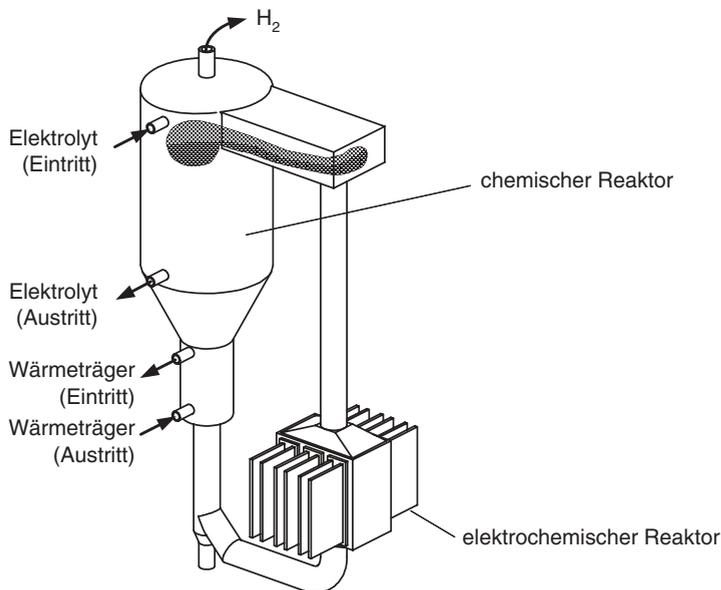


Abb. 6.33 Schematischer Aufbau eines Reaktorsystems für die Chloratherstellung [3]

Maßnahme 2:

Die Fließgeschwindigkeit des Elektrolyten sorgt gleichzeitig dafür, daß die Folgereaktion der OCl^- -Bildung, nämlich die Sauerstoffentwicklung nach Reaktion 4-52 unterdrückt wird. Zusätzlich wird durch die Wahl von Ti/RuO_2 als Anodenkatalysator die Kinetik der Chlorentwicklung verbessert.

Die Hauptreaktion an der Anode ist die Cl_2 -Entwicklung. Jedoch sind die Verhältnisse nicht direkt mit einer NaCl -Elektrolyse in einer geteilten Zelle zu vergleichen. Bei der Chloratelektrolyse ist der pH-Wert geringer, es liegt eine kleinere Cl^- -Konzentration vor und der Elektrolyt enthält $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (siehe Maßnahme 3). Der Mechanismus der Cl^- -Oxidation an einer DSA-Elektrode ist unter diesen Bedingungen komplex und Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten [30, 31].

Maßnahme 3:

Die OCl^- -Reduktion in einer Chloratzelle wird vollständig unterdrückt, wenn man dem Elektrolyten Kaliumdichromat ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) in Konzentrationen von $4 - 5 \text{ g dm}^{-3}$ zusetzt. An Stelle von Hypochlorit wird Chromat an der Kathode zu Cr^{3+} reduziert. Es bildet sich eine dünne poröse Schicht aus Cr_2O_3 auf der Edelmetallkathode,

die eine Diffusionsbarriere für OCl^- darstellt. Ein konstanter pH-Wert von 6,5 verhindert zusätzlich, daß nach Gl. 6-41 zu viel OCl^- gebildet wird.

Abb. 6.34 zeigt ein Verfahrensflißbild für die Chloratelektrolyse. Die Produktlösung am Ausgang des chemischen Reaktors enthält ca. 100 g dm^{-3} NaCl und 600 g dm^{-3} NaClO_3 . Sie wird kontinuierlich aus dem Reaktorkreislauf entnommen und über ein Filter entchlort. Chlor wird in den Reaktor zurückgeführt und die Produktlösung in einem Verdampfer aufkonzentriert. Dabei fällt NaClO_3 aus. In einer Zentrifuge wird es von der Lösung getrennt und anschließend getrocknet. Tab. 6.18 faßt typische Daten einer technischen Chloratelektrolyse zusammen.

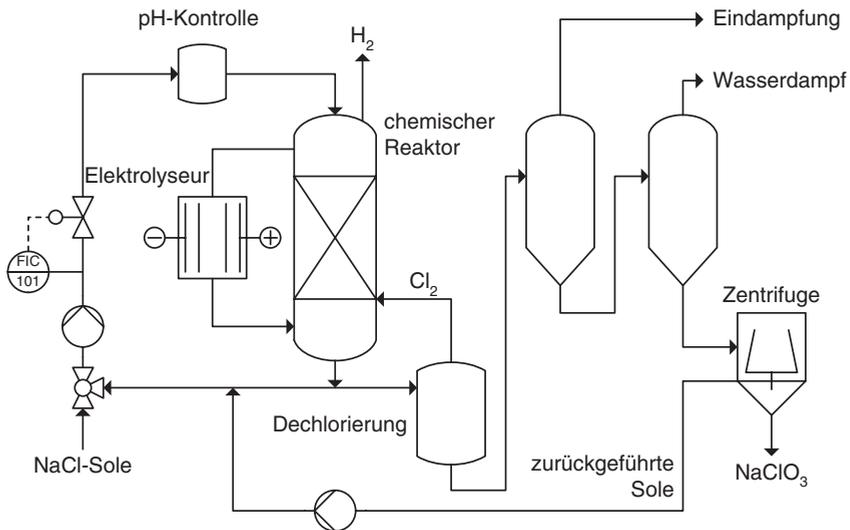


Abb. 6.34 Verfahrensschema für die NaClO_3 -Produktion (nach [32])

Tab. 6.18 Typische Betriebsdaten von Chloratelektrolysezellen (aus [32])

Anodenfläche	7 – 92 m^2
Elektrodenabstand	3,5 – 6 mm
Stromdichte	1,5 – 3,0 kA m^{-2}
minimale Zellspannung	2,7– 3,0 V
maximale Zellspannung	3 – 3,7 V
Betriebstemperatur	70 – 80 °C
pH der Lösung	5,5 – 6,5
Anode	Ti/IrO ₂ + RuO ₂
Kathode	Stahl
Lösungszusammensetzung	
NaCl	mind. 70 – 110 g dm^{-3}
NaClO_3	max. 600 – 700 g dm^{-3}
NaCl	1 – 3 g dm^{-3}
Stromausbeute	94 – 96 %
spezifischer Energieverbrauch	4300 – 5500 $\text{kWh t}_{\text{NaClO}_3}^{-1}$

6.3.1.3 Perchlorat

In dem Perchlorat-Ion (ClO_4^-) hat Chlor die maximal mögliche Oxidationsstufe von + 7. Perchlorsäure ist eine der stärksten anorganischen Säuren, und Perchlorate sind starke Oxidationsmittel. Natriumperchlorat wird technisch durch anodische Oxidation von Chlorat dargestellt. Im Beispiel 4.9 wurde diese Reaktion bereits einmal erwähnt:



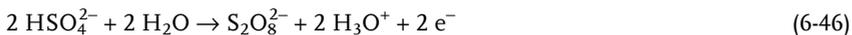
Das Gleichgewichtspotential für Reaktion 4-116 ist $\varphi_{00} = 1,19 \text{ V}$ und damit nahe an dem Gleichgewichtspotential der Sauerstoffentwicklung. Dementsprechend muß ein sehr positives Elektrodenpotential gewählt werden. Die Anode muß deshalb bei $\varphi > 1,2 \text{ V}$ korrosionsstabil sein und eine hohe Überspannung für die Sauerstoffentwicklung aufweisen. Dies ist für dünne Pt-Folien der Fall. Aus Kostengründen kommen noch PbO_2 -Elektroden in Betracht. Die Kathode besteht meist aus Edelstahl, Nickel oder Bronze.

Die Reaktion wird in sehr einfachen Tankreaktoren durchgeführt. Die Anoden bestehen aus einzelnen Kupferzylindern, die mit Pt beschichtet sind. Diese werden von Rohren umgeben, die als Kathoden fungieren. Der an der Kathode entstehende Wasserstoff steigt in Form von Gasblasen auf und wird am Zellenkopf abgezogen. Die Zellspannung beträgt zwischen 5 und 6,5 V bei einer Stromdichte von 0,15 – 0,5 A cm^{-2} . Die Prozeßtemperatur liegt zwischen 35 und 50 °C. Mit Pt-Anoden können Stromausbeuten von 90 – 97 % erreicht werden, und der spezifische Energieverbrauch beträgt 2500 – 3000 $\text{kWh t}_{\text{NaClO}_4}^{-1}$ [7, 32].

6.3.2

Peroxodisulfat und Wasserstoffperoxid

Peroxodisulfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) wird, wie Chlorat und Perchlorat, ausschließlich elektrochemisch hergestellt. Ammoniumperoxodisulfat wird als Bleichmittel, als Zusatzstoff in Explosivstoffen, als Treibmittel und als Radikalstarter in der Acrylnitrilpolymerisation verwendet. Die Darstellung erfolgt durch anodische Oxidation von Schwefelsäure:

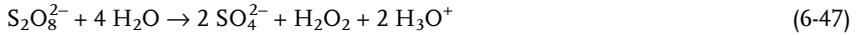


Die Elektrolyse wird bei relativ hohen Stromdichten von 0,6 – 1 kA m^{-2} durchgeführt. Zusätze von Chlorid, Fluorid oder Rhodanid führen zur Adsorption an der Anode und haben einen inhibierenden Effekt auf die unerwünschte Sauerstoffentwicklung. Die Stromausbeute für die $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Bildung beträgt je nach Prozeß zwischen 70 und 85 % [32].

Für Anoden, die bei sehr positiven Elektrodenpotentialen eine hohe Sauerstoffüberspannung aufweisen sollen, kommen nicht sehr viele Materialien in Betracht. Dazu gehören Pt und PbO_2 auf Ta- oder Ti-Substraten. Ein weiteres interessantes

Anodenmaterial sind bordotierte Diamantelektroden (BDD), die selbst bei sehr positiven Elektrodenpotentialen eine sehr gute elektrochemische Stabilität zeigen.

Die Elektrosynthese von Peroxodisulfat besaß früher eine große technische Bedeutung, weil es das einzige technische Herstellungsverfahren für Wasserstoffperoxid war. Die Peroxodischwefelsäure wird dazu hydrolysiert:



und die Schwefelsäure in die Elektrolyse zurückgeführt (Gl. 6-46). Heute wird H_2O_2 großtechnisch nach dem rein chemischen Anthrachinonverfahren unter Verwendung von Luftsauerstoff produziert. Die Produktionsmengen pro Jahr liegen in der Größenordnung von ca. 60 000 t H_2O_2 [33].

In den Herstellungsverfahren für Anthrachinon selbst sind interessanterweise auch elektrochemische Schritte enthalten. So besteht ein klassisches Verfahren in der Oxidation von Anthracen zu Anthrachinon mit Hilfe von Dichromat, das in einem separaten Schritt regeneriert wird. Ein neues Verfahren geht von Naphthalin aus, das mit Hilfe von elektrochemisch generierten Ce^{4+} -Ionen oxidiert wird (siehe dazu Abschnitt 6.4.4.3). Es bleibt also festzuhalten, daß im Zusammenhang mit der Chemie des Wasserstoffperoxids eine Reihe von elektrochemischen Verfahren angewendet wurden und noch weiter entwickelt werden.

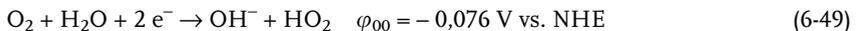
Als Bleichmittel in der Papier- und Zellstoffindustrie und als Desinfektionsmittel erlangt Wasserstoffperoxid in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung, weil es eine umweltfreundliche Alternative zu den chlorhaltigen Oxidationsmitteln (OCl^- , ClO_3^-) darstellt. Eine typische chlorfreie Bleichlösung in der Zellstoffindustrie enthält neben NaOH und NaSiO_3 je nach zu behandelndem Zellstoff 5 bis 25 g dm^{-3} H_2O_2 .

Die elektrochemische Darstellung von Wasserstoffperoxid ist schon lange bekannt. Sie konkurriert jedoch mit der Anthrachinonmethode und ist nur für kleine Anlagen in *on-site*-Anwendungen von Interesse. Die elektrochemische Teilreduktion von Sauerstoff führt zu H_2O_2 . Das Sauerstoffmolekül nimmt dabei nur zwei Elektroden auf, statt vier Elektronen im Fall der vollständigen Reduktion zu H_2O bzw. OH^- .

In saurer Lösung läuft folgende Bildungsreaktion für H_2O_2 ab:



In alkalischer Lösung bildet sich aus der Reaktion zwischen dem O_2 -Molekül und Wasser je ein Hydroxyl-Ion (OH^-) und ein Perhydroxyl-Ion (HO_2^-):



Die Kathode sollte die Reaktionen 6-48 und 6-49 katalysieren und nicht die vollständige O_2 -Reduktion unter Beteiligung von vier Elektronen. Die Synthese wird meist in alkalischer Lösung an Graphit- oder Kohlekathoden durchgeführt. In

einem Festbettreaktor in 2 mol dm^{-3} NaOH können Stromausbeuten für H_2O_2 von nahe 100 % erreicht werden [34].

6.3.3

Produktionsverfahren in der anorganischen Elektrochemie

In den bisherigen Abschnitten wurden die in der anorganisch-chemischen Industrie wichtigsten Produktionsverfahren behandelt. Unter den elektrochemischen Reduktionen sind natürlich die Metallgewinnungselektrolysen die wichtigsten (Abschnitt 6.1). Einige wichtige anorganische Grundchemikalien werden durch elektrochemische Oxidation gewonnen. Die wichtigsten Vertreter sind die Chlorherstellung (Abschnitt 6.2) und die Herstellung von Oxoverbindungen des Chlors (Abschnitt 6.3.1).

Bevor wir nun den Abschnitt 6.3 mit der Behandlung der Wasserelektrolyse abschließen, sollen stichwortartig weitere anorganisch-elektrochemische Prozesse genannt werden. Zum größten Teil handelt es sich um elektrochemische Oxidationsreaktionen. Hier zeigen sich die Vorteile der elektrochemischen Verfahren. Sie sind oft die einzige technisch durchführbare Variante, weil starke Oxidationsmittel entweder gar nicht vorhanden sind (z. B. bei der Fluorherstellung) oder aber aufwendig in der Herstellung sind. Die wichtigsten Verbindungen sind die folgenden (zu den Verfahren siehe z. B. [3, 7, 32]):

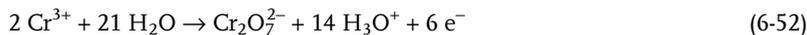
- Fluor aus Flußsäure (HF)
(elektronegativstes Element überhaupt, nur elektrochemisch darstellbar):



- Kaliumpermanganat aus Manganat in stark alkalischer Lösung:



- Herstellung von Mangandioxid (EMD, siehe Abb. 4.9)
⇒ Batterieelektrode
- Herstellung von Chromsäure aus Cr^{3+} -Lösungen:



- Cu_2O aus Kupfer in alkalischer Lösung:



Diese Verbindungen sind selbst starke Oxidationsmittel und werden häufig in der organischen Synthese zu diesem Zweck eingesetzt. Im Fall der Chromsäure bietet sich wegen der Toxizität von Chromverbindungen die elektrochemische Regenerierung an.

6.3.4

Wasserelektrolyse

Die elektrochemische Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser gehört zu den ältesten elektrochemischen Verfahren. Die Spaltung von Wasser in seine Elemente hat bereits Lavoisier um 1785 untersucht. Die erste elektrolytische Wasserstoffherstellung wurde um 1800 beschrieben, und die erste technische Elektrolyse wurde 1902 installiert.

Der weltweite Wasserstoffbedarf von derzeit ca. 500 Milliarden m_N^3 wird jedoch nicht durch die elektrolytische Wasserspaltung, sondern zum weitaus überwiegenden Teil aus fossilen Energieträger gedeckt (siehe Tab. 6.19). Die Wasserelektrolyse ist nur bei sehr niedrigen Strompreisen konkurrenzfähig, wie z. B. in der Nähe von großen Wasserkraftwerken (z. B. Assuan-Staudamm in Ägypten oder in Norwegen und Kanada). So ist es nicht verwunderlich, daß die Firma Norsk Hydro 1927 in Norwegen die erste große Elektrolyseanlage in Betrieb genommen hat. Die Kapazität von Elektrolyseanlagen zur Wasserstofferzeugung liegt im Bereich von 15 000 – 35 000 $\text{m}_\text{N}^3 \text{h}^{-1} \text{H}_2$. Weltweit geht man z.Z. von einer installierten Kapazität von ca. 155 000 $\text{m}_\text{N}^3 \text{h}^{-1}$ aus. Dies entspricht einer Jahreskapazität von $1,36 \times 10^9 \text{m}_\text{N}^3 \text{H}_2$. Im Vergleich zur Wasserelektrolyse wird durch die Chloralkalielektrolyse weltweit etwa zehnmal soviel Wasserstoff produziert [35].

Tab. 6.19 Rohstoffe und Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff (aus [35, 36])

	Deutschland		Welt	
	$\times 10^9 \text{m}_\text{N}^3 \text{H}_2$	%	$\times 10^9 \text{m}_\text{N}^3 \text{H}_2$	%
Dampfreformierung von Erdgas oder Naphtha	6	31	190	38
partielle Oxidation von Schweröl	3	16	120	24
Benzinreformierung	2,5	13	90	18
Ethenproduktion	3,6	18,5	33	6,5
sonstige chemische Industrie	0,9	5	7	1,25
Kohlevergasung	2,1	11	50	10
Chloralkalielektrolyse	0,9	5	10	2
Wasserelektrolyse	0,1	0,5	1,3	0,25
gesamt	19,1	100	501,3	100

Für kleine Elektrolyseanlagen mit Kapazitäten von 3 bis 100 $\text{m}_\text{N}^3 \text{h}^{-1} \text{H}_2$ gibt es jedoch einen Markt für spezielle industrielle Anwendungen. Sie werden immer dann vor Ort eingesetzt, wenn es keine Infrastruktur für die Wasserstoffproduktion (Raffinerie) gibt bzw. wenn sich der Transport oder die Lagerung nicht lohnen. Diese Anlagen sind flexibel und einfach im Betrieb, und der einzige chemische Rohstoff ist Wasser.

In den letzten Jahren hat die Wasserelektrolyse angesichts der drohenden Energie- und Umweltprobleme an Bedeutung gewonnen. In Verbindung mit umweltfreundlichen Energieumwandlungstechniken, wie Photovoltaik, Windenergie oder Wasserkraft, läßt sich Wasserstoff als sekundärer Energieträger herstellen und in

einer Wasserstoffwirtschaft, z. B. mit Brennstoffzellen, zur Strom- und Wärmeproduktion nutzen.

6.3.4.1 Elektrochemie der Wasserelektrolyse

Die elektrochemischen Reaktionen hängen von der Art des Elektrolyten ab und sind in Tab. 6.20 zusammengestellt. Um eine möglichst hohe spezifische Leitfähigkeit im Elektrolyten zu gewährleisten, benutzt man in alkalischen Medien eine 25 – 39 Gew.%ige KOH-Lösung. Im Säuren werden Kationenaustauschermembranen bevorzugt (vgl. Membranverfahren in der Chloralkalielektrolyse, Abschnitt 6.2.2.3). Membranen von Typ Nafion® haben in ihrer protonierten Form eine vergleichbare H₃O⁺-Konzentration wie konzentrierte Säuren. Sauerstoff-Ionenleiter vom Typ YSZ (yttriumdotiertes Zirkondioxid, ZrO₂/Y₂O₃) werden in Hochtemperaturelektrolysen eingesetzt.

Tab. 6.20 Elektrochemische Reaktionen in der Wasserelektrolyse

Elektrolyt	Anode	Kathode
Säure	$3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{ O}_2 + 2 \text{ H}_3\text{O}^+ + \text{ e}^-$	$2 \text{ H}_3\text{O}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{ H}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$
Base	$2 \text{ OH}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{ O}_2 + \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^-$	$2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{ H}_2 + 2 \text{ OH}^-$
ZrO ₂ /Y ₂ O ₃ (O ²⁻ -Leiter)	$\text{ O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} \text{ O}_2 + 2 \text{ e}^-$	$\text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{ H}_2 + \text{ O}^{2-}$

In Abb. 6.35 ist die Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffbildung bei Normaldruck (p = 0,1013 MPa) dargestellt. In der Wasserelektrolyse rechnet man in der Energiebilanz mit Normkubikmeter Wasserstoff, m_N³ (V_N = 22,414 × 10⁻³ m³ mol⁻¹ bei T = 273 K und p = 0,1013 MPa). Der volumetrische Energieaufwand für ein Normkubikmeter Wasserstoff wird auf den oberen Heizwert (bzw. Brennwert) bezo-

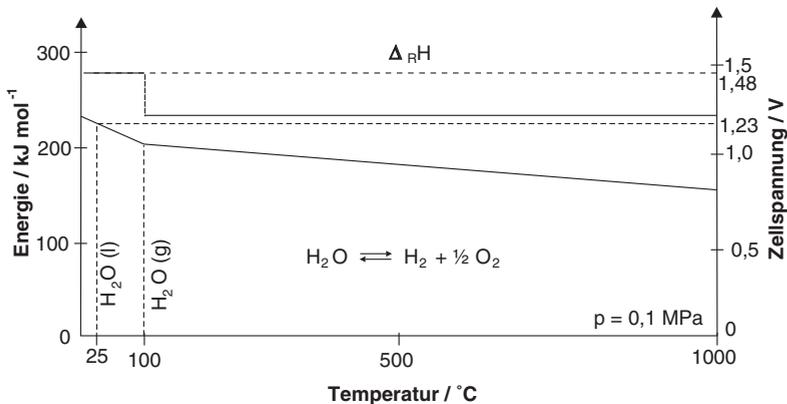


Abb. 6.35 Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Daten für die Wasserelektrolyse

gen und aus der Heizwertspannung U_{00}^{th} (siehe Abschnitt 3.1.3 und Beispiel 3.1) nach Gl. 3-17 (mit $\beta = 1$) berechnet:

$$\omega_{\text{Vol,N,theoet}}(\text{H}_2) = \frac{2 \cdot 26,80 \cdot \text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot |-1,48 \cdot \text{V}|}{22,414 \cdot 10^{-3} \cdot \text{m}_\text{N}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = 3,54 \cdot \text{kWh} \cdot \text{m}_\text{N}^{-3} \quad (3-17)$$

Weitere thermodynamische Daten sind in Tab. 6.21 zusammengestellt.

Tab. 6.21 Thermodynamische Daten für die Wasserstoffherstellung nach (siehe Abb. 6.34):

H_2O (l bzw. g) \rightarrow H_2 (g) + O_2 (g) bei $p = 0,1013$ MPa

$\Delta_{\text{R}}\text{H}$: Reaktionsenthalpie

$\Delta_{\text{R}}\text{G}$: Freie Reaktionsenthalpie

$\omega_{\text{spez}}(\text{H}_2)$: spezifischer Energieverbrauch für die Bildung von Wasserstoff

$\omega_{\text{vol,N}}(\text{H}_2)$: volumetrischer Energieverbrauch für die Bildung von Wasserstoff bezogen auf das Normvolumen ($22,414 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei 273 K und 0,1013 MPa)

	298 K (H ₂ O,l)	298 K (H ₂ O,g)	373 K (H ₂ O,g)	1273 K (H ₂ O,g)
$\Delta_{\text{R}}\text{H} / \text{kJ mol}^{-1}$	285,9	241,8	242,6	249,4
$\Delta_{\text{R}}\text{G} / \text{kJ mol}^{-1}$	237,2	228,6	225,1	177,1
$U_0^{\text{th}} / \text{V}$	-1,48	-1,25	-1,26	-1,29
U_0 / V	-1,23	-1,18	-1,17	-0,92
$\omega_{\text{spez}}(\text{H}_2) / \text{kWh kg}^{-1}$	39,4	33,3	33,3	33,3
$\omega_{\text{vol,N}}(\text{H}_2) / \text{kWh m}_\text{N}^{-3}$	3,54	3,0	3,0	3,1

Der praktische Energieaufwand ($\omega_{\text{vol,N}}$) pro m_N^3 H_2 läßt sich berechnen, indem in Gl. 3-17 die bei einem konstanten Strom unter Berücksichtigung der Stromausbeute gemessene Zellspannung eingesetzt wird. Bei der Angabe des praktischen Energieaufwands muß die jeweilige Stromdichte mit angegeben werden. Der Zellwirkungsgrad (η_{Z}) eines Wasserelektrolyseurs ist das Verhältnis von theoretischem zu tatsächlichem Energieaufwand:

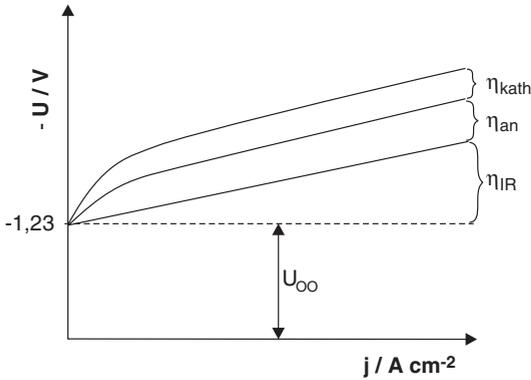
$$\eta_{\text{Z}} = \frac{\omega_{\text{vol,N,theoret}}}{\omega_{\text{vol,N}}} = \frac{3,54 \cdot 10^3 \text{ Wh} \cdot \text{m}_\text{N}^{-3} \cdot 22,414 \cdot 10^{-3} \cdot \text{m}_\text{N}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \beta}{2 \cdot 26,80 \cdot \text{Ah} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot |-U_{\text{Z}}| \cdot \text{V}} \quad (6-54)$$

Dabei sind zusätzliche Anteile für die Peripherie des Reaktors bzw. der Zelle, wie z. B. Pumpen und Verdichter, nicht enthalten. Die Stromausbeute ist im stationären Betrieb nahezu 100%. Wenn $\beta < 1$ ist, hat man es im allgemeinen mit parasitären Strömen bzw. Streuströmen zu tun. Diese treten durch Undichtigkeiten im Reaktor auf und wenn durch auslaufenden Elektrolyten ein elektrischer Kontakt mit stromführenden Komponenten entsteht (siehe dazu auch Abschnitt 3.4.2 und Abb. 5.18). Parasitäre Ströme sind proportional zur Gesamtspannung des Reaktors und machen bei kleinen Gesamtstromdichten deshalb relativ zu den faradayschen Strömen einen hohen Anteil aus. Deshalb beobachtet man im Elektrolysebetrieb bei kleinen Stromdichten ein Absinken der Stromausbeute. Am Auslegungspunkt des Elektrolyseurs sollte die Stromausbeute dagegen stets über 95% betragen.

Die Überspannungsanteile bei der Wasserelektrolyse sind nochmal in Abb. 6.36a zusammengefaßt. In Abb. 6.36b werden die Zellspannungen einer konventionellen

mit einer fortschrittlichen alkalischen Elektrolyse verglichen. Man erkennt deutlich, daß die Zellspannung entscheidend vom Elektrolytwiderstand abhängt.

a)



b)

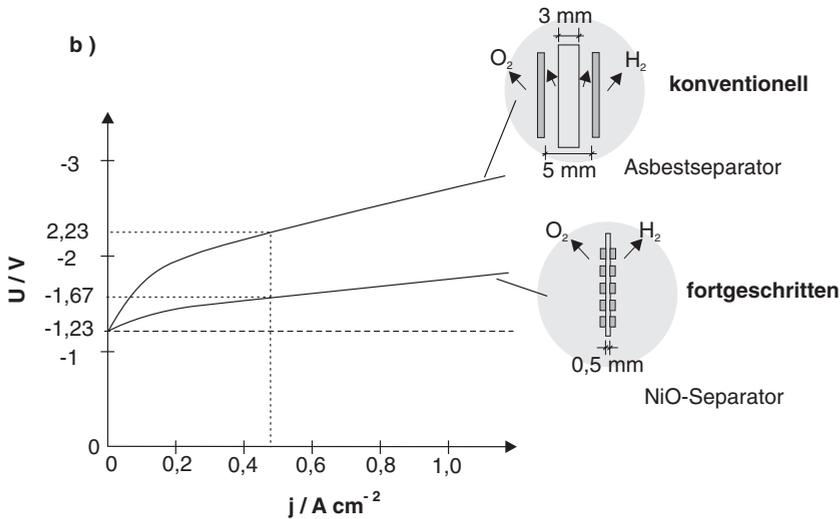


Abb. 6.36 Strom-Spannungs-Diagramm für die Wasserelektrolyse: a) Anteile der einzelnen Überspannungen; b) Vergleich der Zellspannungen eines konventionellen und eines fortschrittenen Elektrolyseurs als Funktion der angelegten Stromdichte

Beispiel 6.3

Praktische Kenngrößen eines Wasserelektrolyseurs sind mit der Angabe der Stromdichte:

1. volumetrischer Energieaufwand / kWh m_N^3
2. Leistungsaufnahme / kW
3. Wasserstoffproduktionsrate / $m_N h^{-1}$

Meist wird bei der Charakterisierung des Elektrolyseurs die aktive Elektrodenfläche, der Nennstrom und die daraus folgende Nennspannung für Einzelzelle und/oder Reaktor angegeben.

Ein typischer Auslegungspunkt für einen Elektrolyseur ist eine Stromdichte von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$. Mit dieser Angabe soll ein alkalischer Elektrolyseur nach konventioneller und fortgeschrittener Technik verglichen werden. Die Elektrodenfläche beträgt in beiden Elektrolyseuren 500 cm^2 , und 25 Einzelzellen sollen bipolar nach dem Filterpressenprinzip verschaltet sein.

Lösung:

Aus den Strom-Spannungs-Kurven in Abb. 6.36b werden die Spannungen bei $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ abgelesen.

A) konventionelle Technik:

$$j = 0,5 \text{ A cm}^{-2} \Rightarrow U_Z = -2,23 \text{ V}$$

Der volumetrische Energieaufwand ist mit Gl. 3-17:

$$\omega_{\text{vol,N}}(\text{H}_2) = \frac{2 \cdot 26,80 \cdot \text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot |-2,23 \cdot \text{V}|}{22,414 \cdot 10^{-3} \cdot \text{m}_\text{N} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5,33 \cdot \text{kWh} \cdot \text{m}_\text{N}^{-3}$$

Mit 25 Einzelzellen in Serie ist die Leistungsaufnahme des Reaktors mit Gl. 4-61:

$$I_{\text{ges}} = 0,5 \cdot \text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot 500 \cdot \text{cm}^2 = 250 \text{ A}$$

$$P_{\text{ges}} = 25 \cdot 250 \cdot \text{A} \cdot 2,23 \cdot \text{V} = 13,94 \text{ kW}$$

B) Für den fortschrittlichen Elektrolyseur ergibt sich in analoger Weise mit $U_Z = -1,67 \text{ V}$ (siehe Abb. 6.36b):

$$\omega_{\text{vol,N}}(\text{H}_2) = 3,99 \cdot \text{kWh} \cdot \text{m}_\text{N}^{-3}$$

$$P_{\text{ges}} = 10,44 \text{ kW}$$

Für fortgeschrittene Wasserelektrolyseure ist ein volumetrischer Energieverbrauch von $4,0 - 4,5 \text{ kWh m}_\text{N}^{-3}$ beim Auslegungspunkt mittlerweile der Stand der Technik.

Für beide ist die Wasserstoffproduktionsrate gleich und errechnet sich aus dem Gesamtstrom mit Gl. 4-63 und 1-21:

$$\dot{V}_\text{N}(\text{H}_2) = \frac{s \cdot I_{\text{ges}}}{z \cdot F} \cdot \frac{R \cdot T}{p} \quad (6-55)$$

Einsetzen:

$$\dot{V}_\text{N}(\text{H}_2) = \frac{25 \cdot 250 \cdot \text{A} \cdot 8,314 \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}_\text{N}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 273 \cdot \text{K}}{2 \cdot 26,80 \cdot \text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,1013 \cdot 10^6 \cdot \text{Pa}} = 2,61 \cdot \text{m}_\text{N}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

Gemäß der Stöchiometrie der H_2O -Elektrolyse ist der Volumenstrom für Sauerstoff entsprechend die Hälfte:

$$\dot{V}_N(\text{O}_2) = 1,305 \cdot m_N^3$$

6.3.4.2 Reaktoren und Verfahrenstechnik

Drei Verfahrenskonzepte sind für die Wasserelektrolyse entwickelt worden. Ausgehend von den elektrochemischen Reaktionen in Tab. 6.20 kann man sie nach Art des Elektrolyten einteilen:

1. alkalische Elektrolyse
2. Membranelektrolyse
3. Hochtemperaturelektrolyse

Den prinzipiellen Aufbau der Elektroden mit dem Elektrolyten zeigt Abb. 6.37.

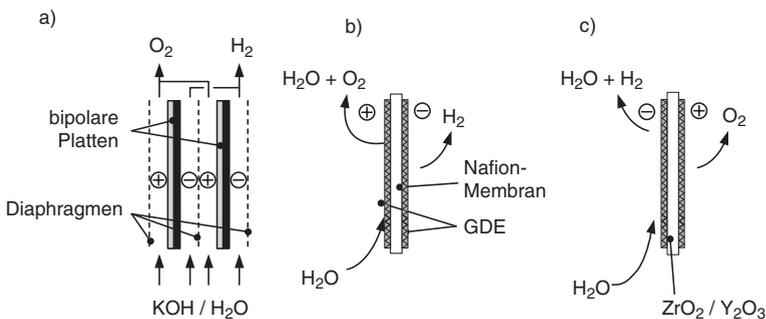


Abb. 6.37 Varianten der Wasserelektrolyse mit verschiedenen Elektroden-Elektrolyt-Einheiten: a) alkalische Elektrolyse mit einem KOH-Elektrolyten; b) Membranelektrolyse mit einem polymeren Festelektrolyten; c) Hochtemperaturelektrolyse mit einem keramischen Elektrolyten

Wasserelektrolyseure mit einem alkalischen Elektrolyten verwenden ein poröses Diaphragma aus einem keramischen Material (z. B. NiO) oder aus Kunststoff (Polysulfon), um die Vermischung von H_2 und O_2 zu verhindern. Das Diaphragma sollte gasdicht sein, einen geringen Widerstand aufweisen und mechanisch stabil für das Aufbringen der Elektroden mit Nullabstand sein (*zero-gap*-Anordnung).

Elektrodenmaterialien sind meist aktivierte Ni- oder Ni-Legierungen. Alkalische Elektrolyseure sind technisch am weitesten entwickelt und in verschiedenen Leistungsklassen von 10, 100 und 1000 kW elektrischer Leistung kommerziell erhältlich. Die Reaktortemperaturen liegen beim Betrieb unter Normaldruck bei 70 – 90 °C und im Druckbetrieb bei 90 – 100 °C.

Die Membranreaktoren werden auch als SPE-Elektrolyseure (engl.: *solid polymer electrolyte*) bezeichnet. Sie beinhalten eine protonenleitende Ionenaustauschermembran. Das gebräuchlichste Material sind Nafion[®]-Membranen mit unterschied-

lichen Molekulargewichten der Monomere und Schichtdicken. Elektrodenmaterialien sind meist kohlegeträngerte Edelmetalle. Es werden Membran-Elektroden-Einheiten mit *zero-gap*-Anordnung verwendet (siehe dazu Abb. 4.26). Die Betriebstemperaturen liegen zwischen 70 und 80 °C. Membranelektrolyseure wurden von General Electric und ABB entwickelt und sind heute kommerziell erhältlich.

In der Hochtemperaturelektrolyse (850 – 1000 °C) wird Wasserdampf an keramischen Elektroden aus Ni/ZrO₂ (Kathode) und LaMnO₃ (Anode) elektrochemisch gespalten. Der Elektrolyt ist YSZ mit O²⁻-Ionen als Ladungsträgern (siehe Tab. 6.20). Diese Materialien werden auch in den Hochtemperatur-Brennstoffzellen SOFC eingesetzt (siehe Kap. 7). Das Elektrolysekonzept wurde von der Firma Dornier entwickelt und ist auch als HOT-ELLY bekannt. Die Wasserdampfelektrolyse hat jedoch bisher den Schritt in die Markteinführung noch nicht geschafft.

Reaktoren mit alkalischen Elektrolyten oder mit Membranen werden im allgemeinen nach dem Filterpressenprinzip in bipolarer Verschaltung gefertigt. Abb. 6.38 zeigt den prinzipiellen Aufbau am Beispiel eines alkalischen Elektrolyseurs.

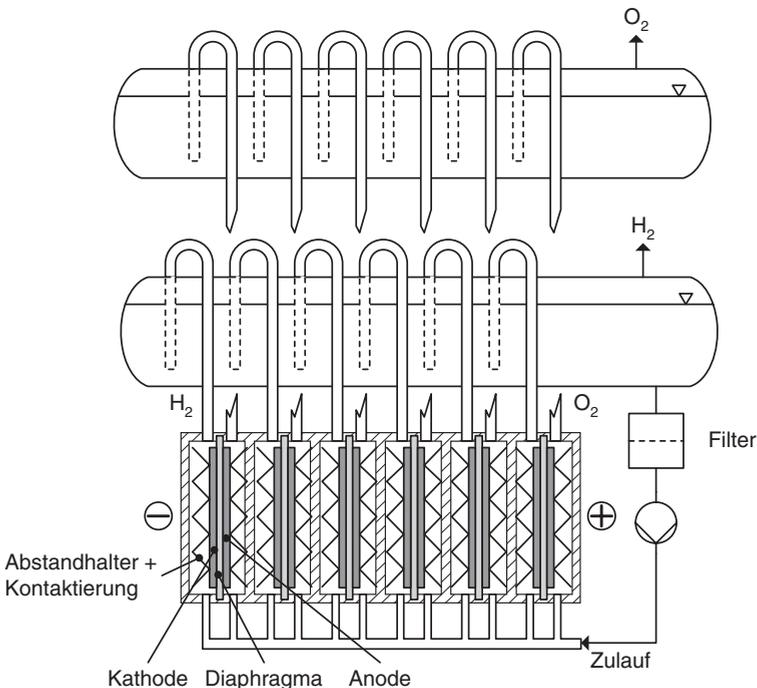


Abb. 6.38 Aufbau eines alkalischen Wasserelektrolyseurs mit bipolarer Verschaltung der Elektroden

Die KOH-Lösung wird von unten über eine Zuleitung in den Reaktor geleitet und auf die einzelnen Zellen verteilt. Die Gasblasen steigen nach oben und werden oberhalb der Zelle in den separaten Sammel tanks vom Elektrolyten betrennt. Je

nach Größe und Bauart des Reaktors ist eine Umwälzpumpe für den Elektrolyten notwendig.

Ein vereinfachtes Verfahrensfließbild für die Wasserelektrolyse zeigt Abb. 6.39. Der Eingangsstoff Wasser wird vor dem Eintritt in den Elektrolytkreislauf in einem Ionenaustauscher entionisiert.

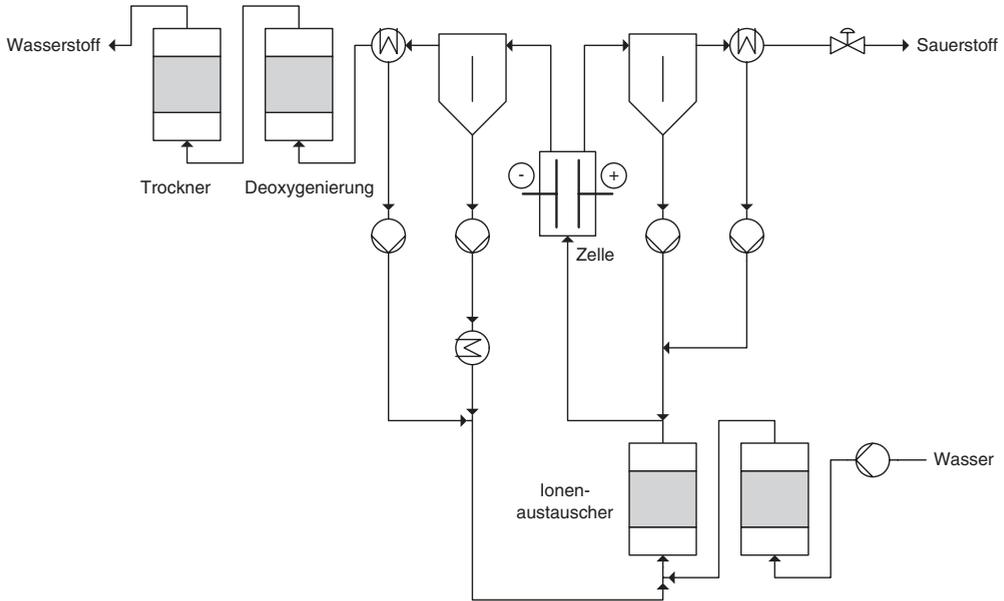


Abb. 6.39 Vereinfachtes Verfahrensfließbild für eine Wasserelektrolyse

Die Anforderungen an einen Elektrolyseur können wie folgt zusammengefasst werden:

- geringer volumetrischer Energieverbrauch
- hohe Stromausbeute
- hohe Gasreinheiten für H_2 und O_2 ($\geq 99,9\%$)
- hohe Verfügbarkeit (Dauerbetrieb)
- dynamisches Verhalten im intermittierenden Betrieb im gesamten Strom-Spannungs-Bereich

6.3.4.3 Anwendungen

Große Elektrolyseanlage arbeiten derzeit mit alkalischen Elektrolyten. Einzelne Module weisen Wasserstoffproduktionsraten bis zu $500 \text{ m}_N^3 \text{ h}^{-1} H_2$ auf. Der volumetrische Energieverbrauch liegt bei modernen Anlagen im Bereich von $4,0 - 4,2 \text{ kWh m}_N^{-3}$. Eine große Elektrolyseanlage mit Reinigungsstufe und Abfüllstation für H_2 und O_2 zeigt Abb. 6.40.

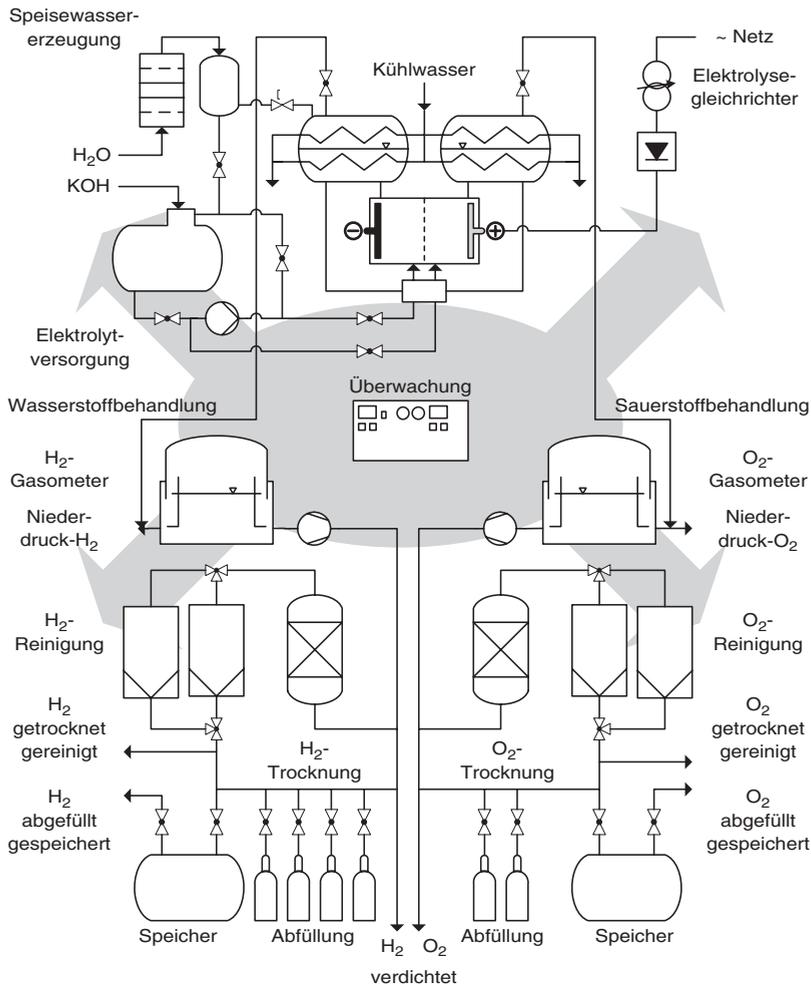


Abb. 6.40 Wasserelektrolyseanlage mit Reaktor, Bevorratung und Abfüllstationen für die Gase

Wie bereits erwähnt, werden diesen Anlagen in der Nähe von Wasserkraftwerken installiert. Heute wird Wasserstoff zu einem überwiegenden Teil als chemische Grundchemikalie in der Industrie (Hydrierungen in der chemischen Synthese, Ammoniaksynthese, Metallurgie, Glasbearbeitung, Schweißtechnik, Lebensmitteltechnik, Halbleitertechnik, Wasseraufbereitung, etc.) und in untergeordneter Bedeutung für energetische Anwendungen (Heizen, Treibstoff für Raketen, Kühlgas für Generatoren, etc.) eingesetzt. Rohstoffe für die großtechnische Wasserstoffproduktion sind Erdgas, Erdöl und Kohle (siehe Tab. 6.19).

Wasserstoff aus der Wasserelektrolyse erfordert den Einsatz von elektrischer Energie, die wiederum auf verschiedenen Arten bereitgestellt werden kann:

- Großkraftwerk durch Nutzung fossiler Energieträger (Erdöl, Erdgas, Kohle), Kernenergie oder Wasserkraft
- regenerative Energieumwandlungstechniken (Wasserkraft, Biomasse, Photovoltaik, Windkraft)

Vergleicht man die Herstellungsverfahren für Wasserstoff hinsichtlich der Kosten, so ist die Reformierung aus Erdgas als die günstigste Variante einzustufen. Regenerative Techniken sind zur Zeit wegen der mangelnden breiten Anwendung noch relativ teuer. Die H₂-Herstellungskosten der konventionellen Verfahren sind eng an die Bezugspreise der Primärenergieträger Erdöl, Erdgas und Kohle gekoppelt. Mittel- bis langfristig könnten sich eine zunehmende Verteuerung dieser Energieträger durch veränderte politische Rahmenbedingungen (Steuern, weltpolitische Lage) und durch ihre drohende Verknappung auf die Gesteungskosten für Wasserstoff niederschlagen. Auf der anderen Seite wird für die Stromerzeugung aus regenerativen Techniken ein großes Potential für eine Kostenreduktion gesehen, die sich in wesentlich günstigeren H₂-Gesteungskosten widerspiegeln werden [37].

In einer nachhaltigen Energieversorgung wird Wasserstoff eine wichtige Funktion als sekundärer Energieträger haben [36–39]. In den letzten 15 Jahren sind dazu weltweit mehrere strategische Projekte initiiert worden, um die Entwicklung der Wasserstofftechnologie in Richtung Marktreife voranzubringen. Die Beweggründe waren verschiedener Natur und reichten vom Ressourcenschutz über den Umweltschutz bis zur Sicherung von nationalen Wettbewerbsvorteilen. Ein Beispiel für ein internationales Projekt ist HYSOLAR zwischen Deutschland (DLR, Universität Stuttgart und ZSW in Stuttgart und Ulm) und Saudi-Arabien, das zwischen 1985 und 1995 lief. Dabei ging es um die Demonstration eines Energiesystems aus photovoltaischer Stromerzeugung und Energiespeicherung mit Hilfe der Wasserelektrolyse [40]. Im Rahmen dieses Projektes konnten Forschungsarbeiten zur Verbesserung der Wasserelektrolyseure durchgeführt werden.

Ein neuer Aspekt für den Betrieb eines Wasserelektrolyseurs ergibt sich bei der photovoltaischen Stromerzeugung dadurch, daß der Strom durch wechselnde Sonneneinstrahlung nicht kontinuierlich „geerntet“ werden kann, sondern der Photostrom z. T. starken Schwankungen unterliegt. Der Elektrolyseur muß deshalb auch unter intermittierenden Bedingungen, d. h. im dynamischen Betrieb und im Teillastbereich einen geringen Energieverbrauch und hohe Gasreinheiten garantieren. Im Rahmen von HYSOLAR wurde u. a. vom Forschungszentrum Jülich ein 10 kW-Demonstrationselektrolyseur entwickelt [41]. Abb. 6.41 zeigt typische Strom-Spannungs-Kurven des fortgeschrittenen alkalischen Elektrolyseurs mit einem neu entwickelten NiO-Diaphragma in *zero-gap*-Anordnung bei verschiedenen Temperaturen. Aufgetragen ist die mittlere Zellspannung des Zellenstapels, der aus 25 Einzelzellen aufgebaut ist.

Ein Beispiel für ein rein nationales Projekt ist Solar-Wasserstoff in Neunburg vom Wald, in dem in einer industriellen Größenordnung wichtige technische Systeme einer zukünftigen Solar-Wasserstoff-Energiewirtschaft errichtet und getestet werden [42]. In diesem Rahmen wurden ein kommerzieller alkalischer und ein

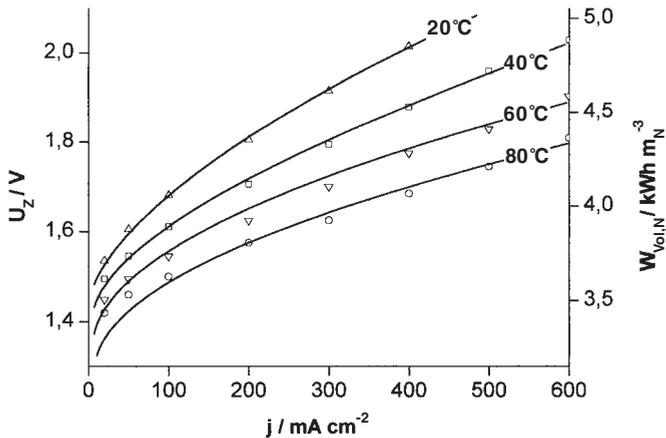


Abb. 6.41 Mittlere Zellspannung und volumetrischer Energiebedarf als Funktion der Stromdichte für einen fortgeschrittenen bipolaren Wasserelektrolyseur zwischen 20 und 80 °C; $p = 0,1$ MPa; Elektrodenfläche: 500 cm²; Separator: NiO-Diaphragma; Gesamtleistung des Reaktors: 10 kW (25 Einzelzellen) [41]

SPE-Elektrolyseur getestet (siehe Tab. 6.22). Wasserstoff wird unter Druck gespeichert und bei Bedarf in einer Brennstoffzelle wieder „verstromt“ [44].

Tab. 6.22 Auslegungsdaten für die Wasserelektrolyseur im SWB-Projekt [43]

Lieferant	ABB	Krebskosmo GmbH
Typ	Membrel MHX-04-120	CADWEL 1000
Reaktor-Typ	Filterpresse, stehend	Filterpresse, liegend
Elektrolyt	Nafion®	28 % KOH
Separator	Nafion®	Polysulfon
Elektroden	Pt auf Kohle / Pt auf Ti	Raney-Nickel
(Anode / Kathode)		
Zahl der Zellen	3 × 40, jeweils bipolar	60, bipolar
aktive Elektrodenfläche / m ²	0,0441	0,2
Nennstrom / A	460	1000
Stromdichte bei I_N / kA m ⁻²	10,4	5
Nennspannung bei I_N / V	217	111
Nennleistung bei I_N / kW _{el}	100	111
Lastbereich / kW _{el}	7,5 – 100	5,5 – 111
Arbeitsdruck / MPa	2,5	1,093
Betriebstemperatur / °C	80	90
max. H ₂ -Produktion / m ³ h ⁻¹	22,4	24,7
$\omega_{\text{vol,N}}(\text{H}_2)$ bei I_N / kWh m ⁻³	4,5	4,5
Betriebsgewicht / kg	700	3050

Das Konzept eines dezentralen Energiesystems zur Elektrizitätsversorgung für ein einzelnes Gebäude oder mehrere Wohneinheiten zeigt Abb. 6.42. In letzter Konsequenz bedeutet dies eine völlige Unabhängigkeit vom öffentlichen Stromnetz. Das System besteht aus folgenden Komponenten:

- Energieumwandlungstechnik mit regenerativen Techniken (Photovoltaik, Wind- oder Wasserkraft)
- Energiemanagement
- Speicherpfad mit Wasserelektrolyse, Wasserstoff- und Sauerstoffspeicherung und Batterie
- Energieumwandlung mit Brennstoffzelle

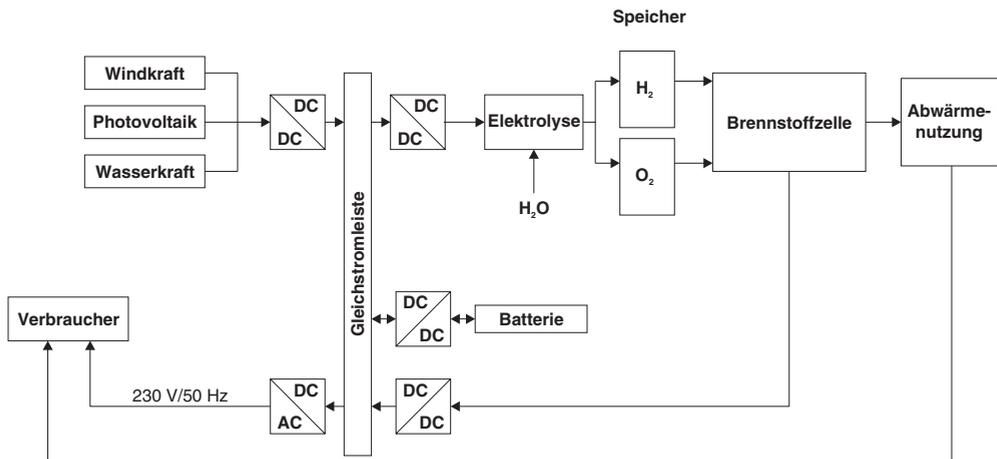


Abb. 6.42 Konzept für eine autarke Energieversorgung für Gebäude mit einer Wasserelektrolyse zur Energiespeicherung in Form von Wasserstoff

Ein solches Energiesystem wird im Rahmen des PHOEBUS-Projekts der Arbeitsgemeinschaft Solar NRW unter Federführung des Forschungszentrums Jülich untersucht und weiterentwickelt [45]. Als regeneratives Energieumwandlungssystem kommt eine Photovoltaikanlage zum Einsatz. Aufbauend auf den Erfahrungen aus dem HYSOLAR-Projekt wurde gemeinsam mit der Schweizer Firma ALYZER ein 26 kW-Druckelektrolyseur für den Solarbetrieb aufgebaut [46]. Die technischen Daten finden sich in Tab. 6.23.

Tab. 6.23 Betriebsdaten des ALYZER-Elektrolyseurs im PHOEBUS-Projekt mit Komponenten des Forschungszentrums Jülich [46]

Typ	0400
Elektrodenfläche	0,25 m ²
Stromdichte	3 kA m ⁻²
Nennstrom	750 A
Reaktorspannung bei I _N	35 V
Leistung	26 kW _{el}
Zellspannung	1,67 V
Zahl der Zellen	21
Betriebsdruck	0,7 MPa
Betriebstemperatur	80 °C
Elektroden (FZ Jülich)	Ni/Co/Fe-Anoden Ni/C-Pt-Kathoden
Diaphragma (FZ Jülich)	NiO
max. H ₂ -Produktion	6,6 m _N ³ h ⁻¹
$\omega_{\text{vol,N}}(\text{H}_2)$ bei I _N	4,0 kWh m _N ⁻³

Der geringe Energiebedarf ist vor allem auf die Optimierung der Elektrokatalysatoren und die Entwicklung eines neuen Diaphragmamaterials auf NiO-Basis zurückzuführen. Mit einem im FZ Jülich entwickelten Simulationsprogramm SIMWELLY (*Simulationsprogramm für bipolare Wasserelektrolyseure*) konnte die Auslegung und Optimierung des alkalischen Elektrolyseurs untersucht werden (siehe dazu auch Abschnitt 3.4.2). Hierbei können die Strom-Spannungs-Kennlinien, die parasitären Ströme, die Stromausbeute, der Energieaufwand und der Gesamtwirkungsgrad für verschiedene Temperaturen berechnet werden. Das Prinzip des Simulationsprogramms besteht darin, den elektrochemischen Reaktor als Ersatzschaltbild darzustellen, in dem die Elektrolyt- und Gaskanäle lineare Widerstände (Ohmsches Gesetz) und die Elektroden nicht lineare Widerstände (elektrochemische Kinetik) sind. Nach dem Kirchhoffschen Maschenstromverfahren wird ein nicht lineares Gleichungssystem aufgestellt, dessen Lösung die Teilströme durch die einzelnen Zellen und Kanäle ergibt [47, 48].

Neben der in Abb. 6.42 eingezeichneten Photovoltaik wird neben Wasserkraft insbesondere Windkraft zur Erzeugung der elektrischen Energie für die Wasserelektrolyse diskutiert [49]. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Installation von *off-shore*-Windanlagen in Küstenbereichen und die elektrolytische Herstellung von Wasserstoff [50].

6.4

Organische Elektrosynthesen

Der Erfolg elektroorganischer Synthesen hängt in erster Linie von ihren präparativen Randbedingungen, wie Strom- und Produktausbeute sowie Energieaufwand, und von der Frage nach der Produktaufbereitung ab. Obwohl sie in Konkurrenz zu den konventionellen Synthesen in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen haben, sind bisher nur einige elektroorganische Synthesen im industriellen Einsatz.

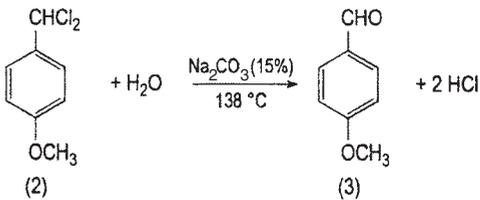
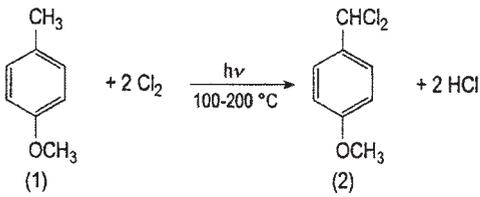
Beispiele für technisch interessante Synthesen sind anodische Substitutionsreaktionen, mit deren Hilfe man ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Aromaten funktionalisieren kann. Unter den kathodischen Reaktionen sind die Hydrodimerisierung von aktivierten Olefinen und Carbonylverbindungen (darunter die Kolbe-Synthese) zu nennen, die auf einfache Weise eine C–C-Verknüpfung erlauben. Ein große Stärke der elektrochemischen Verfahren ist, daß verwendete Oxidations- und Reduktionsmittel wieder regeneriert werden können und sie somit Kosten sparen und Umweltbelastungen herabsetzen.

Aus verfahrenstechnischer Sicht bieten elektroorganische Synthesen im Vergleich zu konventionellen Prozessen eine Reihe von Vorteilen. Zu nennen sind die durch den Strom steuerbare Reaktionsgeschwindigkeit und die durch die Zellspannung kontrollierbare Selektivität. Darüber hinaus laufen die Reaktionen hinsichtlich Druck und Temperatur unter milden Reaktionsbedingungen ab ($T = 20 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 0,1\text{ MPa}$).

Abb. 6.43 zeigt einen Vergleich zwischen einem konventionellen und einem elektrochemischen Verfahren zur Funktionalisierung von substituierten Benzaldehyden [51]. In der herkömmlichen Synthese (Abb. 6.43a) wird Chlor bei Temperaturen von 100 bis 200 °C unter UV-Bestrahlung verwendet, um die CH_3 -Gruppe am Benzenring zu aktivieren. Anschließend wird das chlorhaltige Zwischenprodukt – auch wieder bei erhöhten Temperaturen – mit Soda zum Aldehyd umgesetzt. Die in beiden Syntheseschritten entstehende HCl ist ein Abfallprodukt, weil sie organische Verunreinigungen enthält und nicht ohne weitere Reinigungsschritte einer HCl-Elektrolyse zur Chlorwiedergewinnung zugeführt werden kann.

Die elektrochemische Oxidation (Abb. 6.43b) wird dagegen bei Raumtemperatur an einer Kohle-Anode in einem methanolhaltigen Elektrolyten durchgeführt. Das zuerst entstehende Dimethylacetal wird in einem zweiten Syntheseschritt quantitativ zum Produkt umgesetzt. Das in beiden Schritten gebildete Methanol wird wieder in den Prozeß zurückgeführt. So entsteht ein geschlossener Kreislauf mit deutlichen ökologischen und auch ökonomischen Vorteilen. Auf diese Weise wird ein Verfahren mit einem Produkt einer klassischen Elektrosynthese – nämlich Chlor aus der Chloralkalielektrolyse – durch ein modernes elektrochemisches Verfahren ersetzt. Die elektrochemische Herstellung von aromatischen Aldehyden ist zu einem wichtigen Verfahren in der chemischen Industrie geworden.

a) konventionelle chemische Synthese



b) elektrochemische Synthese

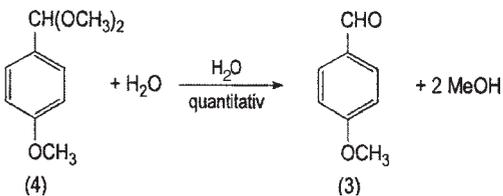
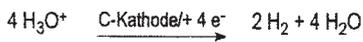
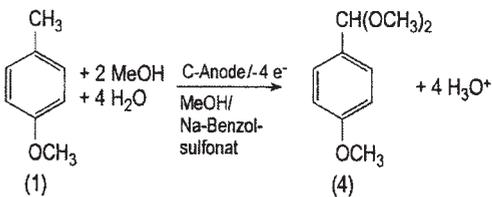


Abb. 6.43 Synthese von p-Methoxybenzaldehyd [51]; a) konventionelle Synthese; b) elektroorganische Synthese

6.4.1

Reaktionstechnik in der elektroorganischen Synthese

Für die Realisierung einer elektroorganischen Synthese gelten die gleichen Überlegungen hinsichtlich:

- der elektrochemischen Reaktion
- der Wahl der Reaktionsbedingungen (Elektroden, Elektrolyt, Zusatzstoffe)
- des Reaktortyps
- und der Durchführung des Verfahrens

wie für andere elektrochemische Prozesse. Im folgenden wird auf einige Besonderheiten in der angewandten Organischen Elektrochemie eingegangen.

6.4.1.1 Elektrochemische Reaktionen

In einer direkten Elektrosynthese findet der Elektronentransfer zwischen der Elektrode und dem organischen Molekül (R) statt. Bei organischen Oxidationsreaktionen wird im ersten Schritt ein Radikalkation gebildet:



und an der Kathode bei Reduktionsreaktionen ein Radikalanion:



Diese reaktiven Zwischenstufen reagieren mit weiteren Eduktmolekülen, mit anderen Reaktionspartnern (Nucleophil oder Elektrophil) oder mit den Lösungsmittelmolekülen nach den bekannten Reaktionsmechanismen der organischen Chemie (nucleophile oder elektrophile Addition, Dimerisierung, Bildung von Carbeniumionen oder Carbanionen, Polymerisation, etc.) weiter zum Produkt [52].

In einer indirekten Elektrosynthese wird ein Redoxpaar als Mediator (M) bzw. Elektronenüberträger für die Oxidation oder Reduktion des Edukts eingesetzt. Das Reaktionsschema für eine Oxidation sieht wie folgt aus:



und für einer Reduktion:



Der verbrauchte Elektronenüberträger wird elektrochemisch wieder zurückgebildet. In vielen Fällen handelt es sich um anorganische Redoxpaare:

Für Oxidationen: Ce^{3+}/Ce^{4+} ; $Cr^{3+}/Cr_2O_7^{2-}$; Mn^{2+}/Mn^{3+} ; Mn^{2+}/MnO_4^- ; Br^-/Br_2 ;
 Cl^-/ClO^- ; $Ni(OH)_2/NiOOH$

Für Reduktionen: Sn^{4+}/Sn^{2+} ; Cr^{3+}/Cr^{2+} ; Ti^{4+}/Ti^{3+} ; Zn^{2+}/Zn

In modernen elektroorganischen Synthesen werden auch organische Mediatoren und Coenzyme, wie z. B. NADH und NAD^+ u. a., eingesetzt [51].

Viele elektroorganische Synthesen werden naturgemäß in organischen Lösungsmitteln (AN, DMF, EtOH, PC, THF, etc.) unter Zugabe organischer Leitsalze (z. B. quaternäre Ammoniumsalze wie NR_4BF_4 , $(NEt_4)_2SO_4$ u. a.) durchgeführt. Die spezifische Leitfähigkeit ist oft deutlich geringer als in wässrigen Systemen und verur-

sacht dadurch einen höheren Spannungsabfall im Elektrolyten (siehe z. B. Tab. 2.1). Bei weiteren Elektrolytzusätzen muß bedacht werden, daß sie eventuell die Produktaufarbeitung erschweren können.

Bei der Wahl des Elektrokatalysators und der Elektrodentypen muß darauf geachtet werden, daß sich auf ihnen während der Elektrolyse keine Schichten durch z. B. Polymerisationsreaktionen von Nebenprodukten oder durch starke Chemisorption bilden. Diese würden die elektrochemische Aktivität der Elektroden deutlich herabsetzen. Ansonsten gelten für Elektroden die üblichen Kriterien aus der elektrochemischen Reaktionstechnik (thermodynamische und elektrochemische Stabilität, kinetische Daten, Lebensdauer, Kosten, etc., siehe Kap. 4).

In den meisten Fällen kann in einer elektroorganischen Synthese immer nur eine Elektrodenreaktion technisch genutzt werden. Bei Oxidationsreaktionen wird in der Gegenreaktion in den meisten Fällen als Hauptprodukt Wasserstoff gebildet, bei Reduktionen entsprechend Sauerstoff. Der spezifische Energieverbrauch und die Stromdichte werden stets auf das an der jeweiligen Elektrode gewünschte Produkt bezogen. Wenn an beiden Elektroden Wertstoffe entstehen würden (*paired electro-synthesis*, siehe Abschnitt 6.4.2.2), dann spricht man auch von einer sogenannten „200 %-Zelle“, weil man in diesem Fall bezogen auf den eingesetzten Strom eine doppelte chemische Ausbeute erhält.

6.4.1.2 Reaktoren

Für elektroorganische Synthesen sind eine Reihe von Reaktoren entwickelt worden. Zu den ungeteilten Zellen gehören insbesondere die Tankzellen und die von der BASF entwickelte Kapillarspaltzelle (siehe Abb. 4.39b). Dreidimensionale Elektroden werden ebenfalls eingesetzt. Neben den für bestimmte Prozesse speziell konstruierten Reaktoren werden in vielen Fällen ungeteilte und geteilte Filterpressenreaktoren eingesetzt [53]. Sie sind variabel in der Wahl der Elektroden, der Membranen, der Elektrodenflächen, der Betriebsweise und können zu größeren Zellstapeln und Modulen kombiniert werden (siehe Abb. 4.41 und 4.42 und die Liste der Reaktorhersteller in Tab. 4.24 sowie 4.25).

6.4.1.3 Verfahren

Typische verfahrenstechnische Aspekte im Zusammenhang mit elektroorganischen Synthesen sind die folgenden:

- chemische Zusammensetzung des Elektrolyten (geringe spezifische Leitfähigkeit)
- Elektrolytzusätze (zur Erhöhung der Löslichkeit oder Beeinflussung des Reaktionsmechanismus)
- direkte oder indirekte Synthese
- Elektrolytkreisläufe bei geteilten Zellen
- Aufarbeitung von Edukten und Produkten bzw. Abtrennung von Nebenprodukten

Zu dem letzten Punkt wurden bereits in Abschnitt 5.1.3 und 5.1.4 einige grundlegende Überlegungen angestellt. Wir werden darauf bei der Besprechung einzelner Verfahren noch zurückkommen.

Für die indirekte Synthese zwischen einem organischen Edukt und dem Elektronenüberträger ergeben sich zwei verfahrenstechnische Varianten:

1. *in cell*: Die organische Verbindung und das Redoxsystem befinden sich zusammen im elektrochemischen Reaktor.
2. *ex cell*: Die chemische Reaktion zwischen Redoxsystem und organischer Verbindung wird in einem chemischen Reaktor durchgeführt; die Regenerierung des Redoxsystems erfolgt in einem separaten elektrochemischen Reaktor.

Die zweite Verfahrensvariante hat den Vorteil, daß die elektrochemische und chemische Reaktion getrennt optimiert werden können. Auf der anderen Seite sind damit mehr *unit operations* in dem gesamten Verfahren zu realisieren. Die Folge sind u. a. eine komplexere Meß-, Regel- und Steuertechnik und höhere Investitionskosten.

Das Redoxsystem kann im Elektrolyten gelöst oder an der Elektrode bzw. im elektrochemischen Reaktor immobilisiert sein. Die chemische Reaktion kann auf verschiedene Weisen durchgeführt werden. Der einfachste Fall liegt vor, wenn die organische Verbindung im Elektrolyten gelöst ist. Verfahrenstechnisch kann das jedoch bedeuten, daß das organische Produkt in einem separaten Aufarbeitungsschritt vom Elektrolyten getrennt werden muß. Wenn das organische Edukt in einem Lösungsmittel gelöst ist, das selbst mit dem Elektrolyten nicht mischbar ist, findet die Reaktion an der Phasengrenzfläche zwischen den beiden Lösungen statt (Phasentransfersynthese, siehe Abschnitt 2.3.1). Eine Variante davon ist, daß das Redoxsystem in seinem aktiven Zustand in das organische Lösungsmittel extrahiert wird. Schließlich kann die Reaktion an der Phasengrenze zwischen dem organischen Lösungsmittel und dem immobilisierten Redoxsystem oder zwischen dem flüssigen Elektrolyten mit Redoxsystem und dem festen organischen Edukt stattfinden. Bei diesen Varianten ist die Produktaufarbeitung leichter, weil der Elektrolyt und das organische Produkt in zwei unterschiedlichen Phasen vorliegen.

Wenn in Elektrosynthesen die Edukte und/oder Produkte in dem meist flüssigen Elektrolyten gelöst sind, bereitet die Abtrennung des Lösungsmittels und des Leitsalzes des Elektrolyten oft große Probleme bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung. Eine verfahrenstechnische Vereinfachung ergibt sich in dieser Hinsicht, wenn der Elektrolyt von den Edukt- und Produktströmen von Anfang an getrennt wird. Dies kann durch die Verwendung eines polymeren Festelektrolyten geschehen, wie er auch für die Wasserelektrolyse (siehe Abb. 4.26 und Abschnitt 6.3.4) und für die Membran-Brennstoffzelle (siehe Abschnitt 7.4) entwickelt wurde. Bei den elektroorganischen Synthesen spricht man von der SPE-Technologie (engl.: *solid polymer electrolyte*) oder von einer leitsalzfreien Elektrosynthese, die in den letzten Jahren entwickelt worden ist [54–56].

Abb. 6.44 zeigt das Prinzip einer SPE-Synthese schematisch für einen Membranreaktor mit einer KAM und einer Oxidation eines Alkohols zur Säure. Die bei der

anodischen Reaktion gebildeten Hydronium-Ionen wandern durch den Elektrolyten zur Kathode und werden zu Wasserstoff reduziert. Bei diesem Prozeß muß beachtet werden, daß neben den Hydronium-Ionen durch den elektroosmotischen Effekt (siehe Abschnitt 3.3.2.3 und Abb. 3.17) weiteres Wasser und Lösungsmittelmoleküle aus dem Eduktstrom zur Kathode mitwandern können.

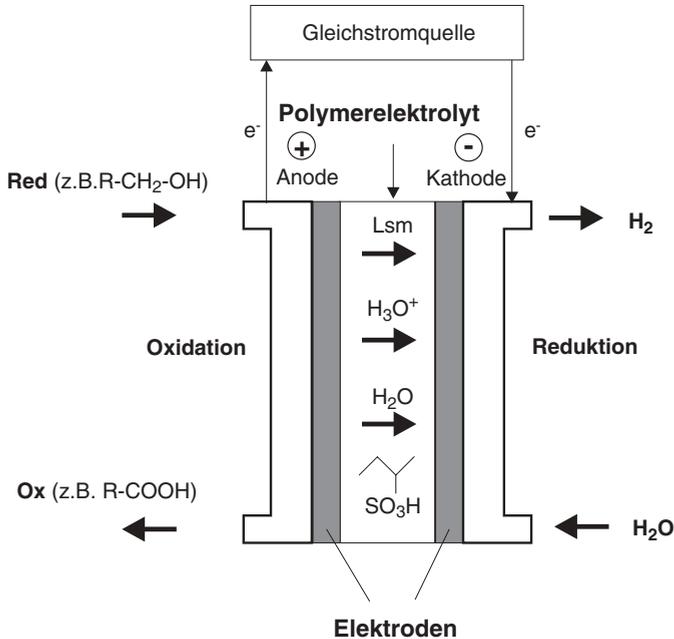


Abb. 6.44 Prinzip der leitsaltfreien elektroorganischen Synthese mit einem polymeren Festelektrolyten

6.4.2

Scale up von elektroorganischen Synthesen

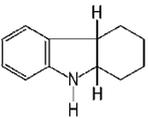
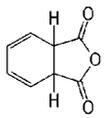
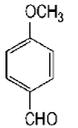
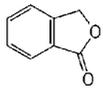
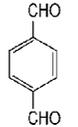
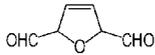
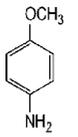
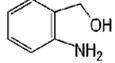
Hinsichtlich der Verfahrensentwicklung einer elektroorganischen Synthese gelten die in Abschnitt 5.2 diskutierten Aspekte (vgl. Abb. 5.5 mit Tab. 5.1 und 5.12). Bevor wir ein Beispiel für einen *scale-up*-Prozeß durchgehen, seien noch einige Überlegungen zur Anwendung in der chemischen Industrie vorangestellt.

6.4.2.1 Entwicklung industrieller elektroorganischer Synthesen

In der chemischen Industrie werden elektroorganische Synthesen meist zur Herstellung von Fein- und Spezialchemikalien und für die Herstellung von Zwischenprodukten mit Jahreskapazitäten zwischen einigen Tonnen und ca. 1000 Tonnen eingesetzt [57]. Eine Ausnahme ist der Monsanto-Prozeß zur Produktion von Adipodinitril, bei dem es um Kapazitäten von 100 000 Tonnen pro Jahr geht (vgl. Abb. 5.15). Entsprechend den gewünschten Produktionskapazitäten müssen die Reaktoren und die Anlage ausgelegt werden.

Tab. 6.24 zeigt einige durch Elektrosynthesen herstellbare Verbindungen. Angegeben sind die bei der Elektrolyse erforderlichen Ladungsmengen pro Mol des gewünschten Produkts sowie die theoretisch erforderliche Ladungsmenge für ihre Herstellung in $\text{Ah g}_{\text{Produkt}}^{-1}$.

Tab. 6.24 Interessante Produkte für elektroorganische Synthesen (aus [59])

Produkt	(g mol ⁻¹)	F mol ⁻¹	Ah g ⁻¹ (theor.)	Produkt	(g mol ⁻¹)	F mol ⁻¹	Ah g ⁻¹ (theor.)
	171	2	0,31	HOOC-C≡C-COOH	114	8	1,88
	150	2	0,36	NC-(CH ₂) ₄ -CN	108	2	0,50
	136	4	0,79	H-C≡C-COOH	70	4	1,53
	134	4	0,80	NaOCH ₃	54	1	0,50
	134	8	1,60				
	130	2	0,41	HO-CH ₂ -CH ₂ -OH	62	2	0,86
	123	4	0,87	CH ₃ -OH aus CO ₂	32	6	5,03
	123	4	0,87				

Nach einer industriellen Einschätzung werden elektrochemische Synthesen im Vergleich zu ihren Konkurrenzverfahren dann interessant sein, wenn die spezifische Ladungsmenge einen Wert $< 1 \text{ Ah g}^{-1}$ hat [58, 59]. Dies ist naturgemäß bei komplizierten Molekülen der Fall, die als Spezialchemikalien eine ausreichende Wertschöpfung versprechen. Eine erfolgreiche Elektrosynthese muß darüber hinaus

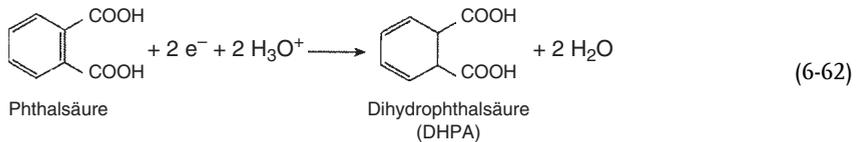
vor allem die in Tab. 5.3 aufgestellten Forderungen hinsichtlich Ausbeuten, spezifischem Energieverbrauch, Materialeigenschaften und einer einfachen Verfahrenstechnik zu großen Teilen erfüllen.

6.4.2.2 Beispiel für *scale up*: Synthese von 1,2-Dihydrophthalsäure

Die wichtigsten Schritte beim *scale up* aus den ersten Laboruntersuchungen bis zum Betrieb in einer Produktionsanlage sind die folgenden:

1. Ermittlung der experimentellen Parameter im Labor (Umsatz, Stromdichte, Stromausbeute, Produktausbeute, Temperatur, Druck, Elektrolytzusammensetzung, Elektrodenmaterial)
2. Ermittlung des Langzeitverhaltens der Elektroden und Konzepte für die Produktaufbereitung in einer Pilotanlage
3. Klärung der verfahrenstechnischen Schritte sowie Planung und Bau der Produktionsanlage

Zur Veranschaulichung des *scale up* wird die in der Literatur dokumentierte Synthese von 1,2-Dihydrophthalsäure (DHPA) aus Phthalsäure gewählt [60]:



DHPA wird als Zwischenprodukt für die Synthese von Kraftstoffadditiven, Weichmachern und Polycarbonsäuren benötigt. Die konventionelle Synthese benutzte Natriumamalgam und sollte aus Umweltschutzgründen ersetzt werden. Die erste Elektrosynthese wurde an Quecksilberelektroden durchgeführt, die ebenfalls aus Gründen der Toxizität und des Umweltschutzes nicht mehr eingesetzt werden sollten.

Aus dieser Situation ergab sich nun die Frage, ob nicht eine Elektrosynthese von DHPA nach Gl. 6-62 mit umweltverträglicheren Materialien und modernen Reaktoren mit akzeptabler Stromausbeute und geringem Energieaufwand realisierbar ist.

Erste Laboruntersuchungen dazu haben ergeben, daß das an der Kathode gebildete DHPA in einer ungeteilten Zelle an der Anode wieder oxidiert wird. Also mußte eine geteilte Zelle verwendet und ein geeignetes Separatormaterial gesucht werden. Man entschied sich für einen Filterpressenreaktor mit einer KAM als Separator.

Als nächstes mußte der Elektrolyt optimiert werden. Da die Reduktion von Phthalsäure nach Gl. 6-62 Protonen bzw. Hydronium-Ionen benötigt, wurde eine 5%ige wäßrige Schwefelsäure gewählt, in der Phthalsäure mit einem Anteil von 15% gelöst wurde. Zur Erhöhung der Löslichkeit wurden verschiedene Zusätze mit einem jeweils 55%igen Anteil untersucht. Es stellte sich heraus, daß eine Zugabe von Ethanol nur zu einer Stromausbeute von 64%, von Dioxan aber als dem optimalen Zusatz eine Stromausbeute von 70% lieferte.

Im nächsten Schritt wurden verschiedene Elektrodenmaterialien getestet. Als Anode wurde eine kostengünstige PbO₂-Elektrode gewählt. Bei der Variation des

Kathodenmaterials (Pb, PbSb, Cd, Zn, Cu) erwies sich die Pb-Elektrode als die mit der höchsten Stromausbeute für die DHPA-Bildung. Die Optimierungsarbeiten im Labor ergaben schließlich die in Tab. 6.25 zusammengestellten experimentellen Bedingungen.

Tab. 6.25 Reaktionsbedingungen für die elektrochemische Reduktion von Phthalsäure zu 1,2-Dihydrophthalsäure (DHPA) in einer Pilotanlage [57]

Kathode	Pb
Katholyt	15 % Phthalsäure, 55 % Dioxan, 25 % H ₂ O, 5 % H ₂ SO ₄
Separator	KAM
Anode	PbO ₂ / Pb
Anolyt	5 % H ₂ SO ₄ , 95 % H ₂ O
Temperatur	30 – 40 °C
Ausbeute an 1,2-DHPA	94 %
Ausbeute an 1,4-DHPA	4 %
Stromausbeute	70 %
Energieaufwand für 1,2-DHPA	4,3 kWh kg ⁻¹

Der nächste Schritt war jetzt die Übertragung auf einen Reaktor in einer Pilotanlage. Die Elektrodenfläche betrug 0,3 m². Sechs Einzelzellen wurden in Serie zu einem Zellenstapel bipolar verschaltet. Parallel dazu wurden weitere Langzeitmessungen im Labor durchgeführt. Dabei wurde beobachtet, daß Dioxan durch die Kationenaustauschermembran in den Anodenraum diffundiert und dort zu einer Korrosion der Anode führt. Nach dem Test verschiedener Membranmaterialien hat man sich schließlich für Membranen von Ionics und Tokuyama entschieden.

Jetzt war noch das Aufarbeitsverfahren für das Produkt zu entwickeln. Der Lösungsmittelzusatz Dioxan sollte in die Elektrolyse ständig zurückgeführt werden. Man entschied sich zur Erzielung eines hohen Umsatzes für einen *batch*-Betrieb des elektrochemischen Reaktors und für eine kontinuierliche Aufarbeitung des Produkts (siehe auch Abb. 5.10). Diese Experimente zur Verfahrensoptimierung wurden in einer Pilotanlage durchgeführt.

Nach Abschluß der Arbeiten wurde ein Produktionsanlage gebaut. Abb. 6.45 zeigt das Verfahrensfließbild einer DHPA-Anlage, wie sie bei der BASF realisiert wurde.

Der Anolyt (wäßrige Schwefelsäure) wird ständig im Kreis geführt. Die Ausgangsverbindungen für die elektrochemische Reaktion an der Kathode (H₂O, H₂SO₄, Phthalsäure, Dioxan) werden über Vorrattanks und einen Mischer in den Katholyttank gefördert und von dort in den Reaktor. Die Produktlösung wird nach dem Austritt aus dem Reaktor in einem Tank zwischengelagert. Alle sechs Stunden wird die Elektrolyse für einige Minuten abgeschaltet. Die Produktlösung gelangt dann aus dem Zwischentank zur Aufarbeitung. Dazu wird zuerst Dioxan abdestilliert und in den Prozeß zurückgeführt. In der zweiten Stufe wird 1,2-DHPA kristallisiert und gewaschen, um Reste von Schwefelsäure zu entfernen. Das reine Produkt wird schließlich mit Luft getrocknet und dann gelagert.

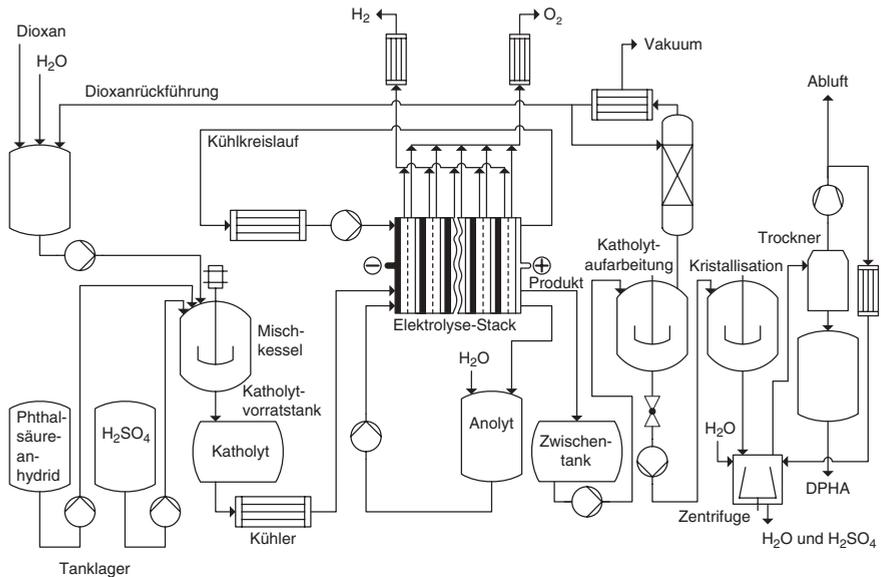


Abb. 6.45 Verfahrenstechnisches Fließbild für die industrielle Synthese von 1,2-Dihydrophthalsäure (nach [60])

6.4.3

Industrielle Anwendungen

Aus dem breiten Spektrum der elektroorganischen Syntheseverfahren sollen im folgenden einige Beispiele behandelt werden. Eine Unterteilung erfolgt nach Art des elektrochemischen Reaktors und der Art der Betriebsführung:

- direkte Synthese in ungeteilten Zellen
- direkte Synthese in geteilten Zellen
- indirekte Synthesen

Eine Übersicht industriell angewandter Verfahren zeigt Tab. 6.26 für elektrochemische Reduktionen und Tab. 6.27 für Oxidationsreaktionen.

Tab. 6.26 Elektroorganische Synthesen in der chemischen Industrie: kathodische Reaktionen [53]

Produkt	Edukt	Produktion / jato	Bemerkung
Adipodinitril (ADN)	Acrylnitril (ACN)	300 000	Mechanismus: Hydrodimerisierung Kathode: Cd Monsanto-Prozeß (großtechnisch)
2-Methyldihydroindol	2-Methylindol	120	Grundstoff für Nylonproduktion Hydrierung von Heteroaromaten Kathode: Pb geteilter Filterpressenreaktor
1,2-Dihydrophthalsäure	Phthalsäure	600	Kathode: Pb
Piperidin	Pyridin	100 – 500	Kathode: Pb in H ₂ SO ₄ in geteilter Zelle
3-Hydroxybenzyl- alkohole	3-Hydroxybenzoe- säure	100	Reduktion von aromat. Carbon- säuren Kathode: Pb in wäßrigen Säuren
Bernsteinsäure	Maleinsäure	30	Kathode: Pb

Tab. 6.27 Auswahl elektroorganischer Synthesen in der chemischen Industrie: anodische Reaktionen [53]

Produkt	Edukt	Produktion / jato	Bemerkungen
gebleichte Montan- Wachse	Montan-Wachs (Bergwachs)	11 000	Bleichung mit Cr ₂ O ₇ ²⁻ ältestes elektroorganisches Verfahren
Bleitetraalkyle	R-MgCl (R = C ₂ H ₅ , CH ₃)	10 000	war Zusatz in Kraftstoffen (bleihaltiges Benzin), hat an Bedeutung verloren Anode: Pb
Anisaldehyd	4-Methoxytoluen	3500	Herstellung von aromatischen Aldehyden (wichtige industrielle Synthese) Anode: Graphit in Kapillarspaltzelle
Anthrachinon	Anthracen	100 – 1000	Oxidation mit Cr ₂ O ₇ ²⁻ indirekte Synthese in geteilter Zelle Anode: Pb
2,5-Dimethoxy-2,5- dihydrofuran	Furan	100	Methoxylierung indirekte Synthese mit NaBr/ CH ₃ OH über Br ₂ ungeteilte Kapillarspaltzelle Anode: Graphit
Calciumgluconat	Glucose	1000	indirekte Synthese über Br ₂
perfluorierte Carbon- säuren	Carbonsäuren Sulfonsäuren	> 100	elektrochemische Fluorierungen in flüssigem HF Anode: Ni
z. B. C ₈ H ₁₇ -COOH, CH ₃ -SO ₃ H			

6.4.3.1 Monsanto-Prozeß

Die Hydrodimerisierung von Acrylnitril (ACN) zu Adipodinitril (ADN) ist das wichtigste elektroorganische Syntheseverfahren mit einer Jahresproduktion von etwa 300 000 t. Diese Synthese wird auch als Monsanto-Prozeß bezeichnet, weil er ausgehend von Arbeiten des Elektroorganikers M.M. Baizer seit etwa 1960 bei der Firma Monsanto's Technical Centre in Florida/USA entwickelt wurde. Adipodinitril ist ein Zwischenprodukt zur Herstellung von Adipinsäure (ADS) und Hexamethylen-diamin (HMD). ADS und HMD werden in einer Kondensationsreaktion zu Nylon umgesetzt (siehe Abb. 6.46).

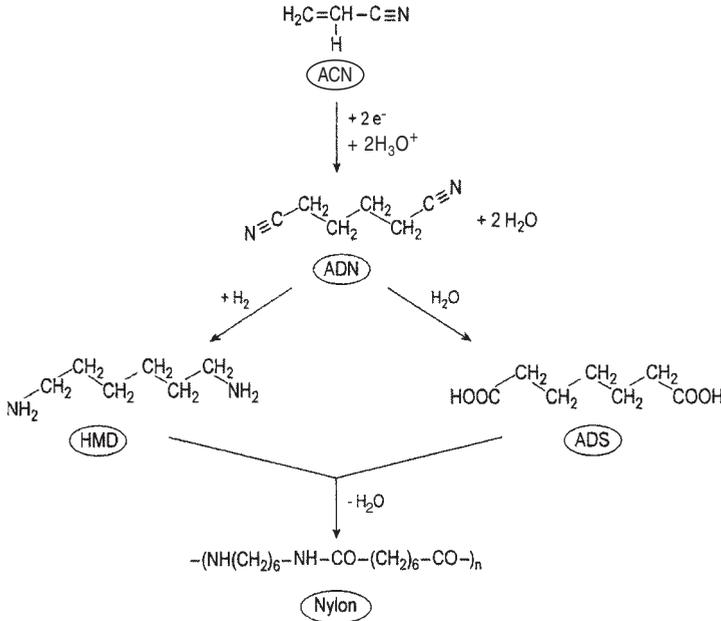


Abb. 6.46 Reaktionsschema für die Elektrosynthese von Adipodinitril (ADN) aus Acrylnitril (ACN) und Weiterverarbeitung zu Nylon

Die elektrochemische Reaktion ist nur ein Schritt in einer ganzen Reaktionsfolge bzw. ein Verfahrensschritt unter anderen. Hier liegt ein Beispiel für die Integration eines elektrochemischen Verfahrens in eine größere Verbundstruktur aus voneinander abhängigen chemischen Produktionsbetrieben vor. Die Grundstoffe für die in Abb. 6.46 skizzierten Reaktionen sind Luft, Propen und Ammoniak. Die Struktur für die großtechnische Herstellung von ADN und HMD in einem Werk der BASF AG in Seal Sands zeigt Abb. 6.47 [53].

Der Durchbruch für die großtechnische Elektrolyse von ACN gelang, als zuerst eine geteilte Zelle mit einem Katholyten aus ACN und ADN in einer 40%igen Lösung aus Tetraethylammoniumsulfat $(\text{NEt}_4)_2\text{SO}_4$ und einen Anolyten aus einer verdünnten Schwefelsäure eingesetzt wurde. Beide Elektroden waren aus Blei,

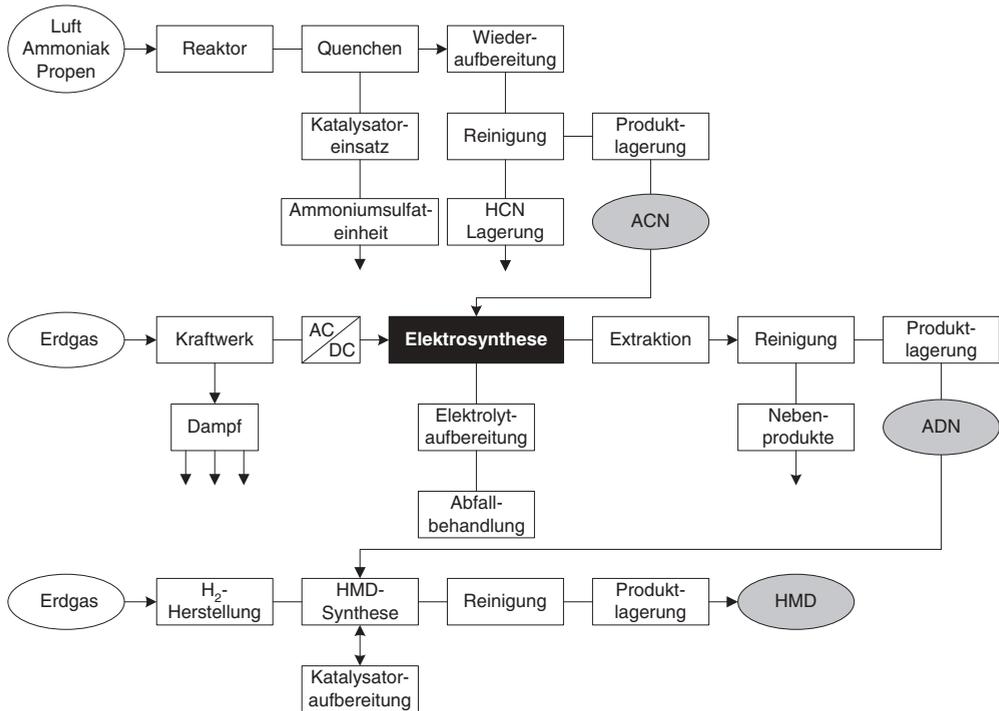


Abb. 6.47 Blockdiagramm mit den Verfahrensschritten zur großtechnischen Herstellung von Adipodinitril (ADN) und Hexamethylen-diamin (HMD) (nach [53])

wobei die Anode mit 1 % Silber legiert wurde. Die ersten Reaktoren bestanden aus 24 bipolar verschalteten Einzelzellen und die Stromdichte betrug $4,5 \text{ kA m}^{-2}$. Die KAMs erwiesen sich jedoch in den ersten Anlagen als nicht sehr stabil und verursachten hohe Instandsetzungskosten.

So hat man in den folgenden Jahren auch ungeteilte Zellen entwickelt. Mit dieser Entwicklung konnte die Zellspannung und damit der spezifische Energieverbrauch für die ADN-Synthese deutlich gesenkt werden. Tab. 6.28 zeigt zum Vergleich die experimentellen Daten für geteilte und ungeteilte Zellen für den Monsanto-Prozess [7, 53].

Tab. 6.28 Technische Daten für die Adipodinitrilsynthese mit geteilten und ungeteilten Zellen [7, 53]

Parameter	Geteilte Zelle	Ungeteilte Zelle
Kathode	Pb	Cd
Anode	Pb (mit 1 % Ag)	Stahl
Separator	KAM (Ionics CR61)	–
Elektrodenabstand / cm	0,7	0,18
Elektrolyt	(NEt ₄) ₂ SO ₄	BisQatPO ₄ Hexamethylenbis(ethyltributyl)- ammoniumphosphat
spezifischer Elektrolytwiderstand / Ω cm	38	12
Temperatur / °C	50	55
Zellspannung / V	11,65	3,83
Stromdichte / kA m ⁻²	4,5	2,0
spezifischer	6,61	2,43
Energieverbrauch / kWh kg ⁻¹		
Selektivität / %	92	88

6.4.3.2 Elektrosynthese aromatischer Aldehyde

Einige para-substituierte aromatische Aldehyde wie 4-Methoxybenzaldehyd, Anisaldehyd oder t-Butylbenzaldehyd, werden in der chemischen Industrie durch Elektrosynthesen hergestellt. Das Reaktionsschema ist bereits in Abb. 6.43b gezeigt worden. In dieser Synthese ist Methanol gleichzeitig das Lösungsmittel und ein Reaktionspartner. Das im zweiten Schritt freigesetzte Methanol wird dabei wieder für die elektrochemische Oxidation der CH₃-Gruppe verwendet.

Die Vorteile gegenüber dem konventionellen Verfahren sind die hohe Selektivität und der geringe Energieaufwand. Durchgeführt wird die Synthese in ungeteilten Kapillarspaltzellen (siehe Tab. 6.29). Das Verfahrensbild zeigt Abb. 6.48 [53].

Tab. 6.29 Experimentelle Parameter für die Elektrosynthese aromatischer Aldehyde mit einer ungeteilten Kapillarspaltzelle [53]

Elektroden	Graphitringe (bipolar)
Elektrodenabstand	1 mm
Konzentration der Edukte (substituierte Toluene)	10 – 25 %
Elektrolytkonzentration	0,3 – 3 %
Methanolkonzentration	75 – 90 %
Stromdichte	3 – 5 kA m ⁻²
Temperatur	40 – 50 °C
Spannung je Elektrodenpaar	4 – 6 V
Ausbeute	> 80 %
Umsatz	90 – 99 %
Selektivität	85 %

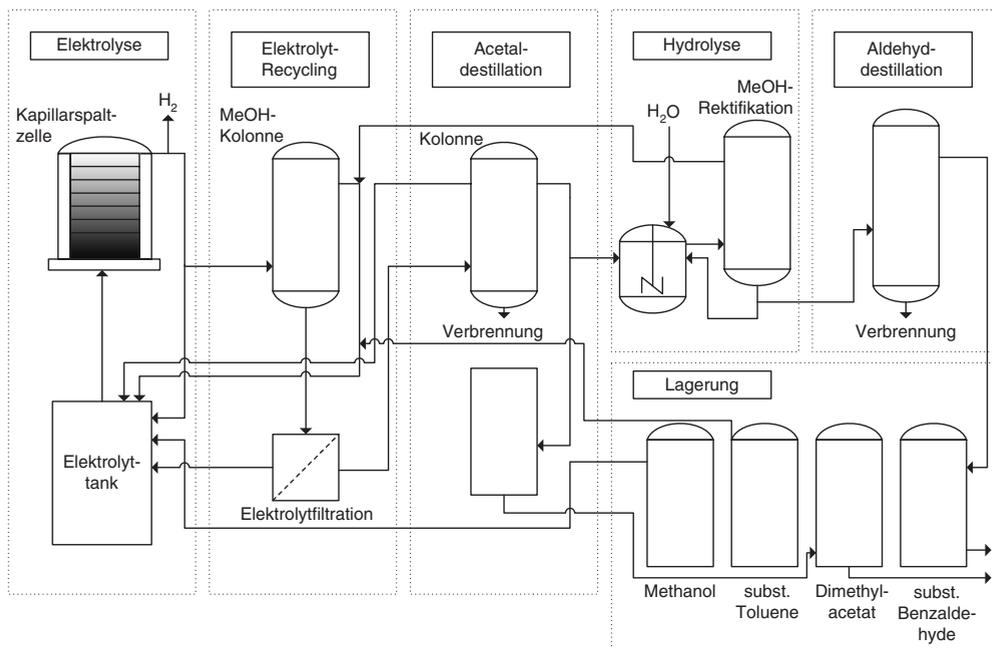


Abb. 6.48 Verfahrensfließbild zur Elektrosynthese von aromatischen Aldehyden

Der elektrochemische Reaktor wird kontinuierlich von der methanolhaltigen Elektrolytlösung durchströmt. Der an der Kathode gebildete Wasserstoff wird gekühlt, um Methanol auszukondensieren, bevor er abgelassen und verbrannt wird. Ein Teil der Lösung wird am Reaktorausgang einer ersten Destillationskolonne zur Abtrennung und Rückführung von Methanol zugeführt. Anschließend erfolgt die Acetaldestillation in einer zweiten Kolonne. Das Zwischenprodukt der Synthese (siehe Abb. 6.43) wird dann hydrolysiert und der entstehende Aldehyd destilliert.

Sowohl das Acetal als auch der Aldehyd werden als Zwischenprodukte in weiteren chemischen Umsetzungen zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln, Duftstoffen, Zusatzstoffen in der Galvanotechnik, UV-Absorber, optische Aufheller und anderen Anwendungen eingesetzt.

6.4.3.3 Ferrocensynthese

Die organometallische Verbindung Ferrocen (Dicyclopentadien-Eisen, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) ist aufgrund seiner besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften in der Industrie vielseitig einsetzbar. Ferrocen und seine Derivate sind auf der einen Seite Ausgangsverbindungen für eine Vielzahl organischer Reaktionen. Auf der anderen Seite ist Ferrocen ein wirksamer Katalysator bei Verbrennungsreaktionen und wird seit vielen Jahren als Zusatzstoff in Heizöl, Diesel- und Otto-Kraftstoffen als Antiklopffmittel eingesetzt. So ist Ferrocen ein Ersatzstoff für Tetraethylblei, das

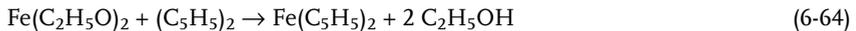
in der Vergangenheit dem Benzin als Antiklopffmittel zugesetzt und ebenfalls in großen Mengen elektrochemisch dargestellt wurde (siehe Tab. 6.27) [61].

Die elektrochemische Synthese des Ferrocens erfolgt in zwei Stufen. In einer elektrochemischen Reaktion werden zuerst an einer Eisenanode Fe^{2+} -Ionen gebildet, die mit Ethanol zum Eisenethanolat reagieren. Ethanol wird gleichzeitig als Lösungsmittel verwendet, in dem das Leitsalz NaBr gelöst ist. Die Gegenreaktion ist die Bildung von Wasserstoff, so daß die Gesamtreaktion die folgende ist:



Das gebildete Eisenethanolat ist in dem Elektrolyten unlöslich und scheidet sich als Film auf der Anode ab. Darüber hinaus ändert die Anode durch die Eisenauflösung kontinuierlich ihre Geometrie. Daher ist der Reaktor eine speziell für diese Anwendung entwickelte Konstruktion [62], in der mit Hilfe einer mechanischen Vorrichtung das gebildete Eisenethanolat von den Anoden geschabt und im Elektrolyten suspendiert wird. Zusätzlich werden die Anoden nachgeführt. Die Reaktion muß unter völligem Sauerstoffausschluß erfolgen, weil sonst die Oxidation des Produkts eintreten würde.

Im zweiten Schritt wird Eisenethanolat in alkalischer Lösung mit Dicyclopentadien zum Produkt umgesetzt:



Das freigesetzte Ethanol wird wieder für Reaktion 6-63 zurückgeführt. Abb. 6.49 zeigt ein Fließbild einer Pilotanlage.

Der Elektrolyt aus NaBr und Ethanol befindet sich im Vorratstank 3 und wird mit der Pumpe 4 in den elektrochemischen Reaktor 1 gefördert, in dem Reaktion 6-63 abläuft. Die Fe-Ethanolatsuspension gelangt anschließend in das Absetzgefäß 2, wo das Fe-Ethanolat ausflockt und sich nach unten absetzt. Der darüberstehende klare Elektrolyt fließt über den Tank 3 zurück in den Kreislauf. Die Elektrolytlösung wird über den Kühler 5 auf einer konstanten Temperatur gehalten.

Die im Absetzgefäß 2 eingedickte Suspension wird am Boden abgezogen und mit der Pumpe 7 in die Zentrifuge 8 gefördert. Das feststofffreie Filtrat fließt in das Gefäß 2 zurück. Das abgetrennte Fe-Ethanolat wird im Rührbehälter 11 mit Na-Ethanolat versetzt und nach intensivem Rühren der Suspension in das Reaktionsgefäß 12 gegeben, wo die Umsetzung mit Dicyclopentadien nach Reaktion 6-64 erfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird Ferrocen im Filter 22 filtriert und das Filtrat im Tank 14 gelagert. Das bei diesem Prozeß entstehende Ferrocen fällt mit hoher Reinheit an, und es entstehen nahezu keine Nebenprodukte.

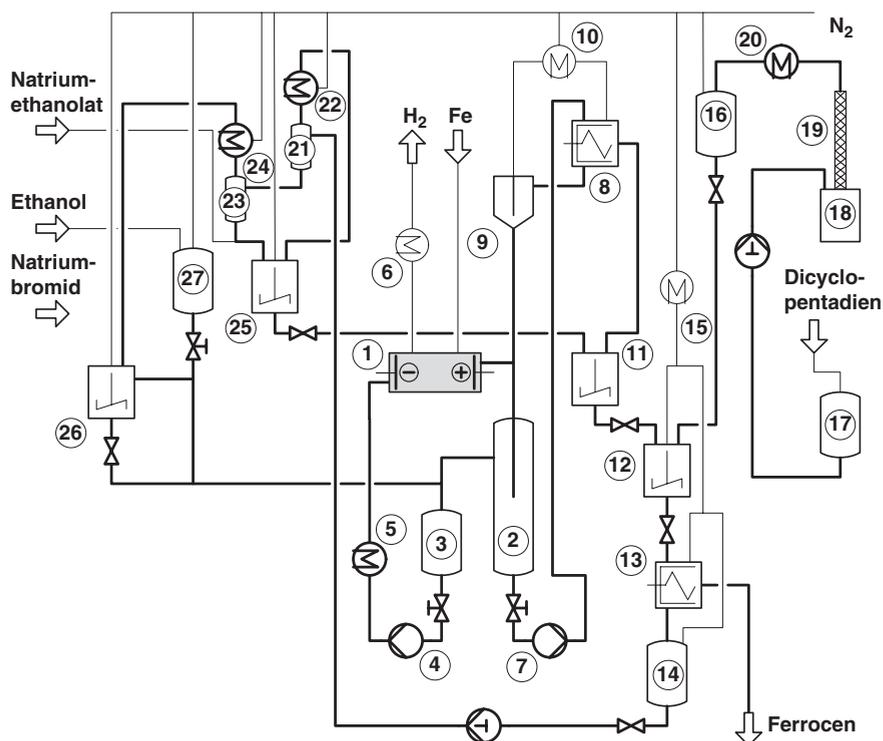


Abb. 6.49 Verfahrensfließbild einer Pilotanlage zur Herstellung von Ferrocen [62]:
 1: elektrochemischer Reaktor; 2: Absetzgefäß;
 3: Vorratstank für den Elektrolyten; 4: Pumpe;
 5, 6: Wärmeüberträger bzw. Kühler; 7: Pumpe für die Fe-Ethanolatsuspension; 8: Zentrifuge;
 9: Rücklaufbehälter; 10: Abgaskühler;
 11: Rührbehälter; 12: chemischer Reaktor für Reaktion 6-64; 13: Filtration von Ferrocen;
 14: Tank für die Mutterlauge der Ferrocen-

filtration; 15: Wärmeüberträger,
 16: Vorratsbehälter für Dicyclopentadien;
 17: Pufferbehälter für Dicyclopentadien;
 18, 19, 20: Reinigungsdestillation für Dicyclopentadien; 21: Pufferbehälter für Elektrolytrücklauf; 22: Kühler;
 23: Elektrolytbehälter; 24: Dünnschichtverdampfer; 25: Mischer für Na-Ethanolat und Elektrolytrücklauf; 26: Mischer für NaBr und Ethanol; 27: Vorratsbehälter für Ethanol

6.4.3.4 Gepaarte Elektrosynthesen

Das Konzept einer *paired electrosynthesis* wird in der angewandten organischen Elektrochemie bereits seit vielen Jahren diskutiert. Im Sinne einer „200 %-Zelle“ (s.o.) könnte man mit dem aufzuwendenden Strom an beiden Elektroden Wertstoffe produzieren. Die Hauptschwierigkeiten sind jedoch die Unverträglichkeiten der Reaktionen im Dauerversuch, Ausbeuteverlust durch Reaktionen der Produkte an der jeweiligen Gegenelektrode, hoher apparativer Aufwand und Probleme bei der Aufarbeitung der Produkte, die in getrennten Verfahrensschritten erfolgen muß. Daraus ergeben sich zwei parallele Aufarbeitungslinien. Im Labormaßstab gibt es zahlreiche Beispiele für die gepaarte Elektrosynthese (siehe dazu [63]), bisher jedoch noch nicht in der industriellen Anwendung.

Seit 1998 ist bei der BASF in Ludwigshafen erfreulicherweise eine gepaarte Elektrosynthese im Produktionsbetrieb. Bei diesem Verfahren wird an der Anode aus 4-tert-Butyltoluen der Wertstoff 4-tert-Butylbenzaldehyd (TBA) gebildet. An der Kathode wird gleichzeitig Phthalsäureanhydrid zu Phthalid umgesetzt, das als Zwischenprodukt für weitere Synthesen interessant ist (siehe Abb. 6.50).

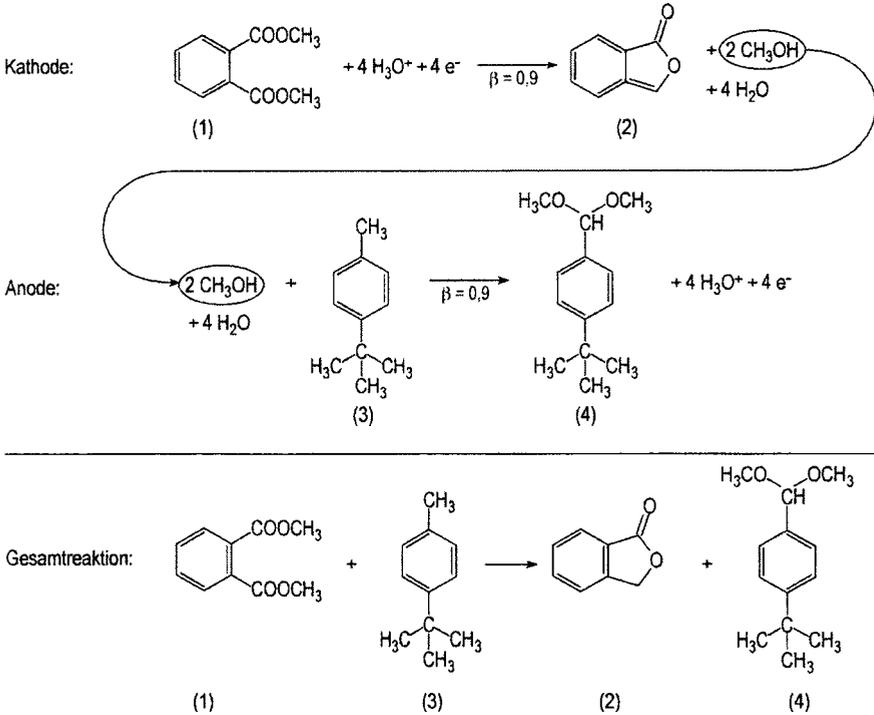


Abb. 6.50 Reaktionsschema für eine gekoppelte Elektrosynthese; Ausgangspunkt für die Kathodenreaktion ist Phthalsäuredimethylester (1), der aus Phthalsäureanhydrid

erhalten wird;
 (2): Phthalid;
 (3): 4-tert. Butyltoluen;
 (4): 4-tert-Butylbenzaldehyd (Acetal-Form)

An beiden Elektrodenreaktionen ist Methanol beteiligt, das auch als Lösungsmittel für den Elektrolyten fungiert. Das Leitsalz ist ein quaternäres Ammoniumsulfat. Während es an der Kathode bei der Reduktion von Phthalsäure zu Phthalid entsteht, wird es im gleichen stöchiometrischen Verhältnis für die Reaktion an der Anode zur Bildung des Acetals benötigt.

Die Reaktion wird in einer ungeteilten Kapillarspaltzelle mit bipolar gestapelten Graphitelektroden mit einem Abstand von 1 – 2 mm durchgeführt. Das Verfahren konnte erst dann in einer Produktionsanlage realisiert werden, als die Frage der Produktaufarbeitung gelöst war.

Die Aufarbeitung von TBA erfolgt in der herkömmlichen Weise durch Destillation. Die Aufarbeitung von Phthalid machte zuerst große Schwierigkeiten, und das

gesamte Verfahren drohte zu scheitern. Die Lösung des Problems erfolgte schließlich durch eine neu entwickelte Schichtkristallisation für das Produkt [64].

6.4.4

Indirekte Elektrosynthesen

In einer indirekten Elektrosynthese wird das gewünschte organische Produkt nicht durch eine Elektrodenreaktion gebildet, sondern in einer chemischen Reaktion mit einem Elektronenüberträger. Der Mediator wird in einer elektrochemischen Reaktion regeneriert und in den Prozeß zurückgeführt.

6.4.4.1 Benzaldehydsynthese

Ein Beispiel für ein indirektes elektroorganisches Syntheseverfahren ist die Herstellung von Benzaldehyd aus Toluol mit Hilfe von Ce^{4+} -Ionen als Elektronenüberträgern [65]:

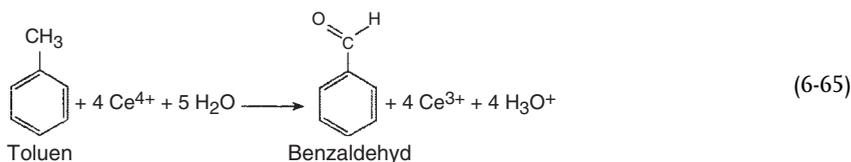


Abb. 6.51 zeigt das Verfahrensfießbild des Prozesses. Das Redoxsystem $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ist in Perchlorsäure gelöst. Die Reaktion 6-65 findet in dem Reaktor 6 nach

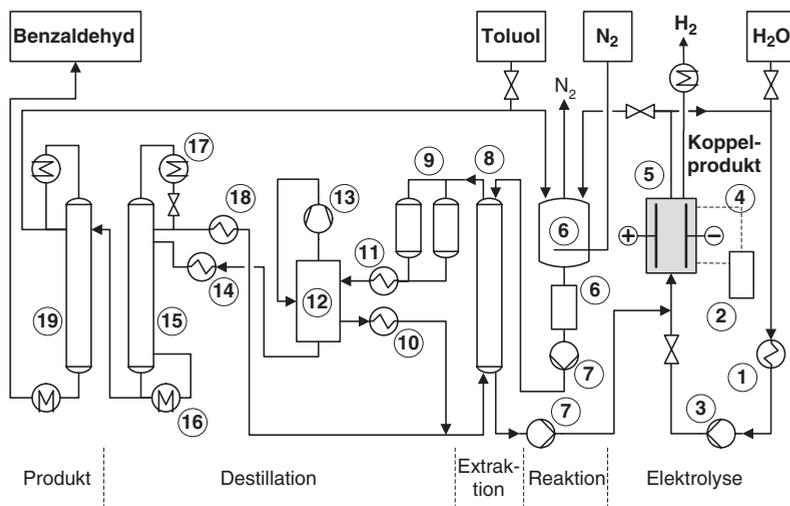


Abb. 6.51 Verfahrensfießbild für die indirekte Elektrosynthese von Benzaldehyd mit Hilfe von Ce^{4+} (nach [65]); 1: WT für den Elektrolyt-kreislauf; 2: Gleichrichter/elektrische Strom-versorgung; 3, 7: Pumpen; 4: Steuerleitungen; 5: elektrochemischer Reaktor; 6: chemischer

Reaktor mit Separator; 8: Extraktionskolonne; 9: Stripper für Restelektrolyt; 10, 11, 14, 16, 18: WT; 12: Lösungsmittel-extraktion; 13: Ver-dichter; 15: Destillationskolonne für das konzentrierte Extrakt; 17: Kondensat-abscheider; 19: Produktdestillation

Zugabe von Toluol statt. Nach der Reaktion wird der Elektrolyt mit den Ce^{3+} -Ionen in der Extraktionskolonne 8 vom Produkt getrennt und über die Pumpe 7 in den elektrochemischen Reaktor 5 gefördert, wo die elektrochemische Regenerierung der Ce^{3+} -Ionen stattfindet. Dazu werden ungeteilte Zellen verwendet mit Pt-beschichteten Ti-Anoden und Cu-Kathoden. Die Produktlösung mit dem Benzaldehyd wird in den Schritten 9 bis 19 aufgearbeitet.

6.4.4.2 Wachsbleiche mit Chromsäure und elektrochemische Regenerierung

Montan-Wachse werden durch Extraktion mit Toluol aus feinverteilter Braunkohle gewonnen und enthalten länger-kettige Ester, Carbonsäuren und Wachsalkohole. Dieser dunkle bis schwarze Rohstoff wird durch Oxidation mit Chromsäure gebleicht und erhält dadurch eine helle Farbe. Gebleichte Montan-Wachse werden als Bestandteile von Pflege- und Reinigungsmitteln, für Synthesewachse, als Gleit- und Schmiermittel, etc. verwendet. Das Verfahren wird seit 1927 bei der heutigen Firma Clariant in Gersthofen angewendet. Die Produktionsmengen liegen dort bei über 110 000 t. Clariant ist damit mit 50 % der Weltproduktion an gebleichten Montan-Wachsen Marktführer [53] (siehe Tab. 6.27).

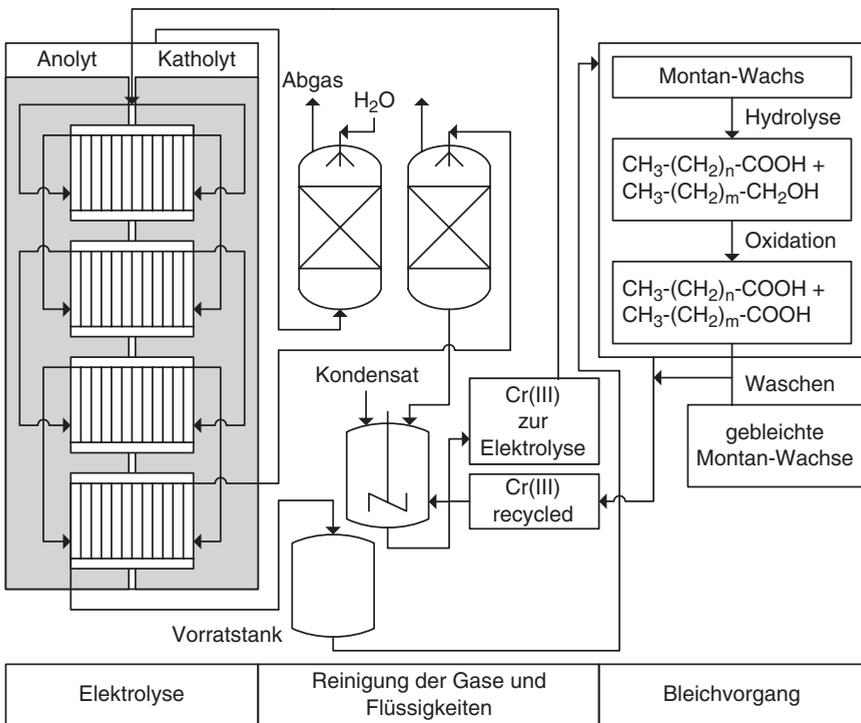


Abb. 6.52 Verfahrensfließbild für die Montan-Wachsbleiche mit Chromsäure (nach 53)

Dieser Prozeß ist ein Beispiel für die vielen Anwendungen von Chromsäure als starkem Oxidationsmittel und Bleichmittel in der chemischen Industrie. Das beim Bleichen entstehende Chromsulfat wird an PbO_2 -Anoden oxidiert:



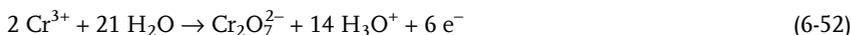
Das Verfahrensfließbild für die Wachsbleiche und die Regenerierung von Chromsäure zeigt Abb. 6.52.

Die modernen geteilten Elektrolysezellen enthalten eine KAM als Separator und DSA-Elektroden, die mit PbO_2 beschichtet sind. Die Zellen werden, wie in Abb. 6.52 gezeigt, kaskadenförmig miteinander verbunden. Die Anoden- und Kathodenseite werden mit derselben Lösung versorgt. Während der Elektrolyse reichert sich die Chromsäure im Anodenraum von Zelle zu Zelle an. An der Kathode läuft neben der H_2 -Bildung auch die Reduktion von Cr^{3+} zu Cr^{2+} ab. Die an Anode und Kathode entstehenden Gase werden mit Luft verdünnt, gewaschen und anschließend in den Abgasstrom geleitet. Im Katholyten werden die Cr^{2+} -Ionen mit Luft wieder oxidiert und in den Vorratstank für den Einlaufstrom geführt. Der Anolyt wird gesammelt und direkt in die Bleiche zurückgeführt.

6.4.4.3 Anthrachinonsynthese

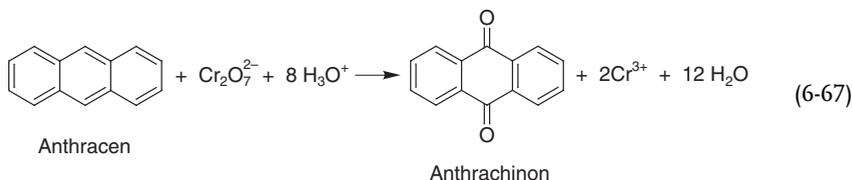
Anthrachinon ist ein wichtiger Grundstoff für die Synthese zahlreicher Farbstoffe. Es wird in der Papier- und Zellstoffindustrie als Redoxkatalysator für die Zellstoffherstellung eingesetzt. Darüber hinaus hat Anthrachinon in dem chemischen Verfahren zur H_2O_2 -Herstellung das elektrochemische Peroxodisulfatverfahren abgelöst (siehe Abschnitt 6.3.2).

Die Anthrachinonsynthese aus Anthracen ist ein weiteres Beispiel einer industriell angewandten, indirekten Synthese mit Hilfe von Dichromat [7, 53]. Ausgangspunkt ist die Oxidation von Cr^{3+} :



Die Reaktion 6-52 wird in einem geteilten elektrochemischen Reaktor mit PbO_2 -Anoden und Pb -Kathoden durchgeführt. An der Kathode entsteht als Koppelprodukt H_2 .

Die dichromathaltige Elektrolytlösung wird anschließend in einen chemischen Reaktor gefördert, der festes Anthracen als Edukt enthält und in dem die chemische Oxidation zu Anthrachinon stattfindet:



Anthrachinon ist wie das Edukt nicht in dem Elektrolyten löslich, so daß der Elektrolyt leicht vom Produkt getrennt werden kann. Nachdem der Elektrolyt den chemischen Reaktor passiert hat, wird er mit den gebildeten Cr^{3+} -Ionen in einer Kolonne, die Aktivkohle enthält, von organischen Verunreinigungen gereinigt. Diese würden sonst die PbO_2 -Anoden im elektrochemischen Reaktor vergiften. Die Jahresproduktion von Anthrachinon nach diesem Verfahren beträgt einige hundert Tonnen (siehe Tab. 6.27).

Eine chemische Synthesemethode für Anthrachinon geht von Naphthalin als Eingangsstoff aus, das mit Luftsauerstoff oxidiert und anschließend mit 1,3-Butadien zum Anthrachinon umgesetzt wird. Hierzu wurde ein alternatives Verfahren entwickelt, in dem das Naphthalin in einer indirekten Elektrosynthese durch regenerierbare Ce^{4+} -Ionen oxidiert wird. Anschließend erfolgt die Diels-Alder-Reaktion mit 1,3-Butadien zum Produkt (siehe Abb. 6.53).

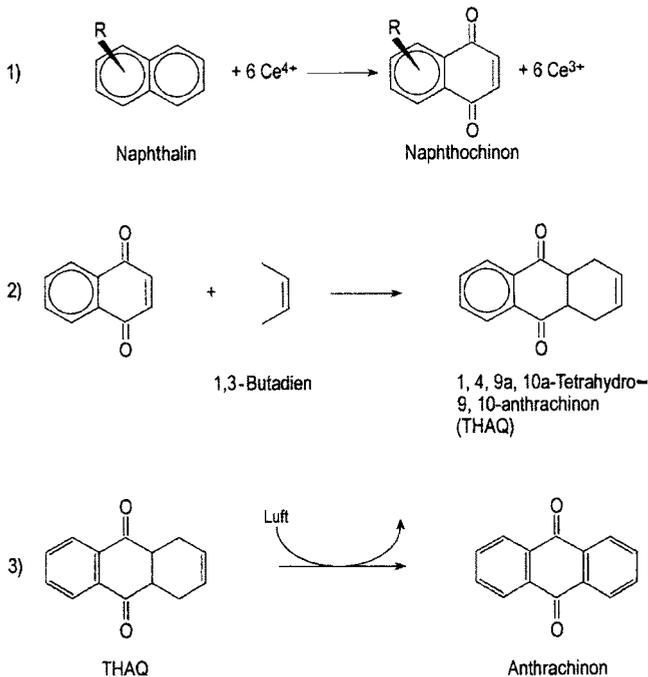


Abb. 6.53 Reaktionsschema für die Anthrachinonsynthese aus Naphthalin und 1,3-Butadien

Abb. 6.54 zeigt das Verfahrensfliessbild für den gesamten Prozeß. Das Produkt Anthrachinon fällt mit einer Ausbeute von 95 % an. Das Verfahren befindet sich in der Entwicklung und angesichts des Anthrachinonmarkts werden ihm gute Chancen für eine technische Realisierung eingeräumt [53].

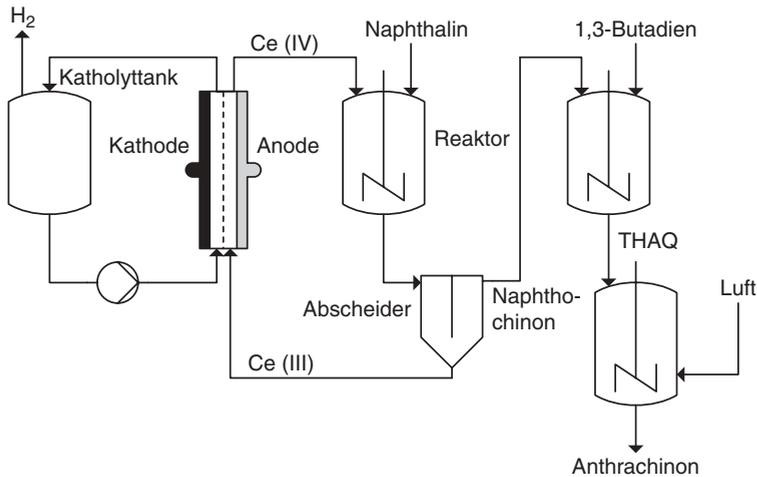


Abb. 6.54 Verfahrensfließbild für die Anthrachinonsynthese aus Naphthalin und 1,3-Butadien (nach [53])

6.5

Elektrokinetische Techniken

Elektrochemische Verfahren, in denen nicht die elektrochemischen Reaktionen mit einem chemischen Stoffumsatz im Vordergrund stehen, sondern die vielmehr die unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten von Ionen im elektrischen Feld ausnutzt, bezeichnet man als elektrokinetische Techniken. Die physikalisch-chemischen Grundlagen des elektrokinetischen Effekts wurden bereits im Zusammenhang mit der Migration behandelt (siehe Abschnitt 3.3.2). Darüber hinaus sollen im folgenden aus drei wichtigen Bereichen Beispiele für technische Anwendungen behandelt werden, nämlich:

- Elektrodialyse
- Salzsplattung
- elektrophoretische Tauchlackierung

6.5.1

Elektrodialyse

6.5.1.1 Anwendungen der Elektrodialyse

Die unterschiedliche Wanderung von Ionen im elektrischen Feld entsprechend ihrer Ladung und Größe ist schon lange bekannt. Die ersten Anwendungen sind deshalb die im Labormaßstab anzuesiedelnde Elektrophorese in der chemischen Analytik und in der Biochemie bzw. -technologie. Die technische Realisierung von Elektrodialysereaktoren konnte erst seit Ende der fünfziger Jahre des letzten Jahr-

hunderts umgesetzt werden, als die Synthese von chemisch und mechanisch stabilen Ionenaustauschermembranen in technischem Maßstab gelang und man diese in Membran-Stapelzellen integrierte. Die Materialentwicklung für polymere Festelektrolyte befruchtete darüber hinaus die ECVT insgesamt, wenn man nur an die Verwendung von Ionenaustauschermembranen als Separatoren in vielen Elektrolysen denkt. Hier ist besonders das Membranverfahren in der Chloralkalielektrolyse und die Entwicklung der Membran-Brennstoffzelle zu nennen (siehe Abschnitt 7.4).

Mit der Elektrodialyse (ED) lassen sich Trennungen von unterschiedlich geladenen Ionen oder die Abtrennung von ionogenen Komponenten aus einer Lösung neutraler Moleküle durchführen. Die Vorteile der ED gegenüber anderen Stofftrennoperationen sind die folgenden:

- kein Zusatz von Chemikalien notwendig
- produktschonend, da kein Phasenwechsel erfolgt (vgl. thermische Trennverfahren wie z. B. Destillation, etc.)
- niedriges Druckniveau, da kein osmotischer Druck überwunden werden muß (vgl. Umkehrosmose)
- hohe Aufkonzentration der ionogenen Komponenten in einer Stufe möglich
- modularer Aufbau (dezentraler Einsatz, beliebige Erweiterung möglich)

In Tab. 6.30 sind typische Anwendungsfelder der Elektrodialyse zusammengestellt.

Tab. 6.30 Anwendungen der Elektrodialyse

Einsatzgebiet	Anwendungsbeispiel
Wassergewinnung	– Trink- und Prozeßwasser aus Brack- und Meerwasser – Entfernung von NO_3^- aus Grund- und Trinkwasser
Salzgewinnung	– Aufkonzentrierung von Meerwasser zur Salzgewinnung (NaCl , MgCl_2 , etc.)
Prozeßwasser	– Kühlwasseraufbereitung – Regenerierung von Ni^{2+} und Zn^{2+} aus Galvanikbädern – Regenerierung von Cu^{2+} aus Leiterplattenproduktion – Gewinnung von HCl aus Zellstoffproduktion – Regenerierung Ag^+ aus photochemischen Bädern – Salzsäure und Wertstoffrückführung (z. B. Na_2SO_4)
Umwelttechnik	– Reinigung schwermetallhaltiger Abwässer aus chemischen Betrieben – Behandlung von Farbstofflösungen
Lebensmitteltechnik	– Milchsäuregewinnung aus Molkereispülwässern – Entsalzung von entproteinisierter Molke – Entfernung von Kaliumtartrat aus Wein – Entsäuerung von Fruchtsäften – Entsalzung von Zuckerlösungen
Bio- und Medizintechnik	– Proteine aus Blutplasma – Entsalzung von Aminosäurelösungen – Gewinnung von Aminosäuren aus Proteinhydrolysaten

Der prinzipielle Aufbau einer ED-Zelle wurde bereits in Abb. 3.20 für die Salzsplattung und in Abb. 3.21 für das Aufkonzentrieren einer Feed-Lösung gezeigt. Wenn man mehrere dieser Wiederholeinheiten hintereinander schaltet, gelangt man zu einem Zellenstapel. Im folgenden werden einige Verfahrensvarianten in der ED behandelt (siehe dazu auch [66]).

Abb. 6.55 zeigt das Prinzip der elektrolytischen Wasserenthärtung. In diesem Fall ist die ED-Zelle ausschließlich mit KAMs bestückt und Kationen sind die zwischen den einzelnen Elektrolytkreisläufen wandernden Ionen. Auf diese Weise werden Ca^{2+} -Ionen (und Mg^{2+} -Ionen, in Abb. 6.55 nicht eingezeichnet), deren Konzentration bekanntlich den Härtegrad des Wassers bestimmt, kontinuierlich durch Na^+ -Ionen ersetzt. Die einzelnen Kammern in Abb. 6.55 werden dazu abwechselnd von dem zu enthärtenden Wasser und einer NaCl -Lösung durchströmt.

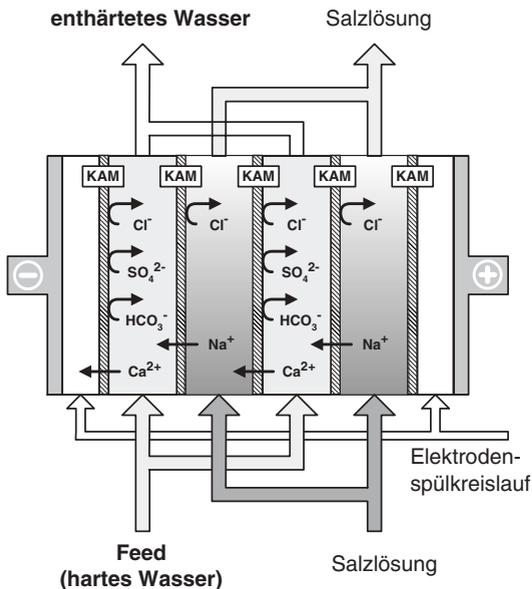


Abb. 6.55 Prinzip der elektrolytischen Wasserenthärtung

Analog kann ein ausschließlich mit AAMs bestückter Reaktor verwendet werden, um eine Anionenart gegen eine andere auszutauschen. Ein Beispiel aus der Lebensmittelindustrie zeigt Abb. 6.56 für die Entsäuerung von Zitronensaft. Hier werden Citrat^{3-} -Ionen gegen OH^- -Ionen ausgetauscht, wenn die Zelle alternierend von Zitronensaft und von einer KOH -Lösung durchströmt wird.

Zur Herstellung von vollentsalztem Wasser werden die Diluatkammern einer ED-Zelle mit Kugeln aus Anionen- und Kationenaustauscherharzen gefüllt (siehe Abb. 6.57). Der Hauptstrom des Feed wird durch die harzgefüllte Diluatkammer geleitet, während nur ein kleiner Teilstrom zur Aufnahme der Ionen die Konzentratkammern durchströmt.

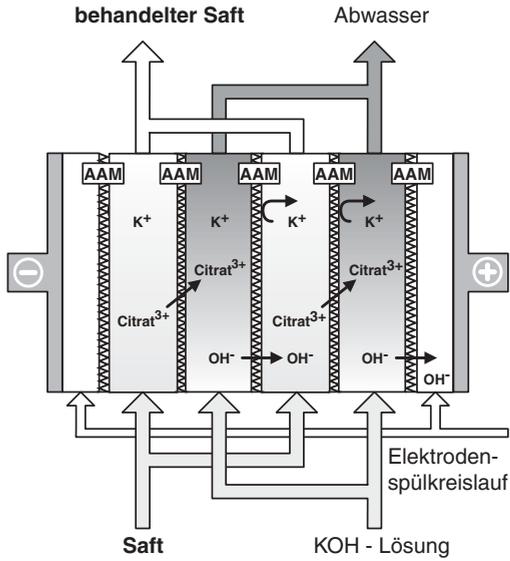


Abb. 6.56 Entsäuerung von Fruchtsäften mit Hilfe der Elektrodialyse

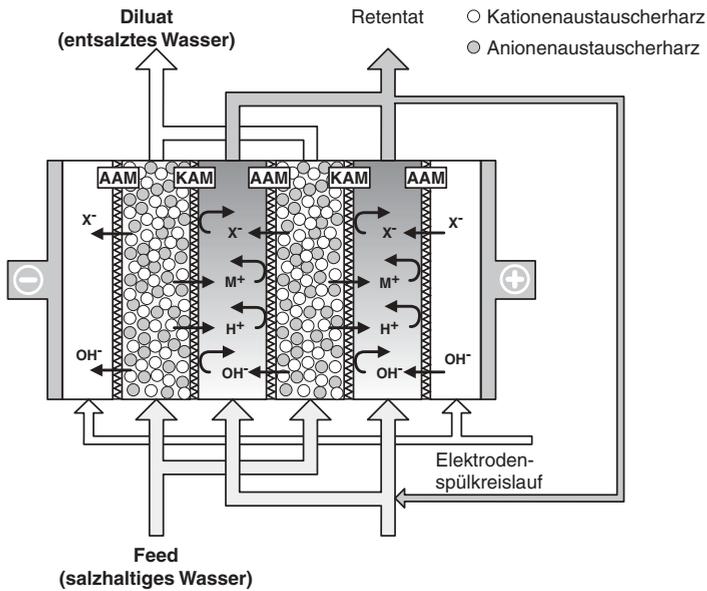


Abb. 6.57 Herstellung von vollentsalztem Wasser mit der Elektrodialyse

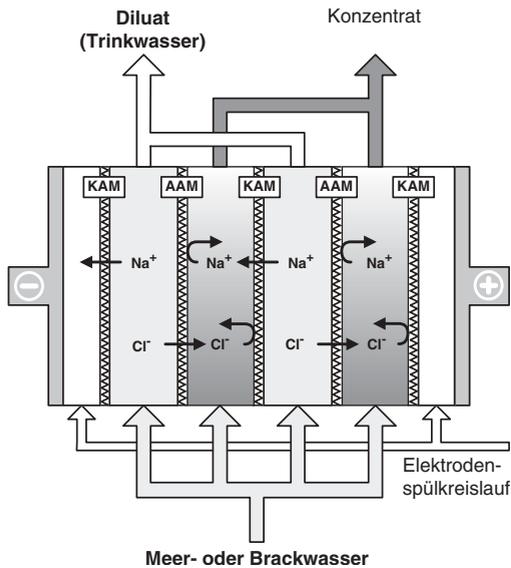


Abb. 6.58 Elektrodialyse von Meer- und Brackwasser

Abb. 6.58 zeigt schließlich das Prinzip der Meerwasserentsalzung. Im Diluat wird auf diese Weise Trinkwasser hergestellt.

Je nach Anwendungsfall gibt es für die ED verschiedene Betriebsweisen (siehe Abb. 6.59). Gezeigt ist eine Zwei-Kreis-ED-Anlage mit einem Diluat- und einem Konzentratkreislauf. Beim *batch*-Betrieb erfolgt eine Umwälzung der Diluat- und Konzentratvorlage so lange bis eine gewünschte Entsalzung bzw. Aufkonzentrierung erreicht ist. Die Lösungen werden aus den Arbeitsbehältern entnommen und anschließend mit neuem Feed wieder befüllt. Der *batch*-Prozess kann dann wieder neu gestartet werden. Die Betriebsweise ist unabhängig von den Schwankungen in der Zusammensetzung der Rohlösung. Auf der anderen Seite besteht ein hoher Aufwand für die Vorratsbehälter, Instrumentierung und Verrohrung.

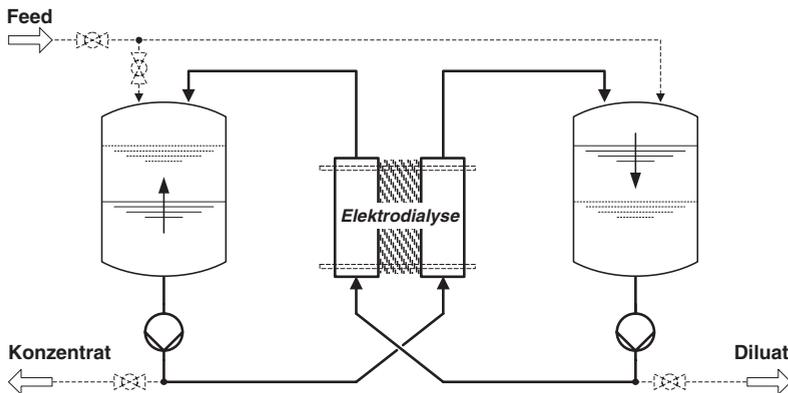


Abb. 6.59 Elektrodialyseanlage im *batch*-Betrieb

Der *feed & bleed*-Betrieb stellt eine Kombination aus *batch*- und kontinuierlicher Betriebsweise dar und läßt einen quasistationären Produktabzug zu (siehe Abb. 6.60). Die Arbeitsbehälter dienen hier zur Pufferung möglicher Konzentrationsschwankungen der Aufgabelösungen. Durch den *feed & bleed*-Betrieb wird ein stationärer Betriebszustand eingestellt. Nachteilig sind der hohe Aufwand für die Verrohrung sowie der hohe Membranflächenbedarf.

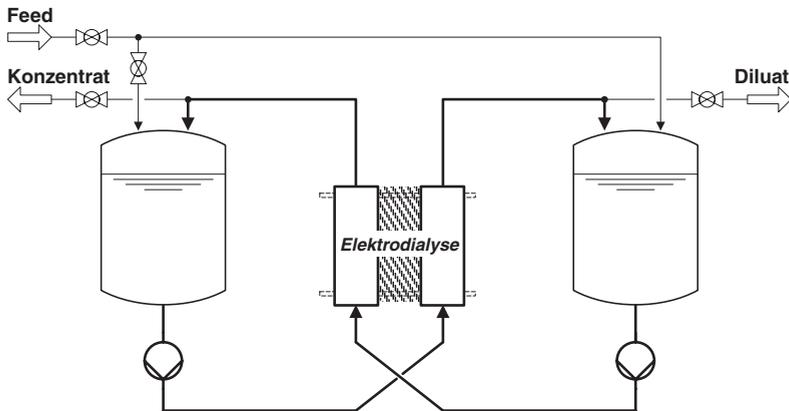


Abb. 6.60 Elektrolyseanlage im *feed & bleed*-Betrieb

Im kontinuierlichen Betrieb passieren die Prozeßlösungen die Elektrolyseanlage nur einmal (Abb. 6.61). Es erfolgt keine Zirkulation der Prozeßlösungen. Die Rohlösung wird der ersten Stufe zugeführt und dort in einen Konzentrat- und einen Diluatstrom aufgespalten. Diese Ströme gelangen getrennt in die nächste Stufe, in welcher eine weitere Entsalzung des Diluats und eine Aufkonzentrierung des Konzentratstroms stattfindet. Die Zahl der hintereinander geschalteten Module muß so ausgelegt sein, daß beim einmaligen Durchlauf die gewünschte Produktqualität am Auslauf erreicht wird. Für den kontinuierlichen Betrieb spricht ein geringer spezifischer Energieaufwand sowie ein verringerter Aufwand für die Verrohrung, für die Vorratsbehälter und für die Meß-, Regel- und Steuertechnik. Nachteilig wirkt sich die schlechte Anpassungsfähigkeit an Schwankungen der Durchsätze und an Änderungen der Zusammensetzung der Eingangslösung aus.

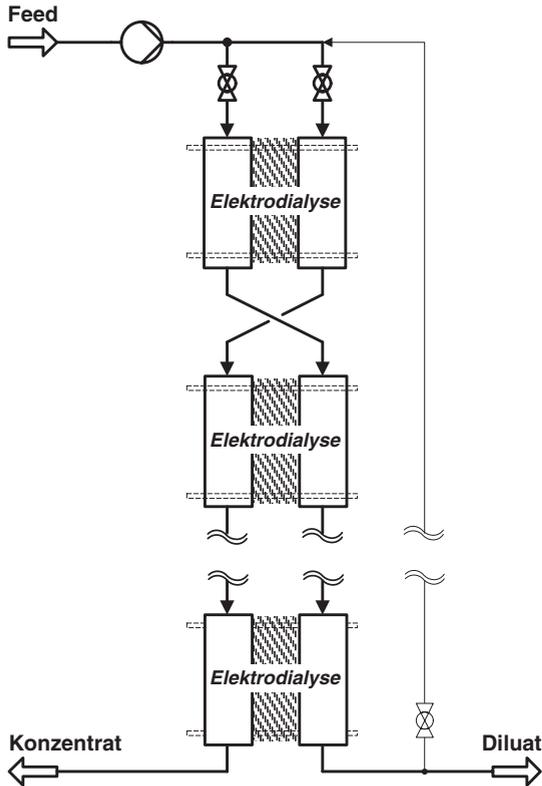


Abb. 6.61 Elektrodialyseanlage im kontinuierlichen Betrieb

6.5.1.2 Prozeßparameter einer Elektrodialyseanlage

Wir betrachten die Ladungsbilanz bei der Wanderung von positiven Ionen durch eine KAM (siehe Abb. 3.19). Der Molenstrom an Kationen vom Diluat in das Konzentrat durch die Membran \dot{n}_{K^+} ist durch Gl. 3-121 gegeben:

$$\dot{n}_{K^+} = \frac{j \cdot \beta}{z \cdot F} \quad (3-121)$$

Der Molenstrom ist abhängig von dem Diluatvolumenstrom \dot{V}_D . Die Stromausbeute wird in der Elektrodialyse wie folgt definiert:

$$\beta = \frac{\text{tatsächlich transportierte Menge an Ionen}}{\text{theoretisch mögliche Menge}} = \frac{\dot{V}_D \cdot \Delta c \cdot z \cdot F}{I} \quad (6-68)$$

wobei:

$$\Delta c = c_{\text{ein}}^+ - c_{\text{aus}}^+ \quad (6-69)$$

die Differenz der Kationenkonzentrationen im Diluat im Ein- und Auslauf ist.

Der Strom durch den ED-Reaktor wird durch die elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden an den beiden Enden des Membranstapels hervorgerufen (H_2 - und O_2 -Bildung aus Wasser). Die für den ED-Reaktor erforderliche gesamte Membranfläche A_M ergibt sich aus der Ladungsbilanz mit Gl. 3-121 und dem Gesamtstrom I ($I = j \cdot A_M$).

Unter den Voraussetzungen, daß der Diluatvolumenstrom \dot{V}_D ortsunabhängig ist und die Stromausbeute sowie die Stromdichte über den gesamten Reaktor konstant sind, kann die erforderliche Membranfläche A_M nach folgender Beziehung ermittelt werden [66]:

$$A_M = \frac{\dot{V}_D \cdot z \cdot F \cdot \Delta c}{\beta \cdot j} \quad (6-70)$$

Der Gesamtstrom I im Reaktor ergibt sich mit der Zahl der Einzelzellen N :

$$I = j \cdot \frac{A_M}{N} \quad (6-71)$$

Die Leistungsaufnahme P des ED-Stacks berechnet sich mit der Reaktorspannung U_R wie folgt:

$$P = U_R \cdot I = I^2 \cdot R_R = \frac{I \cdot R_R \cdot z \cdot F \cdot \Delta c \cdot \dot{V}_D}{\beta \cdot N} \quad (6-72)$$

wobei sich die Reaktorspannung aus den Einzelspannungen jeder Zelle (Widerstände der Ionenaustauschermembranen und der Elektrolytwiderstände in Diluat- und Konzentratkammer) zusammensetzt unter Berücksichtigung der Kontaktwiderstände sowie der Widerstände der Elektroden mit dem Elektrolytwiderstand in den Spülkammern (vgl. Abb. 3.21). Nach Gl. 6-72 nimmt die Leistungsaufnahme des ED-Reaktors verständlicherweise mit dem Gesamtstrom zu. Auf der anderen Seite nimmt aber die Leistung mit zunehmender Zellenzahl N ab.

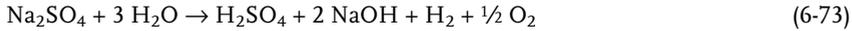
6.5.2

Elektrodialytische Salzspaltung

Das Prinzip der elektrochemischen Salzspaltung in einer Elektrodialysezelle wurde bereits in Abschnitt 3.3.2.4 und mit Abb. 3.20 am Beispiel der Elektrolyse von Na_2SO_4 erläutert. Natriumsulfat fällt in zahlreichen chemischen Prozessen an und findet sich dabei als gelöstes Salz im Abwasserstrom. Beispiele sind:

- Produktion von Chloroxid in der Papier- und Zellstoffbleiche
- Produktion von anorganischen Salzen
- Herstellung von Aminosäuren
- Neutralisationsreaktionen z. B. mit Schwefelsäure
- Entschwefelung von Rauchgasen
- etc.

In der Gesamtreaktion der elektrolytischen Salzspaltung von Na_2SO_4 -Lösungen entstehen neben Wasserstoff und Sauerstoff Natronlauge und Schwefelsäure:



Die eigentlichen elektrochemischen Reaktionen an Anode und Kathode sind die O_2 - bzw. H_2 -Entwicklung. Hydronium-Ionen und Sulfat-Ionen wandern im elektrischen Feld selektiv durch die KAM bzw. AAM und konzentrieren jeweils den Katholyten und Anolyten mit Ionen auf (siehe Abb. 3.20). Auf diese Weise können Natronlauge und Schwefelsäure als Wertstoffe gewonnen werden (siehe Abb. 6.62).

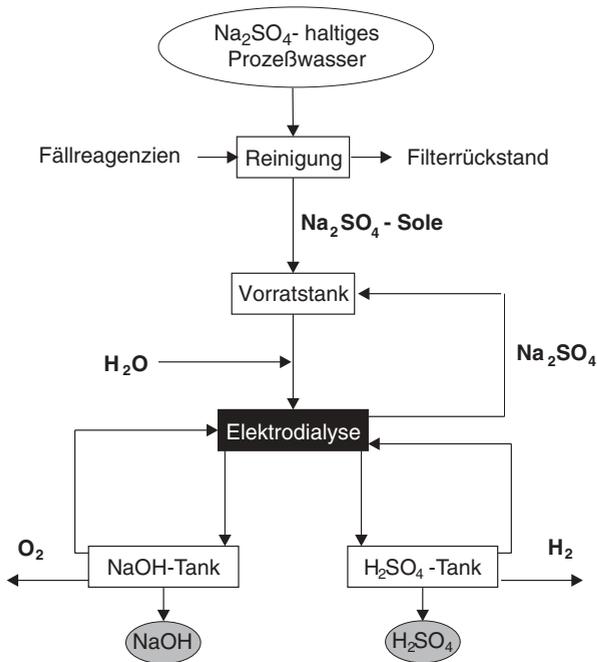


Abb. 6.62 Verfahrensablauf einer elektrodialytischen Na_2SO_4 -Salzspaltung

Abb. 6.63 zeigt ein Verfahrensfliessbild für die Na_2SO_4 -Salzspaltung in einer *feed & bleed*-Betriebsweise. Die Säure und Lauge sammeln sich in den Vorratsbehältern an und können nach Erreichen einer bestimmten Leitfähigkeit oder eines vorgegebenen pH-Werts aus dem Kreislauf entnommen werden.

Mit derartigen Dreikammerzellen mit jeweils einer KAM und AAM pro Einzelzelle können Schwefelsäurekonzentrationen von 5 – 15 Gew.% und Natronlaugekonzentrationen von 15 – 20 % erreicht werden. Der spezifische Energieverbrauch liegt bei $3,4 - 4 \text{ MWh t}_{\text{NaOH}}^{-1}$, und die Stromausbeute beträgt zwischen 60 und 80 %. Der Energieverbrauch könnte reduziert werden, wenn die entstehenden Reaktionsgase H_2 und O_2 in einer Brennstoffzelle rückverstromt würden.

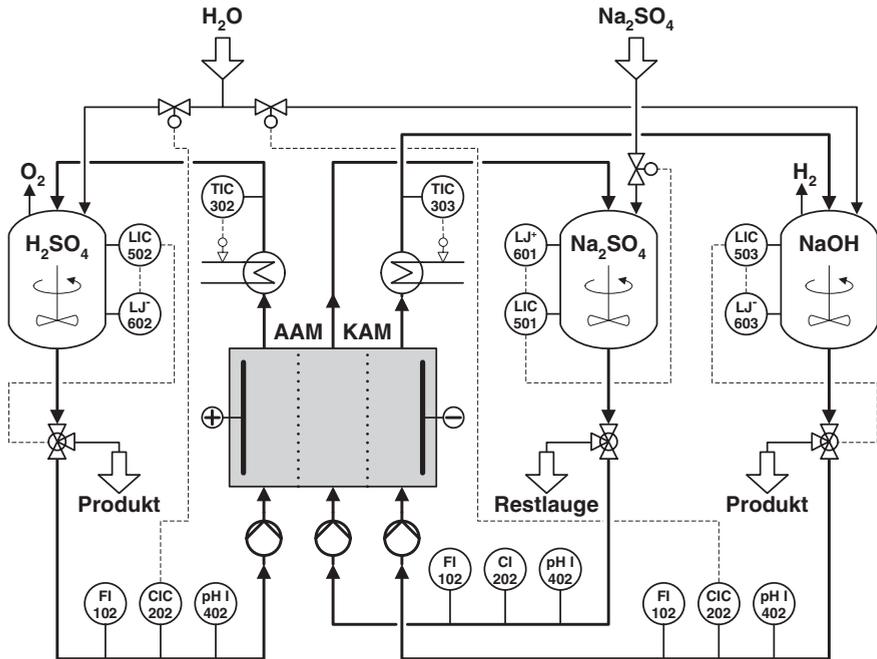


Abb. 6.63 Verfahrensfließbild einer Laboranlage für die Na_2SO_4 -Salzspaltung:
CIC: Anzeige und Regler für die spezifische Leitfähigkeit; LIC: Füllstandsanzeiger mit Regelung; LJ⁺: Füllstandsabfrage (Meßstellen-

abfrage) für oberen Grenzwert;
LJ⁻: Füllstandsabfrage (Meßstellenabfrage) für unteren Grenzwert; pH I: pH-Anzeige;
Cl: Anzeige der spezifischen Leitfähigkeit; FI: Massendurchflußmesser (FHTG Mannheim)

6.5.3

Elektrochemische Bodenbehandlung

Die Wanderung von Ionen in einem angelegten elektrischen Feld kann auch zur Behandlung von kontaminierten Böden oder Grundwasser verwendet werden. Dazu werden Elektroden meist aus Graphit oder Edelstahl in den Boden gesteckt. Ein elektrisches Gleichspannungsfeld in der Größenordnung zwischen 40 und 200 V verursacht in den Poren des Bodens eine Ladungstrennung. Die festen Bestandteile des Bodens sind in diesem Fall das Trägermaterial, und das Feld verursacht die Wanderung der entgegengesetzten Ladungen zusammen mit dem Wasser entlang der Porenoberflächen im Boden (Elektroosmose, siehe Abschnitt 3.3.2.3). Wie erwartet ist die Wanderungsgeschwindigkeit von Wasser mit den gelösten Ionen proportional der Feldstärke und dem Zeta-Potential der Porenoberflächen (siehe Gl. 3-116). Das Zeta-Potential ist in Böden aus Ton und Schlamm meist negativ [67]. Um die Beweglichkeit der Ionen im Boden zu erhöhen, wird meist noch zusätzliches Wasser in den Boden geleitet.

Das Prinzip der elektrochemischen Bodenbehandlung ist in Abb. 6.64 gezeigt. An der Anode wird Sauerstoff gebildet, und gleichzeitig sinkt im Anodenraum

durch die Bildung von Protonen der pH-Wert. Der Kathodenraum wird auf der anderen Seite durch die Wasserstoffbildung alkalisch.

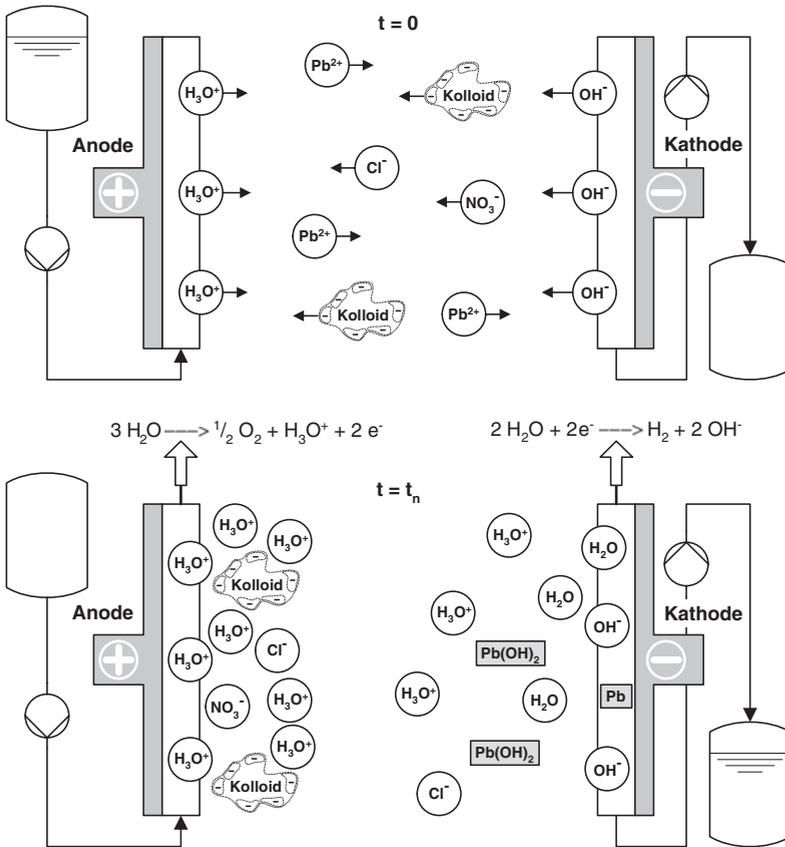
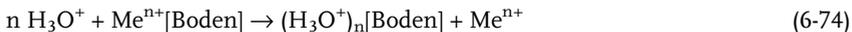


Abb. 6.64 Prinzip der elektrophoretischen Bodenbehandlung

Die Freisetzung von Hydronium-Ionen kann weitere im Boden gebundene Schwermetall-Ionen durch Ionenaustausch freisetzen und damit für die Wanderung zur Kathode beweglich machen:



Darüber hinaus können organische Verbindungen, die z. B. NH₂-Gruppen enthalten, protoniert werden und damit ebenfalls wandern.

Auf der anderen Seite führen freigesetzte OH⁻-Ionen zur Bildung von schwerlöslichen Hydroxiden vor der Kathode. Durch Zugabe einer schwachen Säure können diese wieder in Lösung gebracht und im Kathodenraum eine schwermetallhaltige Lösung abgezogen werden (siehe Abb. 6.59).

Auf diese Weise kann der Boden von Schwermetallen gereinigt werden.

Studien zeigen, daß man mit dieser elektrokinetischen Technik in kontaminierten Böden neben Metall-Ionen (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) und Anionen (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CN^-) auch organische Verbindungen, wie Phenol, Benzen, Toluol, chlorierte Kohlenwasserstoffe, u. a., entfernen kann. Zum Teil sind Konzentrationsminderungen von 90 bis 99 % berichtet worden (siehe dazu [67]).

6.5.4

Elektrophoretische Tauchlackierung

Die Beschichtung eines metallischen Werkstücks mit einem Lack ist eine der wirkungsvollsten Maßnahmen für den Korrosionsschutz. Die Lacke werden im allgemeinen durch Pinseln, Sprühen oder Tauchen aufgebracht. Wenn das Substrat elektrisch leitfähig ist, kann die Lackierung auch durch elektrophoretische Abscheidung aus einer Elektrolytlösung erfolgen.

Die elektrophoretische Tauchlackierung als wirksame Korrosionsschutzmaßnahme hat sich seit den 1960er Jahren in der Automobilindustrie durchgesetzt. Mittlerweile wird fast jede Stahlkarosserie durch diese Technik behandelt. Die elektrophoretische Aufbringung einer Lackschicht erfolgt dabei nach der Zinkphosphatierung der Karosserie. Die Vorteile der elektrophoretischen Tauchlackierung sind:

- es handelt sich um eine Lackierung auf Wasserbasis (keine organischen Lösungsmittel)
- sichere Verarbeitung, weil nicht brennbar (keine organischen Lösungsmittel)
- geringe Toxizität
- durch geringe Konzentrationen der Eingangsstoffe fallen keine großen Mengen an Abwasser an
- automatisierbarer Prozeß

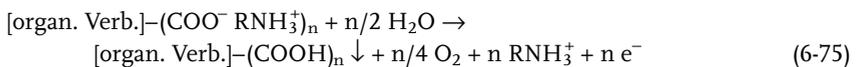
6.5.4.1 Prinzip

Der Elektrolyt für elektrophoretische Lackierungen besteht aus Wasser mit den zugesetzten Lackbestandteilen:

- lösliche organische Verbindungen mit sauren oder basischen Gruppen
- anorganische Zusätze, wie Chromat, TiO_2 oder Graphit/Kohle
- organisches Pigment für die Farbgebung

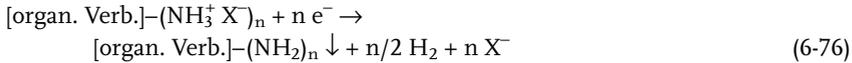
Das zu beschichtende Werkstück wird als Elektrode geschaltet und beim Anlegen eines Felds scheidet sich auf ihm die Lackschicht ab. Man unterscheidet folglich zwischen einer anodischen und einer kathodischen Tauchlackierung.

Beim anodischen Prozeß werden durch die O_2 -Entwicklung H_3O^+ -Ionen gebildet, die Säuregruppen in den organischen Zusätzen protonieren. Diese scheiden sich dann auf der Elektrode ab:



Bei der anodischen Tauchlackierung kann es auch zu einer teilweisen Korrosion des Werkstücks, d. h. einer Fe-Auflösung kommen. Die Fe^{2+} -Ionen werden durch die organischen Verbindungen komplexiert.

Die elektrochemische Reaktion bei der kathodischen Tauchlackierung (KTL) ist die H_2 -Bildung. Die freigesetzten OH^- -Ionen führen zur Bildung von polymeren Aminen, die sich auf der Kathode abscheiden:



Mit der Abscheidung des Polymeren werden die anorganischen Zusatzstoffe und die organischen Pigmente mit eingeschlossen. Anschließend wird das Wasser entfernt und das Werkstück getrocknet. Das Produkt der elektrophoretischen Tauchlackierung sind gut haftende Lackschichten, die elektrisch isolierend sind. Das bedeutet, daß die elektrophoretische Beschichtung nur einmal erfolgen kann, weil die isolierende Polymerschicht den elektrischen Widerstand der Kathode deutlich ansteigen läßt und damit die Werkstoffoberfläche bei einem wiederholten Vorgang ein Isolator ist.

Es hat sich herausgestellt, daß der anodische Prozeß einige Nachteile hat. Hier sind insbesondere die Fe-Korrosion und die teilweise Ablösung der darunter liegenden Phosphatschicht zu nennen. Das kathodische Verfahren liefert dagegen gleichmäßige Schichten, und die Werkstückoberfläche wird während der Abscheidung nicht durch einen oxidativen Abtrag geschädigt. Aus diesen Gründen hat sich die KTL in den letzten Jahren für die elektrophoretische Tauchlackierung in der Automobilindustrie durchgesetzt. Abb. 6.65 zeigt das Prinzip der kathodischen Tauch-

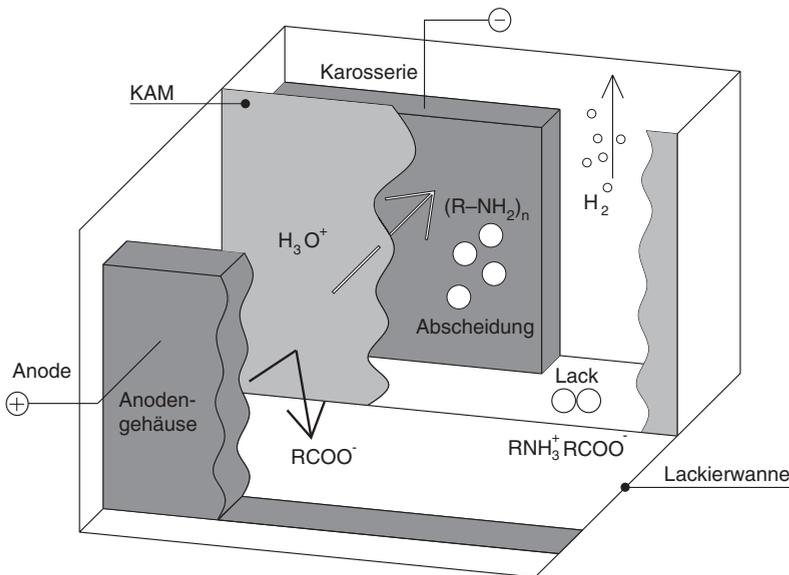


Abb. 6.65 Prinzip der kathodischen Tauchlackierung

lackierung. Der Anodenraum ist durch eine KAM abgetrennt, damit keine Lackbestandteile vom Kathoden- in den Anionenraum gelangen und auf der anderen Seite die an der Anode gebildeten OH^- -Ionen nicht zur Kathode wandern können.

6.5.4.2 Verfahren

In Abb. 6.66 ist der Aufbau einer Elektrotauchlackierung für die Beschichtung von Karosserien in der Automobilindustrie gezeigt. Die Zellen sind wannenförmig ausgebildet, durch die die als Kathode geschaltete Karosserie auf einem Band durchgezogen wird.

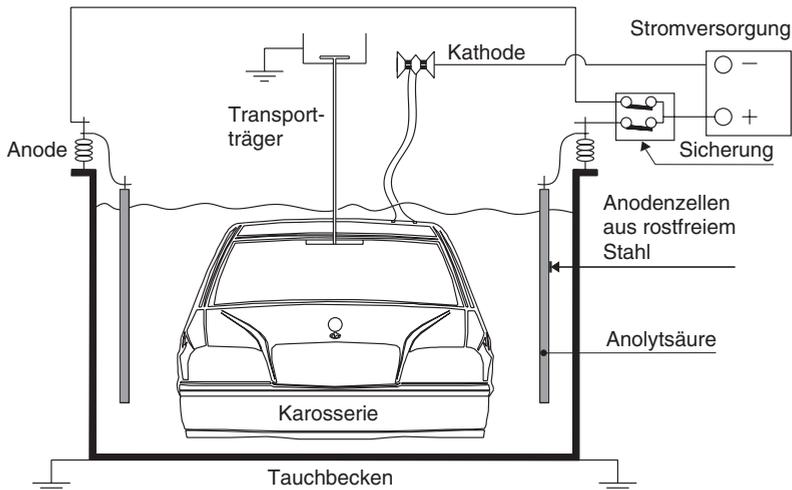


Abb. 6.66 Verfahren der kathodischen Tauchlackierung in der Automobilindustrie

In der Regel wird das Verfahren bei einer konstanten Zellspannung von typischerweise -200 bis -300 V gefahren. Die Stromdichte sinkt durch die Bildung der Polymerschicht von ca. 70 mA cm^{-2} auf 5 mA cm^{-2} innerhalb weniger Sekunden ab. Es dauert dann ca. 2 bis 5 Minuten, bis sich eine Lackschicht von ca. $20 \mu\text{m}$ Dicke gebildet hat. Die Karosserie wird anschließend aus dem Bad gezogen und das Lösungsmittel abgetrocknet.

Die elektrophoretische Tauchlackierung von Karosserien ist jedoch nur ein Schritt in der Lackierung eines Automobils. Wie erwähnt, besteht der Schritt vor der Tauchlackierung im Aufbringen der Phosphatschicht, die eine Dicke von ca. $1,5 \mu\text{m}$ hat und aus $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ mit Zusätzen von Ni^{2+} und Mn^{2+} besteht. Nach dem Auftragen der Tauchlackschicht auf die Karosserie folgen weitere Lackierschritte. Auf die KTL-Schicht wird eine Füller-Schicht mit einer Dicke von ca. $35 \mu\text{m}$ mit Bindemittel aus Polyester oder Polyurethan aufgebracht, die die Karosserie unempfindlich gegen Stein- und Splitterschlag macht. Der darauf folgende Basislack (ca. $45 \mu\text{m}$ dick) gibt der Karosserie die eigentliche Farbe. Eine Klarlackschicht auf Acrylat-

Basis (ca. 15 µm dick) versiegelt schließlich den Basislack und verleiht der Lackierung Brillanz, Witterungsbeständigkeit und eine gewisse Kratzfestigkeit.

6.6

Umwelttechnische Verfahren

6.6.1

Einführung

Unter Umwelttechnik versteht man alle Maßnahmen in einem Produktionsbetrieb, die zum Schutz der Umwelt ergriffen werden. Dazu gehören sowohl die vorsorgenden Maßnahmen, die die Belastung von Menschen, Tieren, Pflanzen und Sachgütern durch Abluft, Abwasser und festem Abfall reduzieren helfen, als auch nachsorgende Maßnahmen zur Wiederherstellung geschädigter Bereiche der Umwelt. Das übergeordnete Leitmotiv eines umfassenden Schutzes der Umwelt ist die nachhaltige Entwicklung, nach der technische Prozesse ausgerichtet werden sollten, damit Ressourcen gespart und der Energieverbrauch gesenkt werden können.

Die allgemeine Definition der Umwelttechnik kann auf die elektrochemischen Verfahren übertragen werden. So wurden vor dem Hintergrund eines wachsenden Umweltbewusstseins die bestehenden elektrochemischen Prozesse verbessert und neue umwelttechnische Verfahren entwickelt. Die ECVT wird dabei immer nur Verfahren für die Lösung spezieller umwelttechnischer Probleme anbieten können. Mit elektrochemischen Verfahren wird man deshalb nicht die gesamte Umwelttechnik abdecken können.

Das Wissen und Entwicklungen in der elektrochemischen Umwelttechnik wurde in den letzten Jahren in zahlreichen Veröffentlichungen dokumentiert; dazu gehören die Übersichtsartikel von Tatapudi et al. [34] und Jüttner et al. [68] mit den neuesten verfahrenstechnischen Entwicklungen sowie die mehr grundlegende Monographie *Environmental Electrochemistry* [67].

6.6.1.1 Elektrochemie und Umwelttechnik

Die elektrochemische Umwelttechnik in der Industrie kann man in produkt- und prozeßorientierte Umwelttechniken und in additive Maßnahmen unterteilen (Abb. 6.67). Im ersten Fall spricht man auch von primären Maßnahmen oder von umweltschonenden und vorsorgenden Techniken. Die Herstellung eines Produkts sollte bereits unter Einsparung von Energie und mit geringen Schadstoffemissionen erfolgen. Nachträgliche Reinigungsschritte zum Schutz der Umwelt sollen möglichst vermieden werden. In diesem Zusammenhang bieten sich elektrochemische Synthesen an, weil mit ihnen umweltschädigende Redoxreagenzien (z. B. Schwermetallverbindungen) durch die „umweltverträglicheren“ Elektronen als Reaktionspartner ersetzt werden. Batterien und Brennstoffzellen sind darüber hinaus Energieumwandlungstechniken mit hohem Wirkungsgrad und geringen Schadstoffemissionen, die einen Beitrag zu einer nachhaltigen Energietechnik leisten könnten (siehe Kap. 7).

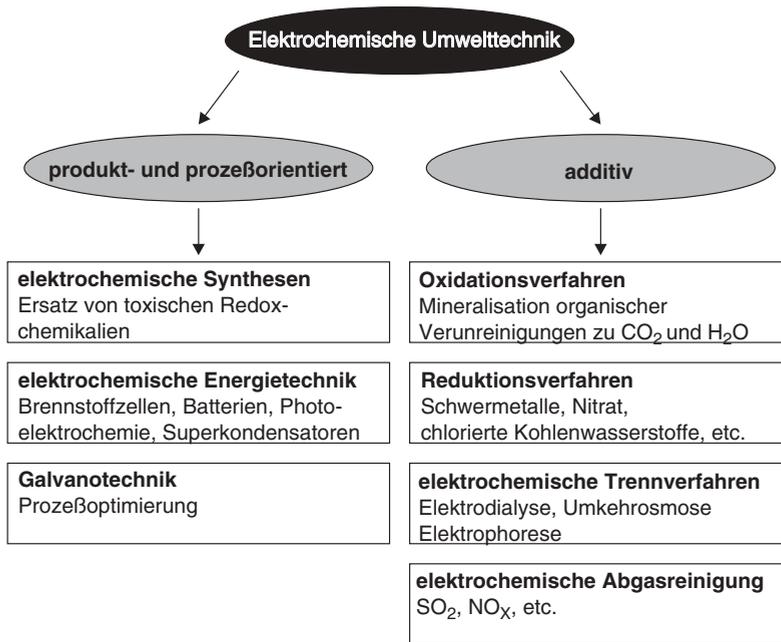


Abb. 6.67 Verfahren in der elektrochemischen Umwelttechnik

Zu den prozeßorientierten Maßnahmen gehört aber auch die Optimierung von bestehenden elektrochemischen Verfahren. Denken wir nur an die energieintensive Aluminium-Schmelzflußelektrolyse, an die Chloralkalielektrolyse und an die Notwendigkeit zur Verringerung von Schwermetallbelastungen in der Galvanotechnik.

Unter den additiven Techniken faßt man alle verfahrenstechnischen Grundoperationen zusammen, die einer existierenden Anlage nachgeschaltet werden. Man spricht auch von sekundären Maßnahmen oder von nachsorgender Umwelttechnik (*end-of-pipe*-Technik). Die ECVT hat dazu verschiedene Optionen anzubieten: die Oxidation von organischen Schadstoffen zu weniger umweltrelevanten Verbindungen oder besser noch vollständig zu CO_2 und H_2O (Mineralisation), verschiedene Reduktionsreaktionen für Metalle und anorganische Ionen, Verfahren zur Abluftbehandlung sowie schließlich die bereits besprochenen elektrochemischen Trennverfahren.

6.6.1.2 Elektrochemische Verfahren in der Umwelttechnik

Für die Integration von elektrochemischen Reaktoren in die additiven Umweltschutzmaßnahmen eines Betriebs gibt es verschiedene Möglichkeiten. Ein elektrochemischer Reaktor kann gewissermaßen in Serie zwischen dem chemischen Betrieb, der den Schadstoff emittiert, und den Umweltmedien Boden, Wasser und Luft geschaltet werden (Abb. 6.68). Der Schadstoff wird durch elektrochemische Reaktionen zerstört und die Abgase, das Abwasser oder der Feststoff kann an die Umwelt abgegeben werden. Besser wäre jedoch die Option, wenn bei diesem ver-

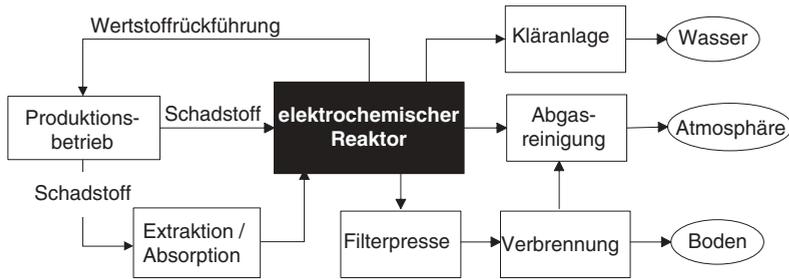


Abb. 6.68 Integration eines elektrochemischen Reaktors in additive umwelttechnische Maßnahmen eines Betriebs

fahrentechnischen Schritt Wertstoffe entstehen, die in den Stoffkreislauf des Betriebs zurückgegeben werden. Bei gasförmigen Schadstoffen und bei der Emissionen von Lösungsmitteln muß der elektrochemischen Behandlung ein Absorptionsschritt vorgeschaltet werden, damit diese im Elektrolyten gelöst werden können (siehe Abb. 6.68).

Bei der elektrochemischen Behandlung von Stoffströmen unterscheidet man naturgemäß zwischen Oxidations- und Reduktionsreaktionen. In beiden Verfahren sollte der Schadstoff möglichst vollständig abgebaut werden oder zumindest in weniger toxische oder umweltrelevante Verbindungen überführt werden. Bei Reduktionen tritt die H_2 -Bildung und bei Oxidationen die O_2 -Bildung als Konkurrenzreaktion auf mit der Folge einer Herabsetzung der Stromausbeute. In chloridhaltigem Abwasser kann es auch zur Chlorbildung an der Anode kommen. Dies sollte in einer Umweltschutztechnik tunlichst vermieden werden, oder man muß das Chlor in einer nachgeschalteten Absorptionskolonne aus dem Abgas auswachen. Die Bildung von OH^- -Ionen bei der Wasserstoffentwicklung kann unter Umständen sogar von Vorteil sein, wenn gleichzeitig damit ein Metall-Ion als Hydroxid ausgefällt werden kann. Dies wird z. B. bei einigen Verfahren zur Entfernung von Cr^{3+} aus Prozeßwasser genutzt. [7].

Entsprechend diesen Randbedingungen müssen die Elektrokatalysatoren ausgewählt werden. Für reduktive Abbaureaktionen wird man deshalb Elektroden mit einer hohen Wasserstoffüberspannung wählen (Pb, Hg). Leider sind diese Elektrodenmaterialien selbst nicht besonders umweltfreundlich, so daß man nach Möglichkeit alternative Materialien testen und einsetzen sollte. Eine hohe Sauerstoffüberspannung des Anodenmaterials sollte auf der anderen Seite für den oxidativen Abbau von organischen Verbindungen angestrebt werden.

Die elektrochemischen Verfahren müssen wie stets mit den konventionellen Techniken konkurrieren und auf die jeweiligen industriellen Anforderungen angepaßt werden. Elektrochemische Verfahren werden beispielsweise nicht die Kläranlage eines Betriebs ersetzen können. Vielmehr werden sie als additive *unit operation* zwischen dem Betrieb, der die Schadstoffe emittiert, und der betrieblichen oder kommunalen Kläranlage positioniert sein (siehe Abb. 6.68).

Wenn organische Verbindungen in einem Abwasser elektrochemisch behandelt werden sollen, wird meistens eine Totaloxidation, d. h. eine Mineralisation der orga-

nischen Moleküle zu CO_2 und H_2O angestrebt. Soll das elektrochemische Verfahren in einem Betrieb erfolgreich angewendet werden, müssen für elektrochemische Oxidationsreaktionen folgende Aspekte beachtet bzw. die Kriterien weitestgehend erfüllt werden (zu den umweltchemischen Parametern siehe z. B. [69]):

- TOC-Wert (*total organic carbon* = organisch gebundener Kohlenstoff) als Maß für den oxidativen Abbau sollte nach der Elektrolyse möglichst gering oder besser nahe Null sein
- CSB-Wert (chemischer Sauerstoffbedarf)
- Konzentration und Art der organischen Verbindungen, die bei der Oxidation gebildet werden
- direkte Abgabe des behandelten Abwassers an die biologische Kläranlage sollte möglich sein
- Energieverbrauch in kWh pro m^3 Abwasser

Bei den elektrochemischen Reduktionsreaktionen sollte insbesondere beachtet werden:

- Wertstoffrückführung ist anzustreben (z. B. Cu, Ag, etc.)
- Kombination mit Totaloxidation an der Anode wird angestrebt
- Salzsplaltung durch Elektrodialyse
- Energieverbrauch in kWh pro m^3 Abwasser

In Analogie zu den Elektrosynthesen unterscheidet man bei den umwelttechnischen Verfahren zwischen *in-cell*- und *ex-cell*-Verfahren (Abb. 6.69). Die Schadstoffe können direkt in dem Elektrolyten gelöst dem Reaktor zugeführt werden und dort elektrochemisch *in cell* behandelt werden. Die andere Möglichkeit besteht darin, *ex cell* den Schadstoff in einer Kolonne zu absorbieren (z. B. bei Abgasen) oder in einer indirekten Synthese in einem chemischen Reaktor zu behandeln. Das Reagenz wird dann im elektrochemischen Reaktor regeneriert.

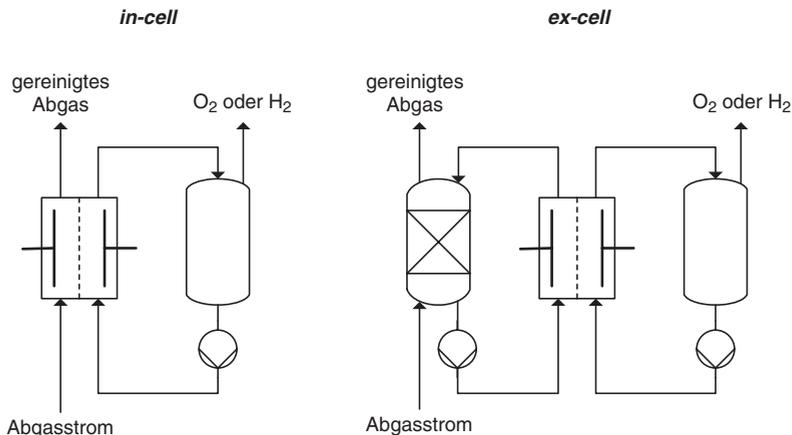


Abb. 6.69 *in-cell*- und *ex-cell*-Prozesse in der elektrochemischen Schadstoffbehandlung

6.6.2

Elektrochemische Umwelttechnik der Metalle

Abwasser aus industriellen Prozessen wie der Galvanotechnik, der Herstellung von Leiterplatten oder der Batterietechnologie enthalten schwermetallhaltige Salzlösungen, die toxisch und damit umweltrelevant sind. Darüber hinaus können sie, wie bei Cu, Ni, Ag oder Au, so wertvoll sein, daß sich eine Regenerierung wirtschaftlich lohnt. Durch die gesetzgeberischen Maßnahmen wurden die tolerierbaren Schadstoffkonzentrationen in den letzten Jahren immer weiter gesenkt. Tab. 6.31 zeigt die Grenzwerte für einige Schwermetalle und die mit der konventionellen Hydroxidfällung nach:



bei pH 8 erreichbaren Konzentrationen. Man erkennt, daß z. B. für Cd und Ni eine einfache Fällungsreaktion nicht mehr ausreicht. Der Filtrationsschritt stellt eine verfahrenstechnischen Einheit dar, die mit einer Filterpresse und einem Trocknungsschritt kombiniert werden muß. Bei dieser Methode fällt Schlamm an, der zu einer Sondermülldeponie transportiert und dort entsorgt werden muß. Für kleine Metall-Ionenkonzentrationen bieten sich noch Ionenaustauscher an. Diese sind jedoch oft sehr kostenintensiv. Zusätzlich muß der beladene Ionenaustauscher in einem folgenden Schritt regeneriert werden.

Tab. 6.31 Grenzwerte nach der Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift (Deutschland 1991) für Schwermetalle im Abwasser und im Vergleich dazu die Metall-Ionenkonzentration nach einer Hydroxidfällung bei pH 8 [68]

Metall	Grenzwert / ppm	Me ^{z+} -Konzentration / ppm
Pb	0,5	21
Cd	0,2	1500
Cu	0,5	1
Ni	0,5	340
Hg	0,05	–
Ag	0,1	–
Zn	2	2,6
Sn	2	–

Die kathodische Metallabscheidung nach:



bietet sich also für die Behandlung von entsprechenden Abwässern mit geringen Metall-Ionenkonzentrationen geradezu an. Erfolgreich wird sie jedoch nur dann sein, wenn folgende elektrochemischen Gesetzmäßigkeiten beachtet werden:

Nach Gl. 3-65 hängt der stofftransportbedingte Grenzstrom in einem Reaktor von der Elektrodenfläche und der Konzentration c_{Me} des Metall-Ions ab:

$$I_{\text{gr}} = A \cdot z \cdot F \cdot k_{\text{M}} \cdot c_{\text{Me}} \quad (3-65)$$

Bei kleinen und sehr kleinen Metall-Ionenkonzentrationen (d. h. bis in den ppm-Bereich) wird der Grenzstrom aber sehr klein werden. Er kann in diesem Fall durch die Vergrößerung der Elektrodenfläche erhöht werden. Um einen kompakten elektrochemischen Reaktor zu bauen, muß die Raum-Zeit-Ausbeute aber möglichst hoch sein. Diese hängt vom A_V -Wert (siehe Gl. 4-76) des Reaktors ab:

$$\rho = A_V \cdot k_{\text{M}} \cdot c_{\text{Me}} \cdot M_{\text{Me}} \quad (4-78)$$

Die großen Elektrodenflächen sollten deshalb auf einem möglichst kleinen Raum untergebracht werden.

Neben diesen geometrischen Überlegungen kommt noch die Abhängigkeit des Stroms und der Raum-Zeit-Ausbeute vom Stofftransportkoeffizienten k_{M} hinzu.

6.6.2.1 Elektrochemische Reaktoren für die Reinigung schwermetallhaltiger Abwässer

Aus dem zum Thema Stofftransport und Reaktionstechnik in Kap. 3 und 4 Gelernten folgt unmittelbar, daß für diesen Anwendungsfall dreidimensionale Elektroden mit einer großen Oberfläche und Reaktoren mit hohen A_V -Werten in Betracht kommen, die als Durchflußreaktoren mit hohen Flußraten betrieben werden sollten. Folgende Reaktortypen werden deshalb für die Behandlung metallhaltiger Abwässer eingesetzt:

- Pumpzelle (siehe Abb. 4.39c)
- Reaktoren mit rotierenden Zylindern („ECO-Zelle“, Abb. 4.39f)
- Reaktor mit Festbett („enViro-Zelle“, Abb. 4.39a)
- Wirbelbettreaktor (Abb. 4.29)
- „Swiss-Roll-Zelle“ (Abb. 4.39e)
- Fließbettreaktor („Chemelec-Zelle“, Abb. 6.70)

Die meisten der genannten Reaktorvarianten wurden bereits in Abschnitt 4.4.6 behandelt. In Klammern sind hier die Namen der kommerziellen Reaktoren genannt. In Tab. 6.32 sind Betriebsdaten solcher Zellen zusammengestellt.

Tab. 6.32 Betriebsdaten verschiedener Reaktortypen für die elektrochemische Abwasserbehandlung [68]

Typ	Maßstab	Metall	c_{ein} / ppm	c_{aus} / ppm	V_R / dm ³	V_{el} / dm ³ h ⁻¹	j / A cm ⁻²	U_R / V	β
rotierender Zylinder (ECO-Zelle)	industriell	Cu	100	2	275	8000	1000	12	0,65
Swiss Roll-Zelle	Labor	Cu	380	25	0,3	0,7	125	5	0,38
poröse Durchflußzelle	Labor	Cu	800	0,2	2,6	0,64	0,45	1,46	0,95
Festbettzelle (enViro)	industriell	Cu	50	0,1	4,8	50	3,2	1,9	0,66
Wirbelbettzelle (Chemelec)	industriell	Cu	77	5	192	7000	600	3,1	0,71

6.6.2.2 Verfahrenstechnik für die Behandlung schwermetallhaltiger Abwässer

Abb. 6.70 zeigt ein Verfahrensflißbild für die Reinigung von schwermetallhaltigen Prozeßlösungen. Der elektrochemische Reaktor ist die bereits in Abschnitt 6.6.2.1 erwähnte Chemelec-Zelle.

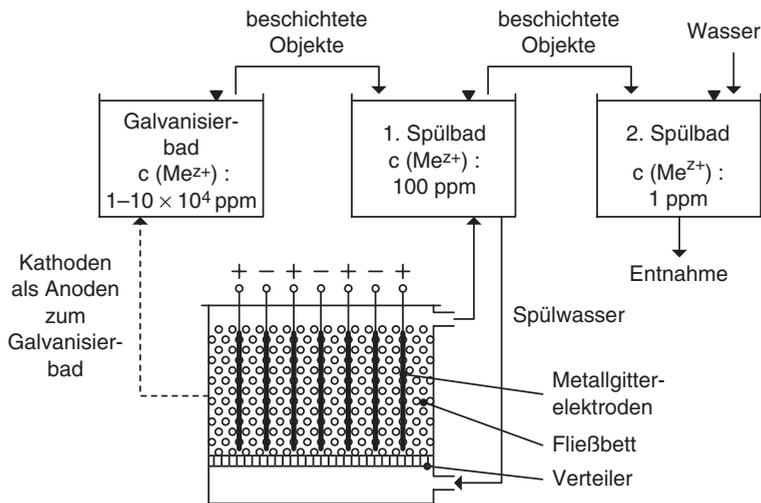


Abb. 6.70 Rückgewinnung von Metall-Ionen aus galvanischen Bädern mit Hilfe der Chemelec-Zelle (nach [68])

Bei der von der Firma Bewt Water Engineers in England gebauten Chemelec-Zelle handelt es sich um einen Reaktor mit einem durchströmten Bett aus elektrochemisch inerten Glaskugeln von ca. 1 mm Durchmesser, die als Turbulenzpromotoren dienen. Die Anoden und Kathoden aus Edelstahlgittern werden abwechselnd, eng nebeneinander, von oben in den Reaktor gehängt. Die Glaskugeln dienen so

gleichzeitig als Abstandhalter zwischen den Elektroden und verhindern Kurzschlüsse. Die Prozeßlösung tritt von unten über einen Verteiler ein und durchströmt den Reaktor. Durch die Strömung werden die Glaskugeln verwirbelt. Das Volumen des Fließbetts vergrößert sich dann unter Fließbedingungen um ca. 100 %. Typischerweise werden sechs Kathoden und Anoden verwendet, und der Reaktor hat Abmessungen von $0,5 \times 0,6 \times 0,7 \text{ m}^3$. Stromdichten liegen im Bereich von $5 - 30 \text{ mA cm}^{-2}$ während die Metallabscheiderate bei $70 - 400 \text{ g h}^{-1}$ liegt. Die untere Grenze für eine effektive Metallabscheidung liegt bei 50 ppm [7].

Über den Auslaß gelangt die Prozeßlösung in ein erstes Spülbad, von wo die Lösung wieder in den Reaktor zurückgeführt wird. Auf diese Weise wird eine stationäre Metallkonzentration von ca. 100 ppm eingestellt. Die Lösung im ersten Bad kann dann für eine längere Zeit für Spülprozesse genutzt werden. Die Lösung im zweiten Spülbad ist nur noch zu einem geringen Teil kontaminiert (ca. 1 ppm). Die Kathoden werden nach einer definierten Elektrolysezeit mit dem abgeschiedenen Metall dem Reaktor entnommen. In einem Galvanisierbad werden diese dann als Anoden geschaltet, das Metall löst sich auf und kann für den Galvanisierprozeß wieder genutzt werden. Das Verfahren wird für die Rückgewinnung von Cu, Ni, Fe, Zn, Cd, Co, Ag und Au in der Galvanotechnik, in der Leiterplattenproduktion und für die Ag-Rückführung aus photographischen Prozessen eingesetzt [7].

Ein weiterer sehr erfolgreich eingesetzter Reaktor ist die in Abb. 4.39a skizzierte Festbettzelle der Firma enViro Umwelttechnik in Oberursel. Mit dieser ist man in der Lage, Abwässer mit sehr kleinen Metall-Ionenkonzentrationen im Bereich von $< 50 \text{ ppm}$ zu behandeln. In einem Durchlauf kann die Metall-Ionenkonzentration von $10 - 50 \text{ ppm}$, auf unter 1 ppm gesenkt werden. Die Zelle hat einen großen A_V -Wert (siehe Abb. 4.44 bei porösen Durchflußzellen) und eine Verweilzeit von einigen Minuten. Bei höheren Konzentrationen kann die Reduzierung der Metall-Ionenkonzentration bis zu einem Faktor von 1000 betragen. Beispiele für industrielle Anwendungen der enViro-Zelle sind in Tab. 6.33 zusammengefaßt.

Tab. 6.33 Industrielle Anwendungen der enViro-Festbettzelle [68]

Anwendungsfeld	Metall	Durchsatz / $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$	c_{ein} / ppm	c_{aus} / ppm	Spez. Energie- verbrauch / kWh m^{-3}
Herstellung von Meß- instrumenten	Hg	0,3	300	0,05	1,2
photographische Prozesse	Ag	0,2	15	1,0	0,15
Salzherstellung	Pb	0,5	2	0,1	0,07
Galvanotechnik	Cd	0,2	20	0,1	0,18
Batterieproduktion	Hg / Cd	0,08	500	0,01	1,7
Celluloseacetatherstellung	Cu	20	20	1,9	0,08
Beizbäder	Cu	3	150	50	0,19
Farbstoffproduktion	Cu	6	400	2,0	4,0
Farbstoffproduktion	Hg	2	4	0,05	2,5

Mit der enViro-Zelle können bei entsprechender Wahl der Partikelelektroden (meist Graphitkügelchen oder Kugeln aus dem abzuscheidenden Metall) sowohl Reduktions- als auch Oxidationsreaktionen durchgeführt werden. Das hat den verfahrenstechnischen Vorteil, daß das Festbett nach Erreichen seiner Kapazität – meist im Bereich von 200 g Metall pro Liter Bettvolumen [3] – durch einfaches Umpolen regeneriert werden kann. Abb. 6.71 zeigt dazu das Verfahrensfießbild.

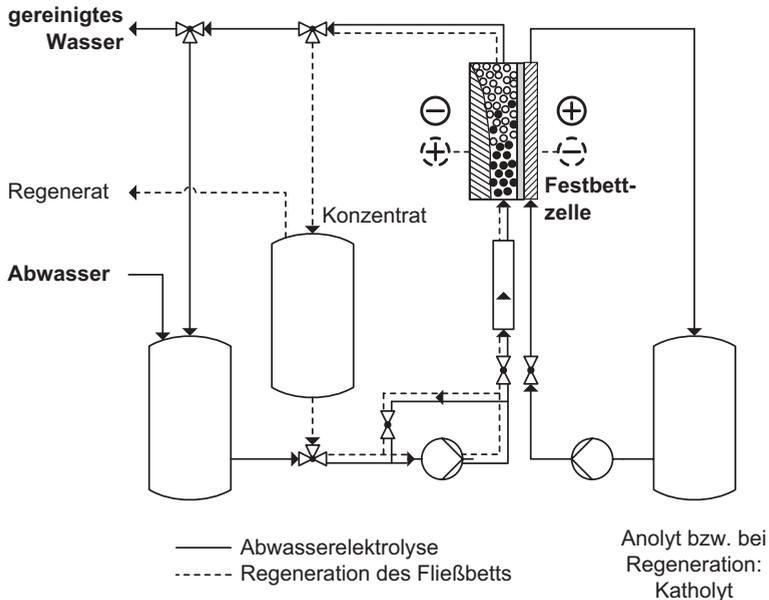


Abb. 6.71 Verfahren zum Betrieb einer enViro-Zelle zur Behandlung von schwermetallhaltigen Abwässern mit Regenerierung des Festbetts im Reaktor (nach [3])

Im normalen Betrieb ist das Festbett die Kathode und Metall-Ionen werden auf den Festbettkügelchen abgeschieden. Nach Durchlauf des belasteten Abwassers durch den Kathodenraum liegt gereinigtes Abwasser vor. Die Anode ist durch eine Ionenaustauschermembran abgetrennt, und der Anolyt wird im Kreis geführt. Zur Regenerierung wird der Reaktor umgepolt, das abgeschiedene Metall wird aufgelöst und gelangt in das Konzentrat. Das Regenerat enthält dann eine konzentrierte Metallsalzlösung, die einer weiteren Verwendung zugeführt werden kann.

6.6.3

Reduktionen zur Behandlung von Schadstoffen

Den Hauptanteil der elektrochemischen Reduktionsreaktionen in der Umwelttechnik betreffen die Behandlung von metallhaltigen Abwasserströmen. Daneben können auch einige andere Schadstoffe durch Reduktion eliminiert werden. Dazu zählen insbesondere Nitrat und einige halogenierte Kohlenwasserstoffe.

6.6.3.1 Nitrat

Zahlreiche industrielle Prozesse verursachen nitrathaltiges Abwasser. Hier sind die Herstellung von Nickel/Cadmium-Batterien, die Fällung von Schwermetallen und die Regeneration von Ionenaustauschern zu nennen. Relevante Nitratkonzentration können auch im Abwasserstrom von Rauchgas-Entschwefelungsverfahren anfallen, wenn die Stickoxide im Waschkreislauf absorbiert werden und keine Entstickungsanlage vorgeschaltet ist. Ein wichtiges Thema ist Nitrat im Trinkwasser, das vorwiegend aus einer extensiven landwirtschaftlichen Nutzung (Düngung) stammt. Nach EU-Standard ist die NO_3^- -Konzentration im Trinkwasser auf 50 mg dm^{-3} begrenzt. Der empfohlenen Wert liegt bei unter $25 \text{ mg dm}^{-3} \text{ NO}_3^-$.

Neben den bekannten biologischen und chemischen Verfahren zur Eliminierung von Nitrat im Trinkwasser, in kommunalen und in industriellen Abwasserströmen bieten sich als elektrochemische Verfahren der Ionenaustausch und die Elektrodialyse an. Nitrat kann jedoch auch direkt elektrochemisch reduziert werden. Die elektrochemische Reaktion läuft in zwei Stufen ab. Zuerst wird Nitrat zu Nitrit reduziert. In alkalischer Lösung wird dafür folgende Reaktion formuliert:



Nitrit wird dann unter weiterer Aufnahme von Elektronen zu Stickstoff reduziert:



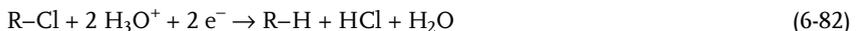
Die Reaktionen 6-78 und 6-79 verlaufen über mehrere adsorbierte Zwischenstufen. Als Nebenreaktionen können Hydroxylamin und Ammoniak gebildet werden:



Die Konkurrenzreaktion zu den Reaktionen 6-78 bis 6-81 ist die Wasserstoffentwicklung an der Kathode. Je nach experimentellen Bedingungen (Elektrokatalysatoren, pH-Wert, etc.) variiert die Produktverteilung. Nach Angaben aus der Literatur ist oft die Ammoniakbildung die Hauptreaktion [70]. Um eine Reoxidation der Produkte an der Gegenelektrode zu verhindern, muß in geteilten Zellen gearbeitet werden. Wegen der geringen Nitratkonzentration wird mit Festbett- oder Wirbelbettreaktoren gearbeitet, als Kathode wird meist Cu verwendet [67, 70].

6.6.3.2 Halogenierte Kohlenwasserstoffe

Chlorierte organische Verbindungen können kathodisch nach folgender allgemeinen Reaktion dehalogeniert werden:



Diesen Reaktionstyp bezeichnet man als Hydrodehalogenierung (HDH). Auf diese Weise werden Vertreter dieser zum Teil sehr toxischen und umweltrelevanten Verbindungsklasse in weniger bedenkliche Substanzen überführt. Anschließend können die dehalogenierten Kohlenwasserstoffe verbrannt oder auch elektrochemisch zu CO_2 und H_2O oxidiert werden.

Durch HDH können polychlorierte Biphenyle (siehe Abb. 7.72) an Quecksilberkathoden reduziert werden:

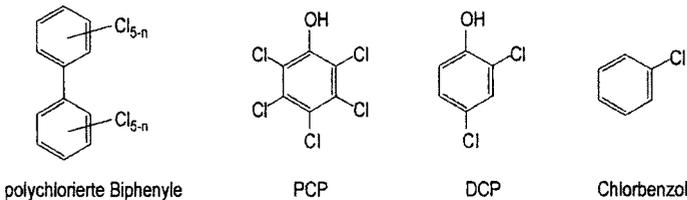
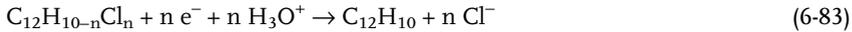


Abb. 6.72 Beispiele für chlorierte aromatische Verbindungen

Zur Vermeidung von Quecksilber als Kathodenmaterial wurden Graphit und Graphitfilzmaterialien erprobt. In Festbettzellen werden Abbauraten von 99,5 % mit einer Stromausbeute von 53 % berichtet. In Laborzellen wurde eine Beschleunigung der HDH bei Verwendung von Ultraschall beobachtet [67].

Pentachlorphenol (PCP) und 2,4-Dichlorphenol (DCP) (Abb. 7.72) können in einem Elektrolyten aus $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ bei pH 3 durch HDH vollständig dehalogeniert werden. Die Umsetzung erfolgt in einem Filterpressenreaktor mit einer KAM als Separator. Verschiedene Elektrodenmaterialien aus Eisennetzelektroden, PdFe-Netzelektroden und PdFe-Folien wurden dafür getestet und direkt auf den Polymer-elektrolyten in *zero-gap*-Anordnung aufgebracht (Membran-Elektrolyt-Einheiten). Der Reaktor wurde im *batch*-Modus betrieben und der Elektrolyt im Kreis geführt.

Für DCP wurde eine Stromausbeute von 15 % und ein spezifischer Energieverbrauch von $11,6 \text{ kWh kg}_{\text{DCP}}^{-1}$ bei Raumtemperatur beobachtet. Nach Optimierung des Verfahrens (Reaktorkonstruktion, Pd/Ti-Netze als Elektrodenmaterialien, Variation der Schadstoffkonzentration, Bedingungen des Stofftransports) und bei erhöhten Temperaturen von 70°C konnte für DCP die Stromausbeute auf 70 % gesteigert und der Energieverbrauch auf $2,6 \text{ kWh kg}_{\text{DCP}}^{-1}$ gesenkt werden. Für PCP wurde bei Raumtemperatur ein Energieverbrauch von $28 - 80 \text{ kWh kg}_{\text{DCP}}^{-1}$ ermittelt. Das elektrochemische Verfahren hat sich im Labormaßstab gut bewährt und verspricht eine interessante neue Methode für die Dehalogenierung von polychlorierten Kohlenwasserstoffen zu werden [71, 72].

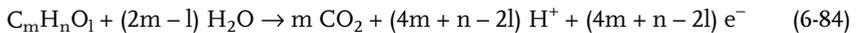
6.6.4

Oxidationen zur Behandlung von Schadstoffen

Bei den elektrochemischen Oxidationsreaktionen unterscheidet man zwischen dem direkten elektrochemischen Abbau der organischen Schadstoffe an der Anode und indirekten Verfahren mit Hilfe von starken Oxidationsmitteln. Es werden im folgenden Beispiele für beide Varianten angesprochen.

6.6.4.1 Direkter anodischer Abbau

Bei der elektrochemischen Behandlung von organischen Schadstoffen wird der vollständige oxidative Abbau, d. h. die Totaloxidation bzw. Mineralisation zu CO_2 angestrebt. Die elektrochemische Reaktionsgleichung für die Totaloxidation einer organischen Verbindung mit der allgemeinen Summenformel $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ ist:



Die Oxidationen werden meist in sauren Elektrolyten durchgeführt, weil in Säuren die Löslichkeit von CO_2 geringer ist als in alkalischen Elektrolyten (dort Bildung von Carbonat) und CO_2 dann gasförmig aus dem Elektrolyten entweicht.

Aus der Ladungsbilanz in Gl. 6-84 lässt sich die theoretische Zahl der benötigten Elektronen z_{theoret} für die Totaloxidation zu CO_2 berechnen:

$$z_{\text{theoret}} = 4m + n - 2l \quad (6-85)$$

Mit dem Faraday-Gesetz ergibt sich mit der Molzahl der organischen Verbindungen n_{Org} die theoretische Ladungsmenge Q_{theoret} :

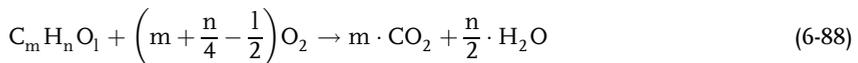
$$Q_{\text{theoret}} = n_{\text{Org}} \cdot z_{\text{theoret}} \cdot F \quad (6-86)$$

Wenn die Ladungsbilanz in einem praktischen Abbauxperiment $Q_{\text{prakt}} < Q_{\text{theoret}}$ wird, ist das ein Hinweis auf einen unvollständigen oxidativen Abbau und es ist $z_{\text{prakt}} < z_{\text{theoret}}$.

Unter Stofftransportbedingungen ist die Grenzstromdichte nach Gl. 3-65 mit der theoretischen Zahl der Elektronen und der Konzentration des organischen Schadstoffs c_{org} :

$$j_{\text{gr}} = z_{\text{theoret}} \cdot F \cdot k_M \cdot c_{\text{org}} \quad (6-87)$$

Die Ladungsbilanz der elektrochemischen Reaktion 6-84 wird mit der Massenbilanz der chemischen Oxidation des Schadstoffs mit molekularem Sauerstoff verglichen:



In Gl. 6-88 kann der stöchiometrische Faktor $\nu(\text{O}_2)$ des Sauerstoffmoleküls für die Totaloxidation ermittelt werden:

$$\nu(\text{O}_2) = m + \frac{n}{4} - \frac{1}{2} \quad (6-89)$$

Als Maß für den bei einer Totaloxidation einer organischen Verbindung benötigten Sauerstoff wird der Wert für den chemischen Sauerstoffbedarf eingeführt (CSB-Wert; engl.: *chemical oxygen demand*, COD). Dieser ist mit der Konzentration des Schadstoffs im Elektrolyten wie folgt definiert

$$\text{CSB} = \nu(\text{O}_2) \cdot c_{\text{Org}} \quad (6-90)$$

Die Einheit für den CSB-Wert in Gl. 6-90 ist $\text{mol}(\text{O}_2) \text{ dm}^{-3}$. In der Umweltchemie werden die CSB-Werte in der Einheit $\text{g}_{\text{O}_2} \cdot \text{dm}_{\text{Abwasser}}^{-3}$ angegeben. Bestimmt wird der CSB-Wert eines organisch belasteten Abwassers als Summenparameter nach einem DIN-Verfahren durch Oxidation mit Kaliumdichromat [69].

Ein ebenfalls sehr wichtiger umweltchemischer Summenparameter ist der TOC-Wert, der die Menge des organisch gebundenen Kohlenstoffs pro Volumen Abwasser in der Einheit $\text{g}_{\text{org Kohlenstoff}} \cdot \text{dm}_{\text{Abwasser}}^{-3}$ angibt. (In manchen praktischen Fällen wird statt mit dem TOC-Wert mit dem Wert für den gelösten organischen Kohlenstoff gearbeitet, dem DOC-Wert (von engl.: *dissolved organic carbon*.) Wenn man wie beim CSB-Wert (Gl. 6-90) hier in molekularen Einheiten rechnet, ergibt sich für eine organische Verbindung mit der Summenformel $\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_l$ der theoretische TOC-Wert in der Einheit $\text{mol}_{\text{org Kohlenstoff}} \cdot \text{dm}_{\text{Abwasser}}^{-3}$:

$$\text{TOC} = m \cdot c_{\text{Org}} \quad (6-91)$$

Die Kombination von Gl. 6-87 und 6-90 liefert für die Grenzstromdichte im Fall einer elektrochemischen Totaloxidation:

$$j_{\text{gr}} = 4 \cdot F \cdot k_{\text{M}} \cdot \text{CSB} \quad (6-92)$$

Mit fortlaufender Elektrolyse wird der Schadstoff abgebaut, und der CSB-Wert sinkt mit dem Umsatz X . Wenn CSB_0 der Wert zu Beginn der Elektrolyse ist, wird dann aus Gl. 6-92 (siehe dazu Abschnitt 4.5):

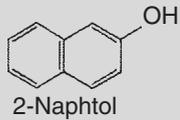
$$j_{\text{gr}} = 4 \cdot F \cdot k_{\text{M}} \cdot \text{CSB}_0 \cdot (1 - X) \quad (6-93)$$

In einer galvanostatischen Betriebsweise sind zwei Fälle für den oxidativen Abbau einer organischen Verbindung zu unterscheiden (siehe Abschnitt 4.5.2.2, Abb. 4.52 und Beispiel 4.9):

- $j_{\text{gr}} < j$ strombegrenzter Prozeß; der CSB-Wert sinkt linear ab
- $j_{\text{gr}} > j$ nach einer gewissen Elektrolysezeit t' ist der Prozeß stofftransportkontrolliert; der CSB-Wert sinkt exponentiell ab

Beispiel 6.4

Die theoretischen CSB- und TOC-Werte für 0,5 g 2-Naphthol (siehe Formel) in 1 dm³ Abwasser sind zu berechnen.



Lösung:

Mit Gl. 6-85 ist die Zahl der für die Totaloxidation benötigten Elektronen $Z_{\text{theoret}} = 46$. Damit läßt sich die elektrochemische Reaktionsgleichung aufstellen:



Unter Stofftransportkontrolle wird der Grenzstrom:

$$j_{\text{gr}} = 46 \cdot F \cdot k_M \cdot c_{2\text{-Naphthol}} \quad (6-95)$$

Die Reaktionsgleichung für die chemische Totaloxidation von 2-Naphthol lautet:



und der CSB-Wert ist:

$$\text{CSB} = 11,5 \cdot c_{2\text{-Naphthol}} \quad (6-97)$$

Einsetzen der Werte und Umrechnung auf die Masse des benötigten Sauerstoffs ergibt:

$$\text{CSB} = 11,5 \cdot \frac{0,5 \text{ g}}{144 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1 \cdot \text{dm}^3} \cdot 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,64 \text{ g}_{\text{O}_2} \cdot \text{dm}_{\text{Abwasser}}^{-3}$$

Der TOC-Wert ergibt sich durch Einsetzen in Gl. 6-91 und Umrechnung auf die Kohlenstoffmasse:

$$\text{TOC} = 10 \cdot \frac{0,5 \text{ g}}{144 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1 \cdot \text{dm}^3} \cdot 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,42 \text{ g}_{\text{Kohlenstoff}} \cdot \text{dm}_{\text{Abwasser}}^{-3}$$

Bei der anodischen Oxidation eines organischen Schadstoffs muß durch die Wahl der Zellspannung dafür gesorgt werden, daß die Anode ein deutlich positives Elektrodenpotential aufweist. Unter diesen Bedingungen wird sich die Sauerstoffentwicklung als Neben- oder sogar Hauptelektrodenreaktion nicht mehr vermeiden lassen. Sie wird damit die Stromausbeute für die anodische Totaloxidation des Schadstoffs deutlich herabsetzen. Für die Ladungsbilanz wird eine instantanäre Stromausbeute ICE (in der Literatur: *instantaneous current efficiency*, ICE) definiert. Dazu mißt man bei sonst gleicher Reaktorspannung und Stromdichte den aus der

Zelle tretenden Volumenstrom von Sauerstoff in reinen Elektrolyten (\dot{V}_O) und in Anwesenheit des organischen Schadstoffs ($(\dot{V}(t))_{Org}$):

$$ICE = \frac{\dot{V}_O - (\dot{V}(t))_{Org}}{\dot{V}_{Org}} \quad (6-98)$$

Zu beachten ist dabei, daß der Sauerstoffvolumenstrom in Anwesenheit des Schadstoffs zeitabhängig ist und während der Elektrolyse abnimmt. Wenn der Schadstoff elektrochemisch abgebaut ist, ist $\dot{V}_O = \dot{V}_{Org}$ und die ICE klingt innerhalb der Zeit τ auf null ab. Wenn man den Wert für τ ermittelt und den ICE-Wert über die gesamte Elektrolysezeit integriert, kann man einen elektrochemischen Sauerstoff-Index (engl.: *electrochemical oxygen index*, EOI) definieren:

$$EOI = \frac{\int_0^t ICE \cdot dt}{\tau} \quad (6-99)$$

Der EOI-Wert drückt eine durchschnittliche Stromausbeute aus und ist ein Maß für die Oxidierbarkeit von organischen Schadstoffen. EOI-Werte liegen zwischen 0 und 1, ein hoher Wert bedeutet eine leichte Oxidierbarkeit. Dies ist für aromatische Verbindungen mit Elektronendonatoren, wie z. B. NH_2 -Gruppen, der Fall. Der EOI-Wert für Anilin (siehe Abb. 6.73) liegt bei 0,56. Auf der anderen Seite führen OH- oder SO_3H -Gruppen mit elektronenziehenden Eigenschaften zu kleinen EOI-Werten. Phenol hat beispielsweise einen EOI-Wert von 0,2 [67]. Diese Verbindungsklassen lassen sich im allgemeinen schwerer oxidieren [73, 74].

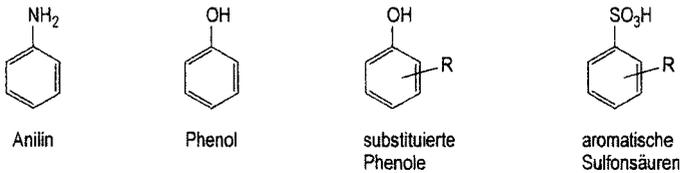


Abb. 6.73 Beispiele für substituierte Benzenverbindungen

Der Mechanismus des oxidativen Abbaus von organischen Molekülen ist naturgemäß äußerst komplex. Die Reaktionsfolge bis zur Bildung von CO_2 verläuft über die sukzessive Abgabe von Elektronen an die Elektrode in zahlreichen Elementarreaktionen und über die Bildung von adsorbierten Zwischenstufen. In vielen Fällen, so auch insbesondere bei der Phenoloxidation, kann es zur Polymerisation von reaktiven Intermediaten und damit zu einer Vergiftung der Elektrodenoberfläche kommen. Das Oxidationsmittel sind in vielen Fällen sehr reaktive Hydroxylradikale, die primär aus der Oxidation von H_2O -Molekülen gebildet und auf der Metalloberfläche M adsorbiert werden:



und die mit der organischen Verbindung R unter Bildung von CO_2 und H_2O reagieren:



Nach diesen grundsätzlichen Überlegungen zur Massen- und Ladungsbilanz kehren wir zur Reaktionstechnik zurück. Aus dem geforderten positiven Elektrodenpotential ergibt sich, daß nur korrosionsstabile Anodenmaterialien mit einer hohen Sauerstoffüberspannung in Frage kommen. Dazu gehören insbesondere Metalloxide (IrO_2 , RuO_2 , SnO_2 und Mischoxide davon) auf Ti-Substraten, sowie PbO_2 auf Pb [67].

Für anodische Totaloxidationen organischer Schadstoffe werden seit einigen Jahren sehr erfolgreich die BDD-Elektroden eingesetzt. Darüber hinaus werden BDD-Elektroden auch für Elektrosynthesen verwendet. Abb. 6.74 zeigt ein CV einer BDD-Elektrode in 0,5 M H_2SO_4 . Man erkennt, daß das anodische Potentialfenster im Vergleich zu einer Pt-Elektrode (vgl. Abb. 4.24a) deutlich zu positiven Potentialen verschoben ist. Des weiteren fällt auf, daß sich auf einer BDD-Elektrode keine Oxidschicht bildet. Mit diesem neuen Elektrodenmaterial lassen sich auch schwer abbaubare Verbindungen, wie 2-Naphthol, Phenol und chlorierte Phenolverbindungen, elektrochemisch abbauen [74, 75]. Die guten Abbauraten an BDD werden damit erklärt, daß an ihnen OH-Radikale nach Reaktionsfolge 6-100 und 6-101 mit höheren Stromausbeute entstehen, die die organischen Moleküle sehr effektiv zu CO_2 oxidieren.

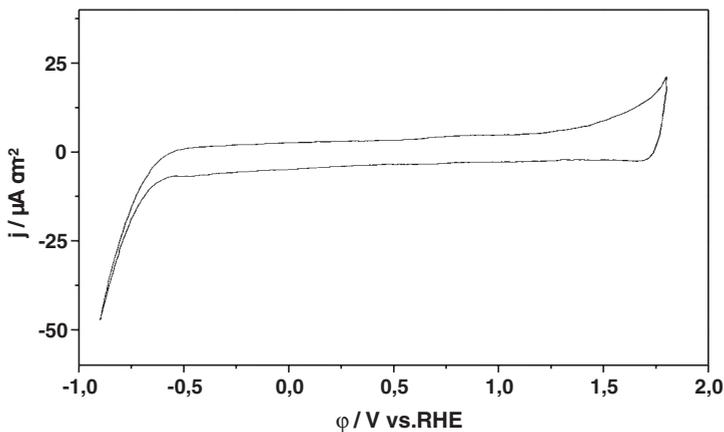


Abb. 6.74 Zyklisches Voltammogramm einer BDD-Elektrode in $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 50 mV s^{-1}

Einer breiten industriellen Anwendung von BDD-Elektroden stand bisher der Umstand im Weg, daß keine großen Elektrodenflächen zur Verfügung standen. Mittlerweile sind jedoch BDD-Elektroden in den verschiedensten Größen und Elektrodenformen kommerziell erhältlich (siehe Tab. 4.13). Abb. 6.75 zeigt ein Beispiel

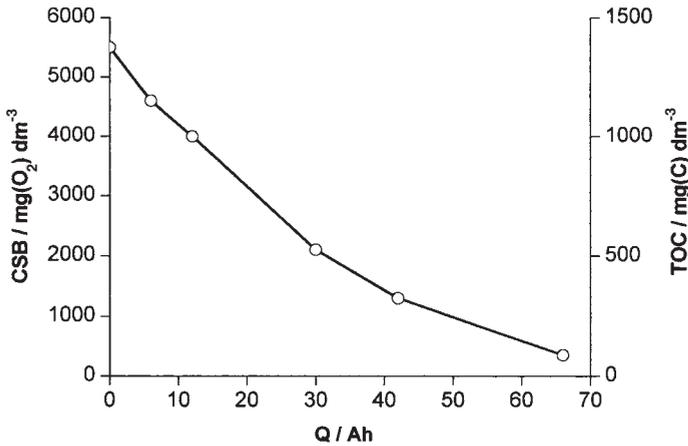


Abb. 6.75 Abbau des CSB-Werts einer Kühlmittellösung mit Hilfe von BDD-Anoden [76]

für den Abbau eines Kühlmittels in Wasser mit Hilfe von BDD-Anoden in einem Filterpressenreaktor. Der Abbau ist vollständig ohne die Bildung von Nebenprodukten.

Zahlreiche organische Verbindungen lassen sich auf diese Weise elektrochemisch abbauen (für weitere Beispiele siehe [67]). Als Reaktoren kommen meist Durchflußreaktoren mit Rückführung zum Einsatz. Der Elektrolyt wird über einen Vorrats-tank durch den Reaktor gefördert und die Elektrolyse so lange betrieben, bis der Schadstoff abgebaut ist. Als Summenparameter und Maß für den Abbau dient der TOC-Wert. Dazu werden aus der Reaktionslösung entweder *on line* oder satzweise Proben entnommen und der Gesamtkohlenstoffgehalt ermittelt.

Neben den organischen Verbindungen lassen sich auch eine Reihe von anorganische Verbindungen durch elektrochemische Oxidation abbauen. Ein Beispiel ist Cyanid aus galvanischen Bädern, das in alkalischer Lösung an Ti/RuO₂ oder PbO₂-Anoden zum Cyanat abgebaut wird:



Abschließend bleibt festzuhalten, daß sich die elektrochemische Oxidation zum Abbau des CSB-Werts eines organisch belasteten Abwassers als ein sehr wirkungsvolles Verfahren erweist. In Abb. 6-76 sind weitere Verfahren dazu zusammengestellt. Biologische Verfahren sind sehr kostengünstig und gut etabliert, dauern jedoch relativ lang. Fortgeschrittene Oxidationsverfahren verwenden OH-Radikale, die durch Bestrahlung von O₃ oder H₂O₂ oder chemisch durch Fe²⁺-Ionen aus H₂O₂ (Fenton-Verfahren) gewonnen werden (siehe Abschnitt 6.6.4.2).

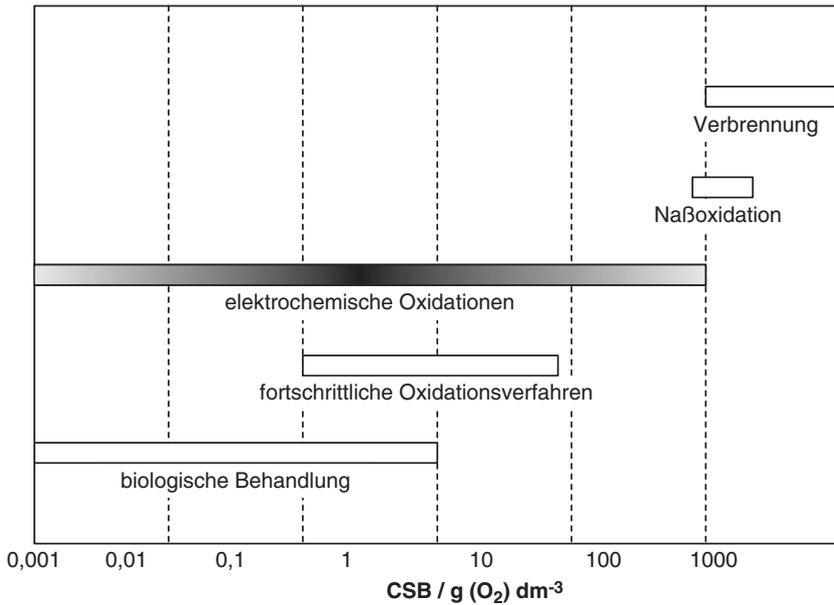


Abb. 6.76 Verfahren zur Behandlung von organisch belastetem Wasser als Funktion des CSB-Werts

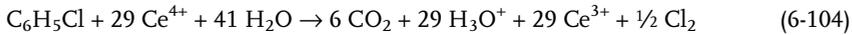
6.6.4.2 Indirekte Oxidationsverfahren

Vom Prinzip her entspricht der indirekte oxidative Abbau von organischen Schadstoffen einer indirekten Elektrosynthese (siehe Abschnitt 6.4.1.1). Als Reaktionspartner werden jetzt starke Oxidationsmittel eingesetzt, z. B. das Redoxsystem $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, das bereits von den Synthesen bekannt ist. Weitere Systeme sind in Tab. 6.34 zusammengestellt.

Tab. 6.34 Standard-Gleichgewichtspotentiale von Redoxsystemen, die für die indirekte elektrochemische Oxidation von Schadstoffen, für die chemische Oxidation sowie und für die Desinfektion von Abwasser und Trinkwasser eingesetzt werden [77]

Redoxsystem	$\varphi_{00} / \text{V vs. NHE}$
$\text{O}_3 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{SO}_4^{2-}$	2,0
$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	1,98
$\text{FeO}_4^{2-} + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 12 \text{H}_2\text{O}$	1,9
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	1,842
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 4 \text{H}_2\text{O}$	1,776
$\text{ClO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4 \text{OH}^-$	1,71
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1,443

Im CerOx-Prozeß, der ursprünglich für die Aufarbeitung von Plutonium in den 1960er Jahren entwickelt wurde, werden mit elektrochemischen regenerierbaren Ce^{4+} -Ionen Kohlenwasserstoffe und chlorierte Kohlenwasserstoffe vollständig mineralisiert [78]. Als Beispiel dient Chlorbenzen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, siehe Abb. 6.72):



Das entstehende Chlorgas wird in einer nachgeschalteten Kolonne aus dem Abgas gewaschen. Als Vorteil wird dabei gesehen, daß der Abwasserstrom keine chlorhaltigen Verbindungen mehr enthält.

Ein anderes Beispiel für die Verwendung eines elektrochemisch hergestellten starken Oxidationsmittels ist der vom Forschungszentrum Karlsruhe entwickelte Prozeß mit $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$ [68]. Dazu wird ein Filterpressenreaktor mit geteilten Zellen verwendet mit einer KAM als Separator. Der Anolyt besteht aus einer $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ AgNO_3 in 7 mol dm^{-3} HNO_3 . Der Katholyt ist eine H_2SO_4 -Lösung (siehe Abb. 6.77). Typische Stromdichten sind $1 \text{ bis } 5 \text{ kA m}^{-2}$ bei Betriebstemperaturen von $40 - 90^\circ\text{C}$. Mit diesem Verfahren können mit Raten von $> 99\%$ eine Vielzahl von chlorierten Kohlenwasserstoffen (wie z. B. PCP, Lindan, DDT, mehrfach chlorierte Benzene, chlorhaltige Pestizide und sogar Kampfgase, etc.) oxidativ abgebaut werden [68].

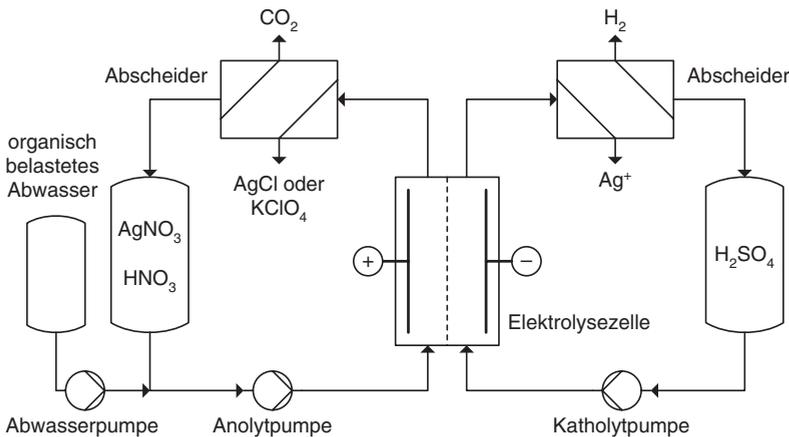


Abb. 6.77 Prinzip einer Demonstrationsanlage des Forschungszentrums Karlsruhe zur indirekten Oxidation von organischen Verbindungen mit Ag^{2+} (nach [68])

Neben der elektrochemischen Oxidation kann der Abbau von organischen Molekülen auch durch die Verwendung von energiereicher elektromagnetischer Strahlung (wie z. B. UV-Licht) durchgeführt werden. Wie bei der direkten elektrochemischen Oxidation sind auch hier OH-Radikale das Oxidationsmittel. Diese können aus Ozon (siehe Abschnitt 6.6.5), aus Wasserstoffperoxid oder auch direkt aus Wasser durch Bestrahlung erhalten werden.

6.6.5

Trinkwasseraufbereitung mit Ozon

In der Trinkwasseraufbereitung wird zwischen der Desinfektion und der Oxidation unterschieden. Aus chemischer Sicht handelt es sich in beiden Fällen um eine Oxidation. Als Desinfektionsmittel werden vorwiegend Chlor, Chloroxid und Hypochlorit eingesetzt (siehe auch Tab. 6.34 sowie Abschnitt 6.2.2 und 6.3.1.1). Hypochlorit kann direkt vor Ort in einem kleinen elektrochemischen Reaktor bereitgestellt werden.

Die Oxidation von organischen Inhaltstoffen wird mit Hilfe von Ozon durchgeführt. Die elektrochemische Darstellung von Ozon erfolgt aus Sauerstoff nach folgender Reaktionsgleichung:



Durchgeführt wird diese Reaktion in der sogenannten Membrel-Zelle (Abb. 6.78). Die Anode besteht aus PbO_2 , die Kathode aus Pt. Der Separator ist eine KAM. Man erkennt, daß der Reaktor Aufbau große Ähnlichkeit mit dem für eine SPE-Wasserelektrolyse oder für Membran-Brennstoffzellen hat. Die typische Zellspannung liegt zwischen -3 und -5 V bei Stromdichten von $0,5 - 2 \text{ A cm}^{-2}$. Der an der Kathode entstehende Wasserstoff wird bei dieser Anwendung an die Atmosphäre abgegeben. Abb. 6.79 zeigt den Einbau des Ozonreaktors in einen Abwasserstrom.

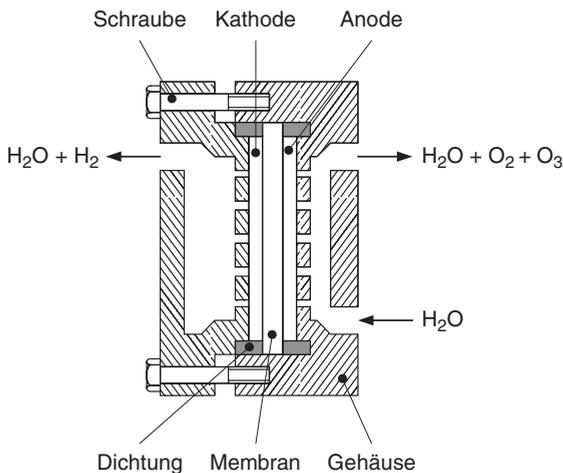


Abb. 6.78 Aufbau der Membrel-Zelle zur elektrochemischen Herstellung von Ozon

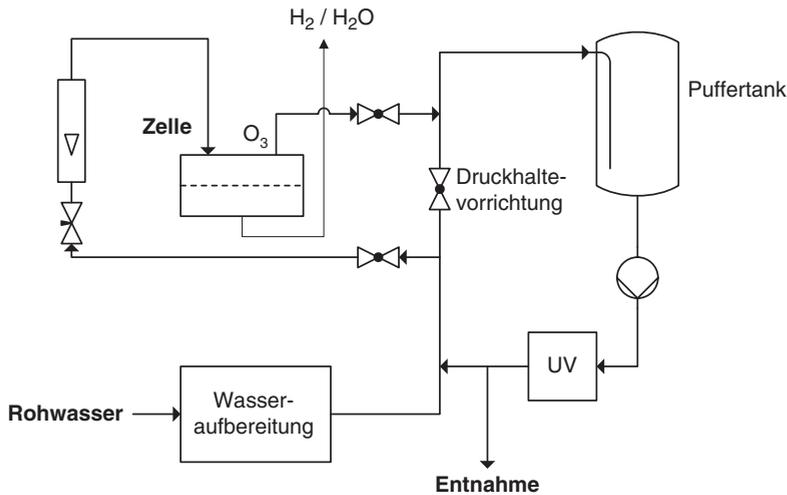


Abb. 6.79 Einbau einer Membranzelle in den Abwasserstrom

Neben der Trinkwasseraufbereitung gibt es weitere Anwendungen für elektrochemisch hergestelltes Ozon:

- Abwasserbehandlungsanlagen
- Schwimmbäder (Ersatz von Chlor)
- Entfernung von Geruch und Farbe in Abwasser durch die Bleichwirkung von Ozon
- Bleichmittel in der Papier- und Zellstoffindustrie
- Entkeimung von Kühlwasserkreisläufen
- Desinfektionsmittel in der Lebensmittelindustrie
- Entkeimung von Klimaanlage
- etc.

Besonders wirkungsvoll ist die Trinkwasserbehandlung mit einer Kombination aus elektrochemisch hergestelltem Ozon und einer Bestrahlung des Wasser mit UV-Licht (eine ausführliche Behandlung der photoelektrochemischen Grundlagen findet sich in [67]).

6.6.6

Elektrochemische Behandlung von Abgasen

Neben den rein chemischen Verfahren zur Abgasreinigung – wie z. B. die Rauchgasentschwefelung und die Entstickung – sind in den letzten Jahren auch einige elektrochemische Verfahren entwickelt worden. Darunter sind Prozesse, bei denen Cl_2 , H_2S , NO_x und SO_2 in wässrigen Lösungen behandelt werden können. Dazu werden sie meist *ex cell* in einer vorgeschalteten Kolonne aus dem Abgas absorbiert und in einem elektrochemischen Reaktor entweder direkt an der Elektrode oder indirekt mit Elektronenüberträgern behandelt [68].

Für SO_2 und NO bzw. NO_2 sind folgende Oxidationsreaktionen von Bedeutung:



Ein Beispiel ist das von der Firma Lurgi entwickelte Peracidox-Verfahren zur Behandlung von SO_2 -haltigen Abgasen [79]. Dabei wird SO_2 mit Peroxodischwefelsäure zu Schwefelsäure oxidiert. Die Peroxodischwefelsäure wird in einem *ex-cell*-Prozeß in einem elektrochemischen Reaktor nach Gl. 6-46 erzeugt. Die mit $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ angereicherte Absorptionsflüssigkeit wird einem Absorber zugeführt, wo das SO_2 aus dem Abgas gewaschen wird.

Da in einem Abgasstrom aus Verbrennungsprozessen neben SO_2 meist auch NO_x enthalten ist, wurden Verfahren entwickelt, beide Gase gleichzeitig zu entfernen. Bei dieser Methode spielt wieder das Redoxsystem $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ als Elektronenüberträger eine Rolle (siehe das Verfahrensfliessbild in Abb. 6.80). In einer Kolonne werden SO_2 und NO in wäßriger Lösung absorbiert und mit Hilfe von Ce^{4+} zu H_2SO_4 und HNO_3 oxidiert. Die Lösung wird durch den elektrochemischen Reaktor gepumpt, in dem Ce^{4+} -Ionen zurückgebildet werden. Wenn die Reaktionslösung eine Konzentration von 30 – 40 % an H_2SO_4 und HNO_3 erreicht hat, wird sie abgezogen und die Salpetersäure durch Destillation abgetrennt [68].

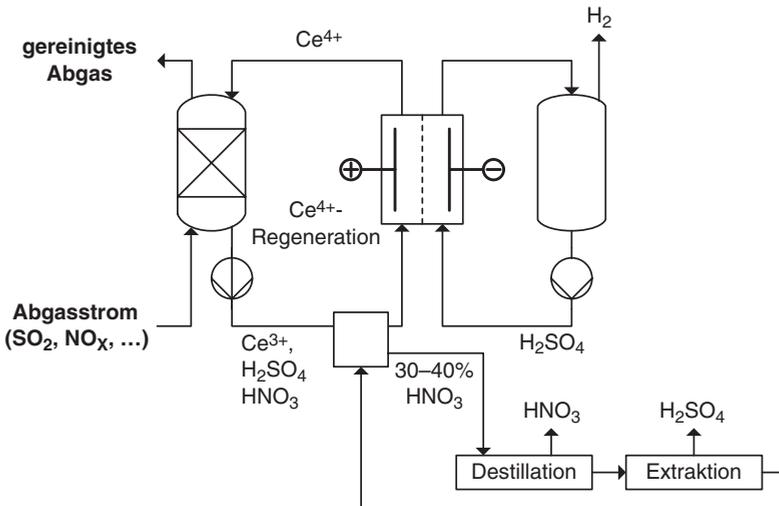


Abb. 6.80 Behandlung von SO_2 und NO_x aus Abgasen durch indirekte Oxidation mit Ce^{4+} -Ionen (nach [68])

Ein weiteres Verfahren zu simultanen Entfernung von SO_2 und NO_x wurde von der Dechema in Frankfurt entwickelt [80]. Das LDP-Verfahren (engl.: *lead dioxide dithionite process*) arbeitet mit Na-Dithionit als Redoxsystem. Es ist insgesamt eine Kombination von einer *ex-cell*-Reduktion von NO_x durch Dithionit zu elementarem Stickstoff mit der Regenerierung des Dithionits an PbO_2 -Anoden und der gleichzeitigen *in-cell*-Oxidation von SO_2 zur Schwefelsäure.

Literatur

- 1 Winnacker-Küchler: *Chemische Technologie*, Bd. 4: Metalle, 4. Aufl., Hanser: München, 1986.
- 2 Zentralverband der Deutschen Aluminiumindustrie e.V., Informationen aus dem Internet, www.aluinfo.de, Sept. 2002.
- 3 E. Zirngiebl: *Einführung in die Angewandte Elektrochemie*, Salle-Sauerländer: Frankfurt/Main, 1993, 279.
- 4 V. de Nora: *VERONICA and TINOR 2000 – New Technologies for Aluminum Production*, Interface, Winter 2002, 20–24.
- 5 P. Arora, V. Srinivasan: *Report on the Electrolytic Industries for the Year 2001*, J. Electrochem. Soc., 149 (2001) K1 – K29.
- 6 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: *Zinc*, Bd. 39, 6. vollst. überarb. Aufl., Wiley-VCH: Weinheim, 2003, 661–683.
- 7 D. Pletcher, F.C. Walsh: *Industrial Electrochemistry*, 2nd Ed., Blackie Academic & Professional: London, Paperback Edition, 1993.
- 8 Degussa AG, Frankfurt (Hrsg.): *Edelmetall-Taschenbuch*, 2. völlig neu bearb. Aufl., Hüthig: Heidelberg, 1995.
- 9 N. Kanani: *Galvanotechnik – Grundlagen, Verfahren, Praxis*, Fachbuchverlag Leipzig, 2000.
- 10 E. Budevski, G. Staikov, W. Lorenz: *Electrochemical Phase Transformation and Growth*, VCH: Weinheim, 1996.
- 11 P.C. Andricacos, L.T. Romankiw: *Magnetically Soft Materials in Data Storage: Their Properties and Electrochemistry*, in: H. Gerischer, C.W. Tobias (Hrsg.), *Advances of Electrochemical Science and Engineering Vol. 3*, VCH: Weinheim, 1994, 227–321.
- 12 J.L. Stojak, J. Fransaer, J.B. Talbot: *Review of Electrocodeposition*, in: H. Gerischer, C.W. Tobias (Hrsg.), *Advances of Electrochemical Science and Engineering Vol. 7*, VCH: Weinheim, 2002, 193–223.
- 13 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: *Electrochemical and Chemical Deposition*, Bd. 11, 6. vollst. überarb. Aufl., Wiley-VCH: Weinheim, 2003, 365–424.
- 14 Arbeitsgemeinschaft Galvano- und Oberflächentechnik (Hrsg.): *Galvanotechnik – Qualität in der Oberflächen-Veredelung*, Broschüre, 2001, Horionplatz 6, 40213 Düsseldorf.
- 15 R. Kreisel: *Verfahrenstechnische Aspekte in der Galvanotechnik*, Chem.-Ing.-Techn., 56 (1991) 439–446.
- 16 Forschungszentrum Karlsruhe, *Informationsbroschüre: Fertigungstechniken, Materialien*, Karlsruhe, 2002.
- 17 D. Osteroth: *Soda, Teer und Schwefelsäure – Der Weg zur Großchemie*, Rowohlt: Hamburg, 1985.
- 18 W. Teltschik: *Geschichte der deutschen Großchemie – Entwicklung und Einfluß in Staat und Gesellschaft*, VCH: Weinheim, 1992.
- 19 U. Müller-Eisen, Bayer AG, Leverkusen, persönliche Mitteilung, Febr. 2003.
- 20 EuroChlor (Hrsg.): *Western European Chlor-Alkali Industry Plant & Production Data 1970–2002*, Broschüre, Brüssel, Dez. 2002.
- 21 P. Schmittinger (Hrsg.): *Chlorine – Principles and Industrial Practice*, Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
- 22 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: *Chlorine*, Bd. 8, 6. vollst. überarb. Aufl., Wiley-VCH: Weinheim, 2003, 186–278.
- 23 O. De Nora: *Anwendung maßbeständiger aktivierter Titan-Anoden bei der Choralkali-Elektrolyse*, Chem.-Ing.-Techn., 42 (1970) 222–226.
- 24 T. Borucinski: *Krupp Uhde's Chloralkali Technology – Ready for the Future*, 10th Krupp

- Uhde Chlorine Symposium, Krupp Uhde GmbH, Dortmund, 1998.
- 25 W. Vielstich: *Zur Energie-Ersparnis bei der Chloralkali-Elektrolyse mit Hilfe einer reversiblen Wasserstoff-Abscheidungs- oder Sauerstoff-Lösungselektrode als Hauptkathode*, Chem.-Ing.-Techn., 34 (1992) 346–349.
 - 26 B. Lüke, A. Ottaviani, R. Beckmann: *UHDE-NORA – Chlorine technology – Targets, Development and latest results*, 11th Chlorine Symposium, Krupp Uhde GmbH, Dortmund, 2001.
 - 27 T. Morimoto, K. Suzuki, T. Matsubara, N. Yoshida: *Oxygen Reduction Electrode in Brine Electrolysis*, Electrochim. Acta, 45 (2000) 4257–4262.
 - 28 F.R. Minz: *Die HCl-Elektrolyse: Ein Beitrag zur Recyclingtechnik*, in: G. Sandstede (Hrsg.), *Elektrochemische Stoffgewinnung – Grundlagen und Verfahrenstechnik*, Dechema Monographien Bd. 125, Frankfurt/M., 1991, 195–203.
 - 29 S. Motupally, D.T. Mah, F.J. Freire, J.W. Weidner: *Recycling Chlorine from Hydrogen Chloride*, Interface: Fall, 1998, 32–36.
 - 30 A. Cornell, B. Hakansson, G. Lindbergh: *Ruthenium-Based Dimensionally Stable Anode in Chlorate Electrolysis-Effects of Electrolyte Composition on the Anode Potential*, J. Electrochem. Soc., 150 (2003) D6–D12.
 - 31 A. Cornell, B. Hakansson, G. Lindbergh: *Ruthenium Based DSA in Chlorate Electrolysis-Critical Anode Potential and Reaction Kinetics*, Electrochim. Acta, 48 (2003) 473–481.
 - 32 H. Wendt, G. Kreysa: *Electrochemical Engineering – Science and Technology in Chemical and Other Industries*, Springer: Heidelberg, 1999.
 - 33 H. Offermanns, G. Dittrich, N. Steiner: *Wasserstoffperoxid in Umweltschutz und Synthese*, Chemie in unserer Zeit, 34 (2000) 150–159.
 - 34 P. Tatapudi, J.M. Fenton: *Electrolytic Processes for Pollution Treatment and Pollution Prevention*, in: In: H. Gerischer, C.W. Tobias (Hrsg.), *Advances of Electrochemical Science and Engineering Vol. 4*, VCH: Weinheim (1995) 363–417.
 - 35 G. Sandstede: *Stand der Technik und Entwicklung der Wasserelektrolyse-Verfahren*, in: G. Sandstede (Hrsg.), *Elektrochemische Stoffgewinnung – Grundlagen und Verfahrenstechnik*, VCH: Weinheim, 1992, 329–355.
 - 36 S. Geitmann: *Wasserstoff & Brennstoffzellen – Die Technik von morgen!*, Hydrogeit: Berlin, 2002.
 - 37 W. Zittel, R. Wurster, W. Weindorf: *Wasserstoff in der Energiewirtschaft*, Ludwig-Bölkow-Systemtechnik GmbH, 1996.
 - 38 J.O.M. Bockris, W. Justi: *Wasserstoff-Energie für alle Zeiten – Konzept einer Sonnen-Wasserstoff-Wirtschaft*, Augustus: Augsburg, 1990.
 - 39 C.-J. Winter, J. Nitsch: *Wasserstoff als Energieträger*, Springer: Berlin, 1992.
 - 40 H. Steeb, H. Aba Oud (Hrsg): *HYSOLAR – Solar Hydrogen Energy, German-Saudi Joint Program on Solar Hydrogen Production and Utilization, Phase II (1992–1995)*, DLR: Stuttgart, 1996.
 - 41 W. Hug, J. Divisek, J. Mergel, W. Seeger, H. Steeb: *Highly Efficient Advanced Alkaline Electrolyzer for Solar Operation*, Int. J. Hydrogen Energy, 17 (1992) 699–705.
 - 42 Solar-Wasserstoff-Bayern GmbH (Hrsg): *Solar-Wasserstoff – Das Projekt in Neunburg vorm Wald*, Informationsbroschüre, München, 1993.
 - 43 N. Römer, K. Hoelner, H. Schüle: *Erfahrungen mit einem SPE-Elektrolyseur und einem fortgeschrittenen alkalischen Elektrolyseur der 100 kW-Klasse im SWB-Projekt*, VDI Bericht, 912 (1992) 37–49.
 - 44 A. Szyska: *Regenerative Energieversorgung am Beispiel des SWP-Projekts Neunburg vorm Wald, unter besonderer Berücksichtigung von Brennstoffzellenanlagen*, VDI Berichte, 1174 (1995) 79–96.
 - 45 H. Barthels (Hrsg): *PHOEBUS Jülich*, Statusbericht der ersten Projektphase 1992–1995, AG Solar Nordrhein-Westfalen, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1995.
 - 46 J. Mergel, H. Barthels: *Auslegung, Bau und Inbetriebnahme eines 26 kW-Wasserelektrolyseurs fortgeschrittener Technik für den Solarbetrieb*, 9. Internationales Sonnenforum, Stuttgart, 28.06.–01.07.1994.
 - 47 J. Divisek, J. Mergel, H. Schmitz: *Advanced Water Electrolysis and Catalyst Stability Under Discontinuous Operation*, Int. J. Hydrogen Energy, 15 (1990) 105–114.
 - 48 J. Divisek, R. Jung, D. Britz: *Potential Distribution and Electrode Stability in a Bipolar Electrolysis Cell*, J. Appl. Electrochem., 20 (1990) 186–195.

- 49 G. Sandstede: *Zur Modul- und Verfahrenstechnik der alkalischen Wasserelektrolyse*, in: W. Lehnert, U. Stimmung (Hrsg.), *Elektrochemische Verfahrenstechnik – Energietechnik, Stoffgewinnung, Bioelektrochemie*, GdCh-Monographie Bd. 9, Frankfurt/M., 1996, 301–314.
- 50 M. Altmann, C. Stiller: *Wasserstoff-Erzeugung in offshore Windparks*, GEO-Studie, Ludwig-Bölkow-Systemtechnik GmbH, Ottobrunn, 2001.
- 51 E. Steckhan, T. Arns, W.R. Heineman, G. Hilt, D. Hoormann, J. Jörissen, L. Kröner, B. Lewall, H. Pütter: *Environmental Protection and Economization of Resources by Electroorganic and Electroenzymatic Syntheses*, *Chemosphere*, 43 (2001) 63–73.
- 52 D. Kyriacou: *Modern Electroorganic Chemistry*, Springer: Heidelberg, 1993.
- 53 H. Pütter: *Industrial Electroorganic Chemistry*, in: H. Lund, O. Hammerich (Hrsg.), *Organic Electrochemistry*, 4. überarb. und erw. Aufl., Marcel Dekker: New York, 2000, 1259–1307.
- 54 J. Jörissen: *Ion Exchange Membranes as Solid Polymer Electrolytes (spe) in Electro-Organic Syntheses Without Supporting Electrolytes*, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 553–562.
- 55 L. Kröner, E. Stechhahn, D. Hoormann, J. Jörissen, H. Pütter: *Leitsalzfreie elektrochemische Oxidation von Ethern*, in: J. Russow, G. Sandstede, R. Staab (Hrsg.) *Elektrochemische Reaktionstechnik und Synthese – Von den Grundlagen bis zur industriellen Anwendung*, GdCh-Monographie Bd. 14, Frankfurt/M., 1999, 484–490.
- 56 D. Hoormann, C. Kubon, J. Jörissen, L. Kröner, H. Pütter: *Analysis and Minimization of Cell Voltage in Electro-Organic Syntheses Using the Solid Polymer Electrolyte Technology*, *J. Electroanal. Chem.*, 507 (2001) 215–225.
- 57 D. Degner: *Organic Electrosynthesis in Industry*, *Topics in Current Chemistry*, Vol. 148, Springer: Heidelberg, 1988, 1–95.
- 58 M.M. Baizer: *Prospects for further Industrial Applications of Organic Synthesis*, *J. Appl. Electrochem.*, 10 (1980) 285–290.
- 59 H. Pütter: *Chancen und Grenzen für neue elektrochemische Prozesse in der chemischen Industrie*, in: U. Stimmung, W. Lehnert, *Elektrochemische Verfahrenstechnik – Energietechnik, Stoffgewinnung, Bioelektrochemie*, GdCh Monographie Bd. 9, Frankfurt/M., 291–300.
- 60 D. Degner: *Scale-Up of Electroorganic Processes: Some Examples for a Comparison of Electrochemical Synthesis with Conventional Syntheses*, in: N. Weinberg, B.V. Tilak (Hrsg.), *Technique of Electroorganic Synthesis*, Part III, Wiley: New York, 251–282.
- 61 H. Jungbluth, G. Lohmann: *Ferrocen als Additiv für Mineralölprodukte*, *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, 47 (1999) 532–536.
- 62 W. Eisenbach, H. Lehmkuhl: *Elektrosynthese von Ferrocen: Entwicklung vom Labor zur Technik*, *Dechema Monographie Bd. 98*, VCH: Weinheim, 1985, 269–289.
- 63 M.M. Baizer: *Paired Electrosynthesis*, in: M.M. Baizer, H. Lund (Hrsg.), *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker: New York, 1991, 1421–1430.
- 64 H. Hannebaum, H. Pütter: *Strom doppelt genutzt: Erste technische „Paired Electrosynthesis“*, *Chemie in unserer Zeit*, 33 (1999) 373–374.
- 65 K. Kramer, P.M. Robertson, N. Ibl: *Indirect Electrolytic Oxidation of Some Aromatic Derivatives*, *J. Appl. Electrochem.*, 10 (1980) 29–36.
- 66 R. Rautenbach: *Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Springer: Heidelberg, 1996, 247–281.
- 67 K. Rajeshwar, J. Ibanez: *Environmental Electrochemistry – Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*, Academic Press: San Diego, 1997.
- 68 K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder: *Electrochemical Approaches to Environmental Problems in the Process Industry*, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2575–2594.
- 69 C. Bliefert: *Umweltchemie*, 3. aktual. Aufl., Wiley-VCH: Weinheim, 2002.
- 70 M. Paidar, K. Bouzek, H. Bergmann: *Influence of Cell Construction on the Electrochemical Reduction of Nitrate*, in: C. Comninellis, M. Doyle, J. Winnick, *Energy and Electrochemical Processes for a Cleaner Environment*, *Electrochemical Society Proceedings Vol. 2001-23*, Pennington, 2001, 129–147.
- 71 H. Cheng, K. Scott, P.A. Christensen: *Electrochemical Hydrodehalogenation of Chlorinated Phenols in Aqueous Solutions – I. Material Aspects*, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) D17–D24.

- 72 H. Cheng, K. Scott, P.A. Christensen: *Electrochemical Hydrodehalogenation of Chlorinated Phenols in Aqueous Solutions – II. Effect of Operating Parameters*, J. Electrochem. Soc., 150 (2003) D25–D29.
- 73 Ch. Comninellis, C. Pulgarin: *Anodic Oxidation of Phenol for Wastewater Treatment*, J. Appl. Electrochem., 21 (1991) 703–708.
- 74 L. Gherardini, P.A. Michaud, M. Panizza, Ch. Comninellis, N. Vatistas: *Electrochemical Oxidation of 4-Chlorophenol for Wastewater Treatment*, J. Electrochem. Soc., 148 (2001) D78–D82.
- 75 M. Panizza, P.A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis: *Anodic Oxidation of 2-Naphthol at Boron-Doped Diamond Electrodes*, J. Electroanal. Chem., 507 (2001) 206–214.
- 76 M. Fryda, Th. Matthée, S. Mulcahy, M. Höfer, L. Schäfer, I. Tröster: *Applications of DIACHEM® Electrodes in Electrolytic Water Treatment*, Interface, Frühjahr 2003, 40–44.
- 77 R.C. Weast, M.J. Astle: *Handbook of Chemistry and Physics*, 63rd Ed., CRC Press: Boca Raton, 1982–1983.
- 78 N. Nelson, T.M. Neustedter: *The CerOx Process: Electrochemical Process for Organic Hazardous Waste Destruction*, in: C. Comninellis, M. Doyle, J. Winnick (Hrsg.): *Energy and Electrochemical Processes for a Cleaner Environment – Proceeding of the International Symposium*, Electrochemical Society Proceedings Vol. 2001-23, Pennington, 2001, 1–12.
- 79 G. Kreysa: *Elektrochemische Umwelttechnik*, Chem.-Ing.-Techn., 62 (1990) 357–365.
- 80 G. Kreysa, K. Jüttner: *Towards a Cleaner Environment Using Electrochemical Techniques*, in: F. Lapique et al. (Hrsg.), *Electrochemical Engineering and Energy*, Plenum Press: New York, 1995, 255–270.

7

Elektrochemische Energietechnik

Die Elektrochemie ist eine zweigeteilte Welt. Ein elektrochemischer Reaktor besteht aus gegenseitig geladenen Komponenten, den Elektroden. Beim Anlegen eines elektrischen Felds von außen ist die Anode positiv, die Kathode negativ geladen, und Ionen werden entsprechend ihrer Ladung zur Wanderung in unterschiedliche Richtungen gezwungen. Beim Umpolen des Reaktors dreht sich die Richtung des Elektronenflusses und die der elektrochemischen Reaktionen um.

Aus energetischer Sicht verbraucht ein Reaktor ihm zugeführte elektrische Energie, wenn er als Elektrolyseur betrieben wird. Er kann aber genauso gut als galvanisches Element elektrische Energie erzeugen. Dies geschieht jedoch nicht aus dem Nichts, sondern durch Umwandlung der in einem Brennstoff gespeicherten chemischen Energie. Dabei gilt auch in der Elektrochemie der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik, daß nämlich die Energieumwandlung nicht vollständig ist.

7.1

Energieumwandlung und elektrochemische Reaktoren

Die Umwandlung von Energie spielt also in der ECVT eine wichtige Rolle. Bisher haben wir uns bei der Behandlung von Verfahren mit der Elektrolyse beschäftigt. Elektrische Energie wird dazu letztendlich durch Stoff- und Energieumwandlungen aus den primären oder fossilen Energieträgern gewonnen. Zu den alternativen Energietechniken zählen die Nutzung der Windenergie, die Photovoltaik und die Wasserkraft. Als nachwachsende Energieträger kommen hier noch die biologisch hergestellten Energieträger, wie Biomasse (Holz, Gräser, etc.) sowie Bio- bzw. Depo-niegas, hinzu. Abb. 7.1 zeigt eine Zusammenstellung der Energieumwandlungstechniken, die für elektrochemische Reaktoren und Verfahren von Interesse sind.

In der elektrochemischen Energietechnik beschäftigt man sich mit der Erzeugung und Speicherung von elektrischer Energie. Die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie geschieht in Batterien und Brennstoffzellen, die man beide auch als galvanische Elemente bezeichnet. Die Speicherung von elektrischer Energie erfolgt mit Hilfe von Batterien und elektrochemischen Kondensatoren (siehe auch Abb. 1.3). Bei der Energiespeicherung unterscheidet man zwischen dem physikalisch-chemischen Prozeß in einer Batterie, der mit chemischen Reaktionen

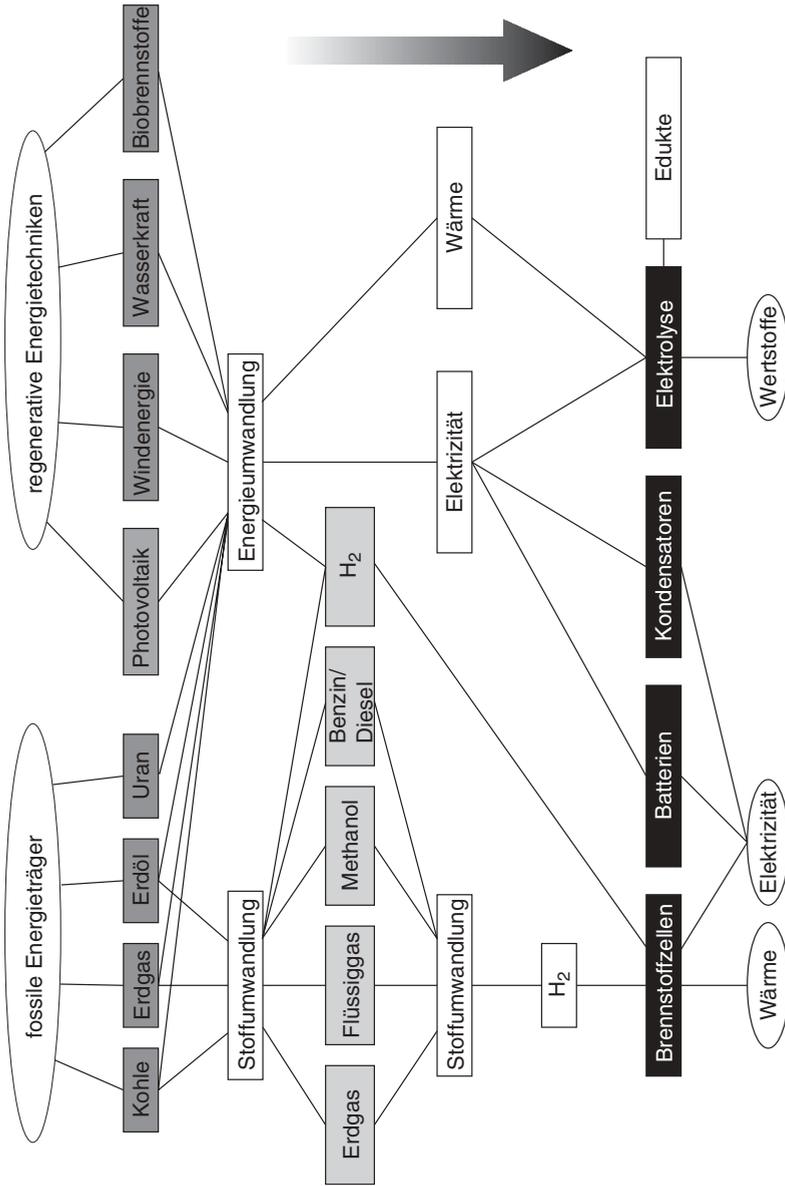


Abb. 7.1 Stoff- und Energieumwandlungen in der ECVT

gekoppelt ist, und dem in einem Kondensator, wo Ionen durch ein äußeres elektrisches Feld in der elektrolytischen Doppelschicht gespeichert werden. In einem elektrochemischen Kondensator findet streng genommen kein Ladungstransfer zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten statt, und Verbindungen im Elektrolyten ändern nicht ihren Oxidationszustand. Es fließen bei der Ladungsspeicherung kapazitive und keine faradayschen Ströme (siehe Abschnitt 2.3.4).

7.1.1

Galvanische Elemente

Galvanische Elemente sind dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionen an den beiden Elektroden freiwillig ablaufen. Wenn beide Elektroden über einen äußeren Leiterkreis mit einer elektronischen Last verbunden werden, geben diese Reaktoren elektrische Energie ab (siehe Abschnitt 2.2).

Galvanische Elemente sollten eine möglichst hohe elektrische Leistung abgeben bzw. eine hohe elektrische Energiemenge erzeugen. Gleichzeitig sollten sie dabei ein geringes Volumen und Gewicht haben. Das bedeutet, daß die Zellspannung möglichst hoch sein und ein hoher Strom über eine lange Zeit fließen sollte. Für die Kathode kommen deshalb Materialien mit einem hohen bzw. positiven, für die Anode entsprechend mit einem möglichst negativen Gleichgewichtspotential in Betracht. Dabei sollte der Elektrolyt chemisch und elektrochemisch stabil bleiben und eine hohe spezifische Leitfähigkeit aufweisen. Aus diesen uns bereits sehr gut bekannten Eigenschaften der aktiven Komponenten eines elektrochemischen Reaktors (siehe Kap. 4) ergeben sich eine Fülle von Kombinationsmöglichkeiten von Anode, Kathode und Elektrolyt, die in Abb. 7.2 in Form eines „Teppichs der galvanischen Elemente“ ausgebreitet wird. Die Aufzählung der Möglichkeiten folgt dabei einer Systematik. In jedem Kasten in Abb. 7.2 steht in der ersten Zeile jeweils links die Verbindung, die in einem galvanischen Element reduziert (die Kathode), und rechts die Substanz, die oxidiert wird (die Anode). Darunter ist der verwendete Elektrolyt genannt. Die in Abb. 7.2. verwendete Reihenfolge der Nennung in der Art „Positive Masse – Negative Masse“ wird im folgenden bei den Batterien beibehalten, wenn die chemischen Symbole verwendet werden. Bei der Namensgebung von Batterien gibt es in der Literatur keine Einheitlichkeit (z. B. sagt man „Nickel/Metallhydrid-Batterie“ aber „Zink/Luft-Zelle“ oder „Silberoxid/Zink-Zellen“, etc.). Bei Brennstoffzellen nennt man zuerst den Brennstoff (z. B. „H₂/O₂-Zelle“), der ja die negative Masse in einem galvanischen Element ist.

Jede der Kombinationsmöglichkeiten in Abb. 7.2 wurde in der Vergangenheit bereits realisiert oder befindet sich zur Zeit in der Entwicklung.

In der Praxis charakterisiert man eine Brennstoffzelle mit ihrer Leistung, eine Batterie dagegen mit ihrer Energie- bzw. Ladungsmenge. Abb. 7.3 gibt dafür die Erklärung, in der das Prinzip einer Batterie und einer Brennstoffzelle skizziert ist.

In einer Batterie ist der Speicher für die aktive Verbindung und die elektrochemische Reaktion am selben Ort. Der Reaktor kann also so viel elektrische Energie abgeben, wie in chemischer Form an den Elektroden vorhanden ist. Soll die spei-

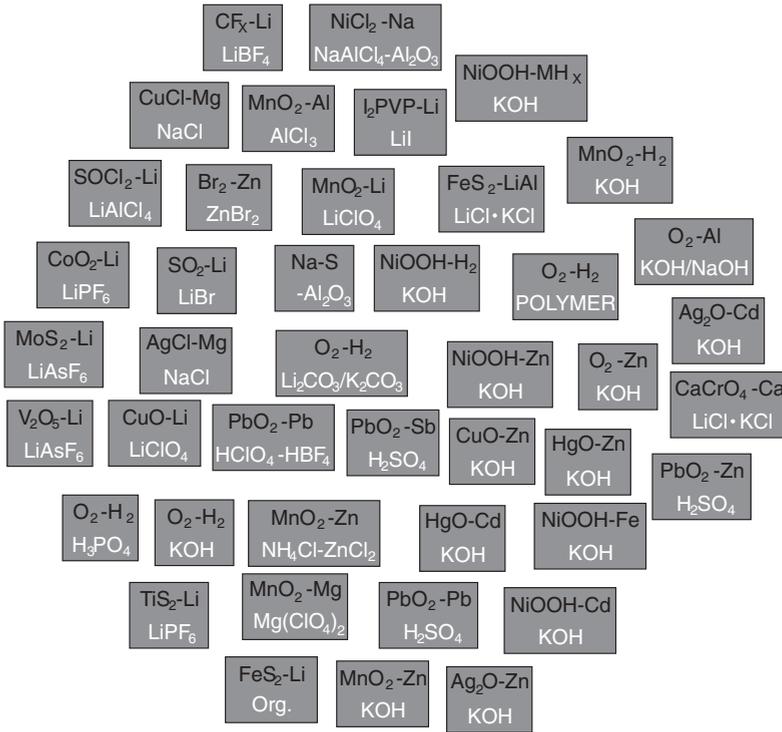


Abb. 7.2 Kombinationsmöglichkeiten von positiver Masse, negativer Masse und einem Elektrolyten in einem galvanischen Element

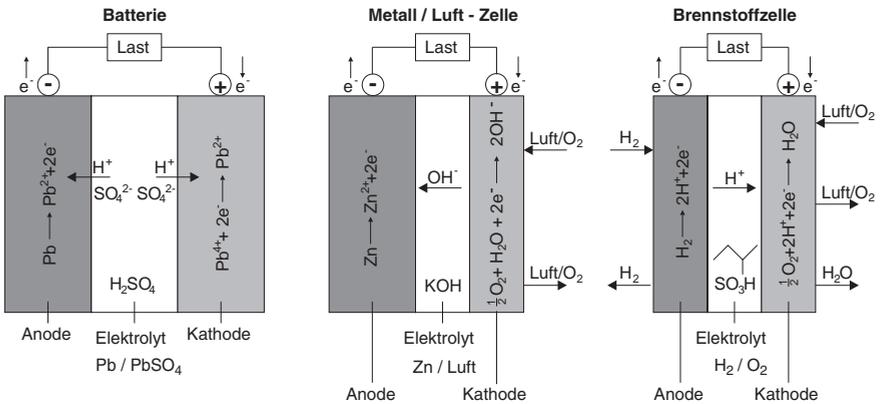


Abb. 7.3 Funktionsprinzip einer Batterie (links) am Beispiel einer Bleibatterie, einer Metall/Luft-Zelle (Mitte) am Beispiel einer Zink/Luft-Zelle und einer Brennstoffzelle (rechts) am Beispiel einer H₂/O₂-Zelle mit einem polymeren Festelektrolyten

cherbare Energie vergrößert werden, muß entsprechend mehr Elektrodenmasse vorhanden sein. Die Energiemenge ist also ein wichtiger Prozeßparameter.

Batterien sind sehr kompakt gebaut, und es sollte bei den Elektrodenreaktionen keine große Volumenänderung auftreten. Phasenänderungen zwischen flüssig/gas oder fest/gas sollten vermieden werden. Im Gegensatz zu den Brennstoffzellen können bei einigen Batterietypen die Reaktionen in der Zelle ohne weitere verfahrenstechnische Maßnahmen elektrisch umgepolt werden: Nach Verbrauch der aktiven Massen, d. h. nach der Entladung der Batterie, können sie durch Elektrolyse wieder regeneriert werden. Die Umkehrreaktion, d. h. der Ladevorgang findet am selben Ort statt. In Abb. 7.3 ist links die Bleibatterie als Beispiel gezeigt und die in den Elektroden ablaufenden Reaktionen. Wir werden auf diese Batterie noch zurückkommen (Abschnitt 7.2.2.1).

Bei Brennstoffzellen ist die Speicherung des Energieträgers und die Energieumwandlung an den Elektroden räumlich voneinander getrennt. In Abb. 7.3 ist auf der rechten Seite als Beispiel eine H_2/O_2 -Zelle mit einem polymeren Festelektrolyten gezeigt (siehe dazu Abschnitt 7.4). Der Brennstoff wird dem Reaktor von außen zugeführt. Je höher der Massenstrom in die Zelle ist, desto größer ist nach dem Faraday-Gesetz der mögliche Stromfluß und damit die Reaktorleistung. Mit den Reaktionen in einer Brennstoffzelle sind im Gegensatz zu Batterien Phasenumwandlungen und damit verbunden große Volumenänderungen möglich. So reagieren bekanntlich in einer H_2/O_2 -Zelle unter Normbedingungen ca. $33\ 000\ \text{cm}^3$ Gase (nämlich ein Mol H_2 und ein halbes Mol O_2) zu $18\ \text{cm}^3$ (ein Mol) flüssigem Wasser. Daraus ergeben sich verfahrenstechnische Konsequenzen für die Konstruktion und den Betrieb von Brennstoffzellen. Batterien dagegen sind autarke Reaktoren und benötigen selbst keine Peripherie. Batterien erfreuen sich beim Endverbraucher deshalb großer Beliebtheit. Brennstoffzellensysteme befinden sich dagegen noch in der Entwicklung, z.T. als Ersatz für Batterien.

Aus reaktionstechnischer Sicht handelt es sich bei Batterien um Tankreaktoren, die im *batch*-Betrieb gefahren werden. Nach Beendigung der elektrochemischen Reaktionen ist die Batterie entladen und wird entweder entsorgt, wenn es eine Primärbatterie ist, oder im Fall einer Sekundärbatterie wieder aufgeladen. Eine Brennstoffzelle ist dagegen ein kontinuierlich betriebener Durchflußreaktor, der theoretisch bei ständig nachgeführtem Brennstoff und Oxidant jahrelang im Dauerbetrieb laufen kann. Im Gegensatz zu einem Elektrolyseur, in dem der Elektrolyt zur Erhöhung des Stofftransports bewegt oder durch den Reaktor gefördert wird, ist der Elektrolyt in einer Brennstoffzelle ortsfest und die Edukte (meist H_2 und Luft) werden durch den Reaktor geleitet.

Eine Zwitterform stellt die Metall/Luft-Zelle dar. Sie steht nicht nur in Abb. 7.3 zwischen einer Batterie und einer Brennstoffzelle. Auf der einen Seite ist ein Metall, wie z. B. Zn, Mg oder Al, als Brennstoff fest mit der Anode verbunden und stellt damit eine Batterieelektrode dar. Auf der anderen Seite wird Luft kontinuierlich wie bei einer Brennstoffzelle dem Reaktor zugeführt. Beispiele für diese galvanischen Elemente sind Al/Luft-, Mg/Luft- und Zn/Luft-Zellen (siehe Abschnitt 7.2.4). Man kann also in diesem Fall wirklich von einer „Brennstoffzellenbatterie“ sprechen. Dieser Begriff wurde übrigens früher auch in der Literatur für die reinen Brenn-

stoffzellen verwendet [1]. Metall/Luft-Zellen zeichnen sich durch eine hohe Energiedichte aus, weil bei ihnen der Sauerstoff als Reaktionspartner nicht in der Zelle mitgeführt zu werden braucht, sondern der Umgebungsluft entnommen wird.

7.1.2

Energiespeicherung

Die Speicherung von elektrischer Energie in einer Batterie und in einem elektrochemischen Doppelschichtkondensator unterscheiden sich grundsätzlich voneinander. Bei einem herkömmlichen elektrostatischen Kondensator ist die gespeicherte Energie proportional zur angelegten Spannung. Die Spannungsobergrenze wird durch die Durchbruchspannung des Dielektrikums bestimmt. Die Vorgänge sind bei einem elektrochemischen Doppelschichtkondensator analog (siehe Abschnitt 7.3). Die Grundlagen wurden bereits in der Diskussion der elektrolytischen Doppelschicht behandelt, und der Lade- und Entladevorgang in einem Doppelschichtkondensator ist schematisch in Abb. 2.21 gezeigt.

Die gespeicherte Energie E ergibt sich aus der Ladungsmenge und der Zellspannung:

$$E = \frac{1}{2} \cdot Q \cdot U_Z \quad (7-1)$$

Die Energiespeicherung in einer Batterie ist dagegen mit dem Auftreten von elektrochemischen Redoxreaktionen an den Elektroden gekoppelt. Die gespeicherte Energie wird mit der maximalen Nutzarbeit bzw. der Freien Enthalpie gleichgesetzt und ist proportional der Spannung zwischen den Elektroden (siehe Abschnitt 2.2). Mit der Ladung ist die Energie in einer Batterie:

$$E = \Delta_R G = -Q \cdot U_Z \quad (7-2)$$

Die Eigenschaften einer Batterie im Vergleich zu einem Superkondensator sind in Tab. 7.1 zusammengefaßt. Die für die Anwendung wichtigen Vor- und Nachteile von Batterien und Superkondensatoren sind in Tab. 7.2 gegenübergestellt.

In der Batterietechnologie (siehe Abschnitt 7.2) spricht man von der Kapazität als die Menge der gespeicherten Ladung im Reaktor und verwendet die Einheit Ah. Die Kapazität bei Batterien entspricht also von der Einheit her einer Ladung. Diese Begriffsbildung ist insofern irreführend, als daß damit nicht die Kapazität C eines Kondensators gemeint ist, der die Einheit F (Farad) hat. Der Begriff der Kapazität hat sich jedoch in der Batterietechnologie eingebürgert.

In einem umfassenderen Sinn sollte man unter dem Begriff der elektrochemischen Energiespeicherung auch die Wasserelektrolyse hinzuzählen (siehe Abschnitt 6.3.4). Dieser Prozeß ist ja nichts anderes als die Umkehrung der Brennstoffzellenreaktion. Elektrische Energie wird bei der Wasserelektrolyse in chemische Energie umgewandelt und in Form des sekundären Energieträgers Wasserstoff gespeichert (siehe dazu auch Abb. 6.42).

Tab. 7.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften von Batterien und elektrochemischen Kondensatoren (ideales Verhalten)

Batterie	Elektrochemischer Kondensator
– Freie Enthalpien der elektrochemisch aktiven Verbindungen bestimmen die Zellspannung	– Kondensatorspannung wird begrenzt durch Zersetzungsspannung des Elektrolyten
– Masse der aktiven Verbindung in den Elektroden legt die maximal speicherbare Energie fest	– Ionenkonzentration im Elektrolyten bestimmt die gespeicherte Ladungsmenge
– bei konstantem Entlade/Ladestrom ist Zellspannung nahezu konstant	– ein konstanter Entlade- oder Ladestrom führt zur linearen Spannungsänderung
– faradaysche Ströme durch elektrochemische Reaktionen	– kapazitive Ströme durch Laden/Entladen der elektrolytischen Doppelschicht
– Irreversibilitäten beim Laden/Entladungen führt zu begrenzter Lebensdauer mit maximal 1000 – 2000 Zyklen	– hohe Reversibilität und damit $10^4 - 10^6$ Lade/Entladezyklen

Tab. 7.2 Vor- und Nachteile von Batterien und elektrochemischen Kondensatoren

	Elektrochemischer Doppelschichtkondensator	Batterie
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> – hohe Leistungsdichte – kurze Ladezeiten – sehr lange Lebensdauer – sicher gegen Kurzschluß – wartungsfrei – Laden bei kleinen Strömen – geringes Gewicht 	<ul style="list-style-type: none"> – hohe Energiedichte – geringe Selbstentladung – „flache“ Entladekurve – Variationsbreite in Größe und Kapazität – eingeführtes Produkt
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> – geringe Energiedichte – Selbstentladung nach ca. 40 Tagen, abhängig vom Typ – Leistungselektronik erforderlich 	<ul style="list-style-type: none"> – lange Ladezeiten – geringe Lebensdauer – ca. 2000 Lade/Entladezyklen – hohe Recycling-Kosten – Ladekontrolle notwendig

7.2

Batterien

Der Begriff der „Batterie“ stammt aus dem Militär. Eine Batterie besteht nämlich aus einer Vielzahl zusammengeschalteter galvanischer Elemente identischer Bauart. Als die erste Batterie im heutigen Sinne gilt die Voltasche Säule (siehe dazu [2]), die aus abwechselnd übereinander gestapelten Plättchen aus Zink und Kupfer besteht. Zwischen den Metallplatten wurden Scheiben aus Karton oder Baumwolltuch gelegt, die mit verdünnter Kochsalzlösung oder Lauge getränkt waren und als Separator dienten. Volta beobachtete, daß sich die Spannung addierte, wenn

mehrere solcher Wiederholeinheiten übereinandergestapelt wurden, und der Stromfluß zunahm, wenn die Flächen der Metallplatten vergrößert wurden.

Mit den heutigen Kenntnissen aus der Elektrochemie und Thermodynamik können wir natürlich Voltas Beobachtungen erklären (siehe Abschnitt 2.2). Heute sind Batterien unterschiedlichster Größe und Eigenschaften aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken.

7.2.1

Einführung

Seit der Entdeckung und dem Bau der ersten „Batterie“ durch Volta 1799/1800 sind, wie in Abb. 7.2 gezeigt, zahlreiche Batteriesysteme entwickelt worden (zur Einführung in die Batterietechnologie siehe z. B. auch [3]).

Bei der Energieumwandlung und der damit gekoppelten Speicherung unterscheidet man zwischen Primär- und Sekundärbatterien. Bei einer Primärbatterie kann die Energieumwandlung nur in eine Richtung erfolgen, d. h. diese Zellen können nach der Entnahme der elektrischen Ladung nicht wieder aufgeladen werden. Bei den wiederaufladbaren Sekundärbatterien ist die Energieumwandlung zwischen chemischer und elektrischer Energie in beiden Richtungen möglich und theoretisch beliebig oft wiederholbar.

Anwendung finden Primärbatterien vorwiegend im portablen Bereich, d. h. bei kleinen elektronischen Geräten, wie Kameras, Videorecorder, elektronisches Spielzeug, etc., 1997 wurden beispielsweise weltweit 35 Milliarden Zink/Braunstein-Primärzellen verkauft, die z. Z. noch den Markt gegenüber neuen Entwicklungen, wie Lithiumbatterien, dominieren [4]. Bei stationären Anlagen besetzen Batterien dagegen nur ein Nischenmarkt (z. B. als Notstromaggregate). Im Zuge der wachsenden Umweltbelastung durch den Verkehr werden Batterien auch als Energiespeicher in Fahrzeugen diskutiert, weil Elektrofahrzeuge vor Ort dann schadstofffrei sind. Für diese Anwendung werden wiederaufladbare Batterien bevorzugt, die hohe Leistungen und große Energiemengen haben. Von den ca. 38 Milliarden verkauften Batterien weltweit (primär und sekundär) haben jedoch die wiederaufladbaren Zellen 1997 nur einen Anteil von 7% [4].

Hochwertige Primärbatterien für portable Anwendungen zeichnen sich durch eine hohe Energiedichte aus. Abb. 7.4 stellt die praktisch erreichbaren Energiedichten von kommerziell verfügbaren Primär- und Sekundärbatterien gegenüber. Bezahlt wird die höhere Energiedichte von Primärbatterien dadurch, daß man diese Zellen nicht wiederverwenden kann und der Energieaufwand für deren Herstellung ca. zehnmal höher ist, als die in der Batterie gespeicherte Energie [4].

Je nach Anwendungsfall (z. B. Energiespeicher für implantierte Herzschrittmacher, Verwendung in der Gebrauchselektronik, in elektrisch angetriebenen Fahrzeugen) ergeben sich unterschiedliche Anforderung an die Batterie (siehe Tab. 7.3). Für Mobiltelefone und Elektrofahrzeuge sollten wiederaufladbare Batterien eine hohe Zahl von Lade/Entlade-Zyklen bei gleichbleibenden Eigenschaften zeigen. Im medizinischen Bereich beispielsweise sollte eine Primärbatterie eine möglichst lange Lebensdauer und damit einen entsprechend großen Energieinhalt haben.

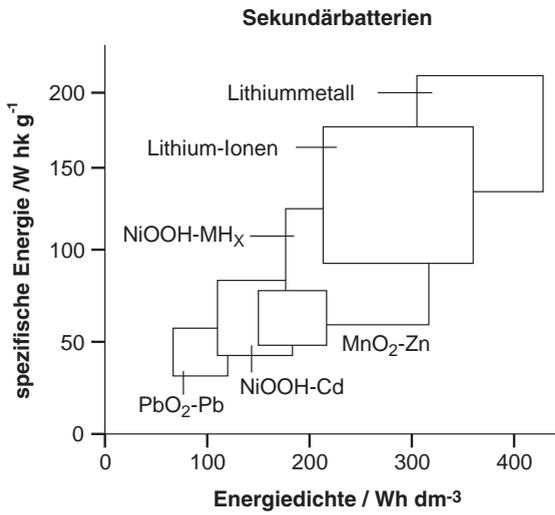
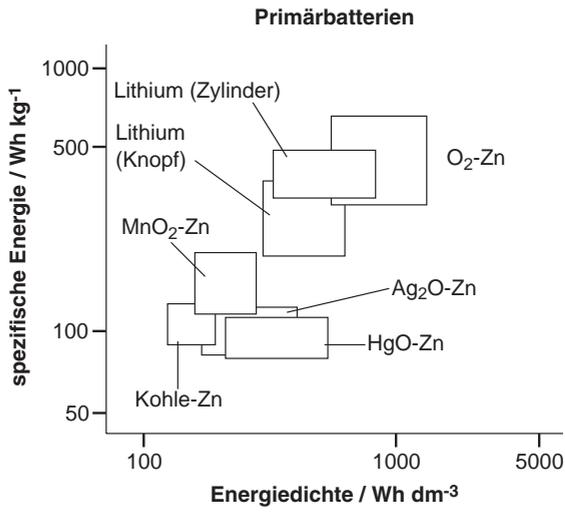


Abb. 7.4 Spezifische Energie und Energiedichten von Primär- und Sekundärbatterien

Tab. 7.3 Geforderte Spezifikationen für Batterien in Abhängigkeit von den Anwendungen

Parameter	Herzschrittmacher	Elektronische Geräte	Elektrofahrzeug
Zellspannung / V	1 – 3	1 – 3	90 – 400
speicherbare Ladungsmenge / Ah	0,5	0,1 – 0,5	10 000 – 20 000
Größe	einige cm ³	einige cm ³	0,1 – 0,5 m ³
Lebensdauer	Primärzelle	Primärzelle oder Sekundärzelle mit einigen Entlade/Ladezyklen, evt. mit Ladegerät	Sekundärbatterien > 600 Tiefenentladungen
spez. Energie / Wh kg ⁻¹			> 50
spez. Leistung / W kg ⁻¹	10 ⁻³ – 5 × 10 ⁻³	1 – 4	> 20 (konstant) > 100 (für 20 s)
Speicherwirkungsgrad / %	unerheblich	unerheblich	> 60
Temperatur / K	310	273 – 313	253 – 313
Gebrauch	konstanter Betrieb für einige Jahre	hohe Lagerfähigkeit (geringe Selbstentladung) Betriebszeit von einigen Millisekunden bis Stunden	geringe Selbstentladung intermittierender Betrieb über gesamten Leistungsbereich
Instandhaltung	keine	gering	gering
Zuverlässigkeit	extrem hoch	hoch	sehr hoch
Kosten	relativ unbedeutend	nicht bedeutend	Elektroantrieb (Batterie + Elektromotor) sollte mit Verbrennungsmotor konkurrieren können
Markt	10 ⁵ pro Jahr	viele Millionen pro Jahr	einige Millionen pro Jahr

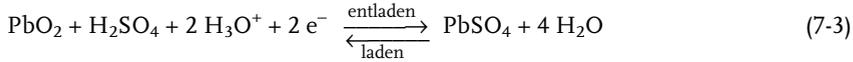
7.2.2

Elektrochemie der Batterien

Man bezeichnet in der Batterietechnik die Kathode als die positive aktive Masse. Sie nimmt beim Entladen einer Batterie Elektronen auf und wird damit selbst reduziert. Die Anode ist die negative aktive Masse, die beim Entladen oxidiert wird. Dem galvanischen Element kann auf diese Weise elektrische Energie entnommen werden, die der thermodynamischen Freien Standardenthalpie $\Delta_R G^\theta$ während der Batteriereaktion entspricht (exergonische Reaktion). Beim Aufladen wird der Batterie elektrische Energie zugeführt, und die Prozesse kehren sich um (endergonische Reaktion) (siehe auch Tab. 2.6).

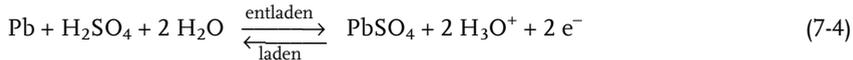
7.2.2.1 Elektrochemische Reaktionen

Die Funktionsweise einer wiederaufladbaren Batterie soll an dem bekannten Bleiakkumulator verdeutlicht werden. Die aktiven Massen sind hier Blei und Bleidioxid. Die positive aktive Masse – Bleidioxid (PbO_2) – wird beim Entladen zu Bleisulfat (PbSO_4) reduziert:



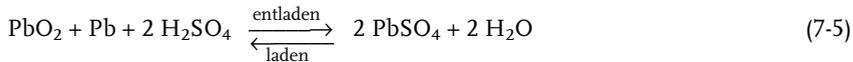
$$\varphi_{00} = + 1,685 \text{ V vs. NHE}$$

An der Anode (negative aktive Masse) wird Blei zu Bleisulfat oxidiert:



$$\varphi_{00} = - 0,356 \text{ V vs. NHE}$$

Die Gesamtreaktion ist dann:



Die Gleichgewichtsspannung einer PbO_2/Pb -Zelle ergibt sich aus der Differenz der Einzelpotentiale für die Elektrodenreaktionen. Unter Standardbedingungen ist:

$$U_{00} = \varphi_{00}(\text{Kathode}) - \varphi_{00}(\text{Anode}) = 2,04 \text{ V} \quad (7-6)$$

Der Elektrolyt in einer PbO_2/Pb -Zelle ist Schwefelsäure, die in diesem Fall auch aktiv an den Elektrodenreaktionen teilnimmt. Schwefelsäure wird beim Entladevorgang der Batterie verbraucht, es tritt eine Verdünnung ein und die Dichte der Säure sinkt. Früher hat man die Abnahme der Säuredichte während der Entladung ausgenutzt, um den Ladezustand des Bleibatterie in Fahrzeugen zu ermitteln.

Ein Nachteil bei der Verwendung von flüssiger Schwefelsäure ist, daß die Bleibatterie nicht positionsunabhängig ist. Sie sollte ständig senkrecht aufgestellt werden, damit die „Batteriesäure“ nicht ausläuft.

Die Positionsunabhängigkeit der Bleibatterie wird durch die Immobilisierung des Elektrolyten ermöglicht. Dies geschieht entweder durch die Verwendung eines hochporösen Separators, der die Säure aufsaugt, oder durch die Bildung eines Gелеlektrolyten durch Zugabe von hochdisperssem SiO_2 -Pulver. Auf diese Weise gelangt man zu einer wartungsfreien Batterie, dem sogenannten verschlossenen Blei/Gel-Akkumulator (engl.: *valve regulated lead acid*, VRLA), der heute als Starterbatterie in Fahrzeugen und in vielen industriellen Bereichen eingesetzt wird.

Nebenreaktion beim Laden und Entladen einer PbO_2/Pb -Zelle ist die Wasserelektrolyse. Dazu tritt die Korrosion des Pb-Gitters an der positiven Elektrode auf, das als Stromableiter für das PbO_2 dient (zum Aufbau einer Batterie siehe auch Abb. 7.9 in Abschnitt 7.2.3). Die Wasserelektrolyse und die Gitterkorrosion beim Aufladen

7.2.2.2 Spezifische Ladung, Kapazität und Energie von Batterien

Jede Batterieelektrode kann entsprechend ihrer Masse elektrische Ladungen abgeben (Anode) oder aufnehmen (Kathode). In der Batterietechnik gibt man die spezifische Ladung Q_{spez} eines Elektrodenmaterials an. Mit dem Faraday-Gesetz und dem Molekulargewicht M_{AM} der aktiven Masse (AM) ergibt sich der theoretische Wert für Q_{spez} :

$$Q_{\text{spez}} = \frac{Q}{m_{\text{AM}}} = \frac{z \cdot F}{M_{\text{AM}}} \quad (7-7)$$

Man bezieht die spezifische Ladung meist auf 1 kg der Aktivmasse und verwendet die Einheit A h kg^{-1} . So kann für jede beliebige aktive Elektrodenmasse die spezifische Ladung berechnet werden. Sie ist ein wichtiger Wert für die Auslegung einer Batterie. Mit der Masse der Elektrode wird die maximal speicherbare Energie festgelegt.

Beispiel 7.1

Die theoretische Ladungsmenge einer Pb-Anode wird wie folgt berechnet. Das Atomgewicht von Blei ist $M_{\text{AM}} = 207 \text{ g mol}^{-1}$. Mit Gl. 7-7 ist dann $Q_{\text{spez}}(\text{Pb})$ mit $z = 2$ (siehe Gl. 7-4):

$$Q_{\text{spez}}(\text{Pb}) = \frac{2 \cdot 26,8 \cdot \text{Ah} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,2072 \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 258,7 \cdot \text{Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$$

In den Tab. 7.4 und 7.5 sind die spezifischen Ladungen einiger gebräuchlicher Aktivmassen zusammengestellt. Bei der Angabe des theoretischen Werts wird nur jeweils das Atom- bzw. Molekulargewicht des aktiven Materials berücksichtigt, d. h. die Masse des beteiligten Lösungsmittels geht in die Rechnung nicht mit ein.

Tab. 7.4 Negative Massen für Batterien

Material	Atom/Molekulargewicht / g mol^{-1}	Elektrodenreaktion	Spez. Ladung / Ah kg^{-1}	φ_{00} / V vs. NHE
LaNi_5H_6	438,4	$\text{LaNi}_5\text{H}_6 + 6 \text{OH}^- \rightarrow \text{LaNi}_5\text{H}_5 + 6 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{e}^-$	366,7	± 0
Pb	207,20	$\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \text{e}^-$	259	-0,356
Cd	112,42	$\text{Cd} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2 \text{e}^-$	477	-0,809
Zn	65,38	$\text{Zn} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2 \text{e}^-$	820	-1,25
Na	22,99	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	1168	-2,71
Li	6,94	$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$	3862	-3,05

Tab. 7.5 Positive Massen für Batterien

Material	Molekulargewicht / g mol ⁻¹	Elektrodenreaktion	Spez. Ladung / Ah kg ⁻¹	φ_{00} / V vs. NHE
PbO ₂	239,2	PbO ₂ + H ₂ SO ₄ + 2 H ₃ O ⁺ + 2 e ⁻ → PbSO ₄ + 4 H ₂ O	224	1,685
MnO ₂	86,9	2 MnO ₂ + 2 H ₂ O + 2 e ⁻ → 2 MnOOH + 2 OH ⁻	308	1,10
		MnO ₂ + 2 H ₂ O + 2 e ⁻ → Mn(OH) ₂ + 2 OH ⁻	617	0,70
AgO	123,9	AgO + H ₂ O + 2 e ⁻ → Ag + 2 OH ⁻	432	0,608
NiOOH	91,7	2 NiOOH + 2 H ₂ O + 2 e ⁻ → 2 Ni(OH) ₂	294	0,450
HgO	216,6	HgO + H ₂ O + 2 e ⁻ → Hg + 2 OH ⁻	247	0,098

Neben den in Tab. 7.4 und 7.5 aufgeführten Beispielen sind – wie in Abb. 7.2 angedeutet – eine Vielzahl von Aktivmassen für Batterieanwendungen entwickelt worden. Jedoch werden die hier aufgeführten Aktivmassen am häufigsten für den Aufbau von Primär- und Sekundärzellen unterschiedlichster Größe verwendet.

Die Herstellung und Charakterisierung von Elektrodenmaterialien und Elektrolyten für Batterien ist eine Domäne der anorganischen und organischen Materialwissenschaften. Hier gilt es, die Strukturen der Festkörperverbindungen zu untersuchen und ihre chemische Zusammensetzung und physikalisch-chemischen Eigenschaften hinsichtlich der gewünschten elektrochemischen Reaktion zu optimieren. Es handelt sich hier z. T. um sehr komplexe elektrochemische Reaktionen. Mit dem Entlade- und Ladevorgang ändert sich beispielsweise in vielen Fällen die Struktur des Materials. Ionen gehen aus dem Festkörper in den Elektrolyten über oder werden in das Gitter eingebaut. Man spricht bei diesen Vorgängen auch von Reaktionen in der Elektrode und nicht nur von den Prozessen an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt (siehe Reaktionstyp Abb. 1.11 und Abschnitt 1.4.6.3). Aktuelle Forschungsergebnisse über Materialentwicklung für Batterien finden sich z. B. in [6].

Eine wichtige Forderung an das Material der Batterieelektroden ist, daß die elektrochemischen Reaktionen schnell erfolgen. Bei der Kombination zweier Elektroden mit unterschiedlichen Potentialen wird nicht nur die Batteriespannung hoch, sondern durch eine schnelle elektrochemische Kinetik bei den beiden Entladevorgängen könnte der Batterie auch ein hoher Strom entnommen werden. Damit würde die Batterieleistung steigen. Um dies zu erreichen, müssen die Widerstände in den Elektroden minimiert werden. Folglich können nur elektrisch leitfähige Verbindungen verwendet werden. Meist besteht die Elektrode aus einem Komposit von feinverteiltem Aktivmaterial (Pulver oder Fasern), Zusatzstoffen und Bindern. Das Ziel ist eine möglichst einheitliche Nutzung des Aktivmaterials (gleichmäßige Stromverteilung). Die Reaktionsflächen zum Elektrolyten sollten möglichst groß sein. Dies wird durch hohe innere Oberflächen (hohe Porosität) des Materials erreicht. Gleichzeitig muß die Benetzung des Elektrolyten gewährleistet sein. Wir haben es also mit porösen Elektroden zu tun (siehe Abschnitt 4.2.3.1 und als Beispiel für eine poröse Elektrode die Daten zu EMD in Tab. 4.9).

Während die einzelnen Aktivmassen an Hand ihrer spezifischen Ladung charakterisiert werden (Tab. 7.4 und 7.5) ist für die gesamte Batterie die Leistung und der Energieinhalt von Interesse. Dazu wird zuerst die theoretische speicherbare Ladungsmenge Q_{spez} einer Batterie definiert, das ist die theoretische Ladungsmenge bezogen auf die Masse der Aktivmaterialien. Leider verwendet man hierbei in der Batterietechnologie oft den Begriff „Kapazität“, gemeint ist jedoch eine Ladungsmenge! Man sollte deshalb zur Vermeidung von Mißverständnissen stets von einer speicherbaren Ladungsmenge sprechen und nicht von Kapazität.

Die theoretisch speicherbare Ladungsmenge berechnet sich aus dem Gesamtmolekulargewicht aller an den elektrochemischen Reaktionen an Anode und Kathode beteiligten Komponenten i und der Zahl der ausgetauschten Elektronen:

$$Q_{\text{spez}} = \frac{Q}{\sum_i m_i} = \frac{z \cdot F}{\sum_i M_i} \quad (7-8)$$

Die theoretische spezifische Energie einer Batterie berechnet sich aus der theoretisch speicherbaren Ladungsmenge und der Gleichgewichtsspannung:

$$E_{\text{spez}} = Q_{\text{spez}} \cdot U_0 \quad (7-9)$$

Beispiel 7.2

Für die PbO_2/Pb -Zelle (Bleiakkumulator) ergeben sich unter Beachtung der Reaktionsgleichung 7-5 und mit Gl. 7-6, 7-8 und 7-9 folgende theoretische Werte:

$$\begin{aligned} Q_{\text{spez.}} &= \frac{2 \cdot F}{\left(M_{\text{Pb}} + M_{\text{PbO}_2} + 2 \cdot M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \right)} = \frac{2 \cdot 26,8 \cdot \text{Ah} \cdot \text{mol}^{-1}}{(0,207 + 0,239 + 2 \cdot 0,098) \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 83,48 \cdot \text{Ah} \cdot \text{kg}^{-1} \\ E_{\text{spez}} &= 83,48 \cdot \text{Ah} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 2,04 \cdot \text{V} = 170,3 \cdot \text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

In der Realität wird die spezifische speicherbare Ladungsmenge einer kompletten Batterie durch das Gewicht der elektrochemisch nutzbaren Aktivmasse bestimmt. Aus reaktionstechnischen Gründen ist die nutzbare Aktivmasse geringer als das eingesetzte Elektrodenmaterial (siehe dazu Abschnitt 7.2.3). In der praktisch speicherbaren Ladungsmenge Q_{prakt} wird die tatsächlich gemessene Ladungsmenge auf das Gesamtgewicht der Batterie bezogen. Sie ist damit eine spezifische Größe, und Q_{prakt} hat die Einheit Ah kg^{-1} bzw. C kg^{-1} . Neben der Masse der aktiven Komponenten i kommen dann noch die Gewichtsanteile m_j der reaktorspezifischen Komponenten j , wie Stromkollektoren, Kontakte und Gehäuse, dazu:

$$Q_{\text{prakt}} = \frac{Q_{\text{gem}}}{m_{\text{Batterie}}} = \frac{Q_{\text{gem}}}{\sum_i m_i + \sum_j m_j} \quad (7-10)$$

Q_{gem} ist ein experimentell ermittelter Wert für die gespeicherte Ladungsmenge und hat die Einheit Ah.

Beim Entladen fließt ein Strom, der durch die Widerstände in der Batterie (begrenzte ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten und kinetische Verluste an den Elektroden) zu einer Herabsetzung der Zellspannung einer Batterie von der Gleichgewichtsspannung U_0 zur praktischen Zellspannung U_Z führt. Die tatsächlich erreichbare spezifische Energie E_{prakt} einer Batterie (in der Einheit Wh kg^{-1}) ist dann folglich:

$$E_{\text{prakt}} = Q_{\text{prakt}} \cdot U_Z = \frac{Q_{\text{gem}} \cdot U_Z}{\sum_i m_i + \sum_j m_j} \quad (7-11)$$

Die gespeicherte elektrische Energie kann auch auf das gesamte Batterievolumen bezogen werden, und man erhält die Energiedichte $E_{\text{prakt,vol}}$ in der Einheit Wh dm^{-3} :

$$E_{\text{prakt,vol}} = \frac{Q_{\text{prakt}} \cdot U_Z}{V_{\text{Batterie}}} \quad (7-12)$$

Die theoretischen und praktischen Werte unterscheiden sich erheblich voneinander. In Tab. 7.6 ist beispielsweise die Reduzierung der theoretischen spezifischen Energie am Beispiel eines realen Bleiakкумуляtors gezeigt. Der praktische Wert berücksichtigt eben den gesamten Reaktoraufbau. Mehr dazu in Abschnitt 7.2.3.

Tab. 7.6 Vergleich der theoretischen und praktischen Energiedichten für eine PbO_2/Pb -Batterie [7]

	theoretischer Wert	praktischer Wert
Zellspannung	$U_0 = 2,04 \text{ V}$	$U_Z = 1,8 \text{ V}$
spezifische Energie / Wh kg^{-1}	170	20
Gewichtsanteile / kg kWh^{-1} :		
positive Elektrode (PbO_2)	2,188	12,308
negative Elektrode (Pb)	1,895	10,989
Elektrolyt ($2 \times \text{H}_2\text{SO}_4$)	1,793	3,516
Wasser		5,275
Pb-Kollektor		11,868
Behälter, Kontakte, Gehäuse		6,154
gesamt / kg kWh^{-1}	5,876	50,11

7.2.2.3 Charakterisierung von Batterien

Zur Ermittlung der charakteristischen Kenngrößen werden die Batterien unter definierten Bedingungen entladen und geladen [8]. Die Batterien werden zu diesem Zweck an eine steuerbare elektronische Last angeschlossen. Bei einer vorgebbaren konstanten Stromstärke – dem Entladestrom – wird die Batteriespannung über die Entladezeit aufgezeichnet.

Entladeströme werden in der Praxis als Vielfaches der Nennkapazität mit der Bezeichnung C_x angegeben. Dabei steht x für die Anzahl der Stunden. Der Entladestrom errechnet sich aus der Nennkapazität, die sich aus der Masse der eingesetz-

ten Elektrodenmaterialien für Anode und Kathode ergibt und vom Hersteller angegeben werden muß:

$$I_{\text{Entlade}}/A = \frac{\text{Nennkapazität}/\text{Ah}}{\text{Stunden}/h} \quad (7-13)$$

Für eine Batterie mit einer Nennkapazität von 50 Ah bedeutet demnach eine C 5-Entladung, daß ein Entladestrom von 10 A eingestellt werden muß.

Die nutzbare elektrische Energie in einer Batterie ist abhängig vom Entladestrom. Wenn dieser hoch ist, tragen die verschiedenen Widerstandsanteile zur Wärmeentwicklung in der Zelle und damit zu Verlusten bei. Umgekehrt kann man einer Batterie mehr elektrische Energie entnehmen, wenn man sie bei kleinen Stromstärken entlädt. Bei der Angabe der spezifischen Energie bzw. der Energiedichte sollte deshalb stets der Entladestrom angegeben werden. In der Batterietechnik und insbesondere in der Fahrzeugtechnik (siehe Anwendungen, Abschnitt 7.2.5) werden die praktisch speicherbare Ladungsmenge bzw. „Kapazität“ bei einer C 5-Entladung ermittelt und von den Herstellern als Nennkapazität angegeben.

Ein weiterer wichtiger Parameter in der Batterietechnologie ist die Entladetiefe (engl.: *depth of discharge*, DOD). Der DOD-Wert gibt den Entladegrad der Batterie in Prozent an, der auf die Nennkapazität bezogen wird. Ein Wert von 100% DOD bedeutet demnach, daß die Batterie vollständig geladen ist und ihre Nennkapazität erreicht hat. Die Leistung einer Batterie ist vom Ladezustand der Batterie abhängig. Je höher der Ladezustand und je höher der Entladestrom, desto größer ist die Batterieleistung. Meist werden spezifische Energie und Leistung einer Batterie bei einem DOD-Wert von 80 % angegeben.

Weitere Angaben des Herstellers beziehen sich auf den maximal zulässigen Ladestrom, mit dem eine Batterie ohne Beschädigung aufgeladen werden kann. Entsprechend wird der maximale Entladestrom angegeben, bis zu dessen Wert keine irreversiblen Veränderungen in der Batterie auftreten.

Schließlich gibt der Speicherwirkungsgrad η_{Speicher} das Verhältnis zwischen entnehmbarer und geladener Energie an. Bei jeweils konstantem Entlade- bzw. Ladestrom gilt:

$$\eta_{\text{Speicher}} = \frac{\text{entnehmbare Energie}}{\text{geladene Energie}} = \frac{I_{\text{Entlade}} \cdot \int_0^{\text{Entladezeit}} U_{\text{Entlade}} \cdot dt}{I_{\text{Lade}} \cdot \int_0^{\text{Ladezeit}} U_{\text{Lade}} \cdot dt} \quad (7-14)$$

In Gl. 7-14 ist zwischen der Entladespannung und der Ladespannung zu unterscheiden. Beim Entladevorgang liegt ein galvanisches Element vor und es ist $U_{\text{Entlade}} < U_0$. Beim Ladevorgang ist die Batterie formal ein Elektrolyseur und es ist $U_{\text{Lade}} > U_0$ (siehe dazu Abschnitt 2.2 und z. B. Abb. 2.35).

Abb. 7.6a zeigt eine typische Entlade- und Ladekennlinie einer wartungsfreien Blei/Gel-Batterie. Die vom Hersteller angegebene Kapazität beträgt 160 Ah und die Nennspannung 6 V (Typ Dryfit 160/S der Firma Sonnenschein). Demnach sind 3 Einzelzellen zu einem Modul verschaltet (siehe dazu Abb. 7.10 in Abschnitt 7.2.3).

Die Batterie wurde mit einer computergesteuerten elektronischen Last bei einem konstanten Strom von 32 A entladen (entsprechend einer C 5-Entladung, siehe Gl. 7.12). Man erkennt, daß die Batteriespannung von der Ruhespannung von 6,2 V

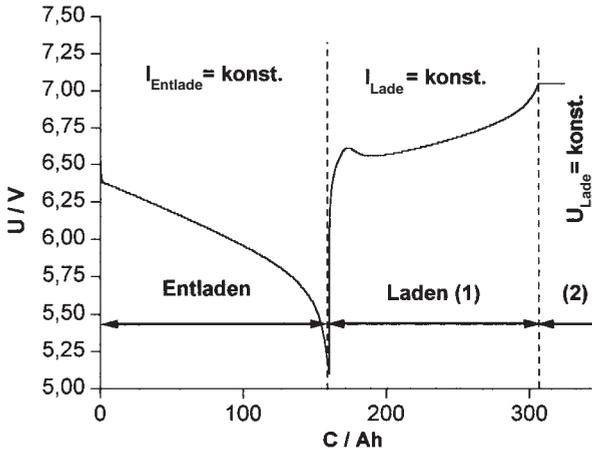


Abb. 7.6 Verlauf der Zellspannung einer Blei/Gel-Batterie bei einem konstanten Entlade- und Ladestrom

am Anfang langsam abnimmt. Nach Erreichen der vom Hersteller angegebenen Entladeschlussspannung von 5,1 V wurde der Entladevorgang automatisch abgebrochen. Anschließend wurde umgepolt und die Batterie bei einem konstanten Strom wieder geladen.

Abb. 7.7 zeigt beispielhaft Entladekurven für die oben genannte Blei/Gel-Batterie und eine moderne Lithium-Ionenbatterie (siehe dazu Abschnitt 7.2.4.3). Diese Batterie besteht aus einer Einzelzelle mit einer Nennspannung von 3,6 V und einer Nennkapazität von 38 Ah (Hersteller: Saft/Frankreich).

Wenn man die Kurven in Abb. 7.7 nach:

$$E = I_{\text{Entlade}} \cdot \int_0^{\text{Entladezeit}} U_{\text{Entlade}} \cdot dt \quad (7-14a)$$

integriert, erhält man für jeden Entladestrom die der Batterie entnehmbare Energiemenge. Die mit den Batterien ermittelten Daten können in Form von Balkendiagrammen dargestellt werden. Abb. 7.8 zeigt typische Werte für die in Abb. 7.7 gezeigten beiden Batterien. Deutlich ist der Einfluß des Entladestroms auf die entnehmbare elektrische Energie und damit auf die spezifische Energie und Leistung zu erkennen. Mit steigendem Entladestrom sinkt die spezifische Energie, während gleichzeitig die Leistung steigt.

Ein wichtiger Aspekt ist schließlich die Lagerfähigkeit einer Batterie im geladenen Zustand. Für den Anwender sollte idealerweise noch nach Jahren ihrer Herstellung die gespeicherte Energie abrufbar sein. Mit anderen Worten, die Selbstentladung einer Batterie sollte möglichst gering sein. Dabei ist zu bedenken, daß im Ruhezustand der Batterie, d. h. ohne Entladestrom, die Freie Reaktionsenthalpie des Systems einen negativen Wert aufweist, der bekanntlich vom Betrag her hoch ist. Ein derartiges System strebt nach den thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten stets einen Zustand geringerer Freien Enthalpie an. Eine Selbstentladung ist deshalb prinzipiell nicht zu vermeiden. Die beiden aktiven Massen in der Batterie wer-

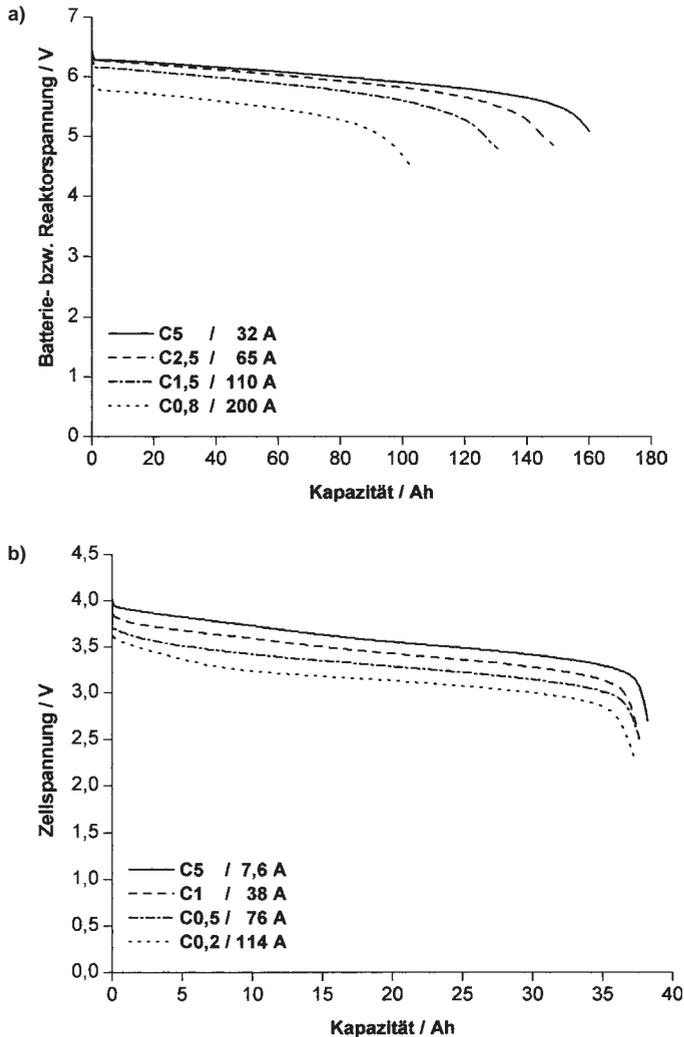
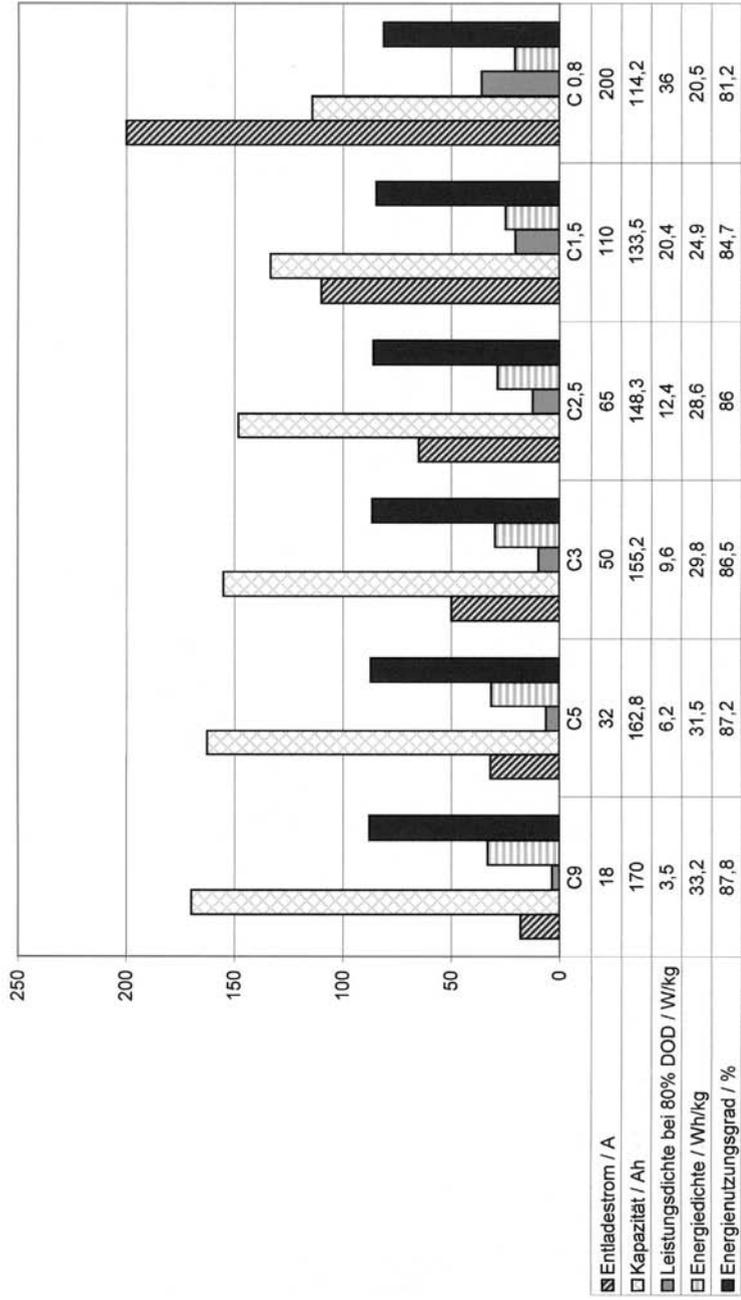


Abb. 7.7 Entladekurven von wiederaufladbaren Batterien (Erläuterung siehe Text): a) Blei/Gel-Batterie; b) Lithium-Ionen-batterie

den reagieren und zu einem „chemischen Kurzschluß“ in der Zelle führen. Mögliche Prozesse sind Korrosionsreaktionen mit der Bildung von Wasserstoff und/oder Sauerstoff. Durch entsprechende Inhibitoren und durch konstruktive Maßnahmen (z. B. Separator) sollte deshalb die Kinetik der Selbstentladung möglichst gering gehalten werden.

a) (Dryfit, Sonnenschein, 6V / 160 Ah)



b) (Element HE G4 N E06557, Firma Saft, 3,5V / 38 Ah)

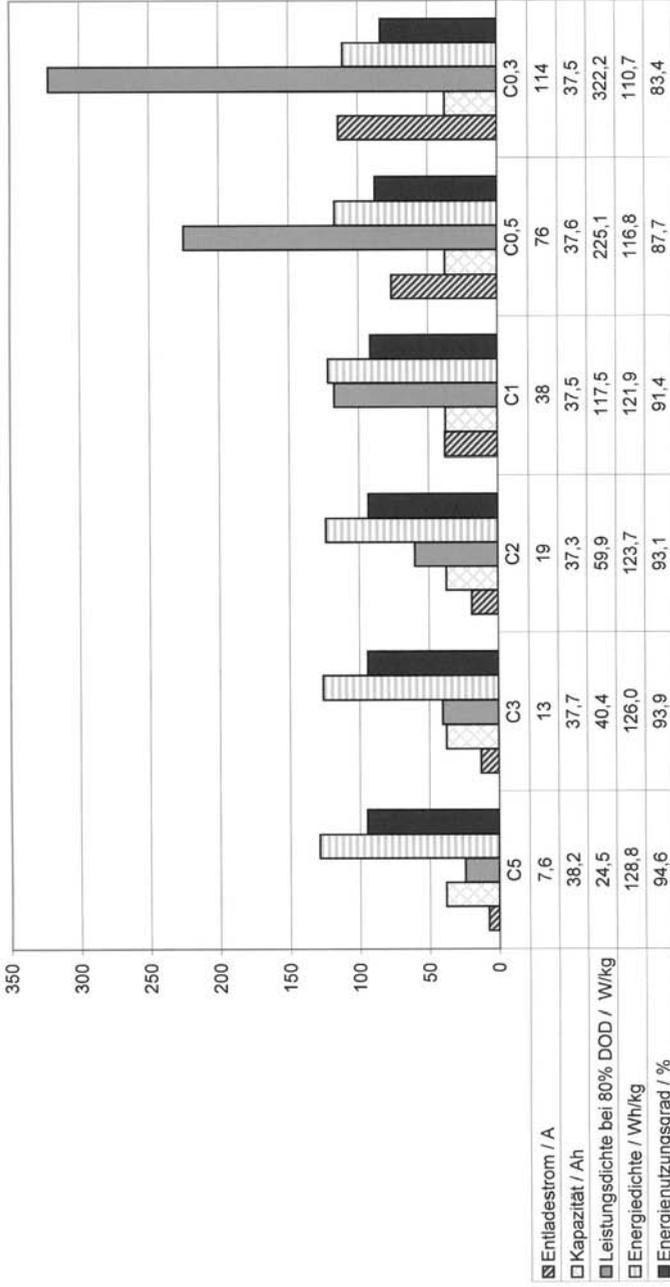


Abb. 7.8 Experimentelle Daten a) der Blei/Gel-Batterie und b) der Lithium-Ionenbatterie (siehe Abb. 7.7) in Abhängigkeit vom Entladestrom

7.2.3

Aufbau von Batterien

Bereits im ersten Kapitel des vorliegenden Buches wurde in Abb. 1.6 der Aufbau einer alkalischen Zink/Braunstein-Primärzelle als Beispiel für einen elektrochemischen Reaktor gezeigt. Abb. 7.9 bezeichnet nochmal die wichtigsten Komponenten einer Batterie.

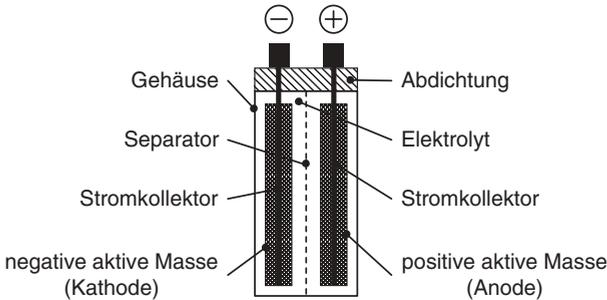


Abb. 7.9 Aufbau einer Batterie

Jetzt wird auch deutlich, warum die praktischen Werte für die speicherbare Ladungsmenge in einer Batterie oft deutlich kleiner sind als in der Theorie (siehe Gl. 7-8 und 7-10). Der Stromkollektor fungiert gleichzeitig als Trägermaterial für die Elektrode. Hinzu kommt, daß das Aktivmaterial während eines Entladevorgangs nicht vollständig verbraucht wird. Je nach Anwendungsfall und Batterietyp wird als Reserve bis zu 30% mehr Aktivmaterial verwendet als die vom Hersteller angegebene Nennkapazität erforderlich macht. Bei der Optimierung des Elektrodenmaterials darf auch nicht der Elektrolyt vergessen werden. Elektrolytzusätze und die Verwendung eines oft notwendigen Separators drücken die spezifische Energie weiter herunter. Darüber hinaus muß das Gewicht und Volumen der elektrischen Kontakte und des Gehäuses berücksichtigt werden.

Bei einer Batterie muß die gesamte zur Verfügung stehende Energie in Form der Aktivmassen gleich bei der Fertigung der Zelle eingebaut werden. Die in den Elektroden ablaufenden Reaktionen müssen im Fall einer Sekundärbatterie über hunderte oder besser noch tausende von Entlade- und Ladezyklen hoch reversibel bleiben. Überprüfen kann man dieses im Sinne einer Qualitätskontrolle durch Entlade- und Ladezyklen mit einer gesteuerten elektronischen Last und durch Auswertung der Daten (siehe Abschnitt 7.2.2.1 und Abb. 7.8).

Die verfahrenstechnischen Aufgaben der ECVT in der Batterietechnologie verlagern sich vor dem Hintergrund dieser Überlegungen von den Fragestellungen beim Betrieb eines Reaktors (mit Peripherie) auf Fertigungsverfahren für den Reaktor bzw. die Batterie. Dies ist ein weiteres interessantes Thema, kann aber leider hier nicht weiter ausgeführt werden.

Kommen wir wieder zurück zum Aufbau des „Batteriereaktors“. Die typische Bauweise einer Batterie ist monopolar. Der elektrische Strom wird über einen Kon-

taktpunkt der Batterie abgeführt. Einzelne monopolare Zellen werden in Serie geschaltet. In elektronischen Geräten werden bekanntermaßen die einzelnen Batterien hintereinander eingelegt. Die gleiche Verschaltung erfolgt in einer herkömmlichen Blei/Gel-Starterbatterie, in der in der Regel sechs oder zwölf Einzelzellen in einem Plastikgehäuse angeordnet sind und von außen monopolar in Serie verschaltet werden (siehe Abb. 7.10, vgl. auch Abb. 4.30).

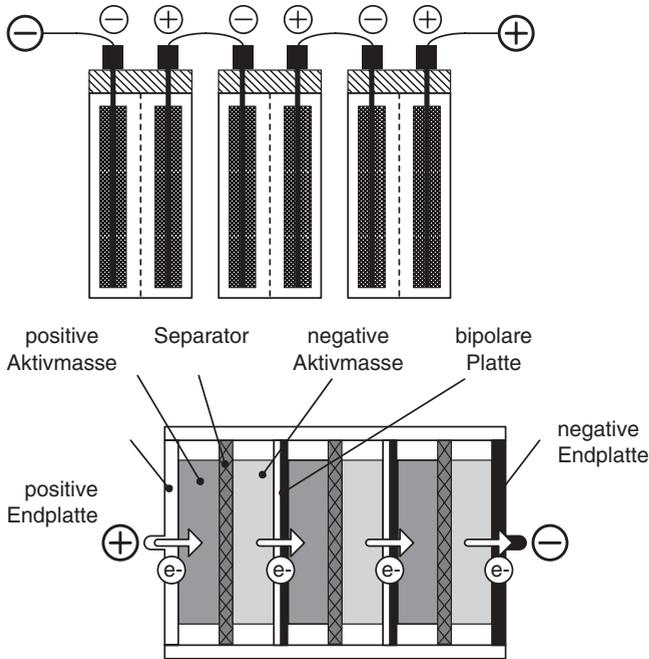


Abb. 7.10 Monopolare (oben) und bipolare Bauweise (unten) von Batterien

Bei einer bipolaren Bauweise (siehe Abb. 7.10) befinden sich die positiven und negativen Aktivmassen auf beiden Seiten einer elektronenleitenden, aber nicht ionenleitenden Trägerschicht, der bipolaren Platte. Der Innenwiderstand der Batterie kann auf diese Weise deutlich gesenkt werden, und die Massenausnutzung wird erhöht. Im allgemeinen wird auch die Stromverteilung über den Zellenstapel gleichmäßiger. Bei einer bipolaren Bauweise wird durch die Verwendung mehrerer Elektrodenpaare nicht die speicherbare Ladungsmenge, sondern die Nennspannung und damit der Energieinhalt erhöht.

Technische Schwierigkeiten haben bisher den Markterfolg dieses Reaktorkonzepts für Batterien verhindert. Bipolare Bleibatterien haben sich beispielsweise bisher nicht durchgesetzt [9]. Zur Nickel/Metallhydrid-Batterie gibt es einige Entwicklungsarbeiten [10, 11]. Die Hauptschwierigkeit besteht darin, die einzelnen Elektroden elektrolytisch voneinander zu trennen, um einen internen Kurzschluß zwischen den Zellen zu vermeiden. Das Konzept würde von allen möglichen Konfigu-

rationen die höchsten Werte für spezifische Energie und Leistung ermöglichen. Die bipolare Bauweise wird dagegen in der Brennstoffzellentechnik fast ausschließlich verwendet (siehe Abschnitt 7.4).

7.2.4

Batterietypen

Eine Einteilung der Batterien kann angesichts der Vielzahl ihrer Ausführungsformen nach verschiedenen Kriterien erfolgen. Von der Anwendungsseite ist die Unterteilung in

- Primärbatterien
- wiederaufladbare Batterien (Sekundärzellen)

wohl die wichtigste. Weitere Kriterien sind die folgenden:

- Betriebstemperatur: Betrieb bei Umgebungstemperatur oder Hochtemperaturbatterie
- Elektrolyt: wässrig oder nicht wässrig (dabei Unterscheidung zwischen anorganischen und organischen Lösungsmitteln)
- Aktivmassen (z. B. Bleibatterien, Zinkbatterien, Nickelzellen, etc.)
- Anwendungsfelder:
 - portabel (für elektronische Kleingeräte)
 - stationär (z. B. als Notstromaggregat)
 - mobil (z. B. elektrischer Speicher für elektrisch angetriebene Fahrzeuge)

Da hier keine systematische Einführung in die Batterietechnologie intendiert ist, werden im folgenden einige für die Verfahrenstechnik interessante Beispiele besprochen. Weiterführende Informationen zur Batterietechnologie finden sich in [3, 5, 6, 12–15].

7.2.4.1 Batterien mit Zink als negativer Masse

Zinkmetall erweist sich als ein sehr wichtiges und vielseitig einsetzbares Material für negative Batterieelektroden. Durch sein geringes Gewicht hat Zink eine theoretische spezifische Ladung von 820 Ah kg^{-1} und damit den höchsten Wert von allen negativen Massen, die in wässrigen Elektrolyten stabil sind (siehe Tab. 7.4, Na und Li sind nur in organischen bzw. keramischen Elektrolyten stabil). Dieses Metall ist deshalb geradezu prädestiniert für die Entwicklung von kleinen und energiereichen Primärbatterien und von wiederaufladbaren „Leichtakkumulatoren“. In Tab. 7.7 sind Beispiele für Primär- und Sekundärbatterien mit Zink als negativer Masse mit den jeweiligen Brutto-Gesamtreaktionen und den Leistungs- und Energiedaten zusammengestellt.

Tab. 7.7 Batterien mit Zn als negative aktive Masse; die Werte für die realen spezifischen Energien/Leistungen und die realen Energiedichten/Leistungsdichten sind abhängig vom Entladestrom [3, 15]

Batterie	Typ	Kathode	Elektrolyt	Reaktion	U_0 / V	E_{theoret} / Wh kg ⁻¹	E_{prakt} / Wh kg ⁻¹	E_{prakt} / Wh dm ⁻³	P_{prakt} / W kg ⁻¹	P_{prakt} / Wh dm ⁻³
Leclanché-Element	primär	MnO ₂	ZnCl ₂ / NH ₄ Cl	2 MnO ₂ + Zn + 2 NH ₄ Cl → 2 MnOOH + Zn(NH ₃) ₂ Cl ₂	1,5 – 1,6	245	70 – 80	180	10 – 20	50
alkalische MnO ₂ -Zelle	primär	MnO ₂	KOH	MnO ₂ + Zn + 2 H ₂ O → Mn(OH) ₂ + Zn(OH) ₂	1,58	450	100 – 130	320	30	75
Quecksilberoxidzelle	primär	HgO	KOH	HgO + Zn + H ₂ O → Hg + Zn(OH) ₂	1,35	241	100 – 120	400 – 500	< 10	40
Silberoxidbatterie	sekundär	AgO	KOH	AgO + Zn + H ₂ O ⇌ Ag + Zn(OH) ₂	1,85	478	80 – 120	80 – 120	500 – 800	150 – 1500
Nickeloxidbatterie	sekundär	NiOOH	KOH	2 NiOOH + Zn + 2 H ₂ O ⇌ 2 Ni(OH) ₂ + Zn(OH) ₂	1,73	326	60 – 80	160 – 230	120 – 200	250 – 400
Zink/Brom-Batterie	sekundär	Br ₂	ZnBr ₂	Br ₂ + Zn ⇌ ZnBr ₂	1,83	435	70	100 – 120	30 – 80	50 – 120
Zink/Luft-Batterie	(sekundär)	O ₂	KOH	1/2 O ₂ + Zn ⇌ ZnO	1,67	1368	100 – 350	500 – 850	30	75

Mit zu den ältesten galvanischen Elementen zählt das Leclanché-Element, das 1860 von dem gleichnamigen französischen Ingenieur entwickelt wurde und von denen heute weltweit jährlich mehrere Milliarden Stück verkauft werden. Eine Weiterentwicklung sind die alkalischen Mangandioxidbatterien, die seit etwa 1960 das Leclanché-Element ersetzen (zum Aufbau einer alkalischen Mangandioxidzelle siehe Abb. 1.6).

Die modernen alkalischen Zink/Braunstein-Batterien wurden in den letzten Jahren weiter verbessert. Die Batterieanode enthielt bis vor wenigen Jahren noch bis zu 1 % Quecksilber (bezogen auf das Batteriegewicht), das eine sehr große Überspannung für die H_2 -Entwicklung hat und damit die Korrosion an der Zinkelektrode verhindert. Eine H_2 -Bildung führt nämlich zu einem Aufblähen der Batterie, zu Leckagen und schließlich zum Auslaufen des Elektrolyten. Seit 1987 wurden die ersten quecksilberarmen Zellen entwickelt, die als negative Elektroden hochreine Zinklegierungen und organische Inhibitoren im Elektrolyten enthielten. Die H_2 -Bildung konnte so unterdrückt werden. Seit 1990 sind Zink/Braunstein-Batterien vollständig quecksilberfrei. Für deren Herstellung sind reine Rohmaterialien erforderlich, insbesondere ultrareines, eisenfreies Zink, Kalilauge und Mangandioxid.

Für einen geringeren Bedarf an gespeicherter elektrischer Energie wurden kleine Batterien, sogenannte Knopfzellen entwickelt, die AgO und HgO als positive Massen enthalten. Bereits 1883 wurden die ersten AgO/Zn-Zellen vorgestellt. Als zu Beginn der 1970er Jahre der Bedarf für die Stromversorgung elektronischer Kleingeräte, wie Uhren, Kameras, integrierten Schaltungen, etc., ständig wuchs, wurden zuerst leistungsstarke HgO/Zn-Zellen auf dem Markt gebracht, deren praktisch gespeicherte Ladungsmenge zum Teil mehr als 200 mAh betrug. Sie wurden bald durch das umweltfreundlichere AgO/Zn-System ersetzt, das eine höhere Spannung, dafür jedoch eine geringere Energiedichte bietet (siehe Tab. 7.7). Einsatz finden diese Zellen in Hörgeräten, Herzschrittmachern, Kameras, Armbanduhren, etc. Eine AgO/Zn-Knopfzelle mit einer Kapazität von 37 mAh kann z. B. eine herkömmliche Armbanduhr für 3 bis 4 Jahre mit elektrischer Energie versorgen. Die AgO/Zn-Zelle kann für Spezialfälle auch als wiederaufladbarer Akkumulator aufgebaut werden. Darüber hinaus befinden sich unter den wiederaufladbaren Zinkbatterien die Systeme NiOOH/Zn und Br_2/Zn in der Entwicklung (für weitere Informationen dazu siehe [5, 6]).

Ein interessantes System ist die O_2/Zn -Batterie. Dieser Typ wird sowohl für kleine Anwendungen in Hörgeräten (hier hat die Zink/Luft-Knopfzelle die HgO/Zn-Zelle abgelöst), für portable Einheiten und für die mobile Anwendung in Elektrofahrzeugen eingesetzt.

Die elektrochemischen Vorgänge in einer Zink/Luft-Batterie sind in Abb. 7.11a zusammen mit einer Nickel/Metallhydrid- und einer Lithium-Ionenbatterie (Abb. 7.11b und c) gezeigt. Diese beiden Batterietypen werden in den beiden folgenden Abschnitten besprochen.

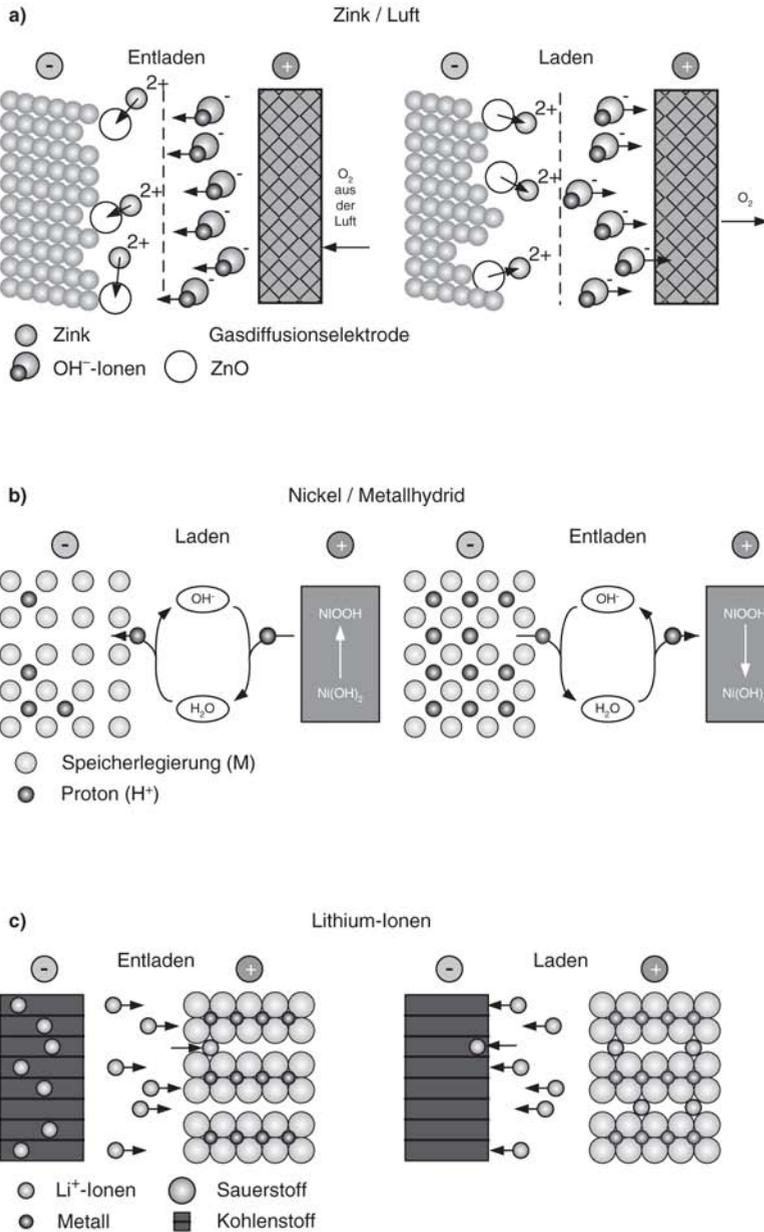


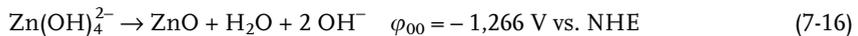
Abb. 7.11 Schematische Darstellung der elektrochemischen Vorgänge beim Entladen und Laden von Batterien: a) Zink/Luft; b) Nickel/Metallhydrid; c) Lithium-Ionen

Folgende Elektrodenprozesse finden bei der Entladung einer Zink/Luft-Zelle statt:

Metallisches Zink wird in konzentrierter Kaliumhydroxidlösung zu Zinkatationen oxidiert:

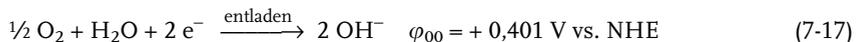


die mit fortschreitender Entladung als Zinkoxid ausfallen:



Idealerweise bildet sich festes ZnO an der Elektrodenoberfläche (siehe 7.11). Nach dem Entladen besteht die Elektrode dann aus weißem Zinkoxid. Darüber hinaus werden $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ -Ionen gelöst verbleiben und ZnO als Dispersion im Elektrolyten und als Niederschlag entstehen.

Die Elektrodenreaktion an der positiven Elektrode ist die Reduktion von Sauerstoff aus der Luft:



Diese Reaktion findet an einer Dreiphasenzone zwischen dem gasförmigen Sauerstoff, einem auf Kohle geträgerten Katalysator als fester Phase und KOH als flüssigem Elektrolyten statt (siehe Abschnitt 4.2.3.3 und Abb. 4.15a). Für diese Batterieelektrode werden deshalb Gasdiffusionselektroden wie in der Brennstoffzellentechnik verwendet. Man bezeichnet eine Zink/Luft-Batterie deshalb häufig auch als *zinc air fuel cell* (ZAFC).

Für eine Zink/Luft-Einzelzelle ergibt sich aus Gl. 7-16 und 7-17 eine Standardzellspannung von $U_{00} = 1,667 \text{ V}$ (vgl. Tab. 7.6). Durch die Verwendung von Luft entfällt der Speicher für die positive aktive Masse. Durch das relativ leichte Zinkmetall errechnet sich nach Gl. 7-7 bzw. 7-11 daher eine sehr hohe spezifische Energie.

Die Umkehrung von Gl. 7-15 und 7-16, d.h. die Abscheidung von Zink auf der Batterieelektrode, verläuft jedoch nicht gleichmäßig und ist nicht reversibel [16]. Durch die hohe Austauschstromdichte für die Zinkabscheidung kommt es zur Dendritenbildung auf der Elektrode. Nadelförmige Zinkabscheidungen wachsen von der Zinkelektrode durch den Elektrolyten bis zur Sauerstoffelektrode und können unter Umständen einen elektrochemischen Kurzschluß verursachen.

Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich an der Gegenelektrode. Während des Ladevorgangs (d.h. bei der Umkehrung von Gl. 7-16) würde an der Gasdiffusionselektrode Sauerstoff gebildet werden, der durch die poröse Elektrode aus der Zelle diffundieren müßte. Die positive Elektrode in einer Zink/Luft-Zelle ist bisher jedoch nur für den Entladevorgang, d.h. der Sauerstoffreduktion, optimiert. Die umgekehrte Reaktion – nämlich die Sauerstoffentwicklung – ist an dem Elektrokatalysator der GDE kinetisch stark gehemmt (vgl. dazu Abb. 2.32b). Die Ursache liegt darin, daß die verwendeten Elektrokatalysatoren (Ni auf einem Kohleträger oder Phthalocyanine, siehe Tab. 4.8) nur für die Sauerstoffreduktion eine hohe elektroka-

talytische Aktivität haben. Elektrokatalysatoren für beide Prozesse sind oft chemisch nicht stabil und zeigen während der Sauerstoffentwicklung Korrosion.

All dies ist der Grund dafür, daß Zink/Luft-Zellen zwar hohe, praktisch erreichbare spezifische Energien zeigen, jedoch nicht elektrochemisch wiederaufladbar sind. Die Wiederaufladung der Zink/Luft-Zellen erfolgt mechanisch, indem man die verbrauchten Zinkanoden der Batterie entnimmt und sie extern regeneriert. Dies ist schematisch in Abb. 7.12 dargestellt.

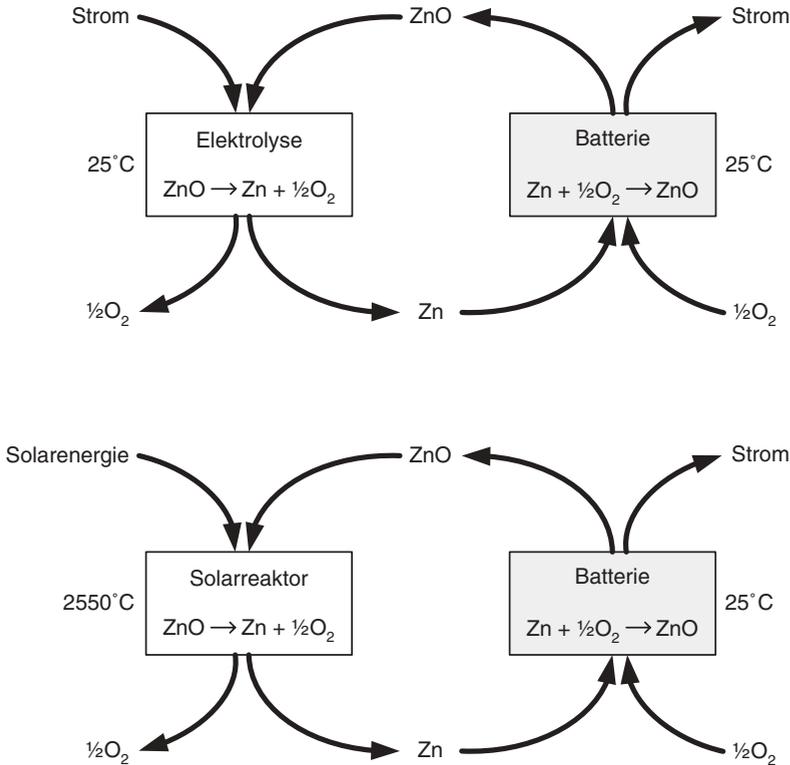


Abb. 7.12 Regenerierung der verbrauchten Zn-Anoden einer Zink/Luft-Batterie (mechanische Wiederaufladung)

In den letzten Jahren wurden Fortschritte bei der Entwicklung von sogenannten bifunktionellen Katalysatoren für die Sauerstoffelektrode gemacht. Diese basieren auf Perowskiten (zur allgemeinen Struktur der Perowskite siehe auch Abb. 2.10), wie z. B. $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$, die sowohl für die Sauerstoffentwicklung als auch für die Sauerstoffreduktion eine gute elektrokatalytische Aktivität zeigen und chemisch stabil sind (siehe auch Abb. 2.32b) [17].

Prototypen einer elektrochemisch wiederaufladbaren Zn/Luft-Batterie mit einer Spannung von 12 V und einer Kapazität von 20 Ah wurde mit diesen bifunktionellen Katalysatoren gebaut und damit die Machbarkeit prinzipiell gezeigt [18]. Mit die-

sen Demonstrationsmodulen konnten spezifische Energien von $80 - 100 \text{ Wh kg}^{-1}$ und Leistungen von bis zu 90 W kg^{-1} erreicht werden [19].

Bei der Verwendung von Luftsauerstoff für die Zink/Luft-Zelle ist schließlich bei der Verwendung des alkalischen Elektrolyten (hier $6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$) noch zu berücksichtigen, daß es durch das in der Luft vorhandene CO_2 (derzeit ca. 350 ppm) zu einer Carbonatbildung im Elektrolyten kommt. Dieses ist schwerlöslich und fällt in der porösen Struktur der GDE aus. Die Folge ist eine Verstopfung der Poren in der Diffusionsschicht der Elektrode. Damit wird der Transport von Sauerstoff aus der Gasphase behindert und zusätzlich die Aktivität des Elektrokatalysators vermindert. Um die Lebensdauer der Sauerstoffelektrode zu erhöhen, sollte deshalb das CO_2 aus der Luft durch Absorption z. B. mit Hilfe von $\text{NaOH}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Pellets (Soda-Lime) entfernt werden.

Abb. 7.13 zeigt das Verfahrensfießbild eines Teststands, mit dem Zn/Luft-Batterien unter Verwendung von Luftsauerstoff getestet werden können.

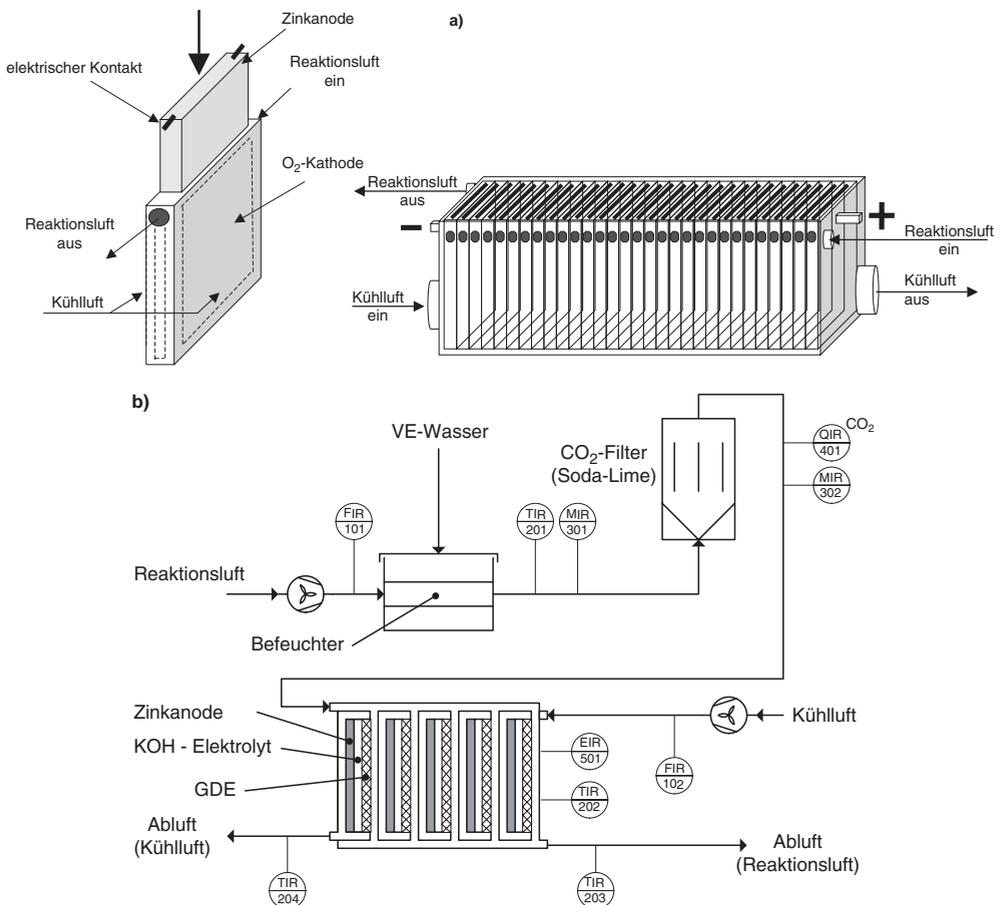


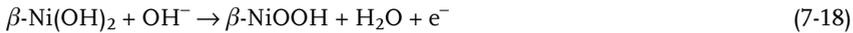
Abb. 7.13 Charakterisierung von Zink/Luft-Batterien: a) Aufbau einer Einzelzelle und einer Batteriestapel aus mehreren Einzelzellen; b) Verfahrensfießbild zum Betrieb einer luftgekühlten Zink/Luft-Batterie mit

vorgeschaltetem CO_2 -Filter; zur Erhöhung der Filterleistung kann die Reaktionsluft vor dem Eintritt in den Filter mit Wasser befeuchtet werden (FHTG Mannheim)

7.2.4.2 Batterien mit Nickelhydroxid als positiver Masse

Während Zink ein attraktives Material für die negative Elektrode in Batterien mit wässrigen Elektrolyten ist, wird auf der anderen Seite Nickelhydroxid in vielen Fällen als positive Masse verwendet. Beispiele für Batterien, die sich auf dem Markt durchgesetzt haben, sind der Nickel/Cadmium-Akkumulator und die Nickel/Metallhydrid-Batterie. In der Entwicklung befindet sich weiterhin die Nickel/Zink-Zelle (siehe Tab. 7.7)

Die aktive Form von Nickelhydroxid in der positiven Masse ist β -NiOOH, das während des Ladeprozesses aus β -Ni(OH)₂ gebildet wird (siehe dazu auch [20]):



Man unterscheidet je nach Herstellungsverfahren zwischen regulärem Nickelhydroxid, das heute vorwiegend für Knopfzellen und für Industrieanwendungen eingesetzt wird, und sphärischem Nickelhydroxid. Die letztgenannte Form zeichnet sich durch regelmäßige kugelförmige Partikel mit einer engen Partikelgrößenverteilung um die 10 nm aus. Dadurch ist der Raumbedarf und die Schüttdichte deutlich höher als bei regulären Ni(OH)₂-Partikeln. Folglich ist bei gleicher Masse die Speicherkapazität höher. Zusätze von Co und Zn verbessern die elektrochemischen Eigenschaften der positiven Masse. In der Praxis werden mit sphärischem Ni(OH)₂ spezifische Ladungen von durchschnittlich 220 Ah kg⁻¹ erreicht (theoretischer Wert: 294 Ah kg⁻¹, siehe Tab. 7.5).

Nickelhydroxid für Batterieanwendungen wird übrigens auch elektrochemisch hergestellt. Abb. 7.14 zeigt das Fließbild für die Produktion von regulärem Ni(OH)₂ nach dem H.C. Starck-Verfahren. Im ersten Schritt wird α -Ni(OH)₂ in gelartiger Form durch oxidative Auflösung hochreiner Nickelanoden in alkalischer Lösung gewonnen. In separaten Tankreaktoren können je nach gewünschter Menge die Co- und Zn-Hydroxide nach der derselben Methode hergestellt und dem α -Ni(OH)₂ zugemischt werden. Nach Konditionierung, Filtration und Trocknung erhält man reguläres β -Ni(OH)₂ mit Zusätzen von Co und Zn. Zur Herstellung der hochaktiven sphärischen Partikel wird dieses Material wieder aufgelöst und eine Hydroxidfällung in Gegenwart von Ammoniak durchgeführt [21].

Die elektrochemischen Reaktionen der NiOOH/Cd- und NiOOH/Metallhydrid-Zellen sind in Tab. 7.8 zusammengefasst. Diese Systeme sind wie die anderen in der Tabelle genannten Batterien insbesondere für Elektrofahrzeuge von Interesse (mehr dazu in Abschnitt 7.2.5).

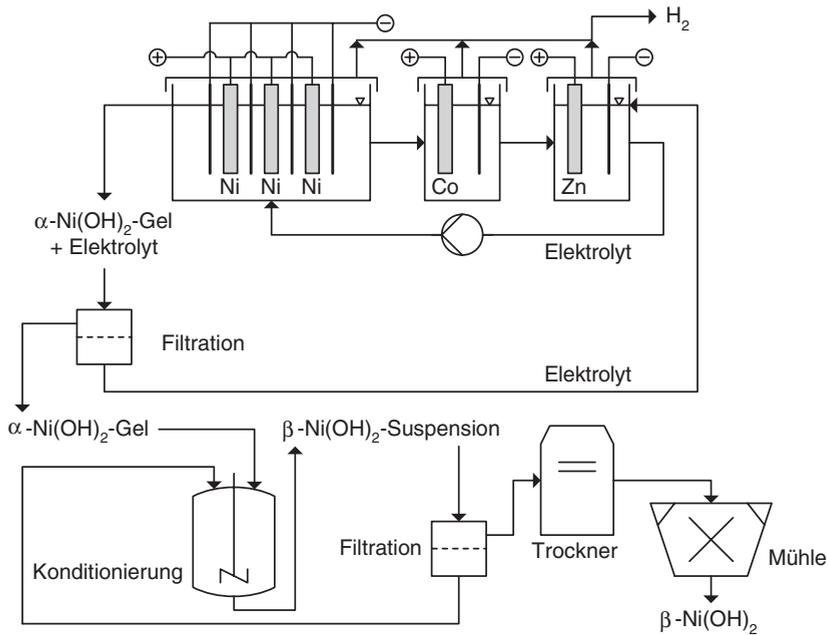


Abb. 7.14 Verfahrensfließbild zur elektrochemischen Darstellung von regulärem Ni(OH)_2 nach dem H.C. Starck-Verfahren (nach [21])

Tab. 7.8 Batterien für die Elektrotraktion

Batterietyp	Zellreaktion	Elektrolyt	U_{00} / V	E_s^{th} / Wh kg^{-1}
Pb-Akku (PbO_2 / Pb)	$\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4	2,04	167
Ni / Cd (NiOOH / Cd)	$2 \text{NiOOH} + \text{Cd} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Ni(OH)}_2 + \text{Cd(OH)}_2$	KOH	1,35	244
Ni / Metallhydrid (NiOOH / $(\text{AB}_5)\text{H}_x$)	$\text{NiOOH} + (\text{AB}_5)\text{H}_x \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_2 + (\text{AB}_5)\text{H}_{x-1}$	KOH	1,35	220
Na / Schwefel (S / Na)	$3 \text{S} + 2 \text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_3$	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (300 – 350 °C)	2,08	790
ZEBRA (NiCl_2 / Na)	$\text{NiCl}_2 + 2 \text{Na} \rightleftharpoons \text{Ni} + 2 \text{NaCl}$	$\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{NaAlCl}_4$ (300 °C)	2,58	790
Lithium-Ionen ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ / Li_xC_6)	$\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + \text{LiC}_6 \rightleftharpoons \text{LiCoO}_2 + \text{C}_6$	PC	4,1	410
Zink / Luft (O_2 / Zn)	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{ZnO}$	KOH	1,67	1368*

* ohne Sauerstoff

Die seit Ende der 1980er Jahre kommerziell erhältliche Nickel/Metallhydrid-Zelle wird als Nachfolger der NiOOH/Cd-Zelle angesehen (siehe Abb. 7.11). Neben der besseren Umweltverträglichkeit (Cd ist toxisch) zeigt die NiOOH/Metallhydrid-Zelle auch höhere praktische Energiedichten. Als negative Masse werden Legierungen verwendet, die große Wasserstoffmengen in kleinen Volumina und möglichst ohne großen Überdruck speichern können. Von diesen sogenannten Hydridspeichern werden für Batterien zwei verschiedene Speicherlegierungen mit einer Metallzusammensetzung der allgemeinen Formel AB_2 bzw. AB_5 verwendet. Die meisten Batteriehersteller bevorzugen den AB_5 -Typ, wie z. B. $LaNi_5$. Ein Teil des Nickels kann in diesen Legierungen durch Co und in kleineren Anteilen durch Al, Si, Mn ersetzt sein. Derartige Legierungen können pro Formeleinheit bis zu sechs Protonen speichern. Das Metallhydrid hat dann die Formel $LaNi_5H_6$. Damit können theoretisch spezifische Ladungen von $366,7 \text{ Ah kg}^{-1}$ erreicht werden (siehe Tab. 7.4).

7.2.4.3 Nicht wäßrige Elektrolyte: Lithiumzellen und Hochtemperaturbatterien

In den bisher behandelten Batterien wurden wäßrige Elektrolyte benutzt. Dabei muß es sich nicht immer um rein flüssige Systeme handeln, wie die wartungsfreie Blei/Gel-Zelle mit immobilisierter Schwefelsäure zeigt. Auch in anderen Batterien ist der Elektrolyt meist in einem hochporösen Separator enthalten oder in einer Matrix fixiert (sog. Trockenbatterien, wie das Leclanché-Element oder alkalische Braunsteinzellen).

Batterien mit nicht wäßrigen Elektrolyten werden in zwei Gruppen eingeteilt:

- Lithiumbatterien mit organischem Elektrolyten
- Hochtemperaturbatterien (Schmelzen bzw. keramische Elektrolyte)

Lithium hat unter allen negativen Massen das geringste Atomgewicht und damit die höchste spezifische Ladung – mit Ausnahme von Wasserstoff (darüber mehr, wenn es um Brennstoffzellen geht, siehe Abschnitt 7.4). Es ist daher nicht verwunderlich, daß es schon seit langem Bemühungen in der Batterietechnologie gibt, Primär- und Sekundärbatterien mit Lithium als Elektrodenmaterial zu realisieren.

Durch sein negatives Gleichgewichtspotential von $\varphi_{00} = -3,05$ vs. NHE ist Lithium nur in aprotischen Lösungsmitteln stabil, wie Acetonitril, Propylencarbonat, oder in anorganischen Systemen, wie Thionylchlorid ($SOCl_2$) (siehe Tab. 2.2). Der Umgang mit Lithium und den Lösungsmitteln erfordert besondere Maßnahmen hinsichtlich der Fertigungstechnologien und der Sicherheitstechnik (Arbeiten in sauerstoff- und wasserfreier Atmosphäre, Brandschutzmaßnahmen, etc.).

Die ersten Batterien wurden mit Lithiummetall und positiven aktiven Massen wie TiS_2 , MoS_2 , MnO_2 , etc. aufgebaut. Die ersten kommerziellen MnO_2/Li -Primärbatterien wurden 1975 von der Firma Sanyo auf dem Markt gebracht. Diese weisen eine Zellspannung von 3 V auf und sind in verschiedenen Größen und Abmessungen (Knopfzellen und Zylinder) mit Kapazitäten zwischen 35 und 5000 mA h für elektronische Geräte verfügbar [6].

Die Bemühungen um eine wiederaufladbare Lithiumbatterie waren jedoch lange Jahre nicht sehr erfolgreich. Insbesondere die Sicherheit der Lithiumelektrode verursachte große Schwierigkeiten. Bei lokalen Überhitzungen durch hohen Strom-

fluß kann leicht der Schmelzpunkt von Lithium (ca. 180 °C) überschritten werden. Die Folgen sind zum Teil heftige Explosionen, die durch Reaktionen von Lithium mit dem Elektrolyten oder nach einer Beschädigung der Zelle durch den Kontakt mit Sauerstoff oder Wasser auftreten. Außerdem kommt es bei der Wiederaufladung und der Abscheidung – wie im Fall der Zn-Elektrode – zur Dendritenbildung an der Lithiumelektrode, die Kurzschlüsse mit der Gegenelektrode verursachen.

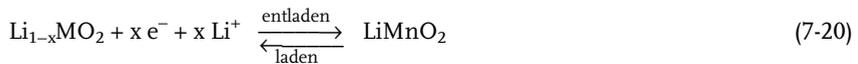
Der kommerzielle Durchbruch der wiederaufladbaren Lithiumbatterie erfolgte mit der Einführung der Lithium-Ionenzelle, in der vollständig auf der Verwendung von metallischen Lithium verzichtet wurde. An Stelle von metallischem Lithium werden Li^+ -Speichermaterialien verwendet (siehe Abb. 7.11c). Beim Entladen diffundieren die Li^+ aus dem Speichermaterial der negativen Elektrode über den Elektrolyten in die positive Elektrode. Als Elektroden dienen folgende Materialien [6, 12]:

- negative Elektrode: Graphite, Naturgraphit, Graphitfasern, Kokse, weiche Kohlenstoffmaterialien, etc.
- positive Elektrode: LiMn_2O_4 (Manganspinelle), LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$

An der negativen Elektrode werden Li^+ -Ionen in das Schichtsystem der Kohlenstoffmaterialien ein- und ausgelagert (siehe Abb. 7.11c). Die Entlade/Lade-Reaktion wird allgemein wie folgt formuliert:



Die positive Elektrode besteht aus Oxiden, in deren freie Gitterplätze Li^+ eingelagert werden kann. Die Reaktionen an der negativen Elektrode sind:



In kommerziellen Lithium-Ionenzellen werden meist Propylencarbonat oder Ethylencarbonat als Lösungsmittel und Li-Salze, wie LiPF_6 , LiBF_4 oder $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, für den Elektrolyten eingesetzt. Die in Abb. 7.7b gezeigten Entladekurven beziehen sich beispielsweise auf eine Lithium-Ionenbatterie mit einem organischen Lösungsmittel und LiPF_6 als Leitsalz. Der Vorteil der Lithium-Ionenbatterie ist im Vergleich zu konventionellen Batterien, wie dem Bleiakкумуляtor, deutlich (siehe Abb. 7.7 und 7.8). Lithiumbatterien zeichnen sich durch hohe Werte für die spezifische Energie und Leistung aus.

In Weiterentwicklungen der Lithium-Ionenzelle werden Polymerelektrolyte auf Basis von Polyethylenglycol und Polyethylenoxid (siehe Abb. 2.13) sowie Gelelektrolyte auf Basis von Polyacrylnitril und Polyvinylidenfluorid (PVDF) eingesetzt [12]. Mit diesen neuen Materialien ist der Bau von flexiblen Dünnschichtzellen für elektronische Kleingeräte (wie z. B. Mobiltelefone) möglich geworden (siehe Abb. 7.15).

Wiederaufladbare Hochtemperaturbatterien, wie der Natrium/Schwefel-Akkumulatort oder die NiCl_2/Na -Batterie (oder auch ZEBRA-Batterie genannt von engl. *zero emission battery research activities*), sind insbesondere für stationäre Anwendungen (ununterbrochene Stromversorgungsanlagen) und für Elektrofahrzeuge vorge-

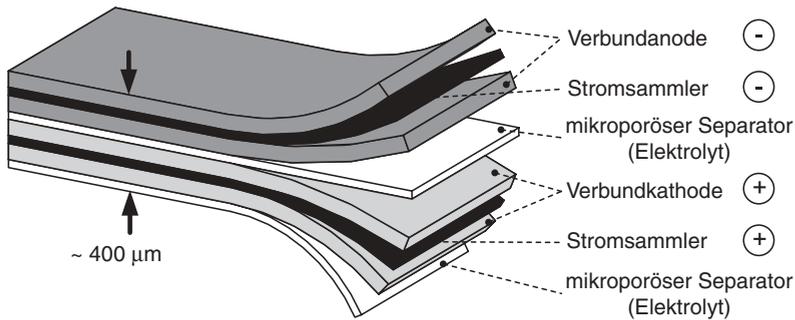


Abb. 7.15 Aufbau einer Lithium-Ionenbatterie

sehen. Die elektrochemischen Reaktionen in diesen Batterien sind in Tab. 7.8 wiedergegeben.

In beiden Hochtemperaturbatterien ist metallisches Natrium die negative Masse, und Al_2O_3 dient als keramischer Festelektrolyt. In der ZEBRA-Batterie dient NiCl_2 als positive Elektrode, das in einem zweiten Elektrolyten, nämlich in einer NaAlCl_4 -Salzschmelze dispergiert wird. Diese Schmelze dient als Na^+ -Ionenleiter zwischen dem festen Al_2O_3 und NiCl_2 (siehe Abb. 7.16). Dieser Batterietyp wird insbesondere für Fahrzeuganwendungen weiterentwickelt (für weitere Informationen siehe [12, 22, 23]).

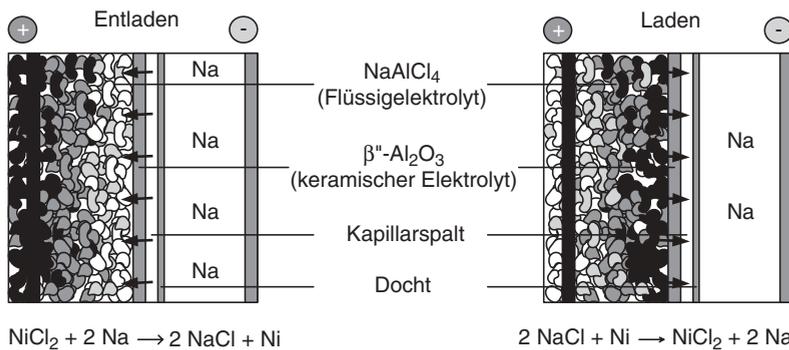


Abb. 7.16 Prinzip der ZEBRA-Batterie (NiCl_2/Na -Zelle mit keramischem Elektrolyten)

7.2.5

Batterieranwendungen

Die Elektronikindustrie verlangt mit der immer weiter fortschreitenden Miniaturisierung der Geräte auch immer kleinere, leistungsstärkere und energiereichere Batterien. Im Vergleich zur Elektronikwelt sind die Entwicklungszeiten in der Batterietechnologie in der Vergangenheit deutlich länger gewesen. Es dauerte oft 15 Jahre bis eine neue Batterie im Markt eingeführt war. Heute müssen die Zeiten deutlich

verringert werden und die Entwicklungen mit der Elektronikindustrie abgestimmt werden. Ein Beispiel ist hier die Entwicklung der Mobiltelefone. Erst durch die Entwicklung der kompakten Lithium-Polymer-Batterien konnten die Geräte so klein werden. Neue Batteriesysteme sollten spezifische Energien von über 100 Wh kg^{-1} und Energiedichten von über 300 Wh dm^{-3} aufweisen. Die Lebensdauer sollte auch bei erhöhten Temperaturen (bis 40°C) nicht unter 300 Entlade/Lade-Zyklen liegen [24].

In Tab. 7.8 sind die wichtigsten gegenwärtig in der Entwicklung befindlichen Batteriesysteme für die Fahrzeuganwendung (Traktionsbatterien) zusammengefaßt. Der Bleiakkumulator ist am weitesten entwickelt, der von zahlreichen Batterieherstellern in unterschiedlichen Ausführungen auch für andere Anwendungen, wie Starterbatterie in Fahrzeugen, stationärer Speicher in Verbindung mit Photovoltaikanlagen, Notstromaggregate, etc., angeboten wird. Der große Nachteil ist jedoch der geringe spezifische Energieinhalt durch die hohen Atom- und Molekulargewichte der elektrochemisch aktiven Komponenten.

Ein Vergleich der bisher besprochenen Batterietypen (siehe Tab. 7.8) soll hinsichtlich ihrer Verwendung in Elektrofahrzeugen erfolgen. In diesem Fall ist die Batterie der Energiespeicher für einen Elektromotor. Wichtige Aspekte in diesem Zusammenhang ist das Gewicht der Batterie, ihr Energieinhalt und damit gekoppelt die Reichweite des Fahrzeugs. Wenn man bei allen betrachteten Systemen ein einheitliches Gewicht für das Antriebssystem voraussetzt und einen Energieverbrauch von $0,15 \text{ kW h}$ pro gefahrenem Kilometer annimmt [25], ergeben sich die in Tab. 7.9 zusammengestellten Werte.

Tab. 7.9 Praktisch erreichbare spezifische Energien und Energiedichten von Batterien, die für die Elektrotraktion entwickelt werden; die Reichweite der Traktionsbatterien werden unter folgenden Annahmen abgeschätzt: Batteriegewicht im Fahrzeug = 400 kg ; Energieverbrauch = $0,15 \text{ kWh km}^{-1}$ (vgl. Tab. 7.8)

Batterie	Prakt. spez. Energie $E_{\text{prakt}} = U_Z \cdot Q_{\text{prakt}} / \text{Wh kg}^{-1}$	Prakt. Energiedichte $E_{\text{prakt}} = U_Z \cdot Q_{\text{prakt}} \cdot 1 / V / \text{Wh dm}^{-3}$	Reichweite / km
PbO ₂ / Pb	30 – 40	80 – 120	80 – 110
Ni / Cd	40 – 60	120 – 170	110 – 160
Ni / MH _x	70 – 80	150 – 250	190 – 215
Na / S	90 – 110	135 – 155	240 – 300
NiCl ₂ / Na	80 – 90	140	380
Li – Ionen	90 – 130	200 – 350	240 – 350
Zn / Luft	100 – 200	160 – 230	270 – 540

Dabei schneidet der Bleiakkumulator als Traktionsbatterie am schlechtesten ab. Die Nickel/Cadmium-Batterie zeigt zwar diesbezüglich bessere Eigenschaften, jedoch ist dieser Typ hinsichtlich der Umweltproblematik (das Schwermetall Cadmium und Cd-Verbindungen sind toxisch) vergleichbar mit der Bleibatterie. Die Ni/Cd-Zelle wird in Zukunft für Fahrzeuganwendungen nicht mehr berücksichtigt und durch die Nickel/Metallhydrid-Zelle ersetzt.

Das Natrium/Schwefel-System und die ZEBRA-Batterie sind Hochtemperaturbatterien (siehe Tab. 7.8), weil die dort verwendeten Elektrolyte erst ab ca. 300 °C eine gute Leitfähigkeit haben. Während das Natrium/Schwefel-System wegen Materialproblemen und vor allem wegen der hohen Selbstentladung und mangelnder Zyklenstabilität nicht mehr weiter entwickelt wird, ist die ZEBRA-Batterie ein innovatives Produkt.

Noch näher am Entwicklungsstadium und damit weiter entfernt von einer Markteinführung sind die verschiedenen Systeme auf Basis von Lithium als aktiver Komponente. Es gibt zur Zeit zahlreiche Entwicklungen auf diesem Gebiet und unterschiedliche Materialien für die negative und positive Massen (siehe Abschnitt 7.2.4.3). Diese werden sowohl für kleine Einheiten in der portablen Anwendung (Lionensysteme für Mobiltelefone) als auch für die Traktion entwickelt.

Die Fahrleistungen eines Elektrofahrzeugs werden entscheidend durch die Leistungsfähigkeit der Batterie bestimmt. Hinsichtlich der Entwicklung von Traktionsbatterien wurden in den letzten Jahren zwar deutliche Fortschritte erzielt, eine breite Markteinführung von Batteriefahrzeugen hat aber angesichts der immer noch mäßigen Reichweiten nicht stattgefunden. Auslegungsdaten für zukünftige Batteriefahrzeuge sind in Tab. 7.10 zu finden [26].

Tab. 7.10 Auslegungskriterien für Elektrofahrzeuge mit Traktionsbatterien [24, 26]

		Elektrofahrzeug A 1998	Elektrofahrzeug B > 2003
Fahrzeugdaten	Leergewicht ohne Batterie / kg	1060	915
	Leergewicht mit Batterie / kg	1390	1125
	zulässiges Gesamtgewicht / kg	1790	1525
Batteriedaten	Batteriegewicht / kg	330	210
	spezifische Energie / Wh kg ⁻¹	85	200
	Energiedichte / Wh dm ⁻³	135	300
	spezifische Leistung / W kg ⁻¹	150	400
	Leistungsdichte / W dm ⁻³	250	600
	Zyklenzahl	600	1000
	Lebensdauer / Jahre	bei 80% DOD 5	bei 80% DOD 10
Ladeprozess	Ladeprozess	6 Stunden	3 – 6 Stunden
		20 – 100% Ladezustand	20 – 100% Ladezustand
Antriebsdaten	Motorleistung / kW	50	85
	Höchstgeschwindigkeit / km h ⁻¹	130	130
	Beschleunigung 0 – 100 km h ⁻¹ / s	19	12,5
	Reichweite / km	170	280

Die Aktivitäten der Automobilindustrie konzentrieren sich derzeit auf die Entwicklung von Hybridsystemen. Abb. 7.17 zeigt das Konzept des seriellen und parallelen Hybridantriebs mit Elektromotor und Batterie, die beide mit einem konventionellen Verbrennungsmotor gekoppelt sind. Weitere Hybride zwischen einer Trak-

tionsbatterie und anderen elektrochemischen Energieumwandlungstechniken, wie elektrochemischer Kondensator oder Brennstoffzelle, sind ebenfalls von Interesse (siehe dazu z. B. Abb. 7.21).

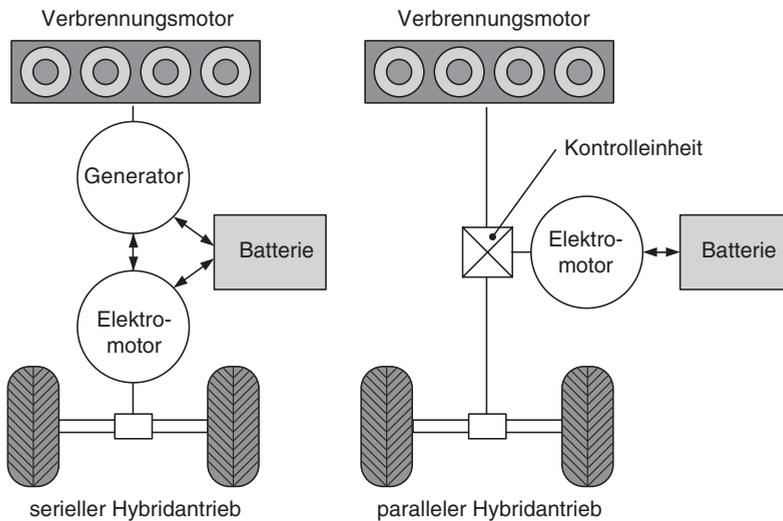


Abb. 7.17 Prinzip des seriellen und des parallelen Hybridantriebs mit einer Batterie und einem Verbrennungsmotor

Bei den hier diskutierten Batterien für Elektroantriebe in Fahrzeugen spielt die Zink/Luft-Batterie eine Sonderrolle, weil es sich hier um eine mechanisch und nicht um eine elektrochemisch wiederaufladbare Batterie handelt. Nach Tab. 7.9 zeigt die Zink/Luft-Batterie die höchste theoretische und auch praktisch erreichbare spezifische Energie aller vorgestellten Batterien. Sie wäre demnach als Traktionsbatterie geradezu prädestiniert. Jedoch ist sie keine wiederaufladbare Batterie im herkömmlichen Sinn. Die hohe praktische Energiedichte wird nur dann erreicht, wenn das galvanische Element nur einmalig entladen wird.

Zur Zeit ist kein wiederaufladbares Zink/Luft-System auf dem Markt verfügbar. Trotz der Nachteile bei der mechanischen Wiederaufladung findet dieser Batterietyp jedoch seine Nischenanwendungen im portablen und mobilen Bereich. So hat die Deutsche Post in den Jahren zwischen 1996 und 1998 einen Flottentest mit Zink/Luft-Batterien in Nutzfahrzeugen durchgeführt. Die Batterie wurde von der israelisch/amerikanischen Firma Electric Fuel, Limited (EFL) geliefert und in ein Nutzfahrzeug von Mercedes-Benz eingebaut. Die Batterie bestand aus ca. 260 Zn/Luft-Einzelzellen mit jeweils einer Nennspannung von 1,2 V. Der Energieinhalt betrug 300 kWh, mit dem eine Reichweite von 400 km erzielt werden konnte. Nach der Entladung wurden die Zn-Anoden aus der Zelle genommen und separat regeneriert (Abb. 7.12).

Für einen Einsatz im individuellen Personenwagen wird sich dieses Konzept sicherlich wegen der Infrastrukturprobleme nicht durchsetzen können. Interessante Anwendungen könnten sich jedoch für Nutzfahrzeuge (Busse, Kleintransporter-

ter) mit einer zentralen Station für den Wechsel der verbrauchten Zn-Elektroden ergeben. Weitere Nischenanwendungen sind – neben möglichen militärischen Anwendungen – in dezentralen Notstromaggregaten, etc. zu sehen.

Neben der Herstellung ist auch das Recycling der Batterien von großer Wichtigkeit. Für den Endverbraucher gilt seit 1.10.1998 eine Batterieverordnung, wonach gebrauchte Batterien gesammelt und recycelt werden müssen, weil die in Batterien enthaltenden Metalle (Pb, Ni, Cd, Hg, Li, Zn) große Umweltprobleme bei der unkontrollierten Deponierung im Boden verursachen. Die gesammelten Batterien werden von kommunalen Einrichtung zu Recycling-Stationen gebracht, wo sie nach Größe und Batterietyp sortiert und der weiteren Verwertung zugeführt werden können. Jeder Batterietyp erfordert wegen der unterschiedlichen Materialien dann anschließend ein eigenes Recycling-Verfahren [13, 27].

7.3

Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren

In den einführenden Bemerkungen zur elektrochemischen Energiespeicherung (Abschnitt 7.1.2) wurde bereits auf die Unterschiede zwischen einer Batterie und einem elektrochemischen Kondensator hingewiesen (Tab. 7.1 und 7.2) [25]. Streng genommen handelt es sich bei einem elektrochemischen Doppelschichtkondensator nicht um einen elektrochemischen Reaktor, weil in ihm keine elektrochemischen Reaktionen stattfinden. Trotzdem enthält ein Doppelschichtkondensator alle Merkmale einer elektrochemischen Zelle: Elektroden, Elektrolyt und Separator in einem Gehäuse mit Kontakt zum äußeren Stromkreis.

7.3.1

Einführung: Elektrostatischer Kondensator und elektrochemischer Doppelschichtkondensator

Ein elektrochemischer Doppelschichtkondensator (EDSK) besitzt im Gegensatz zu einem elektrostatischen Kondensator kein Dielektrikum, sondern einen flüssigen Elektrolyten. Ladungen werden in der elektrochemischen Doppelschicht an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt gespeichert. Der Lade- und Entladevorgang bei einem EDSK erfolgt über eine Adsorption/Desorption von Anionen und Kationen an dieser Phasengrenze (siehe Abschnitt 2.3.2 und Abb. 2.21).

Für elektrostatische Kondensatoren und elektrochemische Kondensatoren haben sich im deutschen und englischen Sprachgebrauch verschiedene Bezeichnungen eingebürgert:

- elektrostatischer Kondensator
- elektrochemischer Doppelschichtkondensator (EDSK)
- Superkondensator/Supercap
- Ultracap, *power capacitor*, *gold capacitor*, *electrochemical double layer capacitor* (EDLC), etc.

Die Begriffe werden oft nebeneinander gebraucht, obwohl es hinsichtlich der Physik und der Elektrochemie Unterschiede zwischen einem elektrostatischen und einem elektrochemischen Kondensator gibt. Eine Unterteilung nach der Funktionsweise kann nach Conway [26] wie folgt gemacht werden:

- elektrostatischer Kondensator
- elektrochemischer Doppelschichtkondensator (EDSK) oder Supercap

7.3.1.1 Elektrostatische Kondensatoren

Ein elektrostatischer Kondensator ist eine Anordnung aus zwei plattenförmigen Leitern, die voneinander isoliert sind und zwischen denen sich ein elektrisches Feld befindet. Nimmt der Kondensator Ladung auf, so baut sich zwischen beiden Elektroden eine Spannung auf.

Die Spannung U zwischen den Platten ist der aufgenommenen Ladungsmenge Q proportional:

$$Q = C U \quad (2-11)$$

mit der Kapazität C als Proportionalitätsfaktor. Zur Erhöhung der Kapazität eines Kondensators und damit einer größeren gespeicherten Ladungsmenge wird in der Technik der Raum zwischen den Platten mit einem Isoliermaterial, das eine möglichst hohe Dielektrizitätskonstante ε haben sollte, aufgefüllt [25]. Die Kapazität mit der Fläche A und dem Abstand d der Platten ist dann:

$$C = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad (2-115)$$

Werte für die Dielektrizitätskonstante ε von technisch interessanten Materialien sind Tab. 7.11 zusammengefasst.

Tab. 7.11 Werte für einige Materialien bei Raumtemperatur [31, 32]

Material	Dielektrizitätskonstante ε
Wasser (im Inneren)	80
Wasser (Doppelschicht)	5 – 10
Öle	2 – 3
Paraffin	2,0 – 2,4
Polypropylen	2,2
Polyester	3,3
Kondensatorpapier	4 – 6
Cellulose	4,5
Al_2O_3	12
Ta_2O_5	27
Keramiken (niedriges ε , z. B. TiO_2 , $MgTiO_3$)	10 – 200
Keramiken (hohes ε , z. B. $BaTiO_3$)	$10^3 - 10^4$

Elektrostatische Kondensatoren haben beispielsweise mit Al_2O_3 als Dielektrikum und einem angenommenen Plattenabstand von 1 mm typische Kapazitäten von ca. $10^{-6} \mu\text{F cm}^{-2}$.

Die in einem elektrostatischen Kondensator gespeicherte elektrische Energie ist mit Gl. 7-1:

$$E = \frac{1}{2} \cdot C \cdot U^2 \quad (7-21)$$

bzw. mit Gl. 2-115:

$$E = \frac{1}{2} \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \cdot U^2 \quad (7-22)$$

Durch die Wahl des Dielektrikums und durch Erhöhung der Spannung kann die gespeicherte Energie in einem Kondensator erhöht werden. Durch Vergrößerung des Verhältnisses von Plattenabstand zu Fläche kann ebenfalls der Energieinhalt vergrößert werden.

Für die Elektrotechnik werden verschiedene Dielektrika verwendet (siehe Tab. 7.11), und es gibt verschiedene Bauformen von Kondensatoren, z. B. gewickelte Strukturen mit Papieren oder Kunststoffen als Dielektrikum oder sogenannte Elektrolytkondensatoren mit Al_2O_3 oder Ta_2O_5 und einem flüssigen Elektrolyten sowie Keramiken, wie Getankten u. a. (siehe Abb. 7.18).

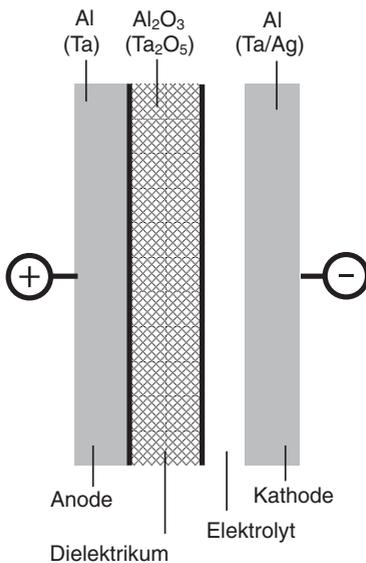


Abb. 7.18 Aufbau eines elektrostatischen Kondensators

7.3.1.2 Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren

In einem EDSK erfolgt die Energiespeicherung durch Adsorptionsprozesse in der elektrolytischen Doppelschicht. Die gespeicherte Energie in einem EDSK kann

ebenfalls mit den Gl. 7-21 und 7-22 berechnet werden. Die Struktur dieser Phasengrenze wurde bereits in Abschnitt 2.3.2 behandelt (siehe dazu Abb. 2.20) [26, 27].

Die Ladungen der adsorbierten Ionen im Elektrolyten werden durch Gegenladungen im Metall ausgeglichen. Innerhalb der Phasengrenzen kommt es zu einer Ladungstrennung. Die Potentialdifferenzen zwischen dem Metall und dem Elektrolyten (Galvani-Spannung) kann je nach verwendetem Elektrolyten 1 – 4 V betragen. Das Potential fällt bei hohen Elektrolytkonzentrationen innerhalb der inneren Helmholtz-Schicht auf einer Strecke von ca. 2 Å ab, was in etwa dem Radius der solvatisierten Ionen direkt auf der Metallelektrode entspricht (siehe Abb. 2.20). Damit ergeben sich elektrische Felder von ca. $5 \times 10^7 \text{ V cm}^{-1}$. So können theoretisch im Vergleich zum elektrostatischen Kondensator um Größenordnungen höhere volumenbezogene Kapazitäten erzielt werden. Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren werden deshalb auch als Supercap bezeichnet.

Die Dicke der elektrolytischen Doppelschicht und der Potentialverlauf an der Phasengrenze sind abhängig von der Konzentration und der Art des Elektrolyten, vom Metall der Elektrode und der Temperatur. Die Dielektrizitätskonstante wird abhängig vom Abstand von der Elektrodenoberfläche. Für Wasser beträgt sie innerhalb der elektrolytischen Doppelschicht nur $\epsilon = 5 - 10$ (siehe dazu [15]), im Inneren des Elektrolyten dagegen $\epsilon \approx 80$. Mit einer Dicke der elektrochemischen Doppelschicht von etwa 0,1 – 1 nm und bei einer glatten Elektrode sind die abgeschätzten Werte für die Doppelschichtkapazitäten im Bereich von 10 – 50 $\mu\text{F cm}^{-2}$ (siehe Abschnitt 2.3.3).

Die Elektroden eines Doppelschichtkondensators bestehen aus einem porösen Material mit hoher inneren Oberfläche. Damit kann die auf die geometrische Fläche bezogene Kapazität um Größenordnungen erhöht werden. Es können auf diese Weise pro Masse des eingesetzten Elektrodenmaterials spezifische Kapazitäten von 100 F g^{-1} für eine Elektrode erreicht werden (vgl. Tab. 2.11).

Neben der Adsorption und Desorption von Anionen und Kationen in der elektrochemischen Doppelschicht können auch sogenannte Pseudokapazitäten zur Ladungsspeicherung beitragen. Darunter versteht man Redoxprozesse von elektrochemisch aktiven Verbindungen, die an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt adsorbiert sind oder durch Diffusion aus dem Elektrolyten dorthin transportiert werden:



Insofern ist unsere zu Beginn aufgestellte Definition, daß in einem EDSK keine elektrochemischen Reaktionen stattfinden, etwas aufgeweicht. Es handelt sich hierbei jedoch um Reaktionen in der elektrolytischen Doppelschicht. Die Edukte und Produkte bleiben in einer Schicht vor der Elektrode und werden nicht mit dem Elektrolyten ausgetauscht. Deshalb spricht man auch von Pseudokapazitäten.

Der Mechanismus dieser elektrochemischen Reaktionen ist abhängig von den verwendeten Elektrodenmaterialien und ihrer Vorbehandlung. Z.B tragen bei Kohlematerialien Oberflächenoxide zu Pseudokapazitäten bei, wie z. B.:



Bei Metalloxiden sind es Oxidations/Reduktionsreaktionen, die beim Laden/Entladen des Doppelschichtkondensators beteiligt sind, wie z. B. beim Rutheniumdioxid:



Leitfähige Polymere, wie Polypyrrol, Polyanilin (PANI), Polythiophen, u. a., werden ebenfalls als aktive Materialien für Superkondensatoren diskutiert. Hier trägt die elektrochemische Oxidation und Reduktion der Polymerketten und die Einlagerung von Ionen in die Polymerstruktur zu sogenannten Pseudokapazitäten bei, wie z. B.:



7.3.2

Aufbau von Doppelschichtkondensatoren

Abb. 7.19 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines EDSK [26, 27].

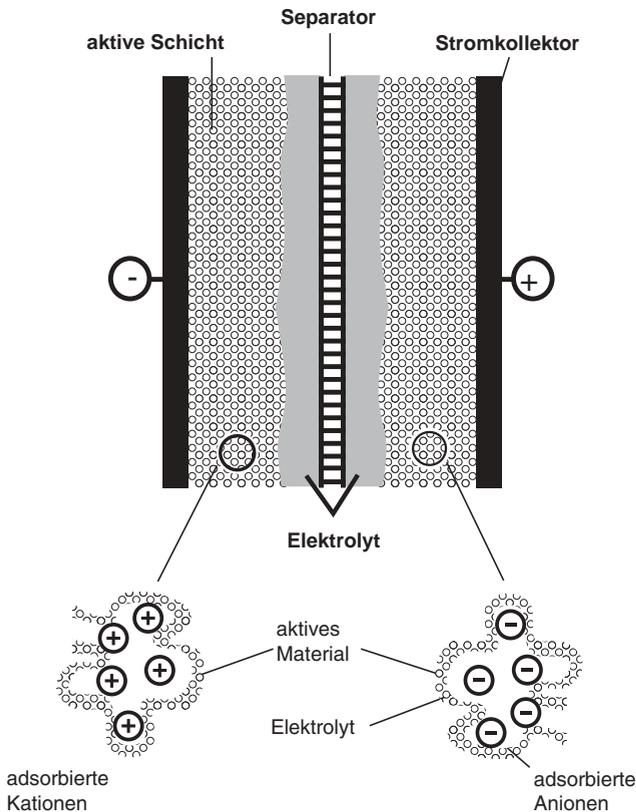


Abb. 7.19 Aufbau eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators

Die wichtigsten Komponenten eines EDSK sind:

- Stromkollektor
- Elektroden
- Separator
- Elektrolyt

Die Komponenten und die für den Bau von Doppelschichtkondensatoren verwendeten Materialien sind in Tab. 7.12 zusammengestellt.

Tab. 7.12 Komponenten und Materialien für elektrochemische Doppelschichtkondensatoren

Komponente	Material	Kenngroße bzw. Eigenschaft
<i>Strom-kollektor</i>	– Al, Ta-Folie – Kohlegewebe	– elektronische Leitfähigkeit – Schichtdicke – mechanische Stabilität
<i>aktives Material</i>	– Kohle – Glaskohlenstoff – Metalloxide – leitfähige Polymere – (Polyanilin, Polypyrrol, Polythiophen)	– BET-Oberfläche – Partikelgröße – spezifische Kapazität – Porenverteilung – Porosität – elektronische Leitfähigkeit
<i>Elektrolyt</i>	– wäßrige Elektrolyte (H ₂ SO ₄ , KOH) – organische Lösungsmittel (z. B. AN, PC, etc.) und organisches Leitsalz (z. B. NR ₄ ⁺ BF ₄ ⁻) – Polymerelektrolyte	– ionische Leitfähigkeit – elektrochemischer Stabilitätsbereich (Zersetzungsspannung) – geringer Dampfdruck
<i>Separator</i>	– PTFE – Polypropylen – Vließstoffe – Papiere	– Flächenwiderstand – Schichtdicke – chemische Stabilität – gute Elektrolytaufnahme
<i>Dichtungen</i>	– Silikon (Flachdichtungen, Kleber, etc.) – PTFE – PP	– elektrisch isolierend – chemische Stabilität – temperaturstabil – gasdicht

7.3.2.1 Stromkollektoren

Da auf dem Stromkollektor meist direkt das aktive Elektrodenmaterial aufgebracht wird, bezeichnet man sie in der Literatur auch als Substrate. Stromkollektoren sollen eine möglichst hohe elektronische Leitfähigkeit haben. Deshalb werden meist Metalle verwendet. Je nach Bauart des Supercaps sind weitere Eigenschaften wichtig, wie z. B. gute mechanische Stabilität und Flexibilität, wenn Supercaps in Wickeltechnik gefertigt werden. Es kommen deshalb auch poröse und elektronisch leitfähige Materialien, wie Kohlenstoffgewebe und Papiere, zum Einsatz.

Bei ihren Eigenschaften sollten sich diese porösen Materialien nicht viel von denen unterscheiden, die als Diffusionsschichten bei der Herstellung von GDEs

und MEEs für Elektrolyseure und Brennstoffzellen eingesetzt werden (siehe Tab. 4.1 und Abb. 4.15). Im Gegensatz zu einer GDE, bei der die Reaktionsgase mit einem möglichst geringen Strömungswiderstand durch die Schicht diffundieren sollten, benötigt man für eine Kondensatorelektrode jedoch keine gaspermeable Struktur für das Substrat.

7.3.2.2 Elektroden

Das aktive Elektrodenmaterial kann durch verschiedene Beschichtungsverfahren auf das Substrat gebracht werden. Metalloxide mit hoher Pseudokapazität, wie RuO_2 , können direkt auf ein metallisches Substrat abgeschieden werden. Pulverförmige Substanzen, wie z. B. Aktivkohle, müssen wegen einer besseren Verarbeitung mit Zusätzen versehen werden.

Für die Beschichtung der Substrate mit dem Elektrodenmaterial bieten sich folgende Fertigungsverfahren an:

- Spritzen
- Pulverlackierung
- Walzverfahren
- Foliengießen
- Siebdruck

Die Elektroden der kommerziell erhältlichen Supercaps bestehen aus Kostengründen meist aus Kohlenstoffmaterialien (Graphit, aktivierte Kohle, Kohlenstoff-Aerogele, etc.), mit einer hohen BET-Oberfläche, definierter Porosität und Porenverteilung. Das Pulver wird meist mit einem organischen Binder (z. B. PTFE-Suspensionen, Methylcellulose, Polyvinylidenfluorid, Polyethylen, Polyvinylpyrrolidon, etc.) in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Propanol, etc.) gelöst und auf das Substrat gebracht.

Kohlenstoff-Aerogele sind poröse Materialien, die monolithisch, als dünne Filme oder in Pulverform angeboten werden. Diese Materialien können übrigens auch für Lithium-Ionenbatterien verwendet werden [33]. Kohlenstoff-Aerogele werden im Gegensatz zu den Rußen aus der flüssigen Phase durch Sol-Gel-Polymerisation von ausgewählten organischen *precursor*-Substanzen hergestellt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das organische Aerogel in Inertgasatmosphäre pyrolysiert und das gewünschte Kohlenstoff-Aerogel erhalten.

Kohlenstoff-Aerogele bestehen aus kovalent gebundenen, nanometer großen Partikeln, die ein dreidimensionales Netzwerk bilden. Sie besitzen hohe Porositäten und Poren von weniger als 100 nm und Oberflächen von 400 bis 1000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [33].

Glaskohlenstoff eignet sich ebenfalls als Rohmaterial für die Elektrodenherstellung. Zur Erzielung einer hohen Oberfläche muß dieser jedoch vorher aktiviert werden. Glaskohlenstoff der Firma *Hochtemperaturwerkstoffe* (HTW) wurden bei 1000 °C und 2200 °C pyrolysiert und elektrochemisch vorbehandelt [34]. Dies erfolgt in 3 M H_2SO_4 bei anodischen Elektrodenpotentialen, um die Oberfläche zu vergrößern und zu aktivieren. Für einzelne Elektroden wurden für den Hochtemperatur-Glaskohlenstoff Kapazitäten von 80 – 460 F cm^{-3} und für die Niedertemperaturform 25 – 420 F cm^{-3} ermittelt. Das HTGC-Material eignet sich wegen seiner guten elek-

tronischen Leitfähigkeit ($0,26 \text{ S cm}^{-1}$) besonders gut als Elektrodenmaterial für Supercaps.

Bei den Metalloxiden unterscheidet man häufig zwischen reinen Oxiden (z. B. RuO_2) und den hydratisierten Oxiden (z. B. $\text{RuO}_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$, siehe Tab. 10). Diese Elektroden können durch „*dip coating*“ hergestellt werden. Mit RuO_2 können sehr hohe spezifische Kapazitäten von bis zu 750 F g^{-1} erzielt werden [35]. Eine weitere Herstellungsmethode ist der Sol-Gel-Prozeß aus $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ -Lösungen. Es wird mit NaOH gefällt und ein Gel gebildet, das anschließend getrocknet wird [36, 37]. Durch den Sol-Gel-Prozeß können auch Kohlenstoff/Ruthenium-Aerogele als Komposite hergestellt werden [38] (vgl. dazu die Herstellung von Elektrokatalysatoren nach dem Sol-Gel-Verfahren, Abb. 4.7).

Die hohe spezifische Kapazität und die hohe elektronische Leitfähigkeit des Metalloxids führen zu hohen Leistungsdichten. Diese Materialien sind jedoch auf wäßrige Systeme beschränkt. Damit können nicht so große Energiedichten wie bei organischen Elektrolytsystemen erzielt werden. Leitfähige Metalloxide, wie RuO_2 und IrO_2 , finden Anwendung in der Raumfahrt und im Militärbereich. Diese Supercaps sind jedoch durch die Verwendung der Edelmetalle teuer. Eine Abschätzung zeigt, daß das Elektrodenmaterial 90 % der Kosten ausmacht [30].

Schließlich werden elektrisch leitfähige Polymere, wie Polypyrrol, Polyanilin oder Polythiophen, als innovative Elektrodenmaterialien für Supercaps diskutiert [29, 30]. Industrielle Anwendungen in Supercaps sind jedoch bisher wenig bekannt. Die Entwicklung von leitfähigen Polymeren ist daher noch im Grundlagenbereich zu sehen. Die elektrochemische Stabilität der Polymere ist dabei noch ein Problem. Bei einer Überladung mit zu hoher Spannung werden diese Materialien nämlich elektrochemisch oxidiert und irreversibel zerstört. Sie verlieren damit ihre Speicherfähigkeit für Ionen aus dem Elektrolyten.

7.3.2.3 Elektrolyte

Für Supercaps können ein Vielzahl von Elektrolyten verwendet werden. Prinzipiell unterscheidet man wäßrige und organische Systeme. Als wäßrige Lösungsmittel werden vorwiegend Säuren oder Basen, wie Schwefelsäure oder Kalilauge, verwendet. Sie besitzen im Vergleich zu Salzlösungen eine höhere spezifische Leitfähigkeit. Die meisten organischen Elektrolytsysteme bestehen aus Propylencarbonat, Acetonitril, u. a. mit einem organischen Salz (meist tertiäre Ammoniumsalze oder organische Li-Salze) und LiClO_4 oder LiBF_4 .

Die maximale Betriebsspannung wird durch die Zersetzungsspannung des Elektrolyten und die Kapazität durch die Eigenschaften der Doppelschicht vorgegeben. So wird z. B. bei einem wäßrigen Elektrolyten bei Spannungen oberhalb der thermodynamischen Zersetzungsspannung Wasser elektrolysiert, und es kann zur Bildung von H_2/O_2 -Mischungen (Knallgas) kommen.

Organische Elektrolyte haben Stabilitätsbereiche von meist über 2 V pro Zelle, während im Fall von Säuren und Basen etwa 1 V realistisch sind (siehe Abb. 4.3). Die praktische Zellspannung bei organischen Lösungsmitteln wird entscheidend durch den Wassergehalt des organischen Elektrolyten beeinflusst. Mit extrem wasserfreien Lösungsmitteln sind Spannungen von bis zu 3,2 V erreichbar. Organische

Elektrolyte haben auf der anderen Seite den Nachteil, daß die spezifische Leitfähigkeit deutlich geringer ist als bei den wäßrigen Elektrolyten (siehe Tab. 2.1).

Für den Betrieb des Doppelschichtkondensators bei hohen Temperaturen, die insbesondere bei hohen Entladeströmen auftreten können, sollte das organische Lösungsmittel einen geringen Dampfdruck bzw. einen hohen Siedepunkt haben. Sämtliche Materialien eines Supercaps sollten bis etwa 200 °C stabil sein.

Daneben ist natürlich auch die Art und die Konzentration des Leitsalzes von großer Bedeutung. Die Ionen liegen in dem jeweiligen Elektrolyten solvatisiert vor und müssen beim Entladen/Laden des Supercaps in die hochporöse Elektrodenschicht diffundieren können. Die Größe der solvatisierten Ionen – d. h. der Radius des eigentlichen Ions mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen – muß der Porengröße angepaßt sein.

Im Elektrolyten eines Doppelschichtkondensators findet nicht nur der Transport von Ionen beim Entladen/Laden aus dem Inneren der Lösung zur elektrolytischen Doppelschicht hin statt. Der Elektrolyt dient gleichzeitig als Speicher für die Ladungen. Im geladenen Zustand der EDSK ist nämlich die Ionenkonzentration im Elektrolytinneren deutlich geringer als im entladenen Zustand (siehe dazu Abb. 2.21). So findet man eine strenge Abhängigkeit der maximalen gespeicherten Energie in einem Supercap von der Leitsalzkonzentration. Insbesondere kann bei organischen Elektrolyten durch die begrenzte Löslichkeit der organischen Salze die Kapazität des Supercaps begrenzt werden. Abschätzungen zeigen, daß eine Leitsalzkonzentration von etwa $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ für den Betrieb einer EDSK ausreicht [39].

7.3.2.4 EDSK-Zelle

Bevor die beiden Elektroden und der Elektrolyt zu einer Zelle verbunden werden, ist ein Separator zur Vermeidung von Kurzschlüssen zwischen den beiden Elektroden notwendig. Für ihn gelten die gleichen Anforderungen wie für einen elektrochemischen Reaktor (siehe Abschnitt 4.3). Zur Minimierung seines Widerstands sollte er möglichst dünn sein und eine hohe Aufnahmefähigkeit für den Elektrolyten besitzen (siehe Abschnitt 4.3).

Eine Supercap-Einheit wird nach dem Zusammenbau verschlossen und benötigt eine gute Abdichtung. Diese kann über Preßdichtungen oder Verklebung erfolgen. Silikon bietet sich als Material sowohl für Kleber als auch für Dichtungen an (siehe Tab. 7.12).

Beim Zelldesign ist auf eine Minimierung des Innenwiderstands unbedingt zu achten. Folgende Komponenten tragen zur Erhöhung des Innenwiderstands eines Supercaps bei:

- Elektrolyt
- Separator
- Elektrolytaufnahme des Separators
- Stromkollektoren
- Porosität und Porenverteilung in der aktiven Schicht
- Kontaktwiderstände zwischen poröser Schicht und Stromkollektor
- andere Kontaktwiderstände

Für die Anwendung sind häufig höhere Spannungen erforderlich. Dazu können extern einzelne Supercaps in Serie zu Modulen verschaltet werden. Bei der Verschaltung von mehreren Einzelzellen kann entweder die Gesamtkapazität oder die Spannung erhöht werden durch

- monopolare Bauweise
- bipolare Bauweise

Bei einer monopolaren Verschaltung von einzelnen Elektrodenpaaren nach Abb. 4.30 ist die Gesamtkapazität C_{ges} die Summe der Kapazitäten über Gesamtzahl p der Einzelzellen (siehe Abschnitt 4.4.2):

$$C_{\text{ges}} = \sum_p C_Z \quad (7-27)$$

Der Gesamtstrom ergibt sich mit Gl. 4-58 als Produkt aus dem Strom an einem Elektrodenpaar und der Gesamtzahl p der Elektrodenpaare. Die Spannung des gesamten Supercaps ist die Spannung einer Zelle.

Bei einer bipolaren Bauweise oder wenn mehrere Supercaps von außen seriell verschaltet werden, ist die Gesamtkapazität C_{ges} mit der Zahl s der seriell verschalteten Zellen:

$$\frac{1}{C_{\text{ges}}} = \sum_s \frac{1}{C_Z} \quad (7-28)$$

Für den Strom gilt dann: $I_{\text{ges}} = I_Z$, und die Spannung des Zellenstapels U_R ist die Summe der s Einzelzellen mit jeweils der Zellenspannung U_Z .

Um mit einem bipolaren Stapel hohe Energiedichten zu erreichen, muß die Kapazität einer Einzelelektrode für die meisten Anwendungen recht groß sein. Die Widerstände der einzelnen Elektroden und Separatoren in einem Stack addieren sich. Damit hohe Leistungen erzielt werden können, dürfen die einzelnen Zellen nur sehr kleine Innenwiderstände haben.

7.3.3

Charakterisierung von Doppelschichtkondensatoren

Das Elektrodenmaterial für einen EDSK wird meist extern mit Hilfe einer Dreielektrodenmessung charakterisiert. In der Praxis werden dazu als elektrochemische Methoden die Zyklische Voltammetrie (CV) und die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) eingesetzt (siehe Abschnitt 2.4.5).

Das Leistungsverhalten eines kompletten Supercaps wird am einfachsten durch Lade/Entlade-Kurven in analoger Weise zu den Batterie mit einer elektronisch regelbaren Last ermittelt. Dabei wird bei einer konstanten Stromstärke der zeitliche Verlauf der Spannung aufgenommen. Ein typische Entlade-Lade-Kurve zeigt Abb. 7.20.

Man erkennt das typische Verhalten eines elektrochemischen Kondensators beim Entladen/Lade-Prozeß im Unterschied zu einer Batterie. Während bei einer Batterie die Spannung bei einem konstanten Ladestrom nur sehr langsam bis zum Erreichen der Entladeschlusspannung absinkt bzw. idealerweise in diesem Bereich kon-

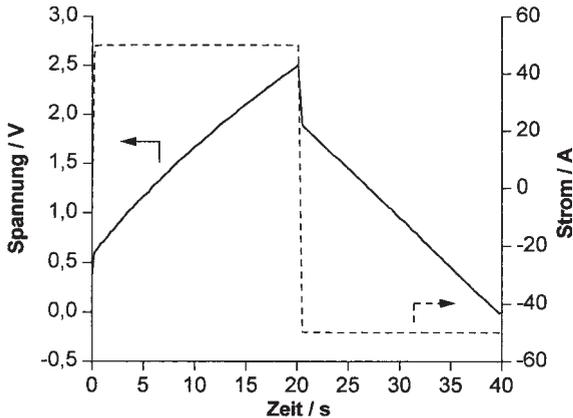


Abb. 7.20 Lade- und Entladekurven eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators bei $I_{\text{Lade}} = -I_{\text{Entlade}} = 50 \text{ A}$; Nennkapazität: 600 – 800 F; Nennspannung: 2,5; die Zellspannung ändert sich linear mit der Lade/Entladezeit

stant ist, ändert sich bei einem Kondensator die Spannung linear mit der Entladezeit. In Tab. 7.13 sind die wichtigsten Betriebsparameter eines kommerziellen EDSK, der in Messungen wie in Abb. 7.20 charakterisiert wurde, zusammengestellt.

Tab. 7.13 Technische Daten eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators der Firma Montena/Schweiz (siehe Messungen in Abb. 7.20)

Kapazität	600 – 800 F
Spannung	2,5 V
maximale Spannung	2,8 V
spezifische Leistung (bei 2,5 V)	2200 W kg ⁻¹
spezifische Energie (bei 2,5 V)	2,4 Wh kg ⁻¹
Nennstrom	20 A
maximaler Strom	120 A
Gewicht	260 g
Volumen	0,255 dm ³
Arbeitstemperatur	- 30 bis + 60 °C
Lebensdauer bei 25 °C (erwartet)	90 000 h
Zyklenzahl (bei 25 °C und $I = 20 \text{ A}$)	500 000

Die wichtigste Kenngröße für die Charakterisierung eines EDSK ist naturgemäß seine Kapazität. Bei der Angabe der Kapazität eines EDSK unterscheidet man auf der einen Seite zwischen der spezifischen Kapazität des Aktivmaterials, d. h. der Kapazität der Einzelelektroden, und der Kapazität des gesamten Doppelschichtkondensators. Auf der anderen Seite unterscheidet man bei den Elektroden nochmals zwischen der Oberflächenkapazität, also der eigentlichen Doppelschichtkapazität in der Einheit F cm^{-2} und der spezifischen Kapazität in der Einheit F g^{-1} . Bei der Dop-

pelschichtkapazität wird oft noch zwischen der geometrischen Fläche der Elektrode und der wahren Oberfläche (BET-Oberfläche) des porösen Elektrodenmaterials unterschieden (siehe dazu Tab. 2.11). Bei Angabe der spezifischen Kapazität einer EDSK-Zelle bezieht man diese auf die Gesamtmasse des EDSK.

Wenn beide Elektroden des EDSK baugleich (symmetrischer Aufbau, vgl. Abb. 7.19) sind und damit denselben Kapazitätswert $C_{\text{Elektrode}}$ haben, gilt aufgrund der Serienschaltung der beiden Elektrodenkapazitäten in der Zelle für die Kapazität des gesamten EDSK, C_Z :

$$C_Z = \frac{1}{2} C_{\text{Elektrode}} \quad (7-29)$$

Wenn auf die Gesamtmasse m_{ges} des Supercaps bezogen wird, kommt zusätzlich ein Faktor $1/2$ hinzu:

$$C_{Z,\text{spez.}} = \frac{1}{4} \cdot \frac{C_{\text{Elektrode}}}{m_{\text{ges}}} \quad (7-30)$$

Die spezifischen Kapazitäten einer Einzelelektrode und eines kompletten EDSK unterscheiden sich deshalb um den Faktor vier. Zusätzlich muß auf die Gesamtmasse des Supercaps bezogen werden und nicht nur auf die Masse des eingesetzten Aktivmaterials der Elektroden. Zur Gesamtmasse tragen nämlich zusätzlich die Massen des Stromkollektors, des Elektrolyten, des Separators und des Gehäuses bei. Hier gelten also bezüglich des spezifischen Werts die gleichen Überlegungen wie bei der Batterie (siehe Abschnitt 7.2.2.2.).

Die speicherbare Energie E einer Supercap-Einheit wird ebenfalls durch die Kapazität der Einzelelektrode bestimmt. Wenn beide Elektroden eines Supercaps gleich sind, ist die Energie mit Gl. 7-29 und 7-30 mit dem gemessenen Wert für Kapazität einer Elektrode und der Zellspannung U_Z :

$$E = \frac{1}{8} \cdot C_{\text{Elektrode}} \cdot U_Z^2 \quad (7-31)$$

Wenn auf die Gesamtmasse des Supercaps bezogen wird, erhält man dann die spezifische Energiedichte des Supercaps.

Zum Abschluß zeigt Tab. 7.14 technische Daten von einem Bleiakкумуляtor im Vergleich zu einem EDSK und einem elektrostatischen Elektrolytkondensator.

Man erkennt deutlich die Unterschiede zwischen Batterie und EDSK. Die Energiedichte und die spezifische Energie eines Bleiakкумуляtors ist etwa um den Faktor 10 größer – und eine Bleibatterie zeigt da im Vergleich mit anderen Batterien noch nicht die besten Werte (siehe Tab. 7.9). Auf der anderen Seite liegt etwa ein Faktor 10 im umgekehrten Verhältnis bezüglich den Leistungen zwischen einer Batterie und einem EDSK vor.

Eine wichtige Eigenschaft eines EDSK ist auch, daß er fast beliebig oft entladen und wieder geladen werden kann (Zyklenzahl $> 500\,000$), während die Lebensdauer der Bleibatterie auf einige hundert Zyklen beschränkt ist (bei anderen Batterietypen können bis 2000 Zyklen erreicht werden). Aus der geringen Energiedichte des EDSK folgt auch, daß die Ladezeit nur zwischen einigen hundert Millisekunden

und etwa einer halben Minute beträgt. Bei der Bleibatterie benötigt man dagegen bis zu drei Stunden bis zur vollständigen Ladung.

Tab. 7.14 Typische technische Dates eines Bleiakкумуляtors, eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators (EDSK) und eines elektrostatischen Elektrolytkondensators (Elko)

Parameter	Pb-Akku	EDSK	Elko
Arbeitsspannung / V	1,6 – 2,0	0 – 2,3	0 – x
Entladespannung / V	1,6	0	0
Ladung / Ah	13	0,06 – 1,7	0,005
spezifische Energie / Wh kg ⁻¹	30 – 40	2,2	< 0,1
Energiedichte / Wh dm ⁻³	80 – 120	2,6	0,025
spezifische Leistung / W kg ⁻¹	ca. 300	1400	
Leistungsdichte / W dm ⁻³	ca. 850	1700	
Lade/Entladezyklen	ca. 300	> 500 000	> 500 000
Lebensdauer / Jahre	4	10	
Speicherwirkungsgrad / %	80 – 90	85 – 98	
Ladezeit	1,5 h	0,3 – 30 s	10 ⁻³ – 10 ⁻⁶ s
Entladezeit	0,3 – 3 h	0,3 – 30 s	10 ⁻³ – 10 ⁻⁶ s
Selbstentladung / % pro Monat	8	60	
Betriebstemperatur / °C	- 20 bis + 50	- 25 bis + 60	- 40 bis + 150
Verhalten bei Kurzschlußstrom	Zerstörung	sicher	sicher

7.3.4

Anwendungen von Doppelschichtkondensatoren

Erste Patente über einen Doppelschichtkondensator wurden 1957 der General Electric erteilt [29, 30]. Der erste, technisch eingesetzte Doppelschichtkondensator wurde 1971 entwickelt. Der Doppelschichtkondensator bestand damals aus Aktivkohleelektroden mit großer Oberfläche und einem wäßrigen Elektrolyten mit Separator. Die ersten kommerziellen Doppelschichtkondensatoren wurden 1978 von Panasonic/Matsuhita unter dem Namen „Gold Capacitor“ auf den Markt gebracht, 1980 folgte NEC/Tokin mit einem „Supercap“. Die Produkte hatten Spannungen von 2,3 V – 6 V und Kapazitäten von 10⁻² F bis zu einigen Farads. Panasonic verkauft Einheiten vom Typ „Power Capacitor“ mit bis zu 1500 F bei U = 2,3 V. Im gleichen Bereich bietet die Firma Epcos AG mit dem Markennamen „Ultracap“ an. Z. B. sind von dieser Firma Einzel-Supercaps mit folgenden Kapazitäts-Spannungswerten erhältlich: 8 F/2,3 V; 100 F/2,3 V; 2700 F/2,3 V. Module können je nach Kundenwunsch und Anwendungsfall aus den entsprechenden Einzel-Supercaps angefertigt werden: z. B. 450 F/14 V bzw. 96 F/56 V.

Tab. 7.15 gibt eine Zusammenstellung der Anwendungsfelder für EDSKs. Ein EDSK kann als eigenständiger elektrischer Energiespeicher dienen. In diesem Fall kann er kurze Spannungspulse von einigen Millisekunden bis zu Minuten bereitstellen. Anschließend wird der Supercap durch eine externe Spannungsquelle wie-

der aufgeladen. Anwendungen finden sich in der Konsumelektronik, bei Spielzeugen oder auch als Starter in der Fahrzeugtechnik.

Tab. 7.15 Anwendungen von elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren

Anwendung	Spezielle Anwendung	Anforderungen
Netzstabilisierung	Fertigungsstraßen, Energieversorgung, Medizintechnik, Computer	je nach Anwendung
Konsumelektronik	Videorekorder etc., Satellitenempfänger, Uhren, Werkzeuggeräte	geringe Leistung und Spannung Entladezeit: < 5 (Pulse) < 2 min
KFZ-Technik	Starter, Servolenkung, Katalysatorheizung	je nach Anwendung Entladezeit: < 5 s (Pulse) bis einige Stunden
Raumfahrt Militär	Leistungselektronik elektronische Waffen, „lautlose“ Fahrzeuge	hohe Energie und Leistung hohe Leistungen, Entladezeit: ms-Bereich (Pulse)
Antriebstechnik	Hybridantrieb (Verbrennungsmotor + Elektromotor), reine Elektroantriebe	hohe Leistung und hohe Spannung
Industrie	Automatisierungstechnik, Roboter, Aktuatoren	je nach Anwendung

Ein großes Anwendungsfeld für Supercaps sind eigenständige Spannungsquellen bzw. Energiespeicher für den Betrieb von elektrischen Baueinheiten mit Betriebszeiten von Stunden und Tagen. Hier ist die Solartechnik zu nennen mit ihren vielfältigen Anwendungen (Photovoltaik und Speicherung der elektrischen Energie).

Der EDSK wird auch als eine Komponente in einem elektrischen Antriebssystem für Fahrzeuge intensiv diskutiert. Abb. 7.21 zeigt das Konzept eines Elektrofahrzeugs mit einem Supercap in Kombination mit einer Batterie. Aus den technischen Daten in Tab. 7.13 und 7.14 geht hervor, daß ein EDSK durch seine hohe Leistungsdichte die erforderlichen Leistungsspitzen in einem Elektrofahrzeug – wie Starten und Beschleunigen – abdecken kann. Man kann also sagen, daß ein Supercap ein idealer Leistungsspeicher ist, eine Batterie dagegen als Energiespeicher eingesetzt werden kann.

Für das elektrische Energiemanagement ist eine Meß-, Steuer- und Regelelektronik (MSR-Technik) für das Betriebsführungssystem, für die Ladekontrolle der Batterie und des Supercaps und für eine Routenplanung des Fahrzeugs, etc. notwendig. Der Elektromotor ist eine Asynchron-Maschine, die mit Wechselstrom betrieben werden muß. Aus diesem Grund muß der elektrochemisch produzierte Gleichstrom mit einem DC/AC-Wechselrichter (DC: *direct current* = Gleichstrom; AC: *alternative current* = Wechselstrom) gewandelt werden. Umgekehrt kann über einen AC/DC-Wandler Bremsenergie des Fahrzeugs vom Elektromotor auf die Gleichspan-

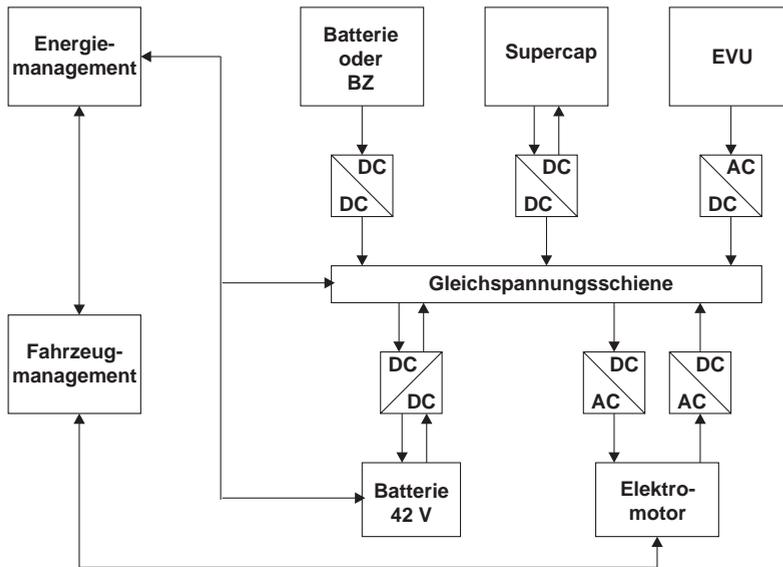


Abb. 7.21 Anwendung eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators in einem elektrischen Antriebssystem für Fahrzeuge mit einer Batterie oder Brennstoffzelle als Energiespeicher; der Doppelschichtkondensator dient als Leistungsspeicher für Spitzenlasten

nungsschiene des Betriebsführungssystem übertragen werden. Weiterhin dient eine 42 V-Batterie für die Versorgung der gesamten Bordelektronik. Die Batterie wird extern über das Netz des Energieversorgungsunternehmens (EVU) geladen.

Supercaps können ebenso in einem elektrischen Brennstoffzellen-Antriebssystem eingesetzt werden. In diesem Fall wird die Batterie in Abb. 7.21 durch eine Brennstoffzelle ersetzt. Der EDSK kann die Bremsenergie mit Hilfe eines Generators kurzzeitig speichern und bei Leistungsspitzen wieder abgeben. Mit einem reinen Brennstoffzellenantrieb wäre das nicht möglich, weil eine Brennstoffzelle nicht wie eine Sekundärbatterie einfach umgepolt und geladen werden kann.

7.4

Brennstoffzellen

Auch für die Entwicklung der Brennstoffzellen (BZ) ist die Erfindung der Volta-Säule als erster Batterie wichtig, da mit ihr zur damaligen Zeit eine einfache Vorrichtung zur Erzeugung von Gleichstrom zur Verfügung stand. Als der Erfinder der Brennstoffzelle gilt der Jurist Sir William Grove, der 1839 in England Versuche zur Zersetzung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff mit Hilfe des elektrischen Stroms machte. Als Stromquelle verwendete er nämlich eine Volta-Säule. Dabei fand Grove durch Zufall, daß sich der Prozeß der Wasserelektrolyse umkehren ließ.

Wurden zwei Platinelektroden in Schwefelsäure getaucht und mit Wasserstoff und Sauerstoff umspült, konnte er eine Spannung von etwa einem Volt messen. Verband er die Elektroden über einen äußeren Leiterkreis miteinander, konnte er zudem einen Stromfluß beobachten.

Der Strom aus einem derartigen galvanischen Element war jedoch noch sehr gering, so daß dieser Erfindung in den folgenden Jahren keine technische Bedeutung beigemessen wurde und sie eher als Laboratoriumskuriosität abgetan wurde. Im Jahre 1866 bekam die Brennstoffzelle als mögliches Energieumwandlungssystem große Konkurrenz durch Werner von Siemens' Erfindung des Elektrodynamos, mit dessen Hilfe mechanische Energie in Elektrizität umgewandelt werden kann. Als Ende des 19. Jahrhunderts der Verbrennungsmotor erfunden wurde, hatte der Einsatz von Brennstoffzellen in einem Fahrzeugantrieb zunächst einmal keine Realisierungschancen. Mit dazu beigetragen hat sicherlich auch, daß in den USA zu Beginn des 20. Jahrhunderts große Erdölmengen gefunden wurden, die den Siegeszug des Otto- und Dieselmotors unterstützten. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß bis dahin, d. h. bis etwa zur Jahrhundertwende, die Batterie (Bleiakkumulator) mit einem Elektromotor als Fahrzeugantrieb den größeren Marktanteil hatte [40].

Der Physikochemiker Wilhelm Ostwald 1894 untersuchte die thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten und stellte fest, daß der Wirkungsgrad einer elektrochemischen Zelle, mit der kontinuierlich die chemische Energie eines Brennstoffs und eines Oxidationsmittels (meist Sauerstoff oder Luft) direkt in elektrische Energie umgewandelt werden kann, in der Regel deutlich höher ist als der einer Wärmekraftmaschine. Ostwald fand weiter, daß der theoretische Wirkungsgrad eines Kohle/Sauerstoff-Elements größer als 100 % ist, und damit eine Brennstoffzelle dieses Typs Wärme aus der Umgebung aufnimmt (siehe dazu Tab. 7.16).

In den ersten 20 Jahren des 20. Jahrhunderts gab es deshalb viele Vorschläge für den Bau von Brennstoffzellen. Nach der anfänglichen Euphorie waren jedoch die technischen Versuche nicht sehr erfolgreich. Große Probleme bereiteten Korrosionserscheinungen an den Elektroden und die Stabilität der verwendeten Materialien. Darüber hinaus wurden die Vorgänge in der Brennstoffzelle zu diesem Zeitpunkt noch viel zu wenig verstanden, so daß aus Mangel an elektrochemischen und ingenieurwissenschaftlichen Methoden keine Optimierung der BZ-Leistung stattfinden konnte – ein Phänomen übrigens, mit dem die gesamte ECVT ja bekanntlich lange zu kämpfen hatte.

Einen erneuten Aufschwung erlebte die Brennstoffzelle in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts, als in den USA ein zuverlässiges Energieumwandlungssystem für die Raumfahrt gesucht wurde. Eine Brennstoffzelle lieferte für die bemannten Raumkapseln die elektrische Energie aus mitgeführten Wasserstoff- und Sauerstoffflaschen. Parallel zu dieser Entwicklung wurden deshalb Brennstoffzellen auch für militärische Zwecke eingesetzt, z. B. in U-Booten. Natürlich wurden diese BZ-Systeme auf höchste Betriebssicherheit optimiert – Kosten spielten keine Rolle.

In den letzten Jahren sind Brennstoffzellen als Energieumwandlungstechnik wieder verstärkt in den Blickpunkt gerückt worden. Durch die exzessive Verbrennung fossiler Energieträger wird das natürliche Gleichgewicht in der Umweltchemie der

Atmosphäre durch vermehrte Kohlendioxidemissionen nachhaltig gestört. Deshalb werden alternative Energieumwandlungstechniken mit geringeren Schadstoffemissionen, wie die Nutzung von Wasserkraft, Windkraft und Sonnenenergie, z. Z. intensiv entwickelt.

Die Brennstoffzellentechnologie könnte bei der Nutzung fossiler Energieträger und in einer zukünftigen Wasserstoffenergiewirtschaft (siehe Abschnitt 6.3.4) einen wichtigen Beitrag leisten, weil sie den eingesetzten Brennstoff mit einem hohen Wirkungsgrad nutzen und sich durch geringe Emissionen auszeichnen. So ist der Einsatz in dezentralen Energieversorgungseinheiten im mittleren Leistungsbereich oder in der Haustechnik denkbar, die Verwendung von Brennstoffzellen für tragbare Einheiten sowie die Anwendung in einem alternativen Fahrzeugantrieb.

In den allernächsten Jahren wird sich dann zeigen müssen, ob Brennstoffzellen in großen Stückzahlen produziert und die noch hohen Kosten reduziert werden können und ob sie dann eine Chance auf dem Markt haben werden.

7.4.1

Elektrochemie und Reaktionstechnik von Brennstoffzellen

Die physikalisch-chemischen Grundlagen zum Verständnis von galvanischen Elementen im allgemeinen und von Brennstoffzellen im besonderen wurden in zahlreichen vorherigen Abschnitten bereits behandelt. Dazu gehört die Thermodynamik eines galvanischen Elements im Abschnitt 2.2, die Kinetik der an den Elektroden stattfindenden Teilreaktionen (Abschnitt 2.4) sowie die Massen- und Energiebilanz eines Brennstoffzellenreaktors in Abschnitt 3.1. Wir können uns deshalb auf einige zusätzliche Aspekte konzentrieren, die in der Brennstoffzellentechnik besonders relevant sind. Einführungen in die Elektrochemie der Brennstoffzellen bieten die Monographien [1, 15, 41].

7.4.1.1 **Elektrochemische Reaktionen**

Aus den vielen Möglichkeiten zur Realisierung eines galvanischen Elements (siehe Abb. 7.2) ragt die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff als „die“ klassische Reaktion in einer Brennstoffzelle heraus (siehe Abschnitt 2.2.1):



Bei der Energiebilanz von Reaktion 2-50 ist zu beachten, daß entweder flüssiges oder gasförmiges Wasser entstehen kann. Die Reaktionsenthalpie für die Entstehung von flüssigem Wasser ($\text{H}_2\text{O}(\text{l})$) wird in der Energietechnik als Brennwert oder oberer Heizwert, die für die Entstehung von Wasserdampf ($\text{H}_2\text{O} (\text{g})$) als Heizwert oder unterer Heizwert bezeichnet.

Tatsächlich ist es so, daß der überwiegende Anteil der noch vorzustellenden Brennstoffzellentypen mit Wasserstoff als Brennstoff arbeiten. In Tab. 7.16 sind weitere technisch interessante Brennstoffzellenreaktionen mit ihren jeweiligen thermodynamischen Daten zusammengestellt. Die in Tab. 7.16 genannten thermodynamischen Größen sowie deren Druck- und Temperaturabhängigkeit wurden in

Abschnitt 2.2.2 und 2.2.3 behandelt. Der theoretische Wert für die elektrische Nutzarbeit $w_{\max, \text{spez}}$ ist in Tab. 7.16 in der Einheit kWh kg^{-1} angegeben und bezieht sich auf das Molekulargewicht des eingesetzten Brennstoffs:

$$w_{\max, \text{spez}} = \frac{\Delta_R G^\theta}{M_{\text{Brennstoff}}} \quad (7-32)$$

Tab. 7.16 Brennstoffe und ihre Reaktionen in Brennstoffzellen mit den thermodynamischen Daten unter Standardbedingungen

Brennstoff	Reaktion	z	$-\Delta_R H^\theta / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_R G^\theta / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_R S^\theta / \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$w_{\max, \text{elektr}} / \text{kWh kg}^{-1}$	U_{00} / V	$\eta / \%$
Wasserstoff	$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	2	285,8	237,1	-163,4	32,93	1,23	82,9
	$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g})$		241,8	228,6	-44,3	31,75	1,18	94,5
	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl} (\text{aq})$		335,5	262,5	-245	36,46	1,36	78,3
	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl} (\text{g})$		184,6	190,5	18,1	26,5	0,98	103,2
	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr} (\text{aq})$		242,0	205,7	-121,8	28,57	1,07	85,0
Methan	$\text{CH}_4 (\text{g}) + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	8	890,8	818,4	-242,9	14,21	1,06	91,9
Propan	$\text{C}_3\text{H}_8 (\text{g}) + 5 \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	20	2221,1	2109,9	-373,2	13,32	1,09	95,0
Methanol	$\text{CH}_3\text{OH} (\text{l}) + 1,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	6	726,6	702,5	-80,8	6,10	1,21	96,7
Kohle	$\text{C} (\text{s}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g})$	2	393,7	394,6	3,0	9,13	1,02	100,2
	$\text{C} (\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} (\text{g})$		110,6	137,3	89,6	3,18	0,71	124,2
Ammoniak	$2 \text{NH}_3 (\text{g}) + 1,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	3	382,8	338,2	-149,67	5,53	1,17	88,4
Hydrazin	$\text{N}_2\text{H}_4 (\text{aq}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	4	622,4	602,4	-67,1	5,23	1,56	96,8
Natriumborhydrid	$\text{NaBH}_4 (\text{aq}) + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NaBO}_2 (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	8	1350,6	1273,6	258,4	9,35	1,65	0,94
Zink	$\text{Zn} (\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$	2	348,3	318,4	-100,3	1,35	1,65	91,4

Auf der anderen Seite ist das Oxidationsmittel an der Kathode aus naheliegenden Gründen Sauerstoff, der möglichst aus der Luft stammen sollte. Es gibt auch Brennstoffzellen, die mit reinem Sauerstoff betrieben werden.

Thermodynamisch gesehen wären auch die Wasserstoff/Halogen-Zellen (H_2/Cl_2 und H_2/Br_2) interessant. Hier ist jedoch zu bedenken, daß Chlor oder Brom wie der Wasserstoff unter Energieaufwand erst hergestellt werden müssen. Daher sind bei diesen Zellen nur ganz bestimmte industrielle Anwendungen denkbar – etwa in einem Verbund wie in Abb. 6.32 skizziert, wenn bei einer Chloralkalielektrolyse die Natronlauge das wirtschaftlich interessante Produkt ist und eine Rückverstromung von H_2 und Cl_2 zur Energieeinsparung technisch und wirtschaftlich Sinn machen würde.

Die elektrochemischen Vorgänge in einer H_2/O_2 -Zelle sind für das Beispiel einer Membran-Brennstoffzelle mit einem polymeren Festelektrolyten in Abb. 7.22 dargestellt.

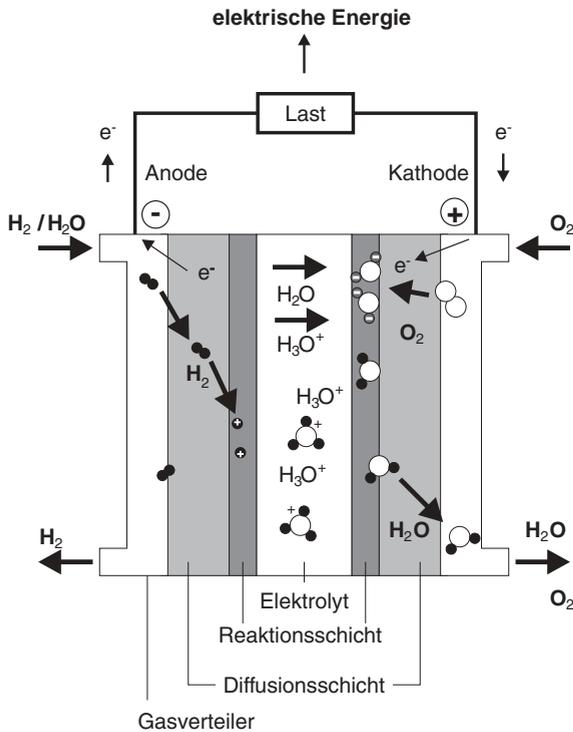


Abb. 7.22 Prinzip und Aufbau einer H_2/O_2 -Zelle am Beispiel einer Membran-Brennstoffzelle mit einem polymeren Festelektrolyten (PEFC)

7.4.1.2 Reaktoren für Brennstoffzellen

Aus der Schemaskizze in Abb. 7.22 geht hervor, daß man die Einzelzelle in verschiedene Bereiche unterteilt:

- Elektrolyt
- Elektroden mit Reaktions- und Diffusionsschicht
- Gasverteiler

Bei einer Brennstoffzelle ist der Elektrolyt gleichzeitig der Separator zwischen Anoden- und Kathodenraum. In den meisten Ausführungsformen von Brennstoffzellen werden die Elektroden in *zero-gap*-Anordnung direkt auf den Elektrolyten gepreßt (Membran-Elektroden-Einheiten, siehe Abb. 4.15b und 4.18). Auf diese Weise wird der Innenwiderstand der Zelle minimiert.

Der *dead-end*-Betrieb bietet sich besonders für kleine Brennstoffeinheiten an, die mit reinem Wasserstoff aus einer Druckgasflasche betrieben werden oder bei denen Wasserstoff aus einem Speicher wie z. B. ein Hydrid verwendet wird.

Die Materialien für Brennstoffzellenreaktoren richten sich nach der Betriebstemperatur und dem eingesetzten Elektrolyten. Da dieser Aspekt eng mit der Einteilung der Brennstoffzellen in bestimmte Typen und eigenen Bezeichnungen verknüpft ist, wird dies in Abschnitt 7.4.2 ausgeführt (siehe dazu Tab. 7.17 und 7.18).

Ein wichtiges Thema in der Reaktionstechnik von Brennstoffzellen und ihrer Peripherie ist die Alterung der einzelnen Komponenten. Da man mit der Brennstoffzellentechnik noch keine jahrzehntelange Erfahrungen hat, liegen experimentelle Daten über die Alterungsprozesse noch gar nicht vor oder sind in der Literatur noch nicht beschrieben. Hier ist man deshalb auf die experimentelle Simulation im Labor angewiesen. Die Entwicklung von entsprechenden Testverfahren ist mit ein Teil der aktuellen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Kritische Komponenten sind die Elektrokatalysatoren, die im Dauerbetrieb von tausenden von Stunden eine gleichbleibende Aktivität zeigen müssen. Die Bipolarplatten müssen chemisch gegenüber Sauerstoff und Wasserstoff sowie mechanisch stabil bleiben. Besondere Anforderungen werden darüber hinaus an die Dichtungen gestellt (mechanische und chemische Stabilität). Die geforderte Lebensdauer richtet sich in erster Linie nach der Anwendung. Für Fahrzeugantriebe ist beispielsweise ein intermittierender Betrieb mit großen Lastwechseln wichtig, während für die reine Betriebszeit ca. 5000 Stunden ausreichen. In stationären Anwendungen werden Brennstoffzellen meist konstant bei einem festgelegten Arbeitspunkt betrieben. Das System sollte unter diesen Bedingungen über einige Jahre mit gleichbleibender Leistung laufen (ein Jahr hat 8760 Stunden).

7.4.1.3 Elektrochemische Charakterisierung

Bei Stromfluß in einer Brennstoffzelle weicht die Zellspannung U_Z von der thermodynamischen Gleichgewichtsspannung ab, und U_Z wird eine Funktion des Stroms (siehe dazu Abb. 2.35). Die Zellspannung $U_Z(I)$ läßt sich mit Hilfe von Gl. 3.21 mit den kinetischen Überspannungen an den beiden Elektroden η_{Anode} und η_{Kathode} und den Widerständen R_i im Elektrolyten, den Leitungen, Kontakten, etc. wie folgt angeben:

$$U_Z(I) = U_0^{\text{th}} + \frac{T \cdot \Delta_R S}{z \cdot F} - \eta_{\text{Anode}}(I) - \eta_{\text{Kathode}}(I) - \sum_i I \cdot R_i \quad (7-21)$$

oder in der vereinfachten Form mit allen Überspannungsanteilen η_i :

$$U_Z(I) = U_0(p, T, c) - \sum_i \eta_i \quad (4-83)$$

In Abb 7.24a ist schematisch der Verlauf der Zellspannung einer Brennstoffzelle in Abhängigkeit von der Stromdichte zusammen mit den Anteilen der einzelnen Überspannungen an Anode, Kathode und Elektrolyt gezeigt [41]. Stofftransporthemmungen sind in dieser Darstellung nicht berücksichtigt.

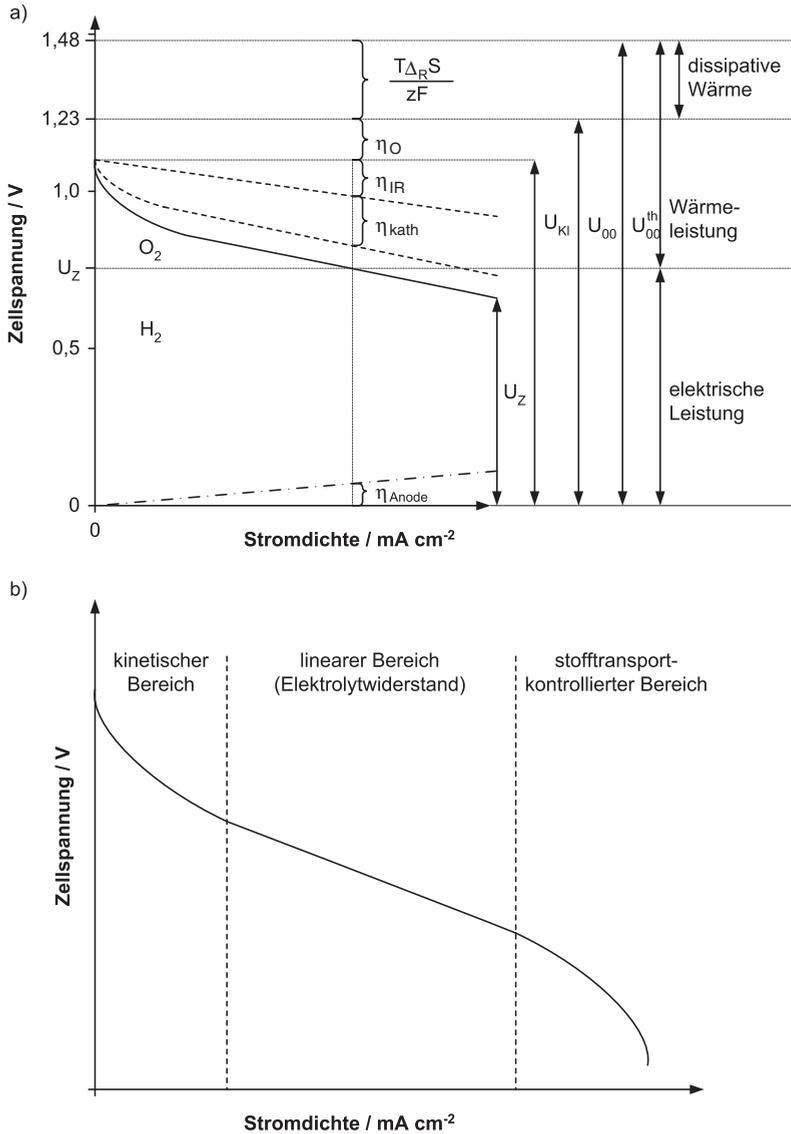


Abb. 7.24 Diagramm für Zellspannung und Stromdichte einer Brennstoffzelle: a) Anteile der einzelnen Überspannungen ohne Stofftransporthemmung; b) Bereiche einer praktischen Stromdichte-Zellspannungs-Kurve

In dem Stromdichte-Spannungs-Diagramm ist angedeutet, daß selbst im Gleichgewicht, d. h. bei $j = 0$, nicht die thermodynamische Gleichgewichtsspannung von $U_{00} = 1,23 \text{ V}$ erreicht wird. Das entspricht der Realität, wenn man stationäre Stromdichte-Zellspannungs-Kurven von Brennstoffzellen unter galvanostatischen Bedin-

gungen aufnimmt. Man führt deshalb die bereits des öfteren erwähnte Ruhespannung oder Klemmenspannung $U_{\text{Kl}} (j = 0)$ ein. In Membran-Brennstoffzellen beträgt $U_{\text{Kl}} \approx 1,0 \text{ V}$. Die Ursache ist eine nicht reproduzierbare Einstellung des Gleichgewichtspotentials der Sauerstoffelektrode in der Brennstoffzellekathode. Der Überspannungsanteil wird mit η_0 bezeichnet. Die Ruheklemmenspannung ergibt sich dann wie folgt:

$$U_{\text{Kl}} (j=0) = U_0 - \eta_0 \quad (7-33)$$

Der bei der Energieumwandlung in einer Brennstoffzelle nicht in Elektrizität umgewandelte Anteil ist Wärme (siehe Abschnitt 3.1.3). Der gesamte von der Brennstoffzelle abgegebene Wärmestrom \dot{q}_{R} ist mit der thermoneutralen Spannung, der gemessenen Zellspannung und dem Strom durch die Zelle:

$$\dot{q}_{\text{R}} = -I \cdot (U_0^{\text{th}} - U_{\text{Z}}) \quad (3-22)$$

Wenn man den thermisch nutzbaren Wärmestrom \dot{q}_{th} berechnen will, muß der entropische Anteil abgezogen werden und man erhält:

$$\dot{q}_{\text{th}} = -I \cdot (U_0 - U_{\text{Z}}) \quad (3-23)$$

Die von einer Brennstoffzelle produzierten Wärmeanteile sind ebenfalls in Abb. 7.24 eingezeichnet (siehe dazu auch das Beispiel 3.3).

Eine typische Stromdichte-Zellspannungs-Kurve einer Brennstoffzelle verläuft wie in Abb. 7.24b. Die Kurve kann in drei Bereiche aufgeteilt werden:

1. kleine Stromdichten: kinetischer Bereich
2. mittlere Stromdichten: linearer Bereich (ohmscher Widerstand des Elektrolyten)
3. hohe Stromdichten: stofftransportkontrollierter Bereich

Bei kleinen Stromdichten sinkt die Zellspannung exponentiell ab. In diesem Bereich der Stromdichte wird die Kurve vorwiegend durch die Überspannungsanteile an der Kathode (Sauerstoffreduktion) bestimmt. Bei mittleren Stromdichten verläuft die Kurve linear. In diesem Bereich wird sie durch den Anteil η_{IR} , d. h. durch die Leitfähigkeit des verwendeten Elektrolyten und durch die ohmschen Widerstände der Kontakte und der Leitungen bestimmt.

Bei hohen Stromdichten fällt durch die einsetzende Stofftransporthemmung die Zellspannung stark ab. Wenn der Antransport der Reaktionsgase Wasserstoff und Luft bzw. Sauerstoff nicht mehr ausreicht, wird ein diffusionskontrollierter Grenzstrom erreicht.

Die Daten von Strom-Spannungs-Messungen an einer Brennstoffzelle werden in der Praxis häufig mit empirischen Formen modelliert. Durch die mathematische Anpassung (sog. *fitten*) der experimentellen Daten können kinetische Parameter ermittelt werden.

Für eine Einzelzelle einer PEFC (Membran-Brennstoffzelle, siehe Abschnitt 7.4.2.2) wird häufig folgender Ansatz für die Modellierung der Zellspannung in Abhängigkeit von der Stromdichte gewählt:

$$\begin{aligned} U_Z(I) &= U_0 - \left| b_{\text{Anode}} \cdot \log \frac{j}{j_{0,\text{Anode}}} \right| - \left| b_{\text{Kathode}} \cdot \log \frac{j}{j_{0,\text{Kathode}}} \right| - R_i \cdot j \\ &= U_0 - \eta_{\text{an}} - \eta_{\text{kath}} - R_i \cdot j \end{aligned} \quad (7-34)$$

mit den Tafel-Steigungen und Austauschstromdichten für die Anoden- und Kathodenreaktionen, b_{Anode} und b_{Kathode} sowie $j_{0,\text{Anode}}$ und $j_{0,\text{Kathode}}$ und dem Flächenwiderstand R_i des Elektrolyten. Da im Falle einer Membran-Brennstoffzelle die Überspannung für die Wasserstoffoxidation sehr klein ist – wie in Abb. 7.24 angedeutet –, wird dieser Überspannungsanteil vernachlässigt. Da in einer gemessenen Kurve die thermodynamische Gleichgewichtsspannung U_0 nicht erreicht wird, berücksichtigt man die Ruheklemmenspannung U_{Kl} . Mit der Austauschstromdichte für die Sauerstoffreduktion wird die Einstellung der Ruheklemmenspannung wie folgt modelliert [42]:

$$U_{\text{Kl}} = U_0 - \left| b \cdot \log \frac{j_{0,\text{Kathode}}}{\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}} \right| \quad (7-35)$$

Damit kann Gl. 7-34 vereinfacht werden:

$$U_Z(I) = U_{\text{Kl}} - \left| b_{\text{Kathode}} \cdot \log \frac{j}{\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}} \right| - R_i \cdot j \quad (7-36)$$

Im Experiment werden unter galvanostatischen Bedingungen mit Hilfe einer elektronischen Last die Werte für Stromdichte und Zellspannung ermittelt und mit Hilfe von Fit-Programmen (z. B. mit Excel, Origin, etc.) an Gl. 7-36 angepaßt. Für den Wert $j = 0$ wird der gemessene Wert von U_{Kl} berücksichtigt. Auf diese Weise können b_{Kathode} und R_i ermittelt werden. Sie dienen in der elektrochemischen Reaktionstechnik als wichtige empirische Größen zur Beurteilung von Elektroden und MEEs, die aus verschiedenen Komponenten oder nach verschiedenen Verfahren hergestellt wurden und getestet werden sollen.

Wenn bei hohen Stromdichten der Stofftransport bestimmend auf die Stromdichte-Zellspannungs-Kurve wird, kann dies formal durch die Einführung einer Konzentrationsüberspannung modelliert werden. Wenn man von Gl. 7-35 ausgeht und die Konzentration von Sauerstoff an der Elektrode (c_0) sehr viel kleiner als die Sauerstoffkonzentration im eintretenden Luftstrom (c_{Luft}) wird, erweitert sich die Gl. 7-36 um einen Term für die Konzentrationsüberspannung:

$$U_Z(I) = U_{\text{Kl}} - \left| b_{\text{Kathode}} \cdot \log \frac{j}{\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}} \right| - R_i \cdot j - b_{\text{Kathode}} \cdot \log \frac{c_0}{c_{\text{Luft}}} \quad (7-37)$$

Hier wird nur die Stofftransporthemmung für Sauerstoff berücksichtigt. Ebenso kann unter realen Brennstoffzellenbedingungen auch der Transport von Wasserstoff begrenzt sein. Weitere Einflüsse der Strömungsführung in den Gasverteiler-

strukturen in den bipolaren Platten können hinzu kommen. Die verschiedenen Transportprozesse in der Brennstoffzelle können dann nicht einfach mit Hilfe von Gl. 7-37 modelliert werden.

Um die Leistung einer Einzelzelle zu beurteilen und um die verschiedenen Komponenten wie Gasverteilerstrukturen, Elektroden, Elektrokatalysatoren, Elektrolyte und MEE zu testen, werden Stromdichte-Spannungs-Kurven daher meistens mit einem stöchiometrischen Überschuß der Reaktionsgase aufgenommen. Damit wird der Einfluß des Stofftransports in erster Näherung ausgeschlossen.

Wichtige experimentelle Parameter für die Charakterisierung einer Brennstoffzelle sind die Drücke der Reaktionsgase, die Zelltemperatur, die Stöchiometrie der Gase und damit der Molen-, Volumen- oder Massenstrom. Abb. 7.25 zeigt beispielhaft einen Teststand zur Charakterisierung einer PEFC (Membran-Brennstoffzelle, siehe Abschnitt 7.4.2.2).

Auf der Kathodenseite sollte wahlweise der Betrieb mit Luft und reinem Sauerstoff möglich sein. Auf der Brennstoffseite sind verschiedene Optionen denkbar. Über einen Anschluß kann der Zelle reiner Wasserstoff zugeführt werden. Alternativ können auch weitere Brenngase mit verschiedenen Zusammensetzungen verwendet werden, wie z. B. Wasserstoff mit definierten Verunreinigungen oder ein Brenngas, das aus einem Reformierungsprozeß stammt (siehe Abschnitt 7.3). Zu Beginn eines Experiments und nach den Messungen sollten die Brennstoffzelle und die Leitungen mit Stickstoff über das Ventil DH 11 (Abb. 7.25) gespült werden können, um die Bildung von Knallgasmischungen zu vermeiden.

Im Fall einer PEFC müssen die Reaktionsgase mit Wasser befeuchtet werden, damit die spezifische Leitfähigkeit des polymeren Festelektrolyten hoch bleibt. Dazu sind wie in Abb. 7.25 gezeigt Befeuchtereinheiten notwendig. Das Gas wird in einem Befeuchter durch eine Wassersäule geleitet. Über eine Temperaturkontrolle (TIC 403 und TIC 404 in Abb. 7.25) kann der Dampfdruck des Wassers und damit die relative Feuchte der Reaktionsgase eingestellt werden.

Ein wichtiger Parameter in einer Brennstoffzelle ist die gleichmäßige Verteilung der Reaktionsgase über die Gasverteilerstruktur in die Diffusionsschicht der MEE der Zelle. Wenn die Gasverteilung ungleichmäßig wird, hat das auch eine ungleichmäßige Stromverteilung zur Folge (siehe Abschnitt 3.4). Abb. 7.26 zeigt das Prinzip einer Testzelle zur Ermittlung der Stromverteilung. Dazu ist die Diffusionsschicht in Segmente unterteilt, die getrennt gemessen werden können. Durch Erhöhung der Zahl der Segmente pro Fläche kann entsprechend die Auflösung der Stromverteilungsmessung erhöht werden.

Mit dieser Meßeinrichtung kann z. B. die Gasverteilerstruktur, die in den meisten Fällen in die Bipolarplatte eingefräst oder gestanzt ist (siehe dazu Abb. 4.15) beurteilt werden. Gleichzeitig mit den Messungen können Simulationsrechnungen der Strömungsverteilung (z. B. mit Fluent, siehe Tab. 3.10) zu einer Optimierung führen.

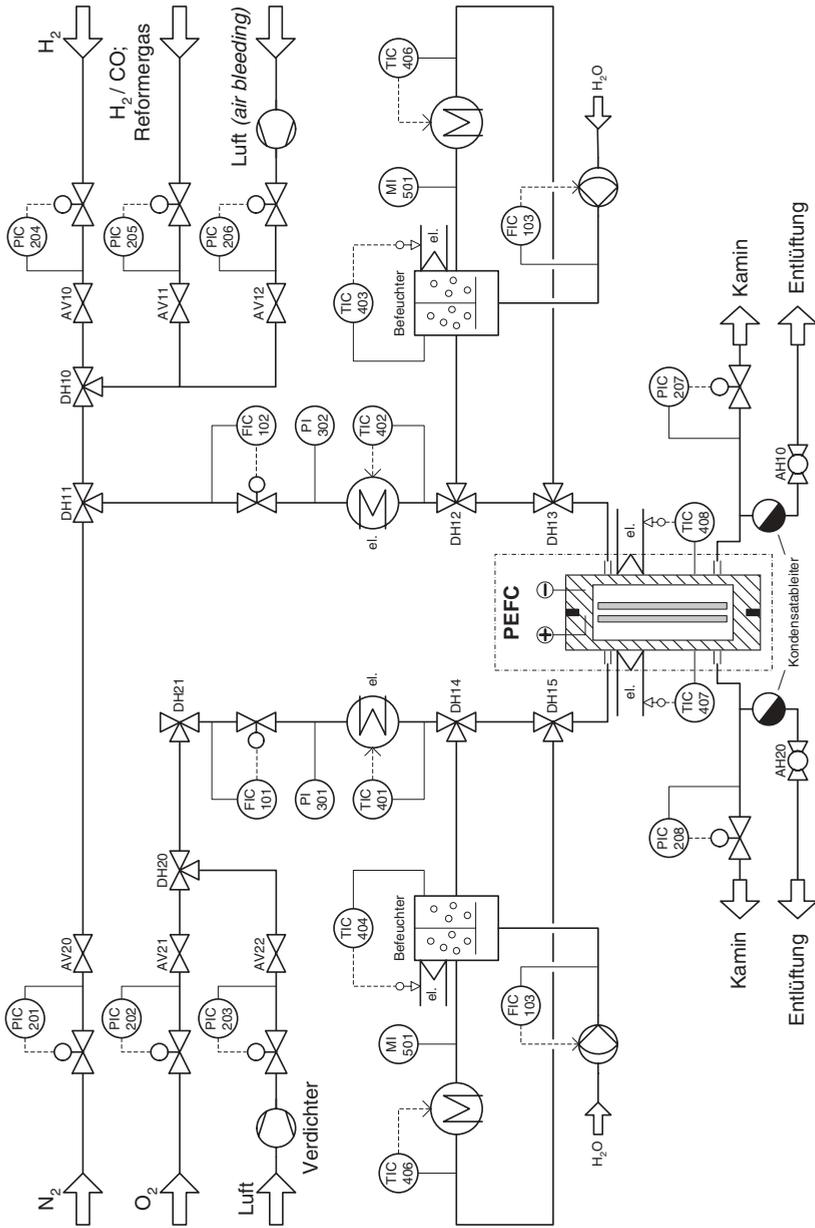


Abb. 7.25 R&I-Fließbild eines Teststands zur Charakterisierung von PEFC-Einzelzellen (FHTG Mannheim)

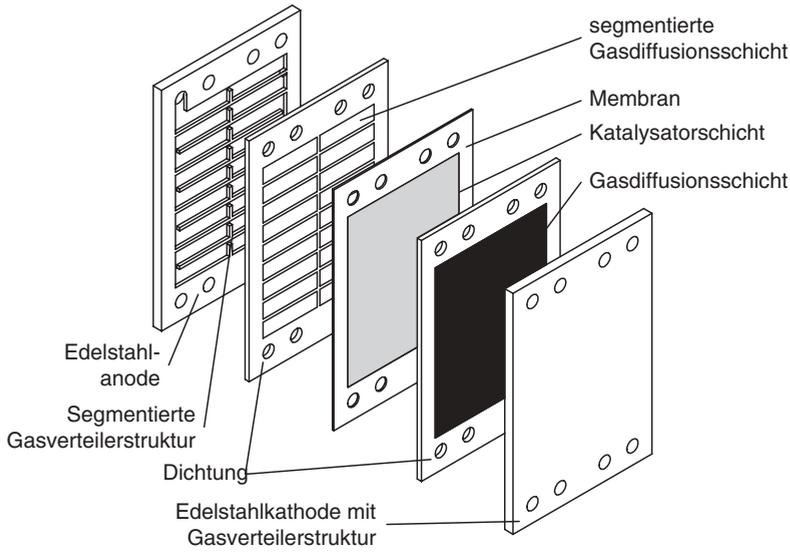


Abb. 7.26 PEFC-Laborzelle zur Untersuchung der Stromverteilung mit segmentierter Gasverteilerstruktur

7.4.1.4 Wirkungsgrade

In einem Energieumwandlungssystem wie der Brennstoffzelle ist der Wirkungsgrad einer der wichtigsten Parameter zur Beurteilung des Reaktors und des gesamten Systems. Bei der Energiebilanz müssen die peripheren verfahrenstechnischen Einheiten, wie die Brennstoffaufbereitung (d. h. die Herstellung von Wasserstoff) mit der Reinigung des Brenngases sowie Pumpen, Verdichter und Wärmeüberträger zur Ein- bzw. Auskopplung von Wärme, berücksichtigt werden. Wir haben bei der Behandlung der Energiebilanz eines elektrochemischen Reaktors in Abschnitt 3.1 bereits den elektrischen Wirkungsgrad angesprochen und mit Gl. 3-10 bzw. 3-11 beschrieben. Wir wollen im folgenden die verschiedenen Definitionen von Wirkungsgraden in der BZ-Technik deutlich herausarbeiten.

Der in Tab. 7.16 für die elektrochemischen Reaktionen angegebene Wirkungsgrad ist der aus der Thermodynamik bekannte theoretische Wirkungsgrad η_{theor} und wie folgt definiert:

$$\eta_{\text{theor}} = \frac{\Delta_{\text{R}} G^{\theta}}{\Delta_{\text{R}} H^{\theta}} \quad (7-38)$$

In der BZ-Technik wird für $\Delta_{\text{R}} H^{\theta}$ der Brennwert des Brennstoffs eingesetzt, d. h. im Fall der H_2/O_2 -Zelle nach Gl. 2-50 ist dies die Reaktionsenthalpie für die Bildung von flüssigem Wasser.

Mit der Standardgleichgewichtsspannung U_{00} nach Gl. 2-63 und der thermoneutralen Standardgleichgewichtsspannung U_{00}^{th} nach Gl. 3-19 kann η_{theor} auch wie folgt ausgedrückt werden:

$$\eta_{\text{theor}} = \frac{U_{00}}{U_{00}^{\text{th}}} \quad (7-39)$$

Der elektrochemische Zellwirkungsgrad η_{Zelle} bei Stromfluß bezieht sich auf die maximal mögliche Spannung in einer Brennstoffzelle, d. h. auf U_0 . Mit der gemessenen Zellspannung der Brennstoffzelle ist:

$$\eta_{\text{Zelle}} = \frac{U_Z(I)}{U_0} = \frac{z \cdot F \cdot U_Z(I)}{\Delta_R G} \quad (7-40)$$

Wenn $I = 0$ wird, ist theoretisch $U_Z = U_0$ und damit $\eta_{\text{Zelle}} = 100\%$. In der Praxis wird jedoch bei einer Brennstoffzelle oder einer Batterie die thermodynamische Gleichgewichtsspannung U_0 im stromlosen Zustand nicht erreicht. Man führt deshalb die Ruheklemmenspannung U_{Kl} ein (siehe Gl. 7.33).

Der praktische Wirkungsgrad η_{prakt} einer Zelle unter Stromfluß wird wieder auf den Brennwert bzw. die thermoneutrale Spannung bezogen. Er ist mit dem elektrischen Wirkungsgrad η_{elektr} nach Gl. 3-10 identisch:

$$\eta_{\text{prakt}} = \eta_{\text{elektr}} = \eta_{\text{theor.}} \cdot \eta_{\text{Zelle}} = \frac{z \cdot F \cdot U_Z(I)}{\Delta_R H^\theta} = \frac{U_Z(I)}{U_{00}^{\text{th}}} \quad (7-41)$$

Beispiel 7.3

A)

Für die H_2/O_2 -Zelle mit der Bildung von flüssigem Wasser errechnet sich der theoretische Wirkungsgrad wie folgt:

$$\eta_{\text{theor}} = \frac{237,1 \cdot \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{285,8 \cdot \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{1,23 \cdot \text{V}}{1,48 \cdot \text{V}} = 0,829$$

(siehe Tab. 7.16)

B)

In einer Membran-Brennstoffzelle wird bei einer Betriebstemperatur von 80°C meist eine Ruheklemmenspannung von $U_{\text{Kl}} \approx 1,0 \text{ V}$ (siehe Abb. 7.24) gemessen. In Beispiel 2.2 wurde die Gleichgewichtsspannung bei $T = 353 \text{ K}$ berechnet: $U_0(353 \text{ K}) = 1,18$.

Mit Gl. 7-33 ist dann der Zellwirkungsgrad im Gleichgewicht (d. h. ohne Stromfluß) bei einer Zelltemperatur von 80°C :

$$\eta_{\text{Zelle}} = \frac{U_Z(I=0)}{U_0(353 \cdot \text{K})} = \frac{U_{\text{Kl}}}{U_0(353 \cdot \text{K})} = \frac{1,0 \cdot \text{V}}{1,18 \cdot \text{V}} = 0,85$$

C)

In Membran-Brennstoffzellen wird für den Arbeitspunkt eine Zellspannung von ca. $U_Z = 0,75 \text{ V}$ angestrebt. Der elektrische Wirkungsgrad ist dann mit Gl. 7-33:

$$\eta_{\text{elektr}} = \frac{0,75 \cdot \text{V}}{1,48 \cdot \text{V}} = 0,51$$

Der elektrische Wirkungsgrad dieser Brennstoffzelle hat also bei einer Zellspannung von 0,75 V einen Wert von 51 %. Die Kinetik der Elektrodenreaktionen zusammen mit den Widerständen der Zelle führen bei dieser Zellspannung zum korrespondierenden Strom bzw. zur Stromdichte und damit zur Leistung bzw. Leistungsdichte in einer realen Zelle.

Eine Brennstoffzelle wird als kontinuierlicher Durchflußreaktor betrieben. Der Umsatz des Brennstoffs ist unter praktischen Bedingungen nicht 100 %, so daß ein Umsatzwirkungsgrad η_{Umsatz} eingeführt werden muß. Mit dem Molenstrom des Brennstoffs ist dieser nach Gl. 3-6 und dem gemessenen Zellstrom I_Z :

$$\eta_{\text{Umsatz}} = \frac{I_Z}{\dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot z \cdot F} \quad (7-42)$$

Der elektrische Wirkungsgrad des BZ-Reaktors η_{BZ} ist dann das Produkt der einzelnen Anteile:

$$\eta_{\text{BZ}} = \eta_{\text{theor}} \cdot \eta_{\text{Zelle}} \cdot \eta_{\text{Umsatz}} \quad (7-43)$$

Schließlich kann noch ein elektrischer Gesamtwirkungsgrad $\eta_{\text{ges,elektr}}$ formuliert werden, der sich aus dem Verhältnis der nutzbaren elektrischen Energie und dem Brennwert des eingesetzten Brennstoffs ergibt:

$$\eta_{\text{ges,elektr}} = \frac{E_{\text{elektr}}}{\Delta_R H} \quad (7-44)$$

Bei der nutzbaren elektrischen Energie E_{elektr} sind bereits alle Anteile abgezogen, die z. B. für andere elektrische Einheiten, wie die MSR-Technik oder z. B. für den elektrischen Antrieb von Pumpen und Verdichtern, verbraucht werden. Hierbei wird bei der elektrischen Energiebilanz die Brennstoffzelle mit ihren peripheren Einheiten als ein autarkes System betrachtet, das sich seine eigene elektrische Energie produziert. Wichtig wird der elektrische Gesamtwirkungsgrad $\eta_{\text{ges,elektr}}$ beispielsweise in einem Fahrzeugantrieb.

Alternativ kann der Wirkungsgrad auch mit der vom Brennstoffzellensystem abgebbaren elektrischen Leistung ausgedrückt werden. Mit dem Molenstrom des Brennstoffs und seinem Brennwert ist der elektrische Gesamtwirkungsgrad (siehe Gl. 3-12):

$$\eta_{\text{ges,elektr}} = \frac{P_{\text{elektr}}}{P_{\text{ges}}} = \frac{P_{\text{elektr}}}{-\dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot \Delta_R H} \quad (7-45)$$

Eine Brennstoffzelle produziert neben elektrischer Energie auch Wärme. Wenn diese mit Hilfe eines Wärmeträgers aus der Brennstoffzelle transportiert wird, kann Heizwärme genutzt werden. Der Systemwirkungsgrad η_{System} erhöht sich dann um den thermischen Wirkungsgrad η_{therm} (siehe Beispiel 3.3)

$$\eta_{\text{System}} = \eta_{\text{ges,elektr}} + \eta_{\text{therm}} \quad (7-46)$$

7.4.2

Brennstoffzellentypen

Die verschiedenen Ausführungsformen von Brennstoffzellen werden nach dem verwendeten Elektrolyten und der daraus folgenden Betriebstemperatur eingeteilt. Die aktuellen Brennstoffzellentypen zeigt Tab. 7.17.

Tab. 7.17 Brennstoffzellentypen

Typ	Elektrolyt	T / °C	Brennstoff	Oxidant
AFC <i>Alcaline Fuel Cell</i>		60 – 90	H ₂	O ₂
ZAFc <i>Zinc Air Fuel Cell</i>	KOH		Zn	O ₂ , Luft
PEFC <i>Polymer Electrolyte Fuel Cell</i>	polymerer Festelektrolyt (Protonenaustauscher- membran)	20 – 130	H ₂ , H ₂ /CO ₂ /CO	O ₂ , Luft
DMFC <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>			CH ₃ OH	
PAFC <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>	H ₃ PO ₄	160 – 220	H ₂ , H ₂ /CO ₂ /CO	O ₂ , Luft
MCFC <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>	Li ₂ CO ₃ / K ₂ CO ₃	620 – 660	CH ₄ (Erdgas)	Luft
SOFC <i>Solid Oxid Fuel Cell</i>	ZrO ₂ / Y ₂ O ₃	800 – 1000	CH ₄ (Erdgas)	Luft

Für die Namen der verschiedenen Typen und ihre Abkürzung werden in der Literatur meist die englischen Begriffe verwendet. Man unterscheidet:

- alkalische Brennstoffzellen, meist mit Kalilauge als Elektrolyten (AFC)
- Membran-Brennstoffzellen mit einem polymeren Festelektrolyten (PEFC)
- Schmelzcarbonat-Brennstoffzellen (MCFC)
- keramische Brennstoffzellen (SOFC)

Zu den alkalischen Systemen wird die bereits bei den Batterien genannte Zink/Luft-Zelle gezählt. Die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) verwendet wie die PEFC einen polymeren Festelektrolyten. Eine weitere Unterteilung kann nach den Betriebstemperaturen erfolgen:

- Niedertemperatur-Brennstoffzellen (– 15 bis 200 °C)
- Hochtemperatur-Brennstoffzellen (600 bis 950 °C)

Interessanterweise gibt es keine Mitteltemperatursysteme, weil man für diesen Temperaturbereich bisher keine stabilen Elektrolyte gefunden hat.

Die verwendeten Elektrolyte und die Betriebstemperatur erfordern für jeden Brennstoffzellentyp angepasste Materialien für die Komponenten der Zelle und die peripheren Einheiten. Die in den Brennstoffzellentypen typischerweise verwendete-

ten Materialien sind in Tab. 7.18 zusammengestellt (weitere Informationen über die Brennstoffzellen und die verwendeten Materialien finden sich in [1, 41, 43, 44]).

Tab. 7.18 Materialien für Brennstoffzelle

Typ	Elektrolyt (Ladungsträger)	Anode	Kathode	Bipolare Platte
AFC	KOH (OH ⁻ -Ionen)	Raney-Ni	Ag	(monopolar) Mg, beschichtet mit Ag, Ni
ZAFC	KOH (OH ⁻ -Ionen)	Zn	Ni auf Kohle Kohle	– (monopolar)
PEFC	Polymer mit R-SO ₃ H-Gruppen (H ₃ O ⁺ -Ionen)	Pt, Pt-X auf Kohle (Vulcan XC 72)	Pt auf Kohle (Vulcan XC 72)	Graphit, Al, Ti, Ni Edelstahl (vergoldet oder beschichtet)
DMFC	Polymer mit R-SO ₃ H-Gruppen (H ₃ O ⁺ -Ionen)	PtRu auf Kohle (Vulcan XC 72)	Pt auf Kohle (Vulcan XC 72)	Edelstahl, Ti, Al
PAFC	H ₃ PO ₄ in SiC-Matrix (H ₃ O ⁺ -Ionen)	Pt auf Kohle	Pt, PtCr, PtCo auf Kohle	Graphit, Edelstahl
MCFC	Li ₂ CO ₃ / K ₂ CO ₃ in LiAlO ₂ -Matrix (CO ₃ ²⁻ -Ionen)	Ni (NiCr)	NiO	CrNi-Stahl, Al-beschichtet
SOFC	ZrO ₂ / Y ₂ O ₃ (O ²⁻ -Ionen)	Ni-ZrO ₂ (Cermet)	LaSrMnO ₃	LaCrO ₃ , FeCr-Legierungen

7.4.2.1 Alkalische Brennstoffzellen

Die alkalische Brennstoffzelle (AFC) verwendet als Elektrolyten eine flüssige Kalilauge mit einer Konzentration von 35 – 50 Gew.%. Die Elektrodenreaktionen sind an der Anode die Oxidation des Brennstoffs:



und an der Kathode die Reduktion von Sauerstoff:



Die ionischen Ladungsträger im Elektrolyten sind OH⁻-Ionen, die von der Kathode zur Anode wandern. Das Produktwasser entsteht an der Anode.

Eine AFC benötigt für eine ausreichend lange Lebensdauer reinen Wasserstoff und reinen Sauerstoff, weil das in der Luft vorhandene Kohlendioxid sonst durch Bildung von Carbonat:



die Kathodenstruktur irreversibel schädigen würde. Das gleiche gilt bekanntlich für die Zink/Luft-Zelle (ZAFC), siehe auch Abschnitt 7.2.4.1). Wenn Luft als Oxidant verwendet werden soll, muß daher ein CO_2 -Filter vor die Zelle geschaltet werden (siehe Abb. 7.13). Diese zusätzliche verfahrenstechnische Einheit macht die Systemtechnik einer AFC damit aufwendiger, zumal der CO_2 -Filter eine begrenzte Kapazität hat und in regelmäßigen Abständen regeneriert oder ausgewechselt werden muß.

Abb. 7.27 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer von der Firma Siemens in den 1980er Jahren entwickelten Zelle für Wasserstoff und Sauerstoff [45]. Wasserstoff ($p = 2,3$ bar) und Sauerstoff ($p = 2,1$ bar) werden im Gegenstrom durch die Zelle geleitet. Die Anode besteht aus Raney-Nickel, das mit Ti dotiert ist und eine Flächenbelegung von 110 mg cm^{-2} aufweist. Der Elektrokatalysator an der Kathode ist Silber mit Dotierungen von Ni, Bi und Ti (Belegung: 60 mg cm^{-2}). Die aktiven Elektrodenflächen betragen 340 cm^2 . Bei einer Stromdichte von 400 mA cm^{-2} und bei einer mittleren Elektrolyttemperatur von 80°C liegt die Zellspannung zwischen $0,78$ und $0,8 \text{ V}$.

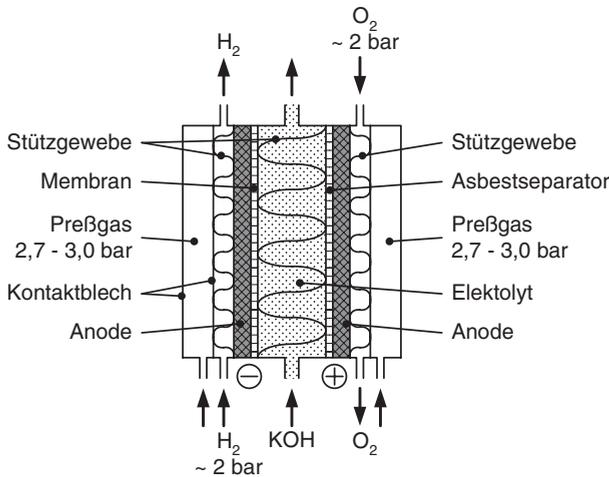


Abb. 7.27 Aufbau der alkalischen Brennstoffzelle von Siemens (nach [45])

An die beiden Gasräume grenzt jeweils ein mit Stickstoff gefüllter Raum mit einem Druck von $2,7 - 3$ bar. Dieses sogenannte Preßgas drückt den Zellaufbau zusammen und verhindert gleichzeitig die Bildung von Knallgasmischungen durch eventuell auftretende Undichtigkeiten. Links bzw. rechts an die mit Stickstoff gefüllten Segmente grenzen die Räume für das Kühlmedium (Wasser) an. Auf diese Weise entsteht ein Zellenstapel mit einer monopolaren Bauweise. Die flüssige Kalilauge durchströmt die Zelle und wird dabei verdünnt.

Abb. 7.28 zeigt das Verfahrensfießbild mit einem derartigen AFC-Modul von Siemens, das aus 60 Einzelzellen besteht und eine Gesamtleistung von 6 kW hat ($U_R = 48 \text{ V}$ und $I = 125 \text{ A}$).

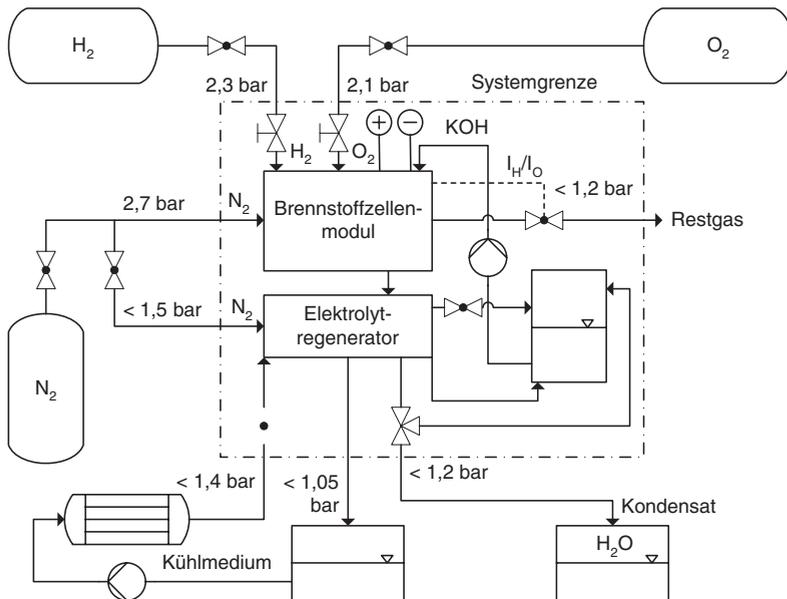


Abb. 7.28 Aufbau des AFC-Systems von Siemens mit einem Brennstoffzellenmodul (6 kW_{el}), dem Druckgasspeicher und dem Kühlkreislauf (nach [45])

AFC-Systeme wurden in der Vergangenheit vorwiegend für militärische Anwendungen (U-Boote) und die Raumfahrt entwickelt. So wurden für das Apollo-Projekt der USA in den 1960er Jahren von der Firma Pratt & Whitney Aircraft insgesamt 92 AFC-Module mit einer elektrischen Leistung von 1,5 kW ausgeliefert. Mit diesen Brennstoffzellen ist man auch zum Mond geflogen [41]. In der Raumkapsel produzierte die Brennstoffzelle elektrische Energie für die Bordnetzversorgung und Wärme für die Raumkapsel. Zusätzlich wurde das entstandene Wasser von den Astronauten als Trinkwasser genutzt.

Außer den genannten Anwendungen gibt es bei der AFC hinsichtlich einer breiten Markteinführung einige wichtige Probleme und zwar:

- Herstellungsverfahren für Elektroden
- Kosten für Elektrokatalysatoren, Zellenstapel und Systemtechnik
- Lebensdauer der Elektroden
- Separator aus Asbest (Gesundheitsgefährdung)
- CO₂-Empfindlichkeit der Kathode
- Notwendigkeit von reinem Wasserstoff und reinem Sauerstoff (kein Luftbetrieb möglich)

Aus diesen Gründen wurden die Entwicklungsarbeiten an der AFC weltweit stark eingeschränkt und nur wenige Forschungseinrichtungen beschäftigen sich noch mit der AFC-Technik [46].

7.4.2.2 Membran-Brennstoffzellen

Für den deutschen Begriff „Membran-Brennstoffzelle“ benutzt man keine Abkürzung, sondern man bezeichnet diesen Brennstoffzellentyp vielmehr nach dem englischen Namen mit PEFC (siehe Tab. 7.17) oder auch mit PEMFC (engl: *polymer electrolyte membrane fuel cell*) [47]. Der Aufbau dieser Brennstoffzelle wurde bereits in Abb. 7.22 gezeigt. Im Unterschied zu einer alkalischen Zelle sind die Elektrodenreaktionen an der Anode:



und an der Kathode:



Die ionischen Ladungsträger sind Hydronium-Ionen, die durch den Elektrolyten von der Anode zur Kathode wandern. Das Wasser entsteht bei einer sauren Brennstoffzelle stets an der Kathode. Mit den an der Anode entstehenden Protonen wandern Hydronium-Ionen mit zusätzlichem Hydratwasser zur Kathode (elektroosmotischer Fluß, siehe Abb. 3.17). Die Bilanz für den Wasserhaushalt im Betrieb einer Membran-Brennstoffzelle wird mit Gl. 3-120 beschrieben (Abschnitt 3.3.2.3).

Die verfahrenstechnische Konsequenz zur Aufrechterhaltung der Materialeigenschaften des Elektrolyten (hohe Protonenleitfähigkeit) ist der Bau eines Befeuchters für das Brenngas, der ein integraler Bestandteil eines Membran-Brennstoffzellensystems ist (siehe dazu das R&I-Fließbild eines PEFC-Teststands in Abb. 7.25).

In saurem Elektrolyten sind nur Edelmetalle als Elektrokatalysatoren chemisch stabil. Man verwendet in der PEFC auf Kohle geträgerte Pt-Katalysatoren oder auch Pt-Mohre (siehe Tab. 7.18 und Abschnitt 4.4.4.2). In den ersten PEFC-Zellen war die Belegung des Elektrokatalysators mit 4 bis 8 mg cm⁻² noch recht hoch und die Elektroden vom Material daher sehr kostenintensiv. Mit der Verbesserung der Elektrodenstruktur und einer optimierten Katalysatorausnutzung in der Dreiphasenzone der GDE konnte die Pt-Belegung in den letzten Jahren deutlich reduziert werden. Der Stand der Technik liegt hier bei unter 0,5 mg Pt cm⁻².

Abb. 7.29 zeigt beispielhaft Strom-Spannungs-Kurven an einer PEFC-Einzelzelle, die mit einem Teststand wie in Abb. 7.25 aufgenommen wurden. Als Brenngas wurde reiner Wasserstoff verwendet. Das Kathodengas ist entweder Sauerstoff oder Luft. Als polymere Festelektrolyten wurden zwei Nafion[®]-Membranen von DuPont/USA vom Typ Nafion[®] 117 und Nafion[®] 112 getestet (zur Struktur dieser Membran siehe Abb. 2.14d). Die Bezeichnung der Nafion[®]-Membranen erfolgt nach einer Konvention, wonach die ersten beiden Ziffern z. B. in „Nafion 117“ das Äquivalentgewicht der Membran dividiert durch 100 angeben. Demnach bedeutet „11“, daß das Polymer ein Molekulargewicht von 1100 g mol⁻¹ hat. Die dritte Ziffer (z. B. „7“ in Nafion 117) gibt die Dicke der Membran in der amerikanischen Einheit „mil“ an (1 mil = 2,54 × 10⁻⁶ cm). Die beiden verwendeten Membranen sind demnach von der chemischen Struktur her gleich, unterscheiden sich aber in der Membrandicke d: Nafion 117 ist ca. 175 µm dick, Nafion 112 dagegen nur 50 µm.

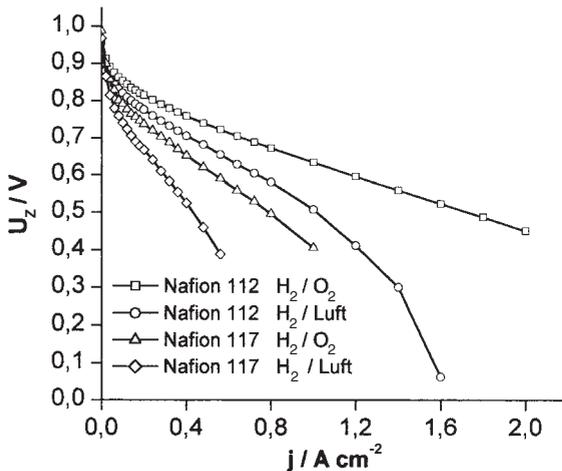


Abb. 7.29 Stromdichte-Spannungs-Kurven einer PEFC-Einzelzelle mit zwei verschiedenen Polymerelektrolyten (Nafion 112 und Nafion 117) im Betrieb im H_2/O_2 und H_2/Luft ; Elektrodenfläche: 25 cm^2 ; $p(\text{H}_2) = 0,22 \text{ MPa}$;

$p(\text{O}_2 \text{ bzw. Luft}) = 0,24 \text{ MPa}$; $T_{\text{Zelle}} = 80^\circ\text{C}$;
Pt-Belegung für Anode und Kathode: $0,35 - 0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ (Pt auf Vulcan-Kohle XC 72 als Trägermaterial) (FHTG Mannheim)

Die Stromdichte-Zellspannungs-Kurven wurden an einer Laboreinzelzelle mit einer aktiven Elektrodenfläche von 25 cm^2 aufgenommen. Membran-Elektroden-Einheiten wurden nach dem in Abb. 4.18A gezeigten Verfahren durch Heißpressen hergestellt (siehe dazu auch Abschnitt 4.2.3.3). Als Elektroden kamen GDEs (ETEK) mit einer Pt-Belegung von $0,35 - 0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ zum Einsatz.

Beispiel 7.4

Bei einer Auslegung der Brennstoffzelle sollte der elektrische Wirkungsgrad möglichst hoch sein. Bei einer realistischen Zellspannung von $U_Z = 0,7 \text{ V}$ beträgt dann nach Gl. 7-41 $\eta_{\text{elektr}} = 47\%$.

Bei dieser Zellspannung wurden mit den beiden Elektrolyten Nafion 117 und Nafion 112 nach Abb. 7.29 die Stromdichten für den Betrieb der Zelle mit reinem Sauerstoff und mit Wasserstoff sowie mit Luft ermittelt. Die flächenbezogene Leistung P der Zelle (Einheit: W cm^{-2}) bezeichnet man in der Brennstoffzellentechnik oft als Leistungsdichte:

$$P = j \cdot U_Z \quad (7-50)$$

Die Werte sind in Tab. 7.19 zusammengefaßt.

Tab. 7.19 Auswertung der Strom-Spannungs-Messungen an PEFC-Einzelzellen aus Abb. 7.29: Stromdichte und Leistungsdichte bei einer Zellspannung von 0,7 V

		Nafion 112	Nafion 117
H ₂ / O ₂	j / mA cm ⁻²	0,668	0,283
	P / W cm ⁻²	0,468	0,198
H ₂ / Luft	j / mA cm ⁻²	0,425	0,147
	P / W cm ⁻²	0,298	0,103

Man erkennt deutlich, daß eine Verringerung der Elektrolytdicke einen deutlichen Einfluß auf die Leistungsdichte hat. Unter der Voraussetzung, daß die spezifische Leitfähigkeit κ von Nafion 117 und Nafion 112 gleich ist, sollte die Überspannung des Elektrolyten η_{IR} (siehe Abschnitt 4.1.2) nach

$$\eta_{IR} = \frac{j \cdot d}{\kappa} \quad (4-5)$$

in Nafion 117 aufgrund der größeren Dicke ($d = 175 \mu\text{m}$) im Vergleich zu Nafion 112 ($d = 50 \mu\text{m}$) etwa um den Faktor 3,5 höher sein. Wenn man die Werte in Tab. 7.19 für den Betrieb mit reinem Sauerstoff und Luft vergleicht, ergibt sich ein Verhältnis der Leistungsdichten zwischen Nafion 112 und Nafion 117 von ca. 2,5 bis 2,9.

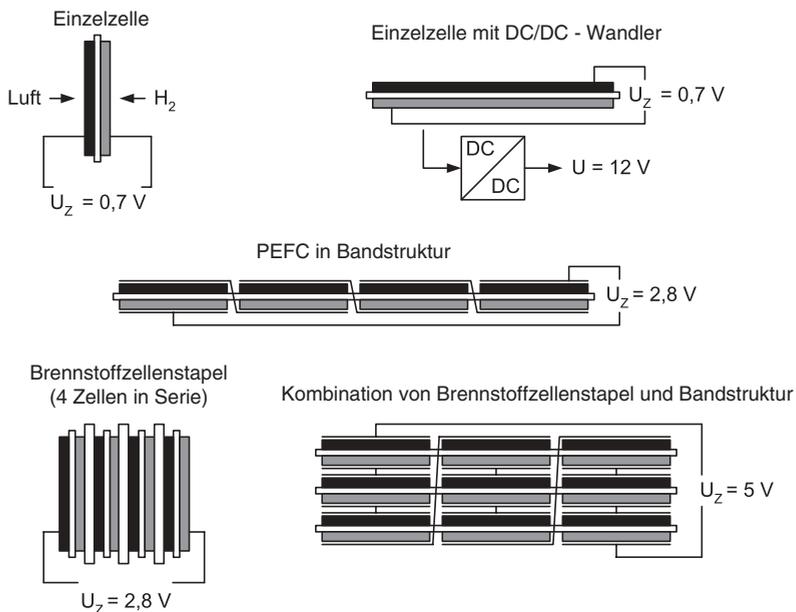
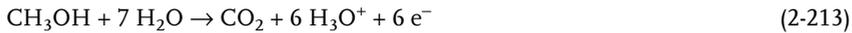


Abb. 7.30 Prinzipielle Verschaltungsmöglichkeiten von PEFC-Einzelzellen zu Zellenstapeln

Um für die Praxis eine geeignete Brennstoffzellenleistung zu erzielen, werden mehrere Einzelzellen bipolar zu Brennstoffzellenstapeln geschaltet. Bei gleichbleibender Stromdichte addieren sich dann die Spannungen der Einzelzellen. Die verschiedenen Verschaltungen von Membraneinzelzellen zeigt Abb. 7.30. Höhere Spannungen können auch erzielt werden, indem man die Spannung einer Einzelzelle mit Hilfe eines DC/DC-Wandlers transformiert (z. B. von $U_Z = 0,7$ auf $U = 12$ V).

Eine Weiterentwicklung der PEFC ist die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (engl: *direct methanol fuel cell*, DMFC; siehe Tab. 7.16 und 7.17), welche flüssiges Methanol in einer wässrigen Lösung oder Methanoldampf direkt zu CO_2 und H_2O verstromt [41, 47]. Die Reaktion an der Anode ist:



Die Reaktion an der Kathode ist die gleiche wie in einer PEFC (Gl. 2-52). Der Aufbau einer DMFC ist sehr ähnlich einer PEFC und ist in Abb. 7.31 gezeigt. Es wird ebenfalls ein polymerer Festelektrolyt verwendet.

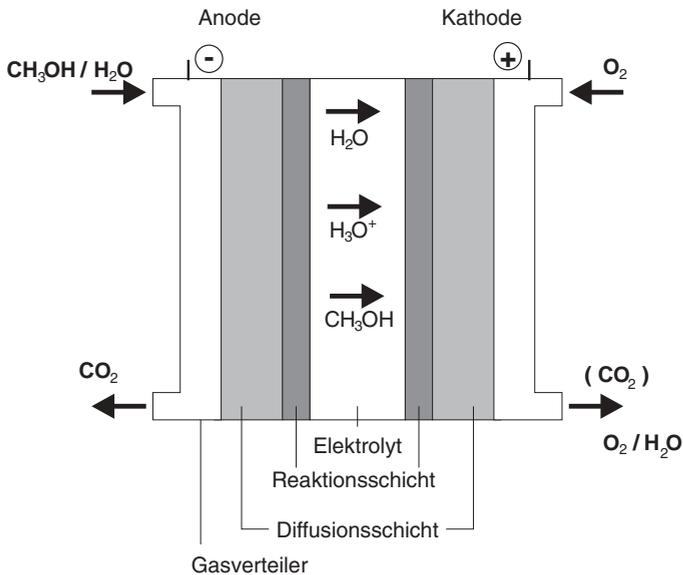


Abb. 7.31 Prinzip und Aufbau einer DMFC unter Verwendung eines polymeren Festelektrolyten

Bei einer DMFC sind zwei wichtige reaktionstechnische Aspekte zu beachten:

1. geringe Aktivität der Anode für elektrochemische Methanoloxidation nach Gl. 2-213
2. Methanol wandert mit den Hydronium-Ionen durch den Elektrolyten zur Kathode

Der erste Punkt betrifft die elektrochemische Kinetik. Damit die Leistung einer DMFC vergleichbar einer PEFC mit Wasserstoff als Brenngas wird, müssen geeignete Elektrokatalysatoren gefunden werden, die eine geringere Überspannung für Gl. 2-213 (siehe auch Abschnitt 2.4.4.5) haben als das derzeit eingesetzte Pt. Hier haben sich in den letzten Jahren PtRu-Legierungen gut bewährt und zeigen die höchsten Aktivitäten und die beste Stabilität von allen getesteten Legierungen. Eine Erhöhung der Betriebstemperatur einer DMFC von derzeit 80 – 130 °C auf Temperaturen von ca. 150 °C würde ebenfalls die Aktivität der Anode erhöhen, weil dann die Kinetik der elektrochemischen Methanoloxidation verbessert wird. Dem steht jedoch die chemische Stabilität der derzeit verwendeten Polymerelektrolyte entgegen, die etwa bis 130 °C reicht.

Der zweite Punkt bezieht sich auf die Transportprozesse im Elektrolyten und auf die Vorgänge an der Kathode der DMFC. Da Methanol chemisch sehr ähnlich mit Wasser ist, wandert es gemeinsam mit dem Hydratwasser durch die bisher verwendeten Polymerelektrolyte zur Kathode (sog. Methanol-cross-over). Dort kommt es zu einer sogenannten Mischpotentialbildung zwischen der Sauerstoffreduktion nach Gl. 2-52 und der Methanoloxidation zu CO₂ nach Gl. 2-213. Wenn man das Gas nach dem Austritt aus dem Kathodenraum der Zelle analysiert, findet man nämlich auch CO₂ im Kathodengas (siehe Abb. 7.31). Ein Teststand des Forschungszentrums Jülich für reaktionstechnische Untersuchungen an einer DMFC, mit dem insbesondere das *cross over* von Methanol bilanziert werden kann, zeigt Abb. 7.32.

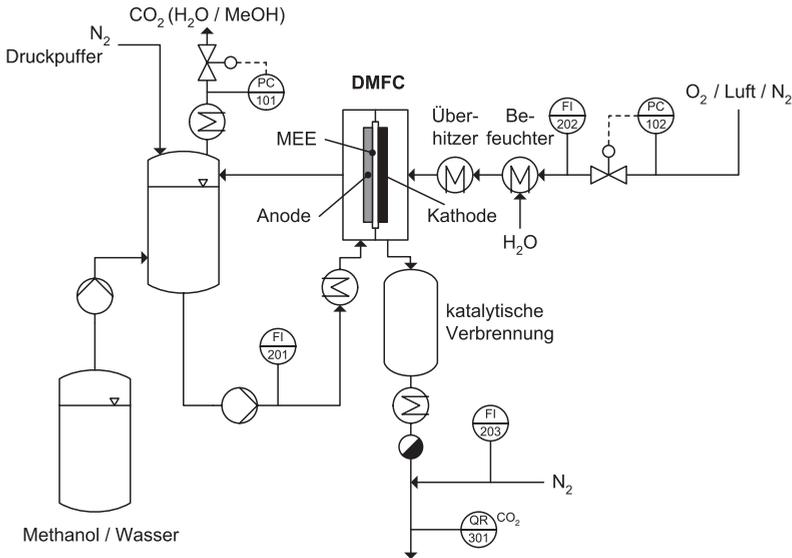


Abb. 7.32 Aufbau eines Teststands für reaktionstechnische Untersuchungen an einer DMFC [48]

Durch die Mischpotentialbildung an der Kathode sinkt die Ruhespannung einer DMFC deutlich ab. Werden in einer H₂/O₂-Zelle Werte von U_{KI} von ca.

1 V erreicht (siehe Abb. 7.24 und auch Abb. 7.29) so ist in einer $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ -Zelle $U_{\text{KI}} \approx 0,7 - 0,8 \text{ V}$ [47].

Zwei Strategien zur Vermeidung des Mischpotentials an der Kathode bieten sich an:

- A: Entwicklung von methanoltoleranten Kathoden
- B: neue Elektrolyte mit verminderter Methanolpermeation

An einer methanoltoleranten Kathode würde nur die Sauerstoffreduktion stattfinden. Ein derartiger Elektrokatalysator müßte eine große Überspannung für die Methanoxidation zeigen. Aus verfahrenstechnischer Sicht wäre bei der Strategie noch die Aufarbeitung des Methanols im Kathodenkreislauf der DMFC zu beachten, das durch den Elektrolyten wandert.

Bei Verfolgung der Strategie B sind die Materialwissenschaftler aufgerufen, die ein ganz neues Polymer entwickeln müssen, das eine hohe ionische Leitfähigkeit für Protonen zeigt, aber undurchlässig für Methanol ist. Die Verwendung eines zusätzlichen Separators oder die Verwendung einer Diffusionssperre für Methanol wäre nicht zielführend, weil sich dadurch der Elektrolytwiderstand erhöhen würde. Brennstoffzellen arbeiten bekanntlich meist ohne einen Separator. Hier muß der Elektrolyt auch die Rolle des Separators übernehmen.

Die Folge der Methanolpermeation und der Mischpotentialbildung ist, daß nach dem derzeitigen Entwicklungsstand die erreichbaren Leistungsdichten einer DMFC deutlich geringer sind als bei einer PEFC mit H_2 als Brenngas. So werden mit einer DMFC bei 80°C und Stromdichten um $0,3 \text{ A cm}^{-2}$ maximale Leistungen für einen DMFC-Stack von $0,08 - 0,100 \text{ W cm}^{-2}$ erreicht [49] (vgl. dazu z. B. Tab. 7.19). In den letzten Jahren sind bei der Weiterentwicklung der DMFC große Fortschritte gemacht worden, und die maximale Leistungsdichte konnte in Einzelzellen bis auf Werte von $0,3 - 0,4 \text{ W cm}^{-2}$ gesteigert werden [47, 50]. Neben der Optimierung des Elektrokatalysators und der Elektrodenstruktur für die Anode einer DMFC steht insbesondere die Suche und die Erprobung von neuen Elektrolytmaterialien mit einer geringeren Methanolpermeation und höheren Betriebstemperaturen im Vordergrund [51, 52].

7.4.2.3 Phosphorsäure-Brennstoffzelle

Die Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC) arbeitet in einem Temperaturbereich um 200°C und wird noch zu den Niedertemperatur-Brennstoffzellen gezählt. In einer PAFC wird flüssige 100%ige Phosphorsäure verwendet, die in einer Matrix – meist aus SiC – mit einem PTFE-Binder fixiert ist. Die Elektrodenreaktionen und der ionische Ladungstransport im Elektrolyten sind analog zur PEFC (siehe Gl. 2-51 und 2-52). Da die Phosphorsäure nahezu wasserfrei ist, gibt es hinsichtlich des Wasserhaushalts keine verfahrenstechnischen Probleme (im Gegensatz zur PEFC, siehe Abschnitt 7.4.2.2). Das Wasser entsteht bei den Betriebstemperaturen der PAFC als Dampf an der Kathode und kann leicht mit dem Luftstrom ausgetragen werden.

Die PAFC ist von allen Typen am weitesten entwickelt. So wurden hier zuerst GDEs mit kohlegetragerten Pt-Elektrokatalysatoren mit Belegungen von bis zu 10 mg cm^{-2} entwickelt. Die Katalysatorbelegung in modernen PAFC-Zellen liegt bei

ca. $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ [41]. Die Herstellung von feindispersen Pt-Katalysatoren (siehe Abschnitt 4.2.2.2) wurde ebenso zuerst für die PAFC entwickelt und dann auch für die Elektrodenfertigung für die PEFC genutzt.

Abb. 7.33 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines PAFC-Stacks mit integrierter Kühlung. Da die Betriebstemperatur einer PAFC mit $190 - 210 \text{ °C}$ höher als bei der AFC oder der PEFC liegt, ist aus verfahrenstechnischer Sicht die Wärmeabfuhr hier deutlich einfacher. Während bei der PEFC durch entsprechende konstruktive Maßnahmen oft passiv gekühlt wird (d. h. durch Wärmeabstrahlung von den Stack-Komponenten an die Umgebung) ist bei einer PAFC die Kühlung aktiv, d. h. entweder mit Hilfe eines flüssigen Wärmeüberträgers oder durch Luft [53].

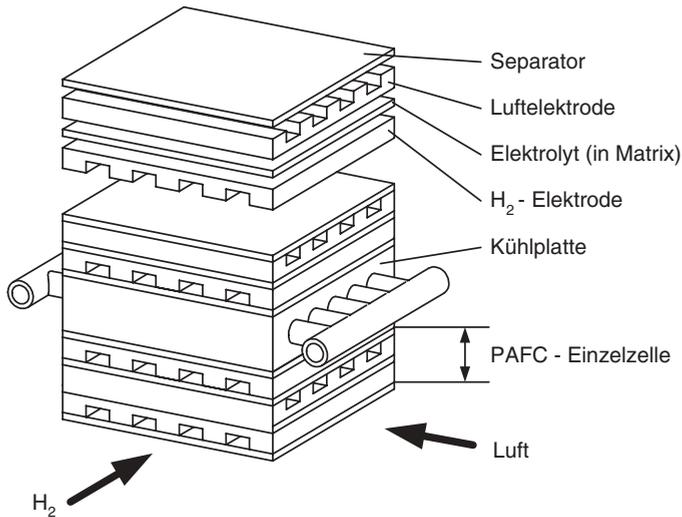


Abb. 7.33 Aufbau eines PAFC-Zellenstapels mit einem integrierten Kühlelement

Die Wasserkühlung ist besonders für große Anlagen geeignet. Die Luftkühlung ist dagegen nur auf kleinere Anlagen beschränkt, weil bei großer Leistung auch große Luftmengen durch einen PAFC-Stack gefördert werden und dadurch zusätzliche Energie erforderlich wird. Die verschiedenen Kühlkonzepte für eine PAFC sind in Abb. 7.34 zusammengestellt. Bei einer Ölkühlung ist ein zusätzlicher Kühler notwendig. Dieses Kühlkonzept kann aber kompakt aufgebaut werden und zeigt im allgemeinen geringere Korrosionsprobleme als die Wasserkühlung.

7.4.2.4 Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle

Die Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle (engl.: *molten carbonate fuel cell*, MCFC) arbeitet bei Temperaturen zwischen 600 und 650 °C (siehe Tab. 7.17 und 7.18). Sie gilt mit ihrer Entwicklung in den letzten zwanzig Jahren nach der PAFC als die zweite Generation unter den Brennstoffzellensystemen.

Abb. 7.35 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer MCFC-Zelle.

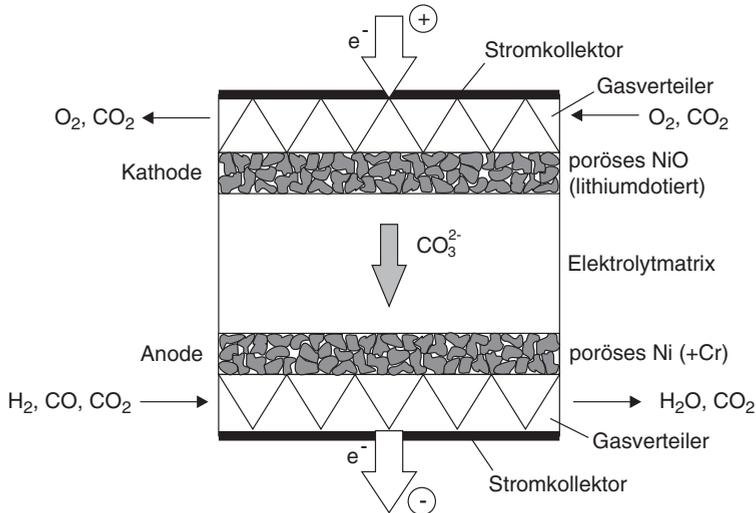


Abb. 7.35 Prinzip und Aufbau einer MCFC

An den elektrochemischen Reaktionen sind Carbonat-Ionen beteiligt, die als ionische Ladungsträger von der Kathode zur Anode wandern. An der Anode läuft die H₂-Oxidation ab:



und an der Kathode reagiert CO₂ mit den Sauerstoffmolekülen:



Der Transport von CO₂ von der Anode zur Kathode kann auf zwei Weisen erfolgen:

1. Das Anodenabgas, das noch nicht umgesetzten Wasserstoff (bzw. Reformergas, siehe Abschnitt 7.4.3) enthält, wird mit Luft vollständig zu CO₂ und H₂O verbrannt. Das H₂O wird auskondensiert und CO₂ wird der Kathode zugeführt.
2. Das CO₂ wird aus dem Anodenabgas abgetrennt und auf diese Weise im Kreis geführt. Dieses Konzept hat den Vorteil, daß das Kathodengas weniger N₂ (aus der Verbrennung mit Luft wie unter 1.)) enthält.

Durch die hohe Betriebstemperatur der MCFC kann die Abwärme der Zelle gut ausgekoppelt und extern genutzt werden. Ein weiterer Vorteil ist, daß nicht nur reiner Wasserstoff zugeführt werden muß, sondern auch kohlenstoffhaltige Energieträger, wie z. B. Erdgas, als Brennstoffe verwendet werden können. Durch die sogenannte interne Reformierung (siehe dazu Abschnitt 7.4.3) wird bei der Betriebstemperatur von 600 – 650 °C während einer vorgelagerten chemischen Reaktion in der Zelle das Erdgas erst zu Wasserstoff umgesetzt. Der Wasserstoff reagiert dann an der Anode nach Gl. 1-34 [44]. Die Gesamtreaktion zwischen CH₄ (als Hauptbestandteil des Erdgases) und Carbonat an der Anode ist:



Abb. 7.36 zeigt den Aufbau eines MCFC-Zellenstapels mit einer externen Gasverteilung. Die beiden Reaktionsgase werden von der Seite nach dem Kreuzstromprinzip auf den Zellenblock geführt. Auf diese Weise läßt sich ein kompakter Aufbau realisieren. Dieses Konzept wurde von der Firma mtu in Friedrichshafen entwickelt („hot module“). Typische Elektrodenabmessungen für die Einzelzelle sind 0,6 × 1,2 m. Es können bis zu 300 Zellen zu einem Zellenstapel mit Leistungen von 250 – 300 kW in Serie geschaltet werden [54].

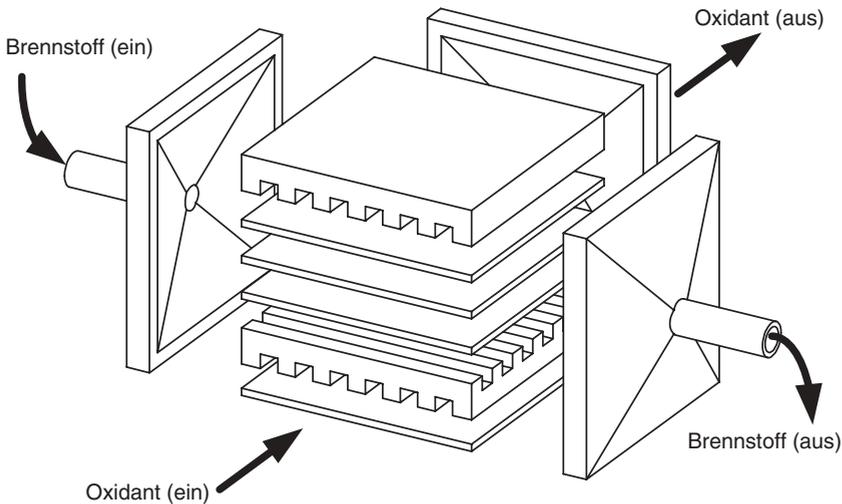


Abb. 7.36 Aufbau eines MCFC-Zellenstapels nach dem *hot-module*-Konzept [43]

7.4.2.5 Keramische Brennstoffzellen

In der *solid oxid fuel cell* (SOFC) wird ein keramischer Elektrolyt auf Basis von ZrO₂ verwendet, das mit 8 – 10 Mol% Y₂O₃ stabilisiert ist (siehe Tab. 7.17 und 7.18). Bei Temperaturen von 800 bis 1000 °C zeigt dieses Elektrolytmaterial eine hohe ionische Leitfähigkeit für O²⁻-Ionen (siehe Abschnitt 2.1.6 und Abb. 2.11).

Im Brennstoffzellenbetrieb wandern die O^{2-} -Ionen zwischen Kathode und Anode, an der auch das Produktwasser entsteht. An der Anode läuft die H_2 -Oxidation ab:



und an der Kathode die O_2 -Reduktion mit der Bildung der O^{2-} -Ionen:



Der prinzipielle Aufbau einer SOFC-Zelle wurde bereits schematisch in Abb. 4.43b gezeigt. Man unterscheidet bei der SOFC zwischen dem Röhrenkonzept und einem planaren Zellenaufbau.

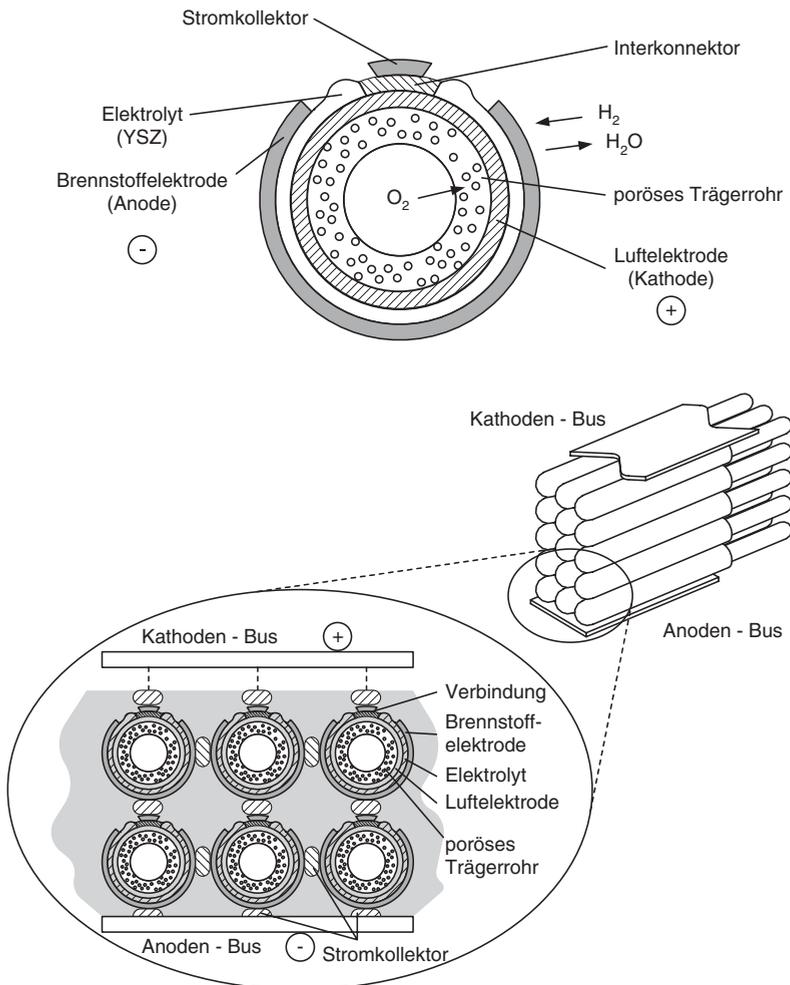


Abb. 7.37 Aufbau einer SOFC nach dem Röhrenkonzept (Siemens/Westinghouse)

Das Röhrenkonzept wurde von der Firma Westinghouse/Siemens entwickelt und ist in Abb. 7.37 gezeigt. Einzelne Röhren werden von außen elektrisch miteinander zu Rohrbündeln und schließlich zu einem Modul verbunden.

In dem planaren Konzept (siehe Abb. 4.43b) werden Einzelzellen bipolar zu einem Stapel zusammengefügt und die beiden Reaktionsgase in Kreuzstrom (*cross flow*) durch die einzelnen Gasverteiler für Anode und Kathode geleitet. Der Elektrolyt besteht aus einer selbsttragenden Schicht aus $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$, auf der die Elektroden direkt aufgebracht sind.

Eine Weiterentwicklung des planaren Aufbaus ist das sogenannte Substratkonzept für die SOFC, das in den letzten Jahren vom Forschungszentrum Jülich entwickelt wurde (siehe Abb. 7.38).

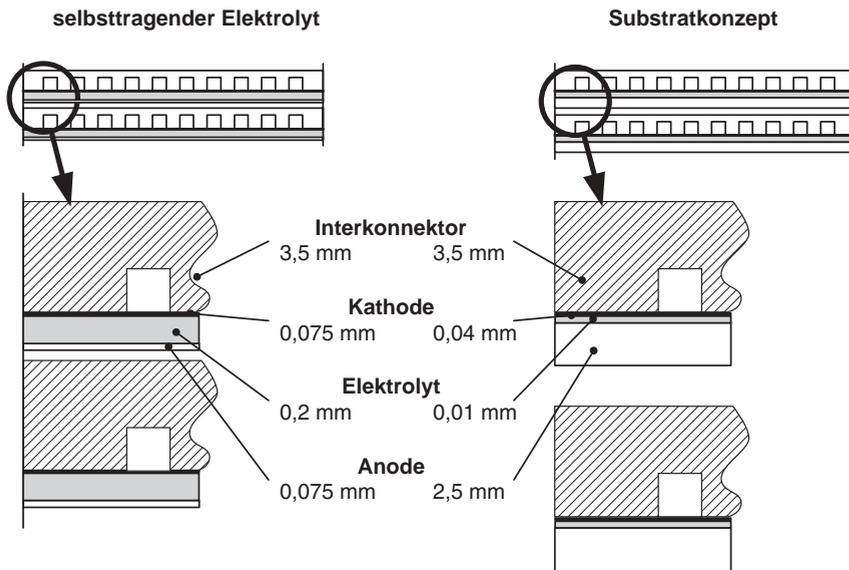


Abb. 7.38 Aufbau eines planaren SOFC-Zellenstapels (links) und Substratkonzept des Forschungszentrums Jülich (rechts)

Das Substrat ist hier die selbsttragende Anode, die aus Ni/ZrO_2 besteht und auf der eine dünne Elektrolytschicht aufgebracht wird. Das Ziel dieser Konstruktion ist die Herabsetzung der Betriebstemperatur. Die spezifische Leitfähigkeit von $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ ist nach Abb. 2.11 stark von der Temperatur abhängig. Wenn man die Elektrolytzahl EZ und den Spannungsverlust der Brennstoffzelle durch den Elektrolyten betrachtet (siehe Abschnitt 4.1.2):

$$EZ = \frac{\eta_{\text{IR}} \cdot \kappa(T) \cdot A}{I \cdot d} \quad (4-5a)$$

erkennt man, daß der Wert für EZ konstant bleibt, wenn bei sinkender spezifischer Leitfähigkeit die Schichtdicke des Elektrolyten verringert wird. So kann mit dem Substratkonzept die Betriebstemperatur von ca. 950°C auf ca. 800°C und darunter

gesenkt werden [55]. Für die Verfahrenstechnik eines SOFC-Systems bedeutet dies, daß die Komponenten (z. B. auch die Dichtungen in einer SOFC, Abb. 7.39) bei den niedrigeren Temperaturen eine höhere Lebensdauer haben und Materialien für periphere Einheiten, wie insbesondere Wärmeüberträger, etc., thermisch weniger belastet sind.

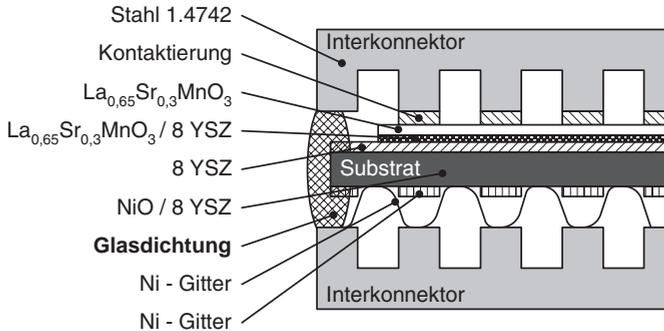


Abb. 7.39 Dichtungskonzept für planare SOFC-Zellen

7.4.3

Verfahrenstechnik von Brennstoffzellen

Während bei Batterien und elektrochemischen Kondensatoren die Arbeit für den Ingenieur mit der Entwicklung, der Auslegung, dem Bau und der Charakterisierung getan ist und das Produkt an den Nutzer weitergegeben werden kann, gehen die Aufgaben bei einem fertigen Brennstoffzellenstapel für den Verfahrenstechniker weiter. Die Aufarbeitung der Produkte, nämlich Wasser und elektrische Energie, stellt in der ECVT kein Problem dar. Der Gleichstrom wird den elektrotechnischen Ingenieuren „übergeben“, die ihn je nach Anwendungsfall in Wechselstrom umwandeln bzw. transformieren und entweder in das öffentliche Stromnetz oder an den Verbraucher weiterleiten.

Die weiteren verfahrenstechnischen Aufgaben in einem BZ-System ergeben sich im Zusammenhang mit der Brennstoffaufbereitung und der Luftversorgung. Abb. 7.40 zeigt ein vereinfachtes Fließbild für eine Membran-Brennstoffzelle mit ihren peripheren Einheiten.

Der einfachste Fall liegt vor, wenn reiner Wasserstoff und Luft verwendet werden (Abb. 7.40a). Soll jedoch der Wasserstoff *on site*, d. h. direkt vor dem Eintritt in die Brennstoffzelle hergestellt werden, wird die Verfahrenstechnik komplexer, und es stellt sich die Frage nach dem Energieträger oder den Speicher für Wasserstoff (Abb. 7.40b).

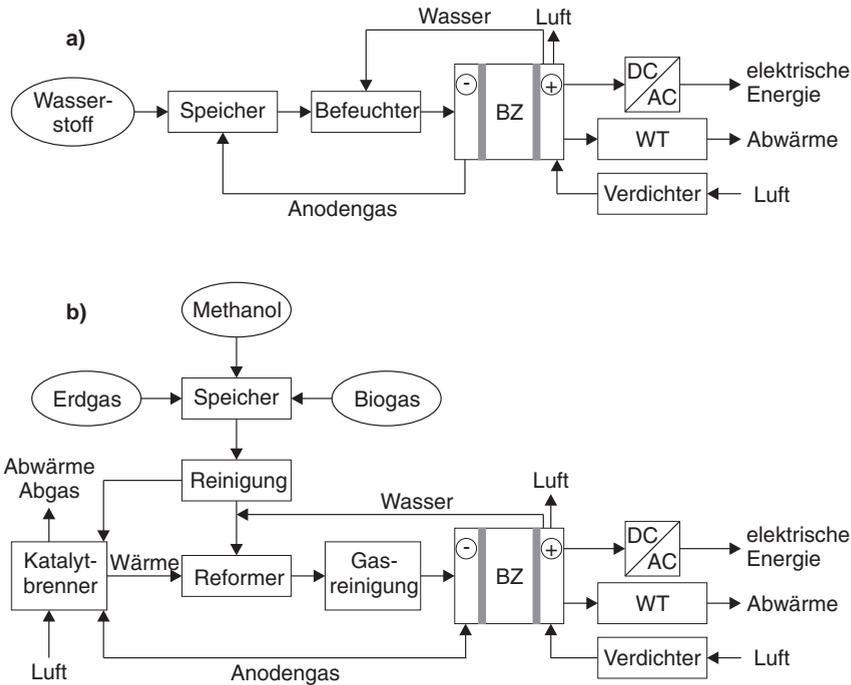


Abb. 7.40 PEFC-Systemaufbau in Abhängigkeit vom Energieträger: a) Versorgung der Brennstoffzelle mit reinem Wasserstoff; b) PEFC-System mit Erdgas oder Methanol (fossile Energieträger) bzw. Biogas (regenerativer Energieträger) als Wasserstoffspeicher

7.4.3.1 Energieträger und Speicher für Wasserstoff

Wasserstoff ist der effektivste Brennstoff in einer Brennstoffzelle. In Hochtemperatur-Brennstoffzellen (MCFC und SOFC) kann auch Erdgas direkt als Brenngas verwendet werden (interne Reformierung). Wasserstoff kommt in der Natur bekanntlich nur in gebundener Form vor und muß unter Einsatz von Energie aus primären Energieträgern gewonnen werden. Wasserstoff wird deshalb auch als ein sekundärer Energieträger bezeichnet.

Die großtechnische Herstellung von Wasserstoff erfolgt heute vorwiegend aus den fossilen Energieträgern Kohle, Erdöl, Erdgas. Weitere Wasserstoffspeicher sind Biomasse bzw. Deponiegas. Die Wasserelektrolyse gilt insofern als ein sekundärer Energieumwandlungsprozeß, weil die elektrische Energie dafür zum größten Teil ebenfalls aus der Verbrennung von primären Energieträgern gewonnen wird (siehe Abschnitt 6.3.4). Eine nachhaltige Wasserstoffproduktion für Brennstoffzellen ist nur realisierbar, wenn regenerative Energieumwandlungstechniken (Photovoltaik, Wind- und Wasserkraft) genutzt werden (siehe Abb. 7.1).

Der produzierte Wasserstoff wird entweder direkt vom Herstellungsort über eine Pipeline an den Verbraucher geleitet oder in Druckgasflaschen bei 200 bis 350 bar oder in flüssiger Form gespeichert und dann transportiert.

Wasserstoff kann auch in Form von chemischen Verbindungen gespeichert werden (z. B. in Hydriden, Ammoniak, Methanol, etc.). Durch folgende chemischen Reaktionen kann aus den Speichermaterialien bzw. aus fossilen Energieträgern Wasserstoff für Brennstoffzellenanwendungen hergestellt werden:

- Dissoziation
- Hydrolyse
- thermische Spaltung
- Reformierung
- partielle Oxidation

Die für Brennstoffzellensysteme diskutierten chemischen Wasserstoffspeicher sind in Tab. 7.20 zusammengefasst.

Tab. 7.20 Energieträger für die Herstellung von Wasserstoff in Brennstoffzellensystemen

H ₂ -Speicher	Verfahren zur Freisetzung von H ₂	Brenngaszusammensetzung
Speicherlegierungen für H ₂ : Metallhydrid (MeH _x)	Dissoziation bei Druck- und Temperaturänderung	H ₂
Natriumhydrid (NaH)	Hydrolyse	H ₂
Natriumborhydrid (NaBH ₄)	Hydrolyse	H ₂
Natriumaluminiumhydrid (NaAlH ₄)	Hydrolyse	H ₂
Ammoniak (NH ₃)	Dissoziation	H ₂ / N ₂
Erdgas (CH ₄ , u. a.), Propan (C ₃ H ₈) bzw. Flüssiggas,	Dampfreformierung partielle Oxidation	H ₂ / CO ₂ / CO / H ₂ O; H ₂ / CO ₂ / CO / N ₂
Methanol (CH ₃ OH), Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	autotherme Reformierung Cracken	
Biogas (CH ₄ , H ₂ S, CO ₂ , u. a.)	Reformierung	H ₂ / CO ₂ / CO / H ₂ O
Benzin (C _n H _m)	Reformierung	H ₂ / CO ₂ / CO / H ₂ O

Die Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden erfolgt unter Druck in einer exothermen Reaktion. Der Speichervorgang in der Metallhydridelektrode einer Batterie erfolgt dagegen in einer elektrochemischen Reaktion in Form von Protonen (siehe Abb. 7.11). Für Brennstoffzellenanwendungen kommen meist AB₂- und AB₅-Legierungen zum Einsatz, die bis zu 1,8 Gew.% H₂ speichern können. Der Beladendruck liegt zwischen 1 und 10 bar. Bei Wärmezufuhr können die Metallhydride den gespeicherten Wasserstoff wieder abgeben.

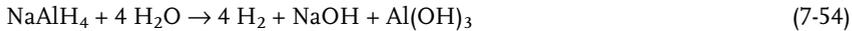
Die Wasserstoffherstellung aus Hydriden erfolgt über eine Hydrolyse von z. B. Natriumhydrid:



Wasserstoff aus komplexen Hydride wird mit Hilfe eines Katalysators freigesetzt, wie z. B. aus einer 25 Gew.%igen NaBH_4 -Lösung:



Eine Alternative ist die Hydrolyse von Natriumalanat:



Ammoniak ist als sekundärer Energieträger für Wasserstoff zu bezeichnen. NH_3 muß bekanntlich selbst im Haber-Bosch-Verfahren aus N_2 und H_2 hergestellt werden. Die Energiebilanz ist deshalb bei dieser Prozeßkette zu berücksichtigen. Ammoniak wird deshalb nur Nischenanwendungen finden.

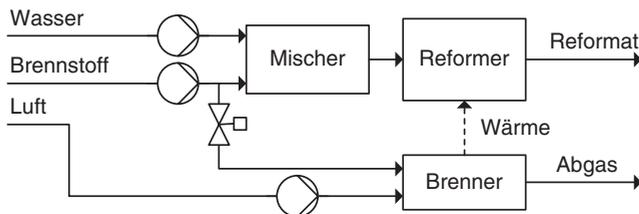
7.4.3.2 Wasserstoff aus kohlenstoffhaltigen Energieträgern

Wichtige kohlenstoffhaltige Speicherverbindungen für Wasserstoff in mobilen und stationären Anwendungen sind [56]:

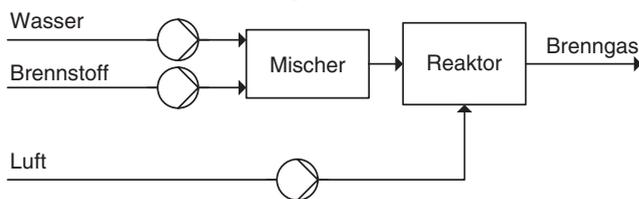
- Erdgas
- Methanol

Die chemischen Verfahren für die *on-site*-Wasserstoffproduktion in einem Brennstoffzellensystemen sind (siehe Abb. 7.41):

a) Dampfreformierung



b) autotherme Reformierung



c) partielle Oxidation



Abb. 7.41 Verfahren zur Wasserstoffherstellung aus Erdgas oder Methanol: a) Dampfreformierung; b) autotherme Reformierung; c) partielle Oxidation; das erhaltene

Reformergas muß vor dem Eintritt in die Brennstoffzelle noch durch eine Gasreinigungsstufe geleitet werden (Verminderung der CO-Oxidation)

- Dampfreformierung
- autotherme Reformierung
- partielle Oxidation

In Tab. 7.21 sind die wichtigsten Reaktionen für die Erdgasreformierung zusammengestellt. Das Methan im Erdgas wird durch Reformierung mit Wasser an Nickelkatalysatoren bei 800 °C nach Reaktion 7-55 in Synthesegas (H₂ und CO) überführt. Aus Kohlenwasserstoff erfolgt die Herstellung allgemein nach:



Tab. 7.21 Reaktionen für die Herstellung von H₂ aus Erdgas; gezeigt sind die Reaktionen mit CH₄ als Hauptbestandteil von Erdgas

Prozeß	Reaktion
Dampfreformierung	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons 3 H_2 + CO \quad \Delta_R H^\theta = + 206,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ (7-56)
partielle Oxidation	$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons 2 H_2 + CO \quad \Delta_R H^\theta = - 35 \text{ kJ mol}^{-1}$ (7-57)
autotherme Reformierung	$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons 2 H_2 + CO$ (7-57)
	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons 3 H_2 + CO$ (7-56)
CO ₂ -Reformierung	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2 H_2 + 2 CO \quad \Delta_R H^\theta = + 247 \text{ kJ mol}^{-1}$ (7-58)
Methanspaltung	$CH_4 \rightleftharpoons 2 H_2 + C \quad \Delta_R H^\theta = + 74,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (7-59)
Shift-Reaktion	$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2 \quad \Delta_R H^\theta = - 41,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (7-60)
Methanisierung	$CO + 3 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \quad \Delta_R H^\theta = - 206,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ (7-61)
CO-Oxidation	$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO_2 \quad \Delta_R H^\theta = - 283 \text{ kJ mol}^{-1}$ (7-62)

Die notwendige Prozeßwärme für die endotherme Reformierungsreaktion kann in einem Brennstoffzellensystem durch einen Katalytbrenner erfolgen (siehe Abb. 7.41). Der Brennstoff wird mit Sauerstoff an Edelmetall- oder Metalloxidoberflächen unterhalb der Verbrennungstemperatur in einer heterogenen Reaktion ohne Flamme umgesetzt („kalte“ Verbrennung). Auf diese Weise kann die Emission von Stickoxiden (NO_x) im Vergleich zur Verbrennung in einer offenen Flamme, bei der höhere Temperaturen herrschen, z. T. um Größenordnungen reduziert werden.

Das aus den Lagerstätten geförderte Erdgas enthält schwefelhaltige Verbindungen (vorwiegend H₂S), die bei der Verbrennung SO₂ bilden würden. Die Schwefelverbindungen im Erdgas werden deshalb in der Raffinerie entfernt. Bevor das Erdgas jedoch in das Verteilernetz geleitet wird, versetzt man es aus Sicherheitsgründen wieder mit geringen Mengen von stark riechenden Schwefelverbindungen. Die Schwefelverbindungen im Erdgas sind dabei:

- Mercaptane (R-SH)
- Schwefeloxisulfid (COS)
- Tetrahydrothiophen

Schwefelverbindungen sind in Brennstoffzellenanwendungen unerwünscht. Sie sind starke Katalysatorgifte für die Reformerkatalysatoren und für die Brennstoff-

zelle. Sie müssen deshalb vor dem Eintritt in das Brennstoffzellensystem wieder entfernt werden (siehe Abb. 7.40b). Die Verfahren zur Entschwefelung des Erdgases sind:

- Adsorption auf Aktivkohle bei Raumtemperatur
- Reduktion mit H_2 zu H_2S bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließende Adsorption
- Reaktion mit ZnO :



Aus Erdgas kann über die Reformierung in der Raffinerie ein Synthesegas (bestehend aus H_2 und CO) hergestellt werden, aus dem anschließend Methanol gewonnen wird. Auf diese Weise erhält man einen flüssigen Energieträger, der im Vergleich zu Erdgas und Wasserstoff eine volumenspezifisch höhere Energiedichte hat und mit Benzin- und Dieselmotoren vergleichbar ist. Ein weiterer Vorteil von Methanol ist, daß der Transport vereinfacht ist und eine Infrastruktur für flüssige Energieträger leichter zu realisieren ist.

Vor Ort – z. B. in einem Fahrzeug (siehe dazu Abschnitt 7.4.4.2) – kann Methanol wiederum in heterogen katalysierten Reaktionen zu Wasserstoff umgewandelt bzw. reformiert werden. In analoger Weise wie beim Erdgas (siehe Tab. 7.21) bietet sich die Dampfreformierung an:



oder die partielle Oxidation mit Sauerstoff:



Die dritte Möglichkeit ist die thermische Spaltung in ein wasserstoffreiches Gas:



Im Fall der Wasserdampfreformierung von Methanol, die bei etwa 5 bar und bei $200 - 300\text{ }^\circ\text{C}$ an $CuO/Zn/Al_2O_3$ -Katalysatoren durchgeführt wird, finden die Reaktionen 7-64 und 7-65 statt sowie die parallel ablaufende Umkehrung der *Shift*-Reaktion statt:



Das trockene Reformergas hat dann eine Zusammensetzung von etwa 70 – 75 % H_2 , 20 – 25 % CO_2 und 1 – 3 % CO [57]. Für mobile Anwendungen ist die Entwicklung eines kompakten Methanolreformers notwendig, der aus dem Katalysatorbett für die Reformierung und dem Katalytbrenner mit dem Wärmeübertragungssystem besteht [58].

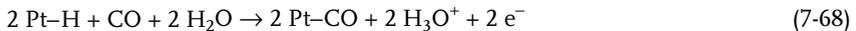
Nach der Reformierung von Erdgas oder Methanol erhält man ein wasserstoffreiches Brenngas. Dieses enthält neben CO_2 und im Fall einer autothermen Reformierung auch Stickstoff aber noch große Mengen an CO . Wegen seiner hohen Bindungsstärke an Pt-Oberflächen ist CO ein starkes Katalysatorgift für die Brennstoffzellenanode. Die bei der elektrochemischen Wasserstoffoxidation vorgelagerte Adsorption von Wasserstoffmolekülen auf freie Pt-Plätze (siehe Abschnitt 2.4.4.2):



wird in Anwesenheit von CO inhibiert, weil CO eine stärkere Bindung mit den Pt-Oberflächenatomen eingeht und an Stelle von H_2 adsorbiert wird:



Wenn Wasserstoff bereits adsorbiert ist, verdrängt das CO -Molekül die adsorbierten Wasserstoffatome:



Es fließt bei der Verdrängungsreaktion 7-68 zwar ein anodischer Strom, aber nur so lange bis die Elektrodenoberfläche vollständig mit CO -Molekülen bedeckt ist.

Auch das chemisch inerte CO_2 kann an einer Pt-Oberfläche reduktiv unter Bildung von CO adsorbieren:



Die Reaktionen 2-174, 7-68 und 7-69 finden insbesondere bei den Betriebstemperaturen der Membran-Brennstoffzelle von 20 bis 80°C statt.

Der Einfluß der CO -Konzentration in Wasserstoff als Brenngas kann mit synthetischen H_2/CO -Gasmischungen demonstriert werden (siehe Abb. 7.42) [59]. Diese Messungen wurden mit dem in Abb. 7.25 gezeigten Teststand durchgeführt, und es herrschten die gleichen experimentellen Bedingungen wie in den in Abb. 7.29 beschriebenen Versuchen.

Man erkennt an Hand der Stromdichte-Spannungs-Kurven, daß bereits eine CO -Konzentration von 20 ppm in H_2 eine deutliche Verminderung der Leistungsdichte der Zelle zur Folge hat. Während in reinem Wasserstoff als Brenngas bei einer Zellspannung von 0,7 V eine Stromdichte von $0,720 \text{ A cm}^{-2}$ erreicht wird, fällt diese bei einer Mischung von H_2 und 20 ppm CO auf die Hälfte ($0,360 \text{ A cm}^{-2}$) ab. Der Reaktor müßte demnach im Betrieb mit CO verunreinigtem Wasserstoff die doppelte Elektrodenfläche aufweisen, um die gleichen Leistungsdichten wie für reinen Wasserstoff zu erreichen. Steigt die CO -Konzentration weiter an, fällt die Leistungsdichte weiter ab (siehe Strom-Spannungs-Kurven in Abb. 7.42).

Das Strom-Spannungs-Verhalten einer Membran-Brennstoffzelle in H_2/CO -Gasmischungen kann mit Hilfe eines Vergiftungsparameters modelliert werden. Wenn sonst alle experimentellen Parameter gleich sind (Druck, Temperatur, Flußraten,

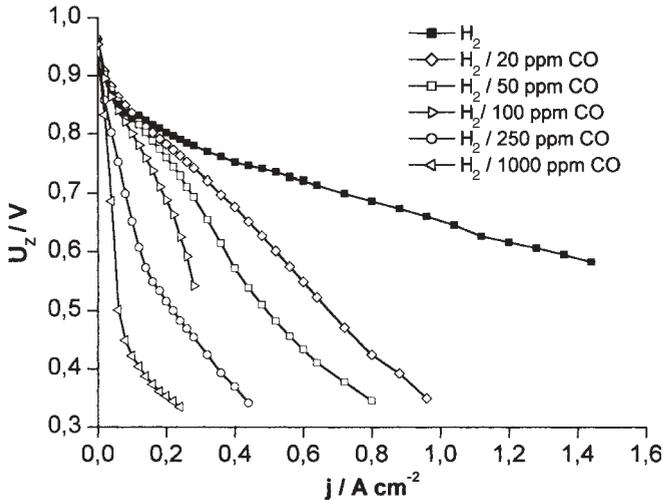


Abb. 7.42 Einfluß der Leistungsdichte einer PEFC bei Verwendung von CO-haltigem Wasserstoff als Brenngas im Vergleich zu reinem Wasserstoff (zu den experimentellen Bedingungen siehe Abb. 7.29) (FHTG Mannheim)

Katalysatorbelegung, Elektrolyt) kann die Stromdichte in H_2/CO mit der Stromdichte in reinem Wasserstoff verglichen werden, und man benutzt den Ansatz:

$$j_{H_2/CO} = j_{H_2} \cdot (1 - \theta_{CO})^2 \quad (7-70)$$

mit dem Bedeckungsgrad θ_{CO} für die adsorbierten CO-Moleküle [60]. Der Bedeckungsgrad nimmt mit sinkendem CO-Partialdruck und mit steigender Temperatur ab. Bei einer PAFC beispielsweise ist das CO-Problem bei den Betriebstemperaturen von ca. 200°C kein großes Problem mehr, und die CO-Toleranz einer PAFC steigt bis auf ca. 1% CO in Wasserstoff.

Bei einer PEFC muß das reformierte Gas deshalb in einer dem Reformer nachgeschalteten Einheit gereinigt werden. Werden Pt-Elektrokatalysatoren für die Anode verwendet, sollte die CO-Konzentration im Brenngas unter 20 ppm liegen.

Die Gasreinigung kann mit verschiedenen Verfahren durchgeführt werden [41, 44]:

- *Shift*-Reaktion (siehe Tab. 7.21, Gl. 7-60)
- partielle Oxidation von Kohlenmonoxid (siehe Tab. 7.21, Gl. 7-62)
- Membranverfahren

Zusätzlich kann durch reaktionstechnische Maßnahmen in der Brennstoffzelle die CO-Toleranz weiter verbessert werden, und zwar durch:

1. Verwendung von CO-toleranten Anodenelektrokatalysatoren (PtRu, siehe Abschnitt 2.4.4.5)
2. interne selektive CO-Oxidation (*air-bleeding*-Methode)

PtRu-Legierungen als Anodenelektrokatalysator zeigen eine deutlich erhöhte CO-Toleranz. Trotzdem werden nicht die gleichen Leistungsdichten wie für reinen Wasserstoff erreicht [61].

Die *air-bleeding*-Methode nach Gottesfeld [62] beinhaltet die Dosierung von Luft oder Sauerstoff in den Brenngasstrom (siehe R&I-Fließbild des Brennstoffzellen-Teststands, Abb. 7.25). Dabei muß darauf geachtet werden, daß die Explosionsgrenze von O₂ in H₂ nicht überschritten wird. Eine Alternative ist die Verwendung von verdünnten H₂O₂-Lösungen, aus denen mit Hilfe eines Zerfallskatalysators O₂ gewonnen wird und dem Brenngasstrom zudosiert werden kann. Mit dieser Methode können bis zu CO-Konzentrationen von 500 ppm die gleichen Leistungsdaten einer PEFC-Einzelzelle erreicht werden wie für reinen Wasserstoff [63]. In der Praxis werden die Methoden 1.) und 2.) oft miteinander kombiniert. Unter Verwendung von geträgerten PtRu-Legierungen und einem *air bleeding* können die CO-Konzentrationen im Brenngas nach der Gasreinigungsstufe etwa 50 ppm betragen.

7.4.3.3 Brennstoffzellensysteme

Die Wahl des Elektrolyten bestimmt nicht nur die Betriebstemperatur einer Brennstoffzelle, sondern hat auch Auswirkungen auf die Verfahrenstechnik des System und auf das Betriebsverhalten, wie z. B. das An- und Abfahren des Zellenstapels, die Dynamik bei Lastwechsel und die Wärmeauskopplung. Die Vor- und Nachteile von Niedertemperatur- und Hochtemperatur-Brennstoffzellen hinsichtlich der Verfahrenstechnik des Gesamtsystems sind in Tab. 7.22 zusammengestellt.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß es aus Mangel an geeigneten Elektrolytmaterialien keine Mitteltemperatur-Brennstoffzelle gibt. Gerade hinsichtlich einer Kraft-Wärme-Kopplung wäre ein System mit Zelltemperaturen um 400 °C attraktiv. Hier müßten die Materialwissenschaften neue stabile Elektrolyte mit einer hohen Protonen- oder Sauerstoff-Ionenleitfähigkeit entwickeln. Für neue Elektrolyte bis 200 °C ist die Makromolekulare Chemie gefordert, weil es sich meist um Polymere handelt. Ansätze zur Modifikation der bestehenden Polymermembranen (Nafion) mit H₃PO₄ [64] (oder SiO₂ u. a.) und der Einsatz von mit H₃PO₄ dotiertem Polybenzimidazol (siehe Abb. 2.14e) [65] oder ganz neuartige Membranen für die DMFC [52] sind bekannt. Ab 200 °C kommen nur noch keramische Materialien oder Gläser in Betracht. Hier müßten von Seiten der Festkörperchemie Impulse für neuartige Elektrolyte für Brennstoffzellen kommen.

Das gesamte Brennstoffzellensystem kann nur dann optimal arbeiten, wenn die Komponenten für die Brenngaserzeugung und -reinigung, die Brennstoffzelle und die Leistungselektronik aufeinander abgestimmt sind. Bei einem vom Verbraucher vorgegebenen Lastwechsel muß das System entsprechend schnell reagieren können. Die MSR-Technik muß dabei die verschiedenen Zeitkonstanten der einzelnen Komponenten beachten (siehe Abb. 7.43).

Tab. 7.22 Vergleich von Niedertemperaturbrennstoffzellen (NTBZ) und Hochtemperaturbrennstoffzellen (HTBZ); Systeme bei mittleren Temperaturen (MTBZ) existieren derzeit nicht

BZ-Typ	Vorteile	Nachteile
NTBZ (-15 bis + 200 °C)	<ul style="list-style-type: none"> - Leistung kann schon im Kaltstartzustand entnommen werden - rasches Erreichen der Betriebstemperatur - hohe Lastdynamik - modularer Aufbau 	<ul style="list-style-type: none"> - hohe Reinheit der Brenngase erforderlich - Edelmetalle für Elektroden erforderlich - hohe Empfindlichkeit gegenüber CO - zusätzliche <i>unit operations</i> für Gasreinigung erforderlich - niedriges Abwärmenniveau für Kraft-Wärme-Kopplung - Abwärme nicht für Reformierung nutzbar
MTBZ (200 – 600 °C)	<ul style="list-style-type: none"> - fehlen 	<ul style="list-style-type: none"> - fehlen
HTBZ (600 – 950 °C)	<ul style="list-style-type: none"> - keine Edelmetalle für Elektroden (geringere Kosten) - hohes Abwärmenniveau für Kraft-Wärme-Kopplung in einer Gas/Dampfturbine - Abwärme für Reformierung nutzbar 	<ul style="list-style-type: none"> - langsames Kaltstartverhalten - hohe Temperatur für <i>stand-by</i> notwendig (zusätzliche Heizung) - thermisch nicht zyklierbar - Leistung kann erst bei Betriebstemperaturen entnommen werden - chemische Stabilität der Materialien bei hohen Temperaturen (Korrosion) - Materialanforderungen an periphere Baueinheiten

Zu unterscheiden ist zwischen einer Kontrolle für eine dezentrale unabhängige Brennstoffzellenanlage und einem System, das mit dem öffentlichen Stromnetz verbunden ist. Für kleine netzunabhängige Anlagen (Abb. 7.43a) kann die durch einen Lastwechsel des Verbrauchers verursachte Spannungsänderung den DC/AC-Wandler regeln. Der Fluß des Energieträgers in den Reformier wird entsprechend über ein Ventil am Eingang des Reformiers geregelt, das auf den Gleichstrom am Ausgang der Brennstoffzelle reagiert. Der Strom ist gleichzeitig die Eingangsgröße für den DC/AC-Wandler. Wenn z. B. der Strom der Brennstoffzelle ansteigt, öffnet das Ventil des Reformiers, um den Zustrom von Erdgas zu erhöhen. Geschieht dies schnell, kann der Reformier durch seine langsamere Zeitkonstante nicht schnell genug die geforderte Wasserstoffmenge bereitstellen. Für diesen Fall müßte der Brennstoffzelle ein Wasserstoffzwischenpeicher vorgeschaltet werden, um Leistungsspitzen abzufangen. Alternativ könnte in einem autarken System, wie z. B. in einem Elektrofahrzeug, eine Batterie oder ein Supercap zusätzliche elektrische Energie bereitstellen (vgl. Abb. 7.21).

Der zweite Fall ist der Anschluß der Brennstoffzellenanlage an das Stromnetz (Abb. 7.43b). Der Ausgang des DC/AC-Wandler wird hier von den Netzanforderungen gesteuert. In den meisten Fällen wird hier der Stoffstrom in den Reformier und

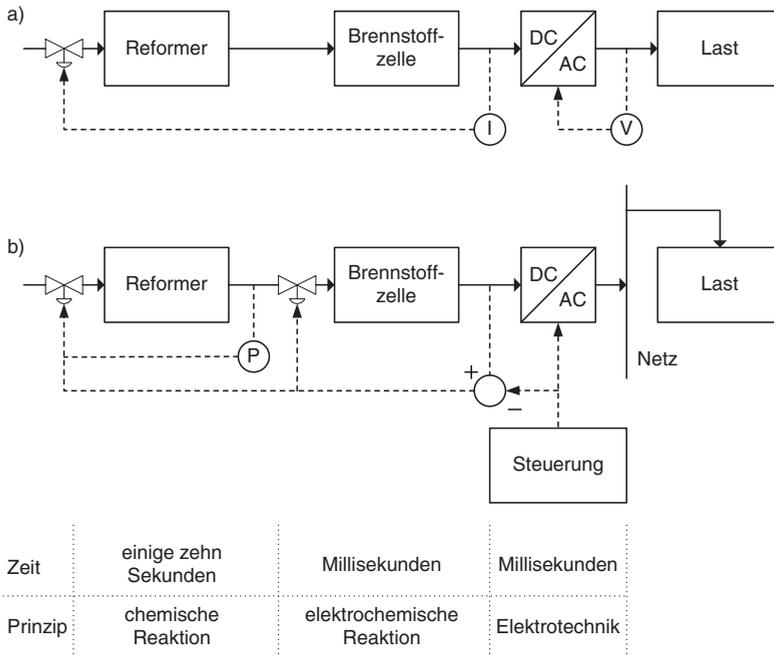


Abb. 7.43 Regelung in einem Brennstoffzellensystems mit Reformer, Brennstoffzelle und Leistungselektronik: a) autarkes System; b) System mit Netzanschluß

in die Brennstoffzelle gleichzeitig geregelt. Dazu ist ein weiteres Regelventil zur Steuerung der Massenbilanz zwischen Reformerausritt und Eintritt in die Brennstoffzelle erforderlich. Die Steuereinheit regelt das Ventil am Reformereintritt durch Messen des Drucks p am Reformerausgang.

7.4.4

Brennstoffzellenanwendungen

Obwohl die Erfindung der Brennstoffzelle älter ist als das Prinzip des Elektrodynamos von Siemens oder die Verbrennungskraftmaschinen von Otto und Diesel, ist diese Technologie erst jetzt in einem Entwicklungsstadium, daß an vielfältige Einsatzfelder und an eine Markteinführung gedacht werden kann. Die Anwendungen von Brennstoffzellen unterteilt nach portablen, mobilen und stationären Einheiten sind in Tab. 7.23 zusammengefaßt.

Tab. 7.23 Anwendungen von Brennstoffzellen

Anwendung	Bereich	Leistung (elektrisch)	Beispiele	BZ-Typ
portabel	micro-BZ	< 200 W	Camcorder, Mobilelephon, Computer	PEFC DMFC
	midi-BZ	20 – 100 W	Photovoltaik <i>back-up</i> , Kommunikation	PEFC DMFC
	mini-BZ	100 W – 1 kW	Notstromaggregate Boote Inselbetrieb Camping	PEFC DMFC
mobil	elektrische Fahrzeugantriebe	50 – 300 kW	PKW	PEFC
			Nutzfahrzeuge / Busse Schienentraktion Schiffe (U-Boote) Flugzeuge	(DMFC) (SOFC)
stationär	Haustechnik	1 – 10 kW	Brennstoffzellen- Heizgeräte	PEFC SOFC
	dezentrale BHKW	50 – 300 kW	Strom und Wärme für Gebäudeeinheiten, Schwimmbäder, etc.	PEFC PAFC MCFC SOFC
	industrielle KWK	50 – 300 kW	je nach Anwendung	PEFC PAFC MCFC SOFC
	zentrale Energie- versorgung	> 1 MW	Stromerzeugung mit Kraft-Wärme-Kopplung	MCFC SOFC

Eine weitere Einteilung der Anwendung erfolgt darüber hinaus durch den Leistungsbereich der Zelle. So sind tragbare Einheiten auf einige hundert Watt bis maximal einem Kilowatt an elektrischer Leistung beschränkt, während stationäre Einheiten für eine zentrale Strom- und Wärmeversorgung im Leistungsbereich von Megawatt liegen.

7.4.4.1 Portable Einheiten

In diesem Leistungsbereich bieten sich gerade die Membran-Brennstoffzellen sowohl mit Wasserstoff als auch als die DMFC an. Diese Brennstoffzellentypen sind kompakt gebaut und decken den von den Anwendungen geforderten Temperaturbereich zwischen – 15 und ca. 80 °C ab. Nach Tab. 7.23 unterscheidet man je nach Leistung zwischen Mikro-, Midi- und Mini-Brennstoffzellen. Als Brennstoff für die PEFC bieten sich aus Sicherheitsgründen insbesondere Hydridspeicher an. Diese Speicherform ist als sicherer einzustufen als die Verwendung von Druckwasserstoff. In diesem Zusammenhang müsste bei einem größeren Energiebedarf die Sicherheitstechnik im Umgang mit Druckwasserstoff weiterentwickelt werden. Der Energieträger für die DMFC ist zwar giftiges Methanol, aber er ist flüssig und damit für

den Endverbraucher leichter handhabbar. Es läßt sich beispielsweise ein Kartuschensystem realisieren, mit dem der Energieträger nachgefüllt werden kann.

Aus der Sicht der Verfahrenstechnik ergeben sich für die Brennstoffzellensysteme in portablen Einheiten und auch in Elektrofahrzeugen einige zusätzliche Aspekte, die in Tab. 7.24 zusammengefaßt sind.

Tab. 7.24 Parameter eines Brennstoffzellensystems auf Basis eines polymeren Festelektrolyten mit Wasserstoff (H_2 -PEFC) oder Methanol (DMFC) für portable und mobile Anwendungen

System \leftrightarrow Verfahrenstechnik	Reaktionstechnik \leftrightarrow Brennstoffzelle
<p>Leistung:</p> <ul style="list-style-type: none"> – spezifische Leistung / $W\ kg^{-1}$ – Leistungsdichte / $W\ dm^{-3}$ – Reaktorgewicht – Massenbilanz <p>Energie:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Masse des Energieträgers (Hydridspeicher, komprimierter Wasserstoff, flüssiger Wasserstoff, Methanol) – spezifische Energie / $Wh\ kg^{-1}$ – Energiedichte / $Wh\ dm^{-3}$ <p>Wirkungsgrad:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Wärmeproduktion des Reaktors – Energiebedarf für Pumpen und Verdichter – Energiebedarf für Wärmeüberträger – Energiebedarf für MSR-Technik <p>Brenngas:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Wasserstoff (PEFC) oder Methanol (DMFC) – H_2-Speicher (Hydride, etc.) – Reformierung <p>Betriebsverhalten:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Konzentrationen von Edukten / Produkten – Verhalten bei Lastwechsel <p>Einfluß der Umgebung:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Verhalten des Systems bei Änderung der Außentemperatur, des Luftdruckes und der Luftfeuchte <p>Lebensdauer:</p> <ul style="list-style-type: none"> – stabiler Betrieb über gesamte Lebensdauer 	<p>Leistung:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Leistung bezogen auf die Elektrodenfläche / $mW\ cm^{-2}$ – Aktivität des Anoden-Elektrokatalysators (Pt, PtRu,...etc.) – spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten – Eigenschaften der MEE <p>Massentransport:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Druck des Brenngases (bei H_2-PEFC) – Methanolkonzentration (bei DMFC) – Druck der Reaktionsluft – Massendurchflüsse – Temperatur – Befeuchtung der Reaktionsgase – Gasverteilerstruktur in bipolarer Platte <p>Wasserhaushalt:</p> <ul style="list-style-type: none"> – elektroosmotischer Transport – Betriebstemperatur – Methanolpermeation <p>Wärmeproduktion:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Zellspannung – Methanol <i>cross-over</i> (parasitäre Wärmeproduktion) <p>Alterungsprozesse:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Kurzzeitstabilität (z. B. Austrocknung, Fluten mit Produktwasser) – Langzeitverhalten (Katalysatorvergiftung, Membranstabilität)

Als Beispiele für die Vielzahl der in den letzten Jahren entwickelten Demonstrationsmodelle für portable PEFC- und DMFC-Systeme ist in Abb. 7.44 das Verfahrensfliessbild einer tragbaren PEFC-Einheit mit einem Hydridspeicher als Wasserstofflieferant gezeigt. Abb. 7.45 zeigt eine DMFC-Anlage. Weitere Beispiele für mobile Brennstoffzelleneinheiten finden sich in [43].

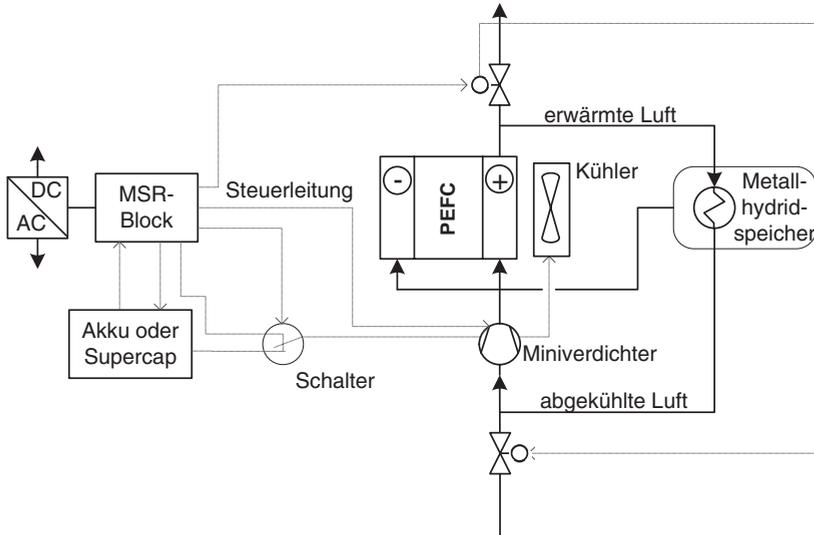


Abb. 7.44 PEFC-System für portable Anwendung mit einem Hydridspeicher

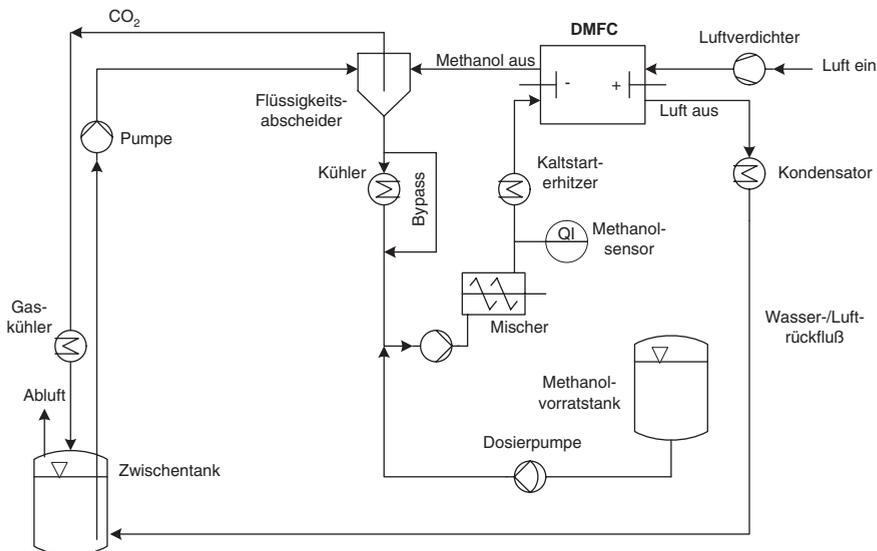


Abb. 7.45 Portables DMFC-System (nach [66])

Obwohl sich die meisten Forschungsarbeiten auf mobile und stationäre Anlagen konzentrieren – naturgemäß auch mit dem größten Budget –, wird den portablen Brennstoffzellen angesichts des steigenden Marktes für tragbare elektronische Kleingeräte mit integrierter Energieversorgung wie Laptops, Notebooks, Funk- und schnurlosen Telefonen, Mobiltelefonen, Fernseher, Videokameras etc. große Marktchancen eingeräumt [67]. Zur Zeit werden diese Geräte überwiegend mit Batterien betrieben. Mit Brennstoffzellen könnten in Zukunft die netzunabhängigen Betriebszeiten deutlich verlängert und Platzprobleme bei Kleingeräten besser als bisher gelöst werden.

7.4.4.2 Fahrzeuganwendungen

Der Straßenverkehr gilt als einer der Hauptverursacher für die Emissionen von Luftschadstoffen (vor allem NO_x , CO und flüchtige Kohlenwasserstoffe), was in Verkehrsbereichen in Verbindung mit klimatischen und photochemischen Prozessen zur Bildung von Smog und Ozon führt. Die zulässigen Emissionsgrenzwerte wurden deshalb in den letzten Jahren vom Gesetzgeber immer weiter reduziert. An den Verbrauch von Kraftstoffen ist die CO_2 -Emission gekoppelt, die zusammen mit den flüchtigen Kohlenwasserstoffen (hier vor allem CH_4) für den anthropogenen Treibhauseffekt und damit für Klimaveränderungen in der Atmosphäre verantwortlich gemacht werden. Neben der ständigen Weiterentwicklung von verbrauchs- und emissionsarmen Verbrennungsmotoren wird daher in der Automobilindustrie nach möglichen alternativen Antriebskonzepten gesucht.

Eine der zukunftsfähigen Alternativen stellt der Elektroantrieb dar. Die elektrische Energie für den Elektromotor kann dabei entweder von einer Batterie oder einer Brennstoffzelle bereitgestellt werden. Die Entwicklung der Elektrofahrzeuge wurde insbesondere durch die kalifornische Gesetzgebung zu Beginn der 1990er Jahre weltweit ausgelöst. Mit der Einführung des „*Low Emission and Clean Fuel Program*“ ist die Einführung von sogenannten „*zero emission vehicles, ZEV*“ vorgesehen.

Die alternativen Fahrzeugantriebe mit Batterien und Brennstoffzellen müssen natürlich mit den konventionellen Verbrennungsmotorkonzepten konkurrieren können. Für die neuen Konzepte gelten daher die gleichen Kriterien wie Wirkungsgrad, Schadstoffemissionen, Leistungsdichte, Ansprechverhalten (instationäres Verhalten), Marktgängigkeit und Kosten. Zur Bewertung der neuen Brennstoffzellenantriebe werden deshalb zur Zeit weltweit umfangreiche Simulationen im Sinne einer ganzheitlichen Gegenüberstellung durchgeführt. In diesem Zusammenhang ist die Aufstellung von Ökobilanzen besonders wichtig, die die gesamte Energieumwandlungskette vom Primärenergieträger bis zum mechanischen Antrieb an den Rädern einschließt. Zu berücksichtigen ist dabei, daß die Entwicklung der Brennstoffzellentechnologie erst am Anfang ist und noch keine langjährigen Erfahrungswerte wie bei konventionellen Antrieben vorliegen. Darüber hinaus muß der Brennstoffzellenantrieb mit den zukünftig verbesserten Otto- und Dieselmotoren verglichen werden. Nach einer Systemanalyse der gesamten Energieumwandlungskette vom Primärenergieträger Erdgas bis zur Brennstoffzelle und zum Elektroantrieb (siehe dazu auch Abb. 7.1) zeigt das Brennstoffzellenauto im Vergleich zu einem konventionellen Antrieb (d. h. Energiekette vom Erdöl bis zum Ottokraft- und Ver-

brennungsmotor) nur leichte Vorteile bezüglich des Energieverbrauchs und der CO_2 -Emissionen. Deutlicher sind die Vorteile des neuen Antriebs hinsichtlich der Schadstoffemissionen (CO , NO_x und flüchtige organische Verbindungen) [68].

Bei diesen Szenarien muß beachtet werden, daß auch in einem Brennstoffzellenantrieb in einer Übergangszeit, die noch einige Jahre dauern kann, fossile Energieträger genutzt werden. Aber mit der Brennstoffzellentechnik würde ein Einstieg in eine nachhaltige Energiewirtschaft in Kombination mit regenerativen Energiewandlungstechniken gelingen.

Von den Brennstoffzellentypen erweist sich z.Z. die Membran-Brennstoffzelle (PEFC) als der aussichtsreichste Kandidat für einen Elektroantrieb. Dies liegt an der hohen Leistungsdichte und ihrer kompakten Bauweise durch Verwendung eines Festelektrolyten. Ein großer Vorteil der PEFC ist ihr gutes Kaltstartverhalten, d. h. bereits bei Raumtemperatur kann der Zelle Leistung entnommen werden. Neben Wasserstoff wird die Verwendung von Methanol als Energieträger favorisiert. Dazu muß *on board* Methanol zu Wasserstoff reformiert werden (siehe Abschnitt 7.4.3.2). Neben Methanol als sekundärem Energieträger wird auch als kurzfristige Option die Verwendung von Benzin diskutiert, welches ebenfalls durch Reformierung in Wasserstoff überführt werden kann.

Abb 7.46 zeigt das Verfahrensfliießbild für zwei Brennstoffzellensysteme für einen elektrischen Fahrzeugantrieb auf Basis einer PEFC einmal mit Wasserstoff und zum anderen mit Methanol als Energieträger.

Die Entwicklung der Elektrofahrzeuge mit Brennstoffzellen begann weltweit zu Beginn der 1990er Jahre, als Brennstoffzellen ihren Weg buchstäblich vom Himmel – nämlich der Raumfahrt – in die Köpfe der Entwicklungsingenieure in der Automobilindustrie fanden [69]. Erste Versuche mit elektrischen Fahrzeugantrieben mit einer Brennstoffzelle fanden in den Forschungslabors der 1960er Jahre statt (siehe dazu [1]). Später wurden die ersten Demonstrationssysteme mit einer AFC realisiert. Das Forschungszentrum Karlsruhe baute ein VW-Transporter, bei dem die gesamte Ladefläche von dem Brennstoffzellensystem eingenommen wurde [70]. Das Fahrzeug steht heute im Museum für Technik und Arbeit in Mannheim.

Die Firma DaimlerChrysler AG (damals noch Daimler-Benz) war der erste Automobilhersteller, der 1994 mit dem Versuchsfahrzeug „Necar I“ (*new electric car*) ein Brennstoffzellenfahrzeug mit reinem Wasserstoff als Brennstoff vorgestellt hat. Das Fahrzeug war ein Mercedes-Benz Transporter, die Brennstoffzelle hatte eine Leistung von 50 kW und war mit einer spezifischen Leistungsdichte von $0,047 \text{ kW kg}^{-1}$ noch sehr schwer und voluminös. Eine entscheidende Weiterentwicklung der Brennstoffzellentechnik führte zum „Necar II“ (Mercedes-Benz Transporter vom Typ „Vito“) mit einer spezifischen Energiedichte von $0,17 \text{ kW kg}^{-1}$ (Leistung 50 kW, Brenngas: reiner Wasserstoff). Messungen an dem Necar II-Versuchsfahrzeug ergaben im europäischen Fahrzyklus einen Wirkungsgrad von 29 %. Heutige Dieselfahrzeuge liegen bei ca. 24 % [71].

Die Verwendung von Methanol als Energieträger wurde dann erstmals mit dem Laborfahrzeug „Necar III“ vorgestellt. Die Brennstoffzellen-Demonstrationsfahrzeuge der DaimlerChrysler AG basieren ab jetzt auf der A-Klasse von Mercedes-Benz. Während man mit dem „Necar IV“ ein Fahrzeug mit flüssigem Wasserstoff

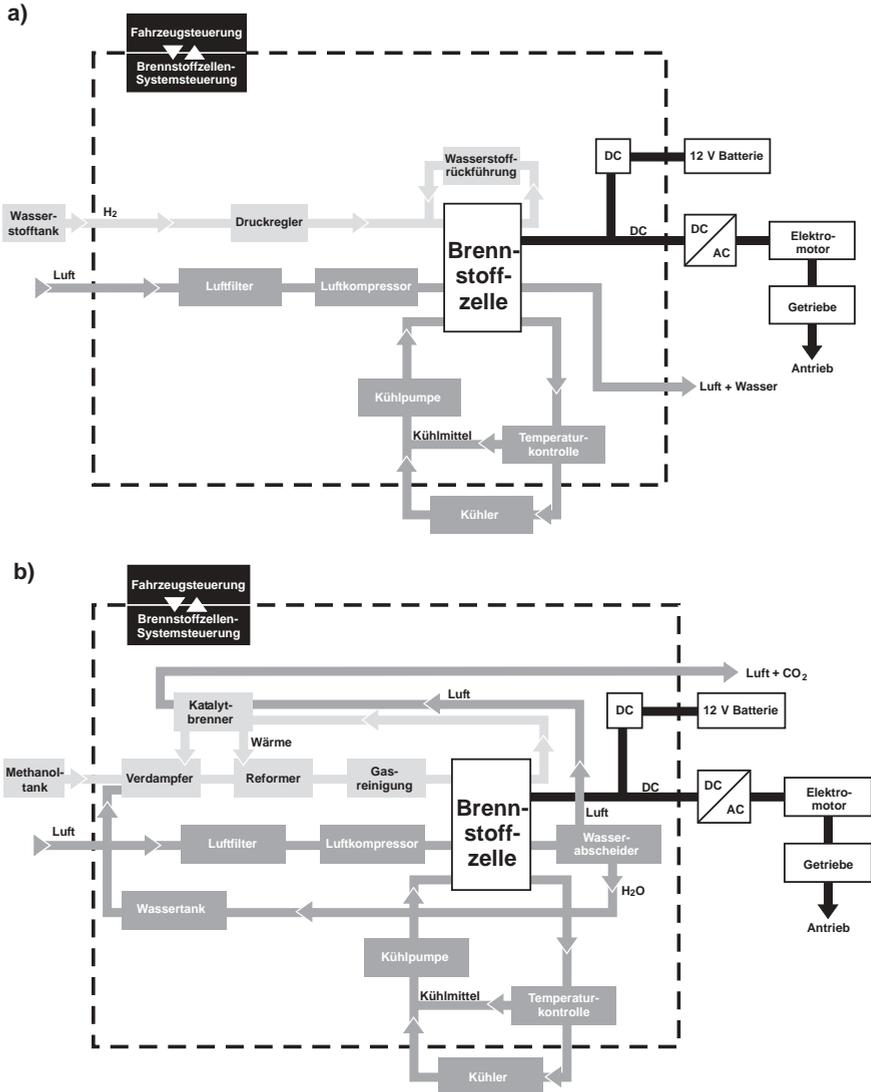


Abb. 7.46 PEMFC-System für Fahrzeugantriebe: a) mit Wasserstoff als Energieträger; b) mit Methanol als Energieträger

als Energieträger erprobt, ist der „Necar V“ eine Weiterentwicklung des „Necar III“ mit einem Methanolreformer an Bord. Das Brennstoffzellensystem hat eine Leistung von 75 kW mit flüssigem Methanol als „Kraftstoff“. Das Fahrzeug erreicht eine Spitzengeschwindigkeit von 150 km h^{-1} . Der „Necar V“ ist das erste Brennstoffzellenfahrzeug, das erstmals im Jahre 2002 innerhalb von 14 Tagen den Nordamerikanischen Kontinent von Westen nach Osten ohne technische Probleme durchquerte.

Parallel dazu wurde im Jahr 2001 ein Chrysler-Fahrzeug mit einem Brennstoffzellensystem und Natriumborhydrid als Wasserstoffspeicher ausgestattet. Der Wasserstoff wird über Hydrolyse (Gl. 7-53) gewonnen. Die elektrische Leistung beträgt 75 kW und die Reichweite über 450 km.

Die DaimlerChrysler AG plant die Markteinführung der Brennstoffzellenfahrzeuge in den nächsten Jahren. Die Strategie dazu ist in Tab. 7.25 wiedergegeben [72].

Tab. 7.25 Strategie für die Markteinführung von Brennstoffzellenfahrzeuge der DaimlerChrysler AG [72]

Phase 1	Machbarkeit	1997 – 2000
Phase 2	Marktvorbereitung	2000 – 2003
Phase 3	Flottentests	2003 – 2007
Phase 4	Vorbereitung der Serienproduktion	2007 – 2010
Phase 5	Kommerzialisierung	ab 2010

Ab 2003 werden insgesamt 50 Brennstoffzellenbusse mit einer elektrischen Leistung von 250 kW und komprimiertem Wasserstoff als Energieträger und einer Reichweite von über 200 km in europäischen Großstädten auf ihre Alltagstauglichkeit getestet.

Mittlerweile entwickeln zur Zeit fast alle großen Automobilhersteller Membran-Brennstoffzellen für einen elektrischen Fahrzeugantrieb. So werden für die sehr kostenintensiven Forschungs- und Entwicklungsarbeiten strategische Partnerschaften zwischen dem jeweiligen Automobilhersteller und Brennstoffzellenherstellern geschlossen. Ein Beispiel dafür ist die Allianz zwischen DaimlerChrysler und Ford mit der Firma Ballard. Für weitere Informationen zum Stand der Technik bis 2003 siehe [43].

7.4.4.3 Stationäre Brennstoffzellen

Einen aktuellen Überblick über den Entwicklungsstand bis zum Jahr 2002 bei stationären Brennstoffzellenanlagen bietet die Monographie von Winkler [73]. Die PAFC ist in diesem Anwendungsfeld (siehe Tab. 7.23) zur Zeit am weitesten entwickelt und wird bereits in dezentralen Blockheizkraftwerken zur Strom- und Wärmeproduktion eingesetzt. In Deutschland wurden von Energieversorgungsunternehmen und von der Erdgaswirtschaft ca. 20 Anlagen der Firma ONSI (International Fuel Cell, IFC), z. B. in Hotels und Schwimmbädern, getestet [74]. Die PC 25-Einheiten von IFC haben eine elektrische Leistung von 200 kW und eine thermische Leistung von 220 kW. Der elektrische Wirkungsgrad der Brennstoffzelle beträgt ca. 40 % bezogen auf den Heizwert von Methan. Durch die Nutzung der Abwärme zum Heizen steigt der Gesamtwirkungsgrad dieses Blockheizkraftwerks auf 85 % [41].

Das Brennstoffzellensystem verwendet Erdgas aus dem Netz und wird mit einem integrierten Erdgasreformer für die Wasserstoffbereitstellung und einer Gasreinigungsstufe geliefert. Die Schadstoffemissionen sind sehr gering: So betragen die Emissionen an NO_x nur 0,93 ppm, CO 6,7 ppm und flüchtigen Kohlenwasserstoffen (CH_x) 5,8 ppm [74]. Das Verfahrensfließbild einer typischen PAFC-Anlage mit einem Erdgasreformer zeigt Abb. 7.47.

Literatur

- 1 K. Kordes: *Brennstoffzellenbatterien*, Springer: Wien, 1984.
- 2 A. Volta: *On the Electricity Excited by the Mere Contact of Conducting Substances of Different Kinds*, Bicentenary Edition in French, English, German and Italian of the Letter to Sir Joseph Banks of the 20th of March 1800, Università degli Studi di Pavia, Mailand, 1999.
- 3 L.F. Trueb, P. Rüetschi: *Batterien und Akkumulatoren – Mobile Energiequellen für heute und morgen*, Springer: Heidelberg, 1998.
- 4 K. Kordes, J.D. Ivad: *Global Competition of Primary and Secondary Batteries*, in: J.O. Besenhard (Hrsg.), *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH: Weinheim, 1999, 63–83.
- 5 M. Winter, J.O. Besenhard: *Wiederaufladbare Batterien – Teil I: Akkumulatoren mit wässrigen Elektrolytlösungen*, *Chemie in unserer Zeit*, 33 (1999) 252–266.
- 6 J.O. Besenhard (Hrsg): *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
- 7 J. Garche: *Konstruktionsprinzipien von Akkumulatoren*, in: G. Gutmann (Hrsg.), *Electrochemical Engineering – Elektrochemische Reaktoren, Energiespeicher und Energiewandler*, Tagungsband der 3. Ulmer Elektrokemischen Tage, Universitätsverlag Ulm, 1996, 53–86.
- 8 T.L. Halaczek, H.D. Radecke: *Batterien und Ladekonzepte – Lithium-Ionen, Nickel-Cadmium, Nickel-Metallhydrid-Akkus, Power-Kondensator, Ladetechnik*, 2. verb. Aufl., Franzis: Poing, 1998.
- 9 J. Garche, H. Döring, L. Jörissen: *Hochleistungsbleiakkumulatoren in bipolarer Bauweise*, in: F.J. Kruger, J. Russow, G. Sandstede, *Batterien – Von den Grundlagen bis zur Anwendung*, GdCh-Monographie Bd. 12, Frankfurt/M., 1997, 270–279.
- 10 K. Wiesener, D. Ohms, G. Benczúr-Ürmössy, M. Berhold, F. Haschka: *High Power Metal Hydride Bipolar Battery*, *J. Power Sources*, 84 (1999) 248–258.
- 11 D. Ohms, M. Kohlhase, B. Benczúr-Ürmössy, G. Schädlich: *New Developments on High Power Alkaline Batteries for Industrial Applications*, *J. Power Sources*, 105 (2002) 127–133.
- 12 M. Winter, J.O. Besenhard: *Wiederaufladbare Batterien – Teil II: Akkumulatoren mit nicht-wässrigen Elektrolytlösungen*, *Chemie in unserer Zeit*, 33 (1999) 320–332.
- 13 F.J. Kruger, J. Russow, G. Sandstede: *Batterien – Von den Grundlagen bis zur Anwendung*, GdCh-Monographie Bd. 12, Frankfurt/M., 1997.
- 14 D. Linden (Hrsg.): *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill: New York, 1995.
- 15 C.H. Hamann, W. Vielstich: *Elektrochemie*, 3. überarb. Aufl., Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- 16 O. Haas, S. Müller, K. Wiesener: *Wiederaufladbare Zink/Luftsauerstoff-Batterien*, *Chem.-Ing. Techn.*, 68 (1996) 524–542.
- 17 S. Müller, K. Striebel, O. Haas: *La_{0,6}Ca_{0,4}CoO₃: A Stable and Powerful Catalyst for Bifunctional Air Electrodes*, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 1661–1668.
- 18 S. Müller, O. Haas, C. Schlatter, Ch. Comninellis: *Development of a 100 W Rechargeable Bipolar Zinc/Oxygen Battery*, *J. Appl. Electrochem.*, 28 (1998) 305–310.
- 19 F. Holzer, J.-C. Sauter, G. Masanz, S. Müller, O. Haas: *Driving-Cycle Testing for the PSI Zinc/Air Battery*, Paul-Scherrer-Institut, Villigen/Schweiz, Scientific Report, 1999, 72–73.
- 20 J. Mc Breen: *Nickel Hydroxides*, in: J.O. Besenhard (Hrsg): *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH: Weinheim, 1999, 135–151.
- 21 J.A. Meese-Marktscheffel, A. Olbrich, J. Schmöll, F. Schrupf: *Alkalische Materialien – Nickeloxide für alkalische Akkumulatoren*, in: F.J. Kruger, J. Russow, G. Sandstede (Hrsg.): *Batterien – Von den Grundlagen bis zur Anwendung*, GdCh-Monographie Bd. 12, Frankfurt/M., 1997, 82–90.
- 22 H. Böhm: *Materials for high temperature batteries*, in: J.O. Besenhard (Hrsg): *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH: Weinheim, 1999, 565–591.
- 23 H. Böhm, G. Beyermann: *ZEBRA Batteries, Enhanced Power by Doping*, *J. Power Sources*, 84 (1999) 270–274.
- 24 F.J. Kruger: *Neue Batteriesysteme*, in: F.J. Kruger, J. Russow, G. Sandstede (Hrsg.): *Batterien – Von den Grundlagen bis zur Anwendung*, GdCh-Monographie Bd. 12, Frankfurt/M., 1997, 250–259.
- 25 IFEU-Institut Heidelberg (Hrsg.): *Vergleichende Ökobilanz: Elektrofahrzeuge und konventionelle Fahrzeuge – Bilanz der Emission von*

- Luftschadstoffen und Lärm sowie des Energieverbrauchs*, Heidelberg, 1996, 36.
- 26 F. Quissek, P. Lück, S. Köhle: *Rahmenbedingungen und Zukunft des E-Mobils aus der Sicht eines Herstellers*, in: VDI-Gesellschaft Energietechnik (Hrsg.), *Batterie-, Brennstoffzellen- und Hybrid-Fahrzeuge*, VDI Berichte 1378, VDI: Düsseldorf, 1998, 1–24.
- 27 W. Baumann, A. Muth: *Batterien – Daten und Fakten zum Umweltschutz*, Springer: Heidelberg, 1996.
- 28 B.E. Conway: *Transition from „Supercapacitor“ to „Battery“ Behavior in Electrochemical Energy Storage*, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 1539–1548.
- 29 B.E. Conway: *Electrochemical Supercapacitors-Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 1999.
- 30 R. Kötz, M. Carlen: *Principles and Applications of Electrochemical Capacitors*, Electrochim. Acta, 45 (2000) 2483–2498.
- 31 R. Knorr, B. Willer: *Neue Kondensatoren für die Energiespeicherung*, VDI Berichte Nr. 1168 (1994), 201–215.
- 32 E. Hering, R. Martin, M. Stohrer, *Physik für Ingenieure*, 7. Aufl., Springer: Heidelberg, (1999), 277.
- 33 T.D. Tran, K. Kinoshita: *Carbon for Supercapacitors and Li-Ion Batteries in EV's*, Electrochemical Society Proceedings Vol. 09-15 (1998) 548–559.
- 34 M.G. Sullivan, R. Kötz, O. Haas: *Thick Active Layers of Electrochemically Modified Glassy Carbon – Electrochemical Impedance Studies*, J. Electrochem. Soc., 147 (2000) 308–317.
- 35 Y. Takasu, T. Nakamura, H. Ohkawauchi, Y. Murakami: *Dip-Coated Ru-V-Oxide Electrodes for Electrochemical Capacitors*, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 2601–2606.
- 36 J.P. Zheng, P.J. Cygan, T.R. Jow: *Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors*, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 2699–2703.
- 37 T.R. Jow, J.P. Zheng: *Electrochemical Capacitors Using Hydrous Ruthenium Oxide and Hydrogen Inserted Ruthenium Oxide*, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 49–52.
- 38 C. Lin, J.A. Ritter, B.N. Popov: *Sol-Gel Derived Carbon-Ruthenium Xerogels for Use as Electrochemical Capacitors*, Electrochemical Society Proceedings, Vol. 98–15 (1998) 258–267.
- 39 J.P. Zheng, T.R. Jow: *The Effect of Salt Concentration in Electrolytes on the Maximum Energy Storage for Double Layer Capacitors*, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 2417–2420.
- 40 W. König: *Massenproduktion und Technikkonsum, Entwicklungslinien und Triebkräfte der Technik zwischen 1880 und 1914*, in: *Propyläen Technik Geschichte: Netzwerke, Stahl und Strom*, Propyläen-Verlag, Frankfurt/M., Berlin, 1990, 462 ff.
- 41 K. Kordesch, G. Simader: *Fuel Cells and Their Applications*, VCH: Weinheim, 1996.
- 42 Y. Woo Rho, S. Srinivasan, Y.T. Kho: *Mass Transport Phenomena in Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using O₂/He, O₂/Ar, and O₂/N₂ Mixtures*, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 2089–2096.
- 43 G. Hoogers (Hrsg.): *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press: Boca Raton, 2003.
- 44 L.J.M. Blomen, M.N. Mugerwa (Hrsg.): *Fuel Cell Systems*, Plenum Press: New York, 1993.
- 45 K. Straßer: *Die alkalische Siemens-Brennstoffzelle in Kompaktbauweise*, in: VDE-Buch Nr. 0995, *Brennstoffzellen*, 1990, 25–46.
- 46 E. Gülzow: *Alkaline Fuel Cells: A Critical View*, J. Power Sources, 61 (1996) 99–104.
- 47 S. Gottesfeld, T.A. Zawodzinski: *Polymer Electrolyte Fuel Cells*, in: *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol. 5, R.C. Alkire, H. Gerischer, D.M. Kolb, C.W. Tobias (Hrsg.), Wiley-VCH: Weinheim, 1997, 195–301.
- 48 M. Dohle, J. Divisek, J. Mergel, H.-F. Oetjen, C. Zingler, D. Stolten: *Recent Developments of the Measurement of the Methanol Permeation in a Direct Methanol Fuel Cell*, J. Power Sources, 105 (2002) 274–282.
- 49 M. Baldauf, W. Preidel: *Status of the Development of a Direct Methanol Fuel Cell*, J. Power Sources, 84 (1999) 161–166.
- 50 M. Hogarth: *Prospects of the Direct Methanol Fuel Cell*, in: G. Hoogers (Hrsg.), *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, Boca Raton, 2003, 7-1 – 7-11.
- 51 E. Gülzow, T. Kaz, R. Reissner, H. Sander, L. Schilling, M. v.Bradke: *Study of Membrane Electrode Assemblies for Direct Methanol Fuel Cells*, J. Power Sources, 105 (2002) 261–266.
- 52 L. Jörissen, V. Gogel, J. Kerres, J. Garche: *New Membranes for Direct Methanol Fuel Cells*, J. Power Sources, 105 (2002) 267–273.
- 53 R. Anahara: *Research, Development, and Demonstration of Phosphoric Acid Fuel Cell Systems*,

- in: L.J.M. Blomen, M.N. Mugerwa (Hrsg.): *Fuel Cell Systems*, Plenum Press: New York, 1993, 271–343.
- 54 M. Bischoff, G. Huppmann: *Operating Experience with a 250 kW_{el} Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) Power Plant*, J. Power Sources, 105 (2002) 216–221.
- 55 L.G.J. de Haart, K. Mayer, U. Stimming, I.C. Vinke: *Operation of Anode-Supported Thin Electrolyte Film Solid Oxide Fuel Cells at 800°C and Below*, J. Power Sources, 71 (1998) 302–305.
- 56 F. Joensen, J.R. Rostrup-Nielsen: *Conversion of Hydrocarbons and Alcohols for Fuel Cells*, J. Power Sources, 105 (2002) 195–201.
- 57 V.M. Schmidt, P. Bröckerhoff, B. Höhle, R. Menzer, U. Stimming: *Utilization of Methanol for Polymer Electrolyte Fuel Cells in Mobile Systems*, J. Power Sources, 49 (1994) 299–313.
- 58 B. Höhle, M. Boe, J. Bügild-Hansen, P. Bröckerhoff, G. Colsmann, B. Emonts, R. Menzer, E. Riedel: *Hydrogen from Methanol for Fuel Cells in Mobile Systems: Development of a Compact Reformer*, J. Power Sources, 61 (1996) 143–147.
- 59 V.M. Schmidt: *Membran-Brennstoffzelle mit CO-haltigen Brenngasen*, in: U. Stimming, W. Lehnert (Hrsg), *Elektrochemische Verfahrenstechnik – Energietechnik, Stoffgewinnung, Bioelektrochemie, GdCh-Monographie Bd. 9*, Frankfurt/M., 1997, 53–62.
- 60 R.J. Bellows, E.P. Marucchi-Soos, D.T. Buckley: *Analysis of Reaction Kinetics for Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on Polycrystalline Platinum Relative to Fuel Cell Operation*, Ind. Eng. Chem. Res., 35 (1996) 1235–1242.
- 61 H.F. Oetjen, V.M. Schmidt, U. Stimming, F. Trila: *Performance Data of a PEMFC Using H₂/CO as Fuel Gas*, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 3838–3842.
- 62 S. Gottesfeld, J. Pafford: *A New Approach to the Problem of Carbon Monoxide Poisoning in Fuel Cells Operating at Low Temperatures*, J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 2651–2652.
- 63 D.P.J. Barz, V.M. Schmidt: *Addition of Dilute H₂O₂ Solutions to H₂-CO Fuel Gases and Their Influence on Performance of a PEFC*, Phys. Chem. Chem. Phys., 3 (2001) 330–332.
- 64 R. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, U. Landau, J. Wainright, D. Weng, K. Lux, M. Litt, C. Rogers: *A Polymer Electrolyte for Operation at Temperatures up to 200°C*, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) L 46.
- 65 R.F. Savinell, J.S. Wainright, M. Litt: *High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Electrochemical Society Proceeding, 98-27 (1999) 81–90.
- 66 S.R. Narayanan, T.I. Valdez, N. Rohatgi, J. Christiansen, W. Chun, G. Halpert: *Electrochemical Factors in Design of Direct Methanol Fuel Cell Systems*, Electrochemical Society Proceedings, 98-27 (1999) 316–326.
- 67 D. Oertel, T. Fleischer: *Brennstoffzellen-Technologie: Hoffnungsträger für den Klimaschutz – Technische, ökonomische und ökologische Aspekte ihres Einsatzes in Verkehr und Energiewirtschaft*, Erich Schmidt: Berlin, 2001.
- 68 B. Höhle, P. Biedermann, T. Grube, R. Menzer: *Fuel Cell Power Trains for Road Traffic*, J. Power Sources, 84 (1999) 203–213.
- 69 S. Srinivasan: *Fuel Cells for Extraterrestrial and Terrestrial Applications*, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 41C–48C.
- 70 D. Staschewski: *Traction Data Acquisition and Analysis With a Hydrogen Fuel Cell Truck Driven on Public Roads*, Int. J. Hydrogen Energy, 21 (1996) 53–63.
- 71 J. Friedrich, R. Krauß, D. Spaniel: *Stand und Entwicklungsmöglichkeiten des Brennstoffzellen-Elektrofahrzeuges*, in: VDI-Gesellschaft Energietechnik (Hrsg), *Batterie-, Brennstoffzellen- und Hybrid-Fahrzeuge*, VDI-Berichte 1378, VDI-Verlag: Düsseldorf, 1998, 141–169.
- 72 F. Panik: *Visions for the Fuel Cell Future – DaimlerChrysler Strategies*, in: f-cell – Die Brennstoffzelle, 2. Forum für Produzenten und Anwender, Stuttgart – Haus der Wirtschaft, 14./15.10.2002.
- 73 W. Winkler: *Brennstoffzellenanlagen*, Springer: Berlin, 2002.
- 74 F. Brammer, M. Kah, H. Wendt: *Emission und Alterungsverhalten einer Wärmekraftanlage mit phosphorsäuren Brennstoffzellen*, Chem.-Ing.-Techn., 69 (1997) 1457–1462.
- 75 K. Klinder: *Mikro-KWK mit Brennstoffzellen: Das Vaillant Brennstoffzellen-Heizgerät im Praxistest*, in: f-cell – Die Brennstoffzelle, 2. Forum für Produzenten und Anwender, Stuttgart – Haus der Wirtschaft, 14./15.10.2002.

Register

a

- Abfallwärme 143
 Abformung 429
 Abgase 533
 Abscheideüberspannung 249
 absoluter Nullpunkt 140
 Abwasserbehandlung 519
 AC/DC-Wandler 298
 Aceton 39
 Acetonitril 39, 571
 Acetylenruß 254
 Acrylglas 149
 Acrylnitril (AN) 32, 488
 adaptives Kontrollsystem 368
 Additivitätsgesetz 46
 Adipinsäure 488
 Adipodinitril (ADN) 488
 Adiponitril 32
 Adsorbat 107
 adsorbierte Zwischenprodukte 106
 Adsorption 5, 24, 106 ff.
 Adsorptionsgeschwindigkeit 107
 Adsorptionsisotherme 107
 Adsorptionsladung 279
 Aerogel-Kohlenstoff 87
 Ätzverfahren 325
 äußere Helmholtz-Schicht 85
 Agglomeration 176
 Agglomeratmodell 272
air-bleeding-Methode 630
 aktive Elektrodenoberfläche 280
 aktivierter Kohlenstoff 87
 Aktivierungsenergie 95
 molare Leitfähigkeit 46
 Viskosität 41
 Aktivierungsenthalpie 105
 Aktivierungsentropie 105
- Aktivität 75 ff.
 Aktivitätskoeffizienten 76, 77, 78
 mittlere 79
 Aktivmasse 551
 Al₂O₃, Dielektrizitätskonstante 578
Alcaline Fuel Cell 606
 Alcoa-Verfahren 412
 alkalische Brennstoffzellen 607 ff.
 Aufbau 607
 alkalische Elektrolyse 469
 alkalische MnO₂-Zelle 563
 alternative Fahrzeugantriebe 636
 Aluminate 406
 Aluminium 52, 149, 433
 Aluminiumprodukte 405
 Anwendungen 405
 Schmelzflußelektrolyse 405
 Aluminium-Schmelzflußelektrolyse 404 ff.
 Anodenmaterialien 410
 Betriebsdaten 409
 Elektrolysezellen 409
 Energiebedarf 411
 Grundfließbild 407
 Ionen-Anode 410
 Kohleanode 410
 spezifische
 CO₂-Emissionen 410
 Teilreaktionen 408
 Aluminiumhütte 411
 Aluminiumhydroxide 406
 Aluminiumoxid 404
 Aluminiumproduktion 52, 405
 Aluminiumtrichlorid 412
- Amalgamprozeß, Verfahrensfließbild 441
 Amalgamverfahren 438
 Potential-Stromdichte-Diagramm 438
 Prinzip 439
 Amalgamzellen, technische Daten 440
 Amalgamersetzer 439
 Ameisensäure 107
 Ammoniak 40, 431, 522, 594, 624
 Analytik 10
 Anergie 140
 Anilin 527
 Anionen 18
 Anionenaustauschermembran 58, 180
 Anlageanforderungen 363
 Anode 19, 61
 Anoden- und Kathodenraum 208
 anodischer Abbau 524
 Anolyt 15
 Anorganika 432 f.
 anorganische Elektrochemie 463
 anorganische Redoxpaare 479
 Anthracen 497
 Anthrachinonsynthese, Verfahrensfließbild 499
 Anthrachinon 462, 497
 Anthrachinonsynthese 497
 Arbeit 136
 elektrische 138
 mechanische 138
 aromatische Aldehyde 491
 Elektrosynthese 490

- aromatische Sulfonsäuren 527
- Arrhenius-Ansatz 41, 46, 55
- Arrhenius-Auftragung 55
- Atomabsorptionsspektrometrie 276, 281
- Atomdurchmesser 244
- Au-Blech, zyklische Voltammogramme 278
- Aufdampfverfahren 245
- Auger-Spektroskopie 276
- Ausfalleffektanalyse 391
- Konstruktions-FMEA 393
- Prozeß-FMEA 393
- System-FMEA 393
- Austauschstromdichte 96
- Standardaustauschstromdichte 97
- Temperaturabhängigkeit 105
- Automobilabgase 56
- autotherme Reformierung 624
- Δ_v -Werte 308, 324
- Avogadro-Zahl 21
- b**
- batch*-Betrieb 293
- Batterie-Elektroden 285
- Batterieanwendungen 573
- Batterien 5, 543, 545 ff.
- Aufbau 560
- Charakterisierung 554
- Elektrochemie 548
- Elektrotraktion 570
- Energie 551
- Energiedichten 574
- Fahrzeuganwendung 574
- Kapazität 551
- negative Massen 551
- positive Massen 552
- praktische Energiedichte 554
- Recycling 577
- Spezifikationen 548
- spezifische Energie 554, 574
- spezifische Ladung 551
- theoretische Energiedichte 554
- Batteriesäure 549
- Batterietypen 562
- Bauxit 405 f.
- Bayer-Verfahren 405
- BDD-Elektroden, zyklisches Voltammogramm 528
- Bedeckungsgrad 25, 107, 629
- Benzaldehyd 495
- Benzaldehydsynthese, Verfahrensließbild 495
- Benzin 624
- Benzinreformierung 464
- BET-Konstante 282
- BET-Methode 276
- BET-Oberfläche 583
- Beton 149
- Betriebsmodus 363
- Bettelektrode 201
- Beweglichkeiten 36, 170
- Bewegung der Elektrode 186
- Bewegung des Elektrolyten 186
- Bewertungskreis 6, 375
- Bewertungskriterien 6
- Bezugselektrode 68, 73, 125
- Bilanz der Reaktorspannung 363
- Bilanzgrößen 1
- Bilanzierung 136
- Bilanzraum 136
- Binder 265
- Biogas 624
- bipolare Bauweise 561, 586, 596
- bipolare Bleibatterie 561
- bipolare Verschaltung 297
- Blei 149, 549
- Bleiakkumulator 549
- Lebenszyklus 398
- technische Daten 589
- wartungsfreier 550
- Bleichmittel 433
- Bleioxid 549
- Blei/Gel-Akkumulator 549
- Blei/Gel-Batterie 550
- Entladekurven 557
- experimentelle Daten 559
- Zellspannung 556
- Bleisulfat 549
- Bodenbehandlung, elektrochemische 508
- Böhmit 405
- bordotierter Diamant 246
- Brackwasser 503
- Braunkohle 496
- Brennstoffe, Reaktionen 594
- thermodynamische Daten 594
- Brennstoffzellen-Heizgeräte 633
- Brennstoffzellen 5, 7, 543, 591 ff.
- Anwendungen 633
- Charakterisierung 597, 601
- dezentrale Anwendungen 641
- Fahrzeuganwendungen 636
- Kühlsysteme 617
- Materialien 607
- portable Anwendung 635
- portable Einheiten 633
- Prinzip und Aufbau 595
- Reaktionstechnik 591
- Reaktoren 595
- stationäre Strom- und Wärmeproduktion 641
- Stromdichte 598
- Stromdichte-Zellspannungskurve 599
- Verfahrenstechnik 622
- Wirkungsgrade 603
- Zellspannung 313, 598
- Brennstoffzellenanlage 631
- Brennstoffzellenantriebe 636
- Brennstoffzellenanwendungen 632
- Brennstoffzellenbatterie 543
- Brennstoffzellenmodul 609
- Brennstoffzellenstapel 596
- Brennstoffzellensysteme 630
- Parameter 634
- Regelung 632
- Brennstoffzellentechnologie 6
- Brennstoffzellentypen 606
- Bronze 426
- Bruggemann-Gleichung 51, 189
- Brunauer-Emmet-Teller 281
- 1,3-Butadien 498
- Butler-Volmer-Gleichung 94 ff., 108
- γ -Butyrolacton 39
- c**
- Carbanionen 479
- Carbeniumionen 479
- Carbonfasergewebe 87
- Cellulose 433

- Dielektrizitätskonstante 578
 CerOx-Prozeß 531
 charakteristische Länge 190
 Chemelec-Zelle 519
 chemische Reaktion 24
 chemischer Sauerstoffbedarf 525
 chemisches Potential 76
 Chemisorption 107
 Chlor 431
 Verwendung 432
 Chloralkali-Zellen (Amalgamverfahren) 324
 Chloralkalielektrolyse 8, 141, 431 ff., 464
 Amalgam 450
 Diaphragma 450
 Elektrodenreaktionen 433
 Membran 450
 Nebenreaktionen 435
 Potential-Stromdichte-Diagramm 434
 Verbundstruktur 456
 Verfahren 436
 Verfahrensvergleich 449
 Chlorat 457
 Chloratelektrolyse 459
 Chloratelektrolysezellen, Betriebsdaten 460
 Chloratherstellung, Elektrolysezelle 459
 Verfahrensschema 460
 Chlorbenzen 531
 Chlorbenzol 523
 Chlorelektrode 119 ff.
 Gleichgewichtsreaktion 119
 kinetische Daten 120
 Strom-Potential-Kurven 120
 Volmer-Heyrovsky-Mechanismus 120
 Volmer-Tafel-Mechanismus 119
 Chlorgasbildung 183
 chlorhaltige Pestizide 531
 chlorierte Benzene 531
 Chlorkalk 431
 Chlormethan 432
 Chlorproduktion, Verfahren 443
 Chlorwasserstoff 454
 Chromatisierung 425
 Chromsäure 496
 Chronoamperometrie 127, 159
 Chronopotentiometrie 127, 161
 CO-Molekül, Adsorption 628
 CO-Oxidation 626, 630
 CO-Problem 629
 CO-Toleranz 629
 CO-Verunreinigungen 114
 CO₂-Emission 636
 Cottrell-Gleichung 160
 Coulomb-Gesetz 38
 Cracken 624
 CSB 525
 CSB-Wert 516
 Cu-Elektrode 71
 Cyanat 529
 Cyanid 529
- d**
 Damköhler-Zahl 168 ff., 195, 335
 Dampfdruckmessungen 78
 Dampfreformierung 464, 624
 Daniell-Element 71
 DC/AC-Wandler 2
dead-end-Betrieb 143, 596
 Debye-Hückel-Theorie 78
 Debye-Länge 84, 85, 177
 Deckschichtbild 277
 Deckschichtdiagramm 277
 Dendritenwachstum 422
 Desorption 24, 108
 Desorptionsladung 279
 dezentrale BHKW 633
 DIACHEM® 285
 Diamantelektroden 462
 Diaphragmaverfahren 438, 442
 2,4-Dichlorphenol 523
 Dichte 149
 Dichtmechanismus 306
 Dichtungsmaterialien 306 ff.
 Handelsnamen 307
 Werkstoff 307
 Dichtungstechnik 307
 Dicyclopentadien-Eisen 491
 Dielektrikum 38, 83
 Dielektrizitätskonstante 38, 39, 83, 578
 Diels-Alder-Reaktion 498
 Dieselmotoren 636
 differentielle Massenbilanz 194
 diffuse Doppelschicht 85
 Diffusion 135, 156 ff., 171
 Mikroelektroden 327
 Diffusionskoeffizient 136, 156
 Diffusionskontrolle 166
 diffusionskontrollierter Prozeß 166
 Diffusionsschicht 158, 160, 265
 Diffusionsüberspannung 163 ff.
 1,2-Dihydrophthalsäure 484
 Pilotanlage 485
 verfahrenstechnisches Fließbild 486
 Diluat 185
 Diluatstrom 183
 Diluatvolumenstrom 506
 Dimensionsanalyse 364
 dimensionslose Kennzahlen, Stofftransport 195
 Wärmeübergang 153
 Dimensionsstabile Anoden (DSA) 250
 Dimerisierung 479
 N,N-Dimethylformamid 39
 Dimethylsulfoxid 39
Direct Methanol Fuel Cell 606, 613
 Direkt-Methanol-Brennstoffzellen, Prinzip und Aufbau 613
 Teststand 614
 Dispersion 50, 176, 243, 350
 Dispersionssschichten 424
 Dissoziation 624
 elektrolytische 38
 Dissoziationsgrad 42, 47
 Dissoziationskonstanten 42
 dissoziative Adsorption 106
 Dithionit 535
 DOD-Wert 555
 Donnan-Potential 90
 Doppelschicht 26
 diffuse 83, 85
 elektrolytische 81
 Doppelschichtbereich 279
 Doppelschichtkapazität 86
 spezifische Kapazitäten 87
 spezifische Oberfläche 87
 Dow-Verfahren 413

- dreidimensionale Elektroden 257
- Dreielektrodenanordnung, Bezugs elektrode 125
Gegenelektrode 125
Meßelektrode 125
- Dreikammer-Elektrodialysezelle 184
- Dreiphasenzone 266
- DSA 250
- Dünnschichtmodell 272
- Dünnschichtelektrophorese 176
- Durchflußreaktor 208, 224, 292, 294, 342
- Durchtrittsfaktor 95
- Durchtrittsströmdichte 95 f.
- Durchtrittsüberspannung 95, 98
- Durchtrittswiderstand 102, 218
- dynamische Viskosität 39
- e**
- Ebonex®-Elektroden 285
- Ebullioskopie 78
- ECO-Zelle 319
- Edelmetalloxidelektroden, Herstellungsverfahren 250
- EDSK-Zelle 585
- Edukt 21
- Einebner 423
- Einflußanalyse 391
- Einheiten 10
- Eintrittszone 189
- Einzelleitfähigkeiten 49
- Einzelpotentiale 66
- Einzelzelle 296
- Eisenkorrosion 304
- Eisensulfid 304
- electrochemical machining* 30
- elektrisch leitfähige Polymere 87
- elektrische Arbeit 63, 138
- elektrische Energie 1, 138
elektrostatischer Kondensator 579
Speicherung 539
- elektrische Fahrzeugantriebe 633
- elektrische Feldkonstanten 83
- elektrischer Energieverbrauch 139
- elektrischer Wirkungsgrad 138, 357
- Brennstoffzellenreaktor 605
- Elektroantrieb 636
- Elektrochemie 1
- elektrochemische Abscheidung
Pt-Nanopartikel 248
PtRu-Legierungen 248
- elektrochemische Aktivität 109
- elektrochemische Doppelschichtkondensatoren 577 ff.
Anwendungen 590
Aufbau 581
Charakterisierung 586
EDSK-Zelle 585
Elektroden 583
Elektrolyte 584
Komponenten 582
Lade- und Entladekurven 587
Materialien 582
Stromkollektoren 582
technische Daten 587, 589
- elektrochemische Energietechnik 6
- elektrochemische Energieumwandlung 5
- elektrochemische Impedanzspektroskopie 127, 131, 276, 586
- elektrochemische Kinetik 92 ff.
- elektrochemische Metallabscheidung 325
- elektrochemische Mikroreaktoren 324, 327
- elektrochemische Mikrosysteme 328
- elektrochemische Reaktionen 19
- elektrochemische Reaktionstechnik 1, 231 ff.
Aufgaben 356
- elektrochemischer Reaktor, Kaskadenreaktor 349
Reaktorspannung 311
Spannungsverluste 311
- elektrochemische Reaktoren 292 ff.
Aufbau 292
- Auslegung 330
Betrieb 330
Durchflußreaktor 342
Fehlerquellen 392
kontinuierlicher Betrieb 342
Modellierung 330
- elektrochemische Thermodynamik 11, 60 ff.
- elektrochemische Umwelttechnik 8, 514
- Elektrochemische Verfahrenstechnik 1
- elektrochemische Zelle 67
Aufbau 11
Ersatzschaltbild 316
Gehäuse 11
Komponenten 11
- elektrochemischer Doppelschichtkondensator 89
- elektrochemischer Durchflußreaktor 342
- elektrochemischer Kondensator 6
- elektrochemischer Mikroreaktor, Prozessdaten 329
- elektrochemischer Produktionsprozeß 3
- elektrochemischer Reaktor 1, 14, 25, 306
Anode 13
Charakterisierung 308
Dichtungen 306
Elektroden 239 ff.
Elektrolyt 13
Elektrolyte 232 ff.
Entscheidungsnetz 318
Ersatzschaltbild 316
externe Elektrolytverteilung 299
Gehäuse 13
Hersteller 318
interne Elektrolytverteilung 299
Kathode 13
Komponenten 231
Konstruktion 318
Kostenanteile 385
Labormaßstab 318
Materialien 300
Meß- und Regeltechnik 369
optimierter Strom 387
Peripherie 13, 370

- Produktion 318
 Reaktionsauslegung und
 -konstruktion 357
 Reaktorbau 231
 Separatoren 286 ff.
 Tankreaktoren 332
 umwelttechnische Maß-
 nahmen 515
 Verfahren 355
 Werkstoffe 300
 elektrochemischer Sauerstoff-
 Index 527
 elektrochemisches Potential
 82
 elektrochemisches Verfahren
 5, 8, 353
 Bewertung 7
 Disziplinen 354
 Entwicklungspotentiale
 375
 Schlüsselparameter 357
 Vorteile 375
 Elektroden 11, 16
 Anforderungen 240
 Anwendungen 283
 Aufbau 240
 Charakterisierung 275
 dreidimensionale Elektro-
 den 258
 Eigenschaften 241
 Elektrokatalysatoren 242 ff.
 Festbettelektroden 258
 Funktion 241
 Gasdiffusionselektroden
 258
 Herstellung 259
 Komponente 241
 Material 241
 Mikroelektroden 326
 Partikelelektroden 258
 poröse 258, 259
 Rauhigkeitsfaktor 281
 Elektrodenfläche 308
 Elektrodenkapazitäten 588
 Elektrodenmasse 551
 Elektrodenmaterialien 284
 Elektrodenoberfläche 17, 24
 Elektrodenpotential 25, 66,
 123
 Elektrodenreaktion 20
 Elektrodenvorgang 73
 Elektrodialyse 8, 180 ff.,
 499 ff.
 Anwendungen 499
 Elektrodialyseanlage, *batch*-
 Betrieb 503
 feed & bleed-Betrieb 504
 kontinuierlicher Betrieb
 505
 Prozeßparameter 505
 Elektrodialysezelle 184
 elektrodialytische Salz-
 spaltung 506
 Verfahrensablauf 507
 Verfahrensfließbild 508
 elektrodialytische Wasser-
 enthärtung 501
 Elektrofahrzeug 548, 636
 Elektrokatalysator 16, 241,
 242 ff., 265
 Anoden 256
 Charakterisierung 275
 Größe 243
 Hersteller 285
 Herstellung 245
 Kathoden 256
 kohlegetragerte 248
 Materialien 256
 Oberfläche 243
 Platin-Katalysatoren 248
 Platin-Ruthenium-Katalysa-
 toren 248
 Pourbaix-Diagramm 255
 Pt-Mohre 246
 spezifische Oberfläche 248
 Stabilität 254
 Trägermaterial 248
 Elektrokatalysatorpartikel
 243
 Elektrokatalyse 109 ff.
 adsorbierte Zwischen-
 stufen 121
 Einkristallelektroden 122
 Elektrosorption 121
 Methanoloxidation 122
 Modellsubstanzen 121
 Pt-Elektrode 122
 PtRu-Legierung 122
 Tafel-Auftragungen 109
 Tafel-Gleichung 109
 Tafel-Steigung 109
 technische Anwendung
 109
 elektrokinetische Techniken
 499
 elektrokinetischer Effekt 85
 Elektrokristallisation 421
 Elektrolyse 5, 8
 Elektrolyseur, Potential-
 verlauf 312
 Zellspannung 313
 Elektrolyseverfahren 5, 353,
 401 ff.
 Elektrolysezelle 61
 Elektrolyte 2, 11, 18, 33 ff.
 schwache 42 ff., 51
 Spannungsverluste 236
 Stabilität 233
 starke 42 ff., 51
 Zersetzungsspannung 234
 elektrolytische Doppelschicht
 24, 66, 67, 80 ff., 580
 Anwendungen 87
 elektrochemischer Doppel-
 schichtkondensator 88
 Elektrosorptionsreaktor 88
 Gesamtkapazität 86
 Struktur 81
 elektrolytische Raffination
 417
 Elektrolytlösungen 33 f.,
 40 ff., 77
 konzentrierte 78
 Stabilitätsbereiche 235
 verdünnte 78
 Elektrolytphasengrenzen 90
 Elektrolytssystem 50
 Elektrolyttypen 34
 Elektrolytzahl 237, 621
 Elektronen 16
 Elektronentransfer 28, 31
 Elektronentransferreaktion
 98
 elektronisches Ersatzschalt-
 bild 228
 elektroorganische Synthesen
 482
 anodische Reaktionen
 487
 industrielle Anwendungen
 487
 kathodische Reaktionen
 487
 Produkte 483
 Reaktionstechnik 478
 Reaktoren 480
 scale up 482, 484
 Verfahren 480
 Elektroosmose 178 ff.
 Elektroosmotischer Fluß 179
 elektrophile Addition 479
 Elektrophorese 8, 175 ff.

- elektrophoretische Boden-
 behandlung 509
 elektrophoretische Mobilität
 178
 elektrophoretische Tauch-
 lackierung 510
 elektrophoretische Trenn-
 methode 178
 Elektropolieren 30
 Elektro sorption 89
 Elektrosorptionsreaktor 89
 elektrostatische Elektrolyt-
 kodensatoren, technische
 Daten 589
 elektrostatischer Kondensator
 578 ff.
 Aufbau 579
 Elektrosynthesen 2
 Elektrosyntheseverfahren
 374
 Eloxal-Verfahren 306, 425
 Emissionsfaktor 149
 Emulsionen 50, 176
 endergonische Reaktion 548
 Energie, Umwandlung 539
 Energie- und Massenströme
 135
 Energiebilanz 60, 136, 138,
 363
 Energiekosten 385
 Energiespeicherung, Batterie
 545
 elektrochemischer Kondensator
 545
 Energieträger, Erdgas 6, 639
 Erdöl 6
 fossile 539
 Kernenergie 6
 Kohle 6
 Methanol 637 f.
 nachwachsende 539
 primäre 539
 sekundärer 6
 Energieumwandlungen 540
 Energieumwandlungskette
 377
 Energieumwandlungs-
 techniken 8, 377
 konventionelle 6
 nachhaltige 6
 Photovoltaik 6
 regenerative 6
 Wasserkraft 6
 Windkraft 6
- Energieverbrauch 139, 308,
 357, 403
 Entlade-Lade-Kurve 586
 Entladekurven 556
 Entladestrom 554
 Entladevorgang 555
 entropischer Wärmeanteil
 140
 Entsorgungs-Verfahren 397
 Entwicklungskosten 385
 enViro-Festbettzelle, indu-
 strielle Anwendungen 520
 Verfahren zum Betrieb
 521
 enViro-Zelle 319
 Epichlorhydrin 432
 Equipotentiallinien 218
 Equivalentleitfähigkeit 46,
 48, 171
 Erdgas 624, 626, 636
 Erdgasreformierung 626
 Erdöl 636
 Ergebnisablaufanalyse 391
 Erhöhung des Stofftransports
 188
 erster Hauptsatz 138
 Erstes Ficksches Gesetz 156
 erzwungene Konvektion 186
 Essigsäure 39
 Ethanol 39, 624
 Ethen 107
 Ethenproduktion 464
 Ethin 197
 Ethylencarbonat 39, 583
 Ethylenglycol 154
 eutektisches Gemisch 52
ex-cell 481, 516
ex-cell Reduktion 535
 ex-situ-Methoden 281
 exergonische Reaktion 548
 externe Variablen 25
 Extraleitfähigkeit 47
- f**
 Fahrzeugantriebe, Wasser-
 stoff 638
 Farad F 39
 Faraday-Gesetz 21, 63
 Faraday-Konstante 21
 faradaysche Zersetzungs-
 reaktion 235
 Fe-Oxide 406
 Fehleranalyse 391
 Fehlerbaumanalyse 391, 393
- Fehlermöglichkeits- und
 Einflußanalyse 391
 Fehlerquellen 392
 Feldstärke 36, 41, 83
 Fenton-Verfahren 529
 Ferrocensynthesen 491
 Gesamtreaktion 492
 Verfahrensfließbild 493
 Festbettelektrode 262, 284
 Aufbau 261
 Grenzstromdichte 263
 Stromdichte-Potential-
 Verhalten 262
 Festbettreaktoren 295
 Festbettzelle 319, 324
 Festelektrolyt 34, 55, 265
 keramische 54 ff.
 polymere 57 ff.
 Strukturen 59
 Festkörper-Elektrochemie 54
 Filterpressenreaktor 298, 320,
 321
 Betriebsarten 322
 Filterpressenzellen 324
finite-element-Methode 217
 Flächenwiderstand 102
 Fließbild 15
flow-sheeting-Programme 379
 flüchtige Kohlenwasserstoffe
 636
 Fluor 463
 Fluorkautschukmaterialien
 306
 Flußsäure 406
 FMEA s. a.
 Ausfalleffektanalyse
 Formbeständigkeit 181
 fossile Energieträger 464, 623
fouling 291
 Fourier-Gesetz 147
 Freie Reaktionsenthalpie 60,
 62, 138
 Druckabhängigkeit 64 f.
 Temperaturabhängigkeit
 64 f.
 Frumkin-Korrektur 98
 Fugazität 79
- g**
 Galvani-Potential 68
 Galvani-Spannung 66, 68, 83,
 85, 176
 galvanische Elemente 5, 61,
 541 ff.

- Batterie 542
 Brennstoffzellen 542
 Funktionsprinzip 542
 galvanische Überzüge 306
 Galvanoformung 426, 429
 Arbeitsschritte 427
 Galvanoplastik 426
 galvanostatische Kontrolle 333, 337
 galvanostatische Messung 127
 Galvanotechnik 8, 419 ff.
 Anwendungen 425
 verfahrenstechnische Grundoperationen 425
 Gasblasen 50, 188
 Gasblasenrührung 186, 189
 Gasdiffusionselektroden 27, 30, 31, 264 ff., 284
 Anwendungen 273
 Aufbau 266
 Betrieb 271
 Charakterisierung 270
 Dreiphasenzone 267
 Funktion 264
 geforderte Eigenschaften 264
 Herstellung 268
 Hydrophobizität 267
 Komponente 264
 Laborzelle 271
 Material 264
 Membran-Elektroden-Einheit 266
 Modellierung 270
 Strom-Potential-Kurven 273
 Gasentwicklung 27, 51
 Gasentwicklungsreaktion 29
 Gasverteiler 264
 Gegenelektrode 125
 gekoppelte Elektrosynthesen 494
 Gelelektrolyt 34 f., 57
 Gelelektrophorese 176
 gelöschter Kalk 431
 Geometrie 25
 Geometriezahl 195
 gepaarte Elektrosynthesen 493
 Gesamtkapazität 586
 Gesamtkosten 383
 Gesamtleistung 297
 Gesamtleitfähigkeit 46
 Gesamtstrom 297, 299
 Gesamtstromdichte 94
 Gesamtüberspannung 164
 Gesamtwirkungsgrad 605
 geschwindigkeitsbestimmender Schritt 106
 Geschwindigkeitsgradient 136
 Geschwindigkeitskonstante 100, 168
 chemische 93
 elektrochemische 94
 heterogene Reaktionen 94
 Gibbs-Duhem-Gleichung 78
 Gibbsit 405
 Gitterplatz 54
 Glanzbildner 423
 Glaskohlenstoff 285, 583
 Gleichgeschwindigkeits-elektrophorese 178
 Gleichgewichtsbedeckungsgrad 108
 Gleichgewichtspotential 70, 95
 Gleichgewichtsspannung 11, 61, 63, 140
 Druckabhängigkeit 64 f.
 Temperaturabhängigkeit 64 f.
 Glycerin 39
 Gold 149, 425
 Goldelektroden 277
 Goldoxid 280
 Gottesfeld, S. 630
 Graphit 149, 284
 physikalische Eigenschaften 253
 Graphitelektroden 250
 Graphitgewebe 87
 graphitierte Papiere 87
 Graphitpapier 285
 Graphitpulver 87
 Grashoff-Zahl 195, 196
 Grauer Strahler 149
 Grenzflächenspannung 266
 Grenzleitfähigkeit 46 f.
 Grenzschicht 26, 191
 Grenzschichtdicke 191
 Grenzstrom 135
 Grenzstrombereich 159
 Grenzstromdichte 135, 157 ff., 164, 183, 185, 197, 212, 327
 Ermittlung 211 f.
 Grothaus-Mechanismus 47
 Grove, William 591
 Grundfließbild 380
 Gußeisen 149
h
 H₂/CO-Gasmischungen 628
 H₂O₂-Lösung 630
 Hall 404
 Hall-Héroult-Verfahren 412
 Hall-Héroult-Zellen 407
 halogenierte Kohlenwasserstoffe 522
 Hartchrom 425
 Haustechnik 633, 640
 H.C. Starck-Verfahren 569
 Héroult 404
 Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung 177
 Herzschrittmacher 548
 heterogene Systeme 50
 Hexachloroplatinatlösung 248
 Hexamethyldiamin 488
 Heyrovsky-Reaktion 112
 Hintergrundelektrolyt 209
 Hochdruck-Polyethen 149
 Hochtemperatur-Brennstoffzellen 606, 631
 Hochtemperaturbatterie 56, 571, 575
 Hochtemperaturelektroden 274 ff.
 Hochtemperaturelektrolyse 469 f.
 HOT-ELLY 470
hot-modul-Konzept 619
 Hybridantrieb 576
 Hydratation 38
 Hydratationszahl 178
 Hydrathülle 47
 hydraulischer Durchmesser 154
 Hydrazin 245, 594
 Hydride 624
 Hydrodehalogenierung 523
 hydrodynamische Grundlagen 189
 hydrodynamischer Durchmesser 190
 Hydrolyse 624
 Hydroxylamin 522
 Hypochlorit 456
 HYSOLAR 473

i

Impedanz 131
 Impedanzspektrum 131
in-cell 481, 516
in-cell-Oxidation 535
 indirekte Elektrosynthesen 495
 indirekte Oxidationsverfahren 530
 Infrarotspektroskopie 108
 innere Helmholtz-Schicht 83
 Inselwachstum 422
 Instandsetzungskosten 385
 instationäre Messungen 128
 instationäre Stromausbeute 526
 Interdisziplinarität 4
 Ionen 18
 Ionenaustauschermembran 57, 181
 Dicke 182
 Flächen-Widerstand 182
 Typ 182
 Überführungszahl 182
 Wassergehalt 182
 Ionenbeweglichkeit 34
 Ionenleitfähigkeit 37
 Ionenpaare 78
 ionenselektive Membranen 181
 Ionenstärke 78, 84
 Ionentransport 182
 Ionenwanderung 36
 ionische Leitfähigkeit 18, 25, 33 ff.
 ionischer Kleber 57
 Ionomer 265
 Ionomermembran 57
IR-drop 125
 Isocyanate 432
 Isoelektrische Fokussierung 177
 Isoelektrischer Punkt 176

j

Jones-Dole-Gleichung 41

k

Kaliumpermanganat 463
 Kapazität 38, 39, 83, 578
 Kapillardruck 266
 Kapillarelektrophorese 176
 Kapillargelektrophorese 176

Kapillarspaltzelle 201, 319, 324, 490
 Kaskadenreaktor 349
 Kaskadenregelung 368
 Katalysator 26
 Katalysatorgift 114
 Katalysatorpartikel 241
 Kathode 19, 61
 kathodische Metallabscheidung 517
 kathodische Tauchlackierung, elektrochemische Reaktion 511
 Prinzip 511
 Verfahren 512
 Katholyt 15
 Kationen 18
 Kationenaustauschermembran 58, 180
 Keimradius 249
 Keimwachstum 421
 Kelvin-Gleichung 283
 Keramiken, Dielektrizitätskonstante 578
 keramische Brennstoffzellen 606, 619 ff.
 Aufbau 323, 620, 621
 Dichtungskonzept 622
 keramische Elektrolyte 571
 kinematische Viskosität 153, 190
 kinetische Kontrolle 166
 Kohle 284, 594
 Kohlematerialien, Eigenschaften 254
 Gasdiffusionselektroden 254
 Träger für Elektrokatalysatoren 254
 Kohlenstoff, physikalische Eigenschaften 253
 Kohlenstoff-Aerogele 583
 Kohlenstoffelektroden 285
 Kohlenstoffmaterialien 252
 Kohlenstoffprodukte 285
 Kohlevergasung 464
 Kohlrausch-Gesetz 47
 Kolloid 176
 kombinatorische Chemie 122, 378
 Kondensator 5, 83
 Kondensatorpapier, Dielektrizitätskonstante 578

Konkurrenzadsorption 114
 Konstantstromquelle 127
 Konstruktions-FMEA 393
 Kontaktwinkel 266, 293
 kontinuierlich betriebene Reaktoren 347
 kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor 345
 kontinuierlicher Rührkessel 292
 Kontrollparameter 366
 Konvektion 136, 155, 185 ff.
 konvektiver Stofftransport 194 ff.
 Konzentrat 185
 Konzentration 25, 186
 Konzentrationsgradienten 135, 156
 Konzentrationsprofile 25
 Chronoamperometrie 161
 Chronopotentiometrie 161
 ruhende Lösung 157
 Konzentrationsüberspannung 103
 Koordinationszahl 243
 Koppelprodukt 20, 431, 454
 Korrosion 27, 30, 302 ff.
 Pourbaix-Diagramme 302
 Korrosionsarten 305
 Korrosionspotential 302
 Korrosionsreaktion 303
 Korrosionsschutz 9, 306
 Korrosionsschutztechnik 30
 Korrosionsstromdichte 303
 Kosten 5, 7
 Gesamtkosten 383
 Kostenarten 383
 Produktionskosten 383
 spezifische Kosten 383
 Kostenrechnung 364
 Kostenreduktion, Lernkurve 385
 Kraft-Wärme-Kopplung 640
 Kryolith 52, 404
 Herstellung 406
 Kryolithschmelze 53
 Kryoskopie 78
 Kupfer 149, 414, 425
 elektrolytische Raffination 418
 Verwendung 414
 Kupferabscheidung 416

- Kupfergewinnungselektrolyse, spezifischer Energieverbrauch 403
Kupferoxid 463
- I**
- Laborelektroden 285
Laborteststand 207
Lacke 306
Ladestrom 555
Ladevorgang 555
Ladung 21, 25, 63
Ladungsbilanz 137, 169
Ladungsdichte 82
Ladungsmenge 21
Ladungsnullpunkt 81, 106
Ladungsspeicher 5
Ladungsträger 16
Ladungstransport 18, 54
Ladungsverteilung 82
Lambda-Sonde 56
laminarer Bereich 192
Langmuir, Adsorptionsisotherme 108
Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus 122
Langmuir-Isotherme 281
Lanthanmanganat 54
Laplace-Gleichung 217
Lavoisier 464
LDP-Verfahren 535
Lebensdauer 378
Lebensmittelindustrie 433
Lebenszyklus 398
Leclanché-Element 563
Leerstelle 54
Legierungen 423, 424, 429
Leichtakkumulatoren 562
Leistung 139
Leistungsaufnahme 12
Leiter, erster Klasse 16
zweiter Klasse 18
Leiterplattenansatz 223
leitfähige Polymere 581
Leitfähigkeit, elektronische 36
ionische 36
molare 46
spezifische 35 ff., 50
Leitfähigkeitsmessungen 48
Levich-Auftragung 203, 205
LIGA-Verfahren 10, 325, 429
Arbeitsschritte 428
Ligandenaustausch 98
- Lindan 531
Lithium 571
Lithium-Ionen 565
Lithium-Ionenbatterie 556, 564, 572
Aufbau 573
Entladekurven 557
experimentelle Daten 559
Lithium-Ionenzellen 572
Lithiumbatterie 546, 571
negative Elektrode 572
positive Elektrode 572
wiederaufladbare 572
Lithiumzellen 571
Lösungsmittel 33, 39, 265, 432
Lückengrad 50, 262
Luftkühlung 617
Luftschadstoffe 636
Luggin-Kapillare 126, 207
Lurgi-VAW-Verfahren 406
- m**
- Magnesium 413
Magnesiumchlorid 413
Magnetfelder 390
Magnetit 303
Makrokinetik 158
makromodelling 4
Makromoleküle 176
Mangandioxid 175, 463
Eigenschaft 261
Herstellung 252
Trockenbatterien 251
Marktanalyse 360
Massen- und Energiebilanz 136
Massenbilanz 137 ff.
Massenströme 25, 135, 137
Massentransportkoeffizient 25, 157 ff., 186, 308
Massenwirkungsgesetz 42, 69
Maßstabsvergrößerung 362, 364
maximale Nutzarbeit 61
mechanische Arbeit 138
Mediator 479
Meerwasser 503
Membran-Brennstoffzellen 596, 606, 610 ff., 637
Aufbau 323
Modellierung 600
Prinzip 595
- Stromdichte-Zellspannungs-Kurven 611
Teststand 601
Membran-Elektroden-Einheiten 266, 285, 291, 595
Herstellung 269
Konstruktion 361
Membranelektrolyse 446, 469
Membranen 290
Membranfläche 506
Membranpotential 90
Membranverfahren 438
Membranzelle 445
Prinzip 444
Membranzelle, Strom-Spannungs-Kurve 446
technische Daten 447
Membrel-Zelle 532
Mercaptane 626
Meß- und Prüftechnik 388
Meß- und Regeltechnik 14, 15, 366
Meßwarte 369
Methoden 368
Verfahrensfließbild 367
Meßelektrode 68 f., 125
Metall-Ionenaktivität 73
Metall-/Luft-Zelle 543
Metallabscheidung 28
galvanotechnische 423
kathodische Überspannung 422
Mechanismus 421
Tafel-Auftragung 420
Wachstumsformen 422
Metallbearbeitung, *electrochemical machining* 429
elektrochemische 429
Metalle, elektrochemische
Reinigung 417
elektrochemische Umwelttechnik 517
Metallgewinnungselektrolysen 402
technische Elektrochemie 401
Metallgewinnung, praktische
Zellspannung 404
Metallgewinnungselektrolyse 402
Aluminium 404
Kupfer 414
spezifischer Energieverbrauch 403

- Zink 414
 Metallgitter 243
 Metallhydrid 624
 Metalloxe 249
 Anodenmaterialien 251
 Anwendung 251
 Batterien 251
 Herstellung 250
 Mangandioxid 251
 Metallüberzüge 423
 Methan 594
 Methanisierung 626
 Methanol 39, 594, 624, 625, 637
 Dampfreformierung 627
 partielle Oxidation 627
 thermische Spaltung 627
 Methanolpermeation 615
 Methanspaltung 626
 Methoxybenzaldehyd 478
 Methylbenzol 495
 Migration 136, 155, 169 ff., 171
 Migrationsstromdichte 170
 Mikroelektrochemie 325, 326
 Mikroelektroden 223, 324
 Diffusion 327
 Mikroelektronik 9, 10, 325
 Mikromechanik 325
mikromodelling 4
 Mikroporen 282
 Mikroreaktoren 324, 428
 Mikrostrukturierung 10, 325
 Mikrosystemtechnologie 325
 Mikroverfahrenstechnik 324
 Mineralisation 524
 Mineralöle 433
 Miniplant-Technologie 382
 Mischer 15
 Mischphasenthermodynamik 76
 Mischpotential 302, 615
 Mitteltemperatur-Brennstoffzellen 631
 mittlere Aktivitätskoeffizienten 78 f.
 mittlere Grenzstromdichte 197
 MnO₂/Li-Primärbatterie 571
 Modellierung, Brennstoffzellensystem 380
 dynamische Systeme 380
 Simulationsprogramm 380
 stationäre Vorgänge 380
 Stofftransport 227
 Stromverteilung 227
 verfahrenstechnische Prozesse 380
 Molalität 76, 77
 Molarität 76, 77
 Molenbruch 76, 77
 Molenstrom 299
Molten Carbonate Fuel Cell 606, 618 ff.
 monopolare Bauweise 586
 monopolare Verschaltung 297
 monopolare Zellen 297, 561
 Monoschicht 26, 107
 Monoschichtadsorption 281
 Monsanto-Prozeß 8, 488
 Blockdiagramm 489
 technische Daten 490
 Montan-Wachse 496
- n**
 Na-Schmelzflußelektrolyse 413
 nachhaltige Entwicklung 375
 Energieumwandlungstechniken 376
 Nafion® 610
 Nanotechnologie 10, 325
 Naphthalin 498
 Naphthochinon 498
 2-Naphtol 526
 Natriumborhydrid 245
 Natrium 413
 Natriumaluminiumhydrid 624
 Natriumborhydrid 594, 624
 Natriumcarbonat 406, 431
 Natriumchlorid 413
 Natriumhydrid 624
 Natriumhydroxid 431
 Natrium/Schwefel-Akkumulator 572
 Natriumsulfat 506
 Natronlauge 431
 Verwendung 433
 Navier-Stokes-Gleichung 193
 negative Elektrokatalyse 111
 Negative Masse 541
 Nennkapazität 554
 Nernstsche Diffusionsschicht 156, 193
 Nernstsche Gleichung 73
 Netzmittel 423
- Newtonsche Flüssigkeit 41
 Ni-Blech, zyklische Voltamogramme 278
 Nickel 149
 Nickel/Cadmium-Akkumulator 569
 Nickel/Cadmium-Batterie 574
 Nickelhydroxid 569
 Darstellung 570
 Nickel/Metallhydrid 565
 Nickel/Metallhydrid-Batterie 541, 564, 569
 Nickel/Metallhydrid-Zelle 574
 Nickel/Zink-Zelle 569
 Niederdruck-Polyethylen 149
 Niedertemperatur-Brennstoffzellen 606, 631
 Nitrat 522
 Normalwasserstoffelektrode 68
 Notstromaggregate 633
 nucleophile Addition 479
 Nukleation 421
 Nußelt-Zahl 153
 nutzbarer Wärmestrom 141
 Nutzungszyklus 397
 Nylon 32, 488
- o**
 O-Ringe 306
 Oberfläche 25
 Oberflächenatom 107, 244
 Oberflächenbeschaffenheit 25
 Oberflächenfilm 27, 29
 Oberflächenspannung 283
 Öko-Audits 397
 Ökobilanz 6
 Ökologie 7, 375
 Ökonomie 376
 Ölkühlung 617
 Ohmsches Gesetz 12, 36
 optimierter Strom 386
 optische Mikroskopie 276
 Organika 433
 organisch gebundener Kohlenstoff 525
 organische Elektrochemie 8
 Reaktionen 479
 organische Elektrolyte 584
 organische Elektrosynthesen 477 ff.

- Osmometrie 78
 osmotischer Effekt 181
 Ostwald, Wilhelm 592
 Ostwaldsches Verdünnungsgesetz 42, 47
 Ottomotoren 636
 Oxidation 19
 Oxidationsmittel 69
 Oxidationsprodukt 20
 Oxidationsreaktion 16
 Oxidationsstufe 16, 17
 Oxoverbindungen 432
 Ozon, Anwendungen 533
 Herstellung 532
- P**
 PAAG-Verfahren 391
paired electrosynthesis
 s. gepaarte Elektrosynthesen
 Paraffin, Dielektrizitätskonstante 578
 parasitäre Ströme 389
 partielle Elektroden 223
 partielle Oxidation 464, 624
 Partikeldurchmesser 244
 Partikelelektrode, Aufbau 260
 Passivierung 27, 30
 Passivschichten 304
 Pb-Elektrode, zyklische Voltamogramme 278
 PbO₂/Pb-Zelle 549
 PEFC-Einzelzellen, Verschaltungsmöglichkeiten 612
 Pentachlorphenol 523
 Perchlorat 461
 Perfluorethylen 181
 Peripherie 137
 Permselektivität 181
 Perowskit 55
 Perowskit-Struktur 54
 Peroxodischwefelsäure 462
 Peroxodisulfat 461
 PFTE 149
 Phasenbildung 421
 Phasengrenze 24, 33, 80
 Anode/Elektrolyt 81
 Donnan-Potential 91
 Elektrode/Elektrolyt 81
 Elektronentransfer 98
 flüssig/flüssig 81
 Kathode/Elektrolyt 81
 Ladungsnullpunkt 81
 Ladungstransfer 92
 Membranpotential 91
 Potentialdifferenzen 89
 Verteilungspotential 91
 Phasentransfersynthesen 92
 Phenol 527
 Phosphate 433
Phosphoric Acid Fuel Cell 606
 Phosphorsäure 615
 Phosphorsäure-Brennstoffzellen 615 ff.
 Aufbau 616
 Kühlung 616
 Photoelektronenspektroskopie 276
 Phthalsäure 484
 elektrochemische Reduktion 485
 Physiosorption 106, 276, 282
 Pilotanlage 378
 Planck-Nernst-Gleichung 155
 Planungsziel 360
 plan-parallele Elektroden 189, 197
 Platin 149
 Platinelektroden 277
 Platinoberfläche 280
 Platinoxid 280
 Plattenkondensator 38, 83
 Platten-Rahmen-Zellen 298
 Polarographie 276, 281
 Polyacrylamid 176
 Polyacrylnitril 572
 Polyamid 149, 290
 Polyanillin 581
 Polyarylethersulfon 302
 Polybenzimidazolen 181
 polychlorierte Biphenyle 523
 Polyester, Dielektrizitätskonstante 578
 Polyethen 290, 301
 Polyetherketone 181
 Polyethylen 181, 583
 Polyethylenoxid 57, 58
 Polyfluorethenpropen 301
Polymer Electrolyte Fuel Cell 606
polymer electrolyte membrane fuel cell 610 ff.
 Polymerelektrolyt 34, 57, 178
 Polymerisation 479
 Polymethylmethacrylat 429
 Polyperfluoralkylvinylether 301
 Polyphenylsulfid 302
 Polypropylen 290
 Dielektrizitätskonstante 578
 Polypropylenoxid 57
 Polypyrrol 581
 Polystyren 149
 Polytetrafluorethen 302
 Polythiophen 581
 Polyvinylalkohol 290
 Polyvinylchlorid 301, 431
 Polyvinylidenfluorid 572, 583
 Polyvinylpyrrolidon 583
 Porenbildner 265
 Porengrößenverteilung 283
 Porenmodell 272
 Porenradius 283
 poröse Durchflussszellen 324
 poröse Elektrode 259
 Ersatzschaltbild 260
 Modelle 260
 praktische Beispiele 260
 Porosität 258
 Positive Masse 541
 Potentialdifferenz 67, 85
 Potentialgradient 68, 136, 169, 174
 Potentialsprungexperiment 128
 Potentialtransient 162
 Potentialverlauf 25, 67, 68, 82, 84
 Potentialvorschubgeschwindigkeit 279
 Potentiostate 127
 potentiostatische Kontrolle 333
 potentiostatische Messung 127
 Funktionsgenerator 128
 Prinzipschaltung 128
 Potenzgesetz 154, 196
 angeströmte Platte 201
 Bettelektrode 201
 Gasentwicklung 201
 Kapillarspaltzelle 201
 laminare Strömung 197
 Modifikationen 198
 modifiziertes 264
 natürliche Konvektion 201
 planparallele Elektroden 197
 rotierende Scheibe 201
 rotierender Zylinder 201
 Strömungskanal 201

turbulente Strömung 198
 vertikale Platte 201
 Pourbaix-Diagramm 234
 Korrosion 302
 praktischer Wirkungsgrad 604
 Prandtl-Zahl 153
 Prandtlsche Grenzschichttheorie 150
 Prandtlsche Strömungsgeschwindigkeit 193
precursor 249
 Primärbatterie 546
 spezifische Energie 547
 primäre Stromverteilung 217
 Produkt 21
 Produktaufbereitung 373
 Produktionskapazität, spezifische Kosten 384
 Produktionskosten 383
 Produktionsrate 21, 363
 Produktionsverfahren 3
 Produktmenge 22
 Produktökobilanz, Bleiakkumulator 397
 Propan 594, 624
 Propanol 583
 Propylencarbonat 39, 571, 583–584
 Prozeß-FMEA 393
 Prozeßmodellierung 382
 Prozeßsimulation 382
 Prozeßüberwachung 388
 Pseudokapazitäten 580
 Pt-Blech, zyklische Voltamogramme 278
 Pt-Mohr 246, 285
 Pt-Schwamm 246
 PtRu-Legierung 630
 Pulsmessungen 127
 Pulvertechnologie 245
 Pumpen 15
 Pumpzelle 319
 PVC 149, 432

q

Qualität 7, 388
 Qualitätskontrolle 389
 Qualitätsmanagement 387 ff.
 Fehleranalyse 391
 Messen und Prüfen 388
 Methoden 388
 Sicherheit 389
 Umweltmanagement 397

Qualitätssicherung 393
 Quarzglas 149
 Quecksilberelektroden 284
 Quecksilberoxidzelle 563
 Quecksilberporosimetrie 276, 283
 Quellung 181

r

Radikalanion 479
 Radikalkation 479
 Raney-Nickel-Elektrode 259
 Rasterelektronenmikroskopie 276
 Rasterkraftmikroskopie 276
 Rastertunnelmikroskopie 276
 Rauchgas-Entschwefelungsverfahren 522
 Rauigkeit, makroskopische 222
 mikroskopische 222
 Rauigkeitsfaktor 280
 Raum-Zeit-Ausbeute 308 f., 331, 357
 Reaktion, chemische 93
 elektrochemische 93
 endergonische 60
 erster Ordnung 93
 exergonische 60
 Reaktionsenthalpie 62
 Reaktionsentropie 62
 Reaktionsgeschwindigkeit 93
 reaktionskinetisches Modell 165
 Reaktionsmechanismus 111, 363
 Reaktionsquotient 69, 73
 Reaktionsschicht 24
 Reaktionstechnik 24
 reaktionstechnische Größen 308
 Reaktionstypen 26 ff.
 Reaktorbau 300
 polymere Werkstoffe 301
 Reaktoren 26, 136, 316
 Ausführungsformen 319
 technische Daten 323
 Reaktorgehäuse 300
 Reaktorkonstruktion 317, 360
 Reaktorspannung 143, 297 f., 310 f.
 Reaktorspezifikation 363
 Reaktortyp 298
 Reaktorvolumen 93, 308
 realer Strahler 149
 Recycling-Verfahren 397
 Redoxreaktion 70
 Redoxsysteme 69 f.
 Reduktion 19
 Reduktionsmittel 69
 Reduktionsprodukt 20
 Reduktionsreaktion 17
 Reformierung 624
 Regeltechnik 14, 366
 regenerative Energieträger 623
 Regler 368
 Reibungsgesetz 41
 Reibungskraft 153
 Relevanzbaum 360
 Reynolds-Zahl 153, 195
 R&I-Fließbild 363
 Risikoprioritätszahl 396
 Röntgenlithographie 429
 Röntgenmethoden 276
 Röstgut 415
 Rost 303
 rotierende Elektrode 202
 Grenzstromdichte 203
 Levich-Auftragung 203
 Nernstsche Diffusionsschicht 203
 rotierende Scheibe 201
 rotierende Scheibenelektrode 204
 rotierender Zylinder 201
 Rühren des Elektrolyten 186
 Rührkesselkaskade 292
 Rührkesselreaktor 332
 Zeitverhalten 339
 Ruheklammerspannung 314, 600
 Ruß 87
 Rutheniumoxid 581

s

Salpetersäure 431
 Salzsäureelektrolyse 451
 Prinzip 453
 Verfahrensfließbild 452
 Salzsäuremelzen 35, 51 ff.
 Sand-Gleichung 162
 Satzreaktor 332
 Sauerstoff-Entwicklung, Metalloxydelektroden 117
 Strom-Potential-Kurven 116
 Sauerstoffbereich 279

- Sauerstoffelektrode 114 ff.
 Gleichgewichte 114
 Reaktionsmechanismus 115
 Sauerstoff-Entwicklung 115
 Sauerstoffreduktion 115
 Strom-Potential-Kurve 118
 Sauerstoffkorrosion 303
 Sauerstoffverzehrelektrode 447
 Sauerstoffverzehrkathode, Potential-Stromdichte-Diagramm 448
scale down 365
scale up 364, 484
 s. a. Maßstabsvergrößerung
 Schichtwachstum 421
 Schlämme 50
 Schmelzcarbonat-Brennstoffzellen 606, 618 ff.
 Prinzip und Aufbau 618
 Schmelzflußelektrolyse 8, 52
 Aluminium 6, 9, 404
 Magnesium 413
 Natrium 413
 Schmidt-Zahl 195
 Schmuckindustrie 9
 Schwarzer Körper 149
 Schwefeldioxid 39
 Schwefeloxisulfid 626
 Schwefelsäure 431
 Schwefelwasserstoff 40
 schwermetallhaltige Abwässer 518
 Verfahrenstechnik 519
 segmentierte Arbeitselektrode 224
 segmentierte Elektroden 223
 Seifen 433
 Sekundäratterie 546
 Energiedichten 547
 sekundäre Stromverteilung 218
 Selbstentladung 556
 semipermeable Membran 90
 Separatoren 14, 25, 286 ff.
 Anwendungen 289
 Diaphragmen 288
 Eigenschaften 287
 Funktion 286
 Hersteller 290
 Materialien 287
 Membranen 290
 poröse 288
 Typen 286
 Sherwood-Zahl 195 f.
 Shift-Reaktion 626
 SI-Einheiten 10
 Sicherheit 298, 389
 Sicherheitsrisiko 389
 Sicherheitstechnik 14
 Silber 425
 elektrolytische Raffination 418
 Silberoxidatterie 563
 Silberoxid/Zink-Zellen 541
 Silikondichtungen 306
 Simulationsprogramm 226, 380
 SiO₂ 176
 Situationsanalyse 360
 Smog 636
 Soda 431
 Soda-Lime 568
 Sol-Gel-Verfahren 245, 247
 Solar-Wasserstoff 473
 Solar-Wasserstoff-Energiewirtschaft 473
Solid Oxid Fuel Cell 606, 619
 soziale Akzeptanz 7, 375
 soziale Gerechtigkeit 376
 Spannung 63, 66
 Spannungsreihe 66
 Spannungsverlust, Gasentwicklung 238
 H₂SO₄ 237
 Kryolithschmelze 237
 Nafion R 117 237
 ZrO₂/Y₂O₃ 237
 SPE-Synthesen 481
 Speicherwirkungsgrad 555
 spektroskopische Methoden 108, 281
 spezifische Adsorption 107
 spezifische Energiedichte 308
 spezifische Kantenlänge 365
 spezifische Kapazitäten 87, 588
 spezifische Kosten 383
 spezifische Leitfähigkeit, H₂SO₄ 44
 NaOH 43 f.
 Na₂SO₄ 43 f.
 spezifische Oberfläche 87, 282
 spezifische Reaktionsenthalpie 139
 spezifischer Energieverbrauch 308, 357, 403
 Spritzgießen 429
 Sprühverfahren 245
 Spüllösung 184
 Sputter- oder Aufdampfverfahren 245
 Stärkegele 176
 Standardaustauschstromdichte 97
 Standardbedingungen 61
 Standardbildungsenthalpien 62
 Standarddruck 65
 Standardgleichgewichtsspannung 66
 Standardkonzentration 97
 Standardpotential, Konzentrationsabhängigkeit 73
 Standardreaktionsenthalpie, Temperaturabhängigkeit 62
 stationäre Brennstoffzellen 639
 stationäre Rührkessel 292
 stationäre Strom-Potential-Messungen 126
 statistische Versuchsplanung 378
 Stefan-Boltzmann-Gesetz 149
 Stefan-Boltzmann-Konstanten 149
 stöchiometrische Faktoren 21, 62, 93
 Stoff- und Energieumwandlungen 540
 Stoff- und Wärmetransport 135
 Stoffmengenkonzentrationen 76
 Stoffmengenströme 137
 Stoffproduktion 5
 Stofftransport 14, 24, 135 ff., 155 ff.
 Modellierung 226
 Reaktoren 206
 rotierende Elektrode 202
 Stofftransportgleichung 156
 Stofftrennung 5
 Stokessches Gesetz 177
 Streckenverhältnis 328
 Streuströme 390
 Ströme, faradaysche 88

- kapazitive 88
 Strömungsgeschwindigkeit 153, 190
 Strömungskanal 189
 Strom 11, 25, 298
 faradayscher 137
 Potential 159
 Zeitverhalten 159
 Strom-Potential-Kurven, Dreielektrodenanordnung 125
 experimentelle Ermittlung 123
 instationär 127
 Methoden 127
 quasistationär 127
 stationär 127
 Strom-Potential-Verhalten, Damköhler-Zahl 187
 Massentransportkoeffizienten 187
 Stromausbeute 7, 21, 137, 183, 308 f., 331
 Stromdichte 25
 geometrische 17
 lokale 17
 wahre 17
 Stromdichte-Potential-Kurve 304
 Stromdichte-Spannungs-Diagramm 598
 Stromdichte-Spannungs-Kurven 276
 Stromdichte-Überspannungs-Kurven 97, 99
 Stromdichte-Zellspannungs-Kurven 123, 600
 Stromdichteverteilung 17, 25
 Stromkollektor 264
 Stromverteilung 26, 136, 215 ff., 603
 Bypass-Ströme 226
 elektrochemische Reaktoren 223
 Modellierung 226
 primäre Stromverteilung 216
 sekundäre Stromverteilung 216
 Streuströme 224
 tertiäre Stromverteilung 216
 substituierte Phenole 527
 Substratkonzept 621
 Summenparameter 46
 Supercap 577, 580, 585
 Superkondensatoren 9, 544, 577
 Swiss-Roll-Zellen 319, 324
 Symmetriefaktor 95
 Synthesegas 627
 System-FMEA 393
 Systemanalysen 377
 Systemaufbau 623
 Systemwirkungsgrad 605
- t**
 Ta₂O₅, Dielektrizitätskonstante 578
 Tafel-Auftragung 101
 Metallabscheidung 420
 Tafel-Bereich 159
 Tafel-Gleichung 102
 Tafel-Reaktion 112
 Tafel-Steigung 101
 reziproke 169
 Tankreaktoren 294, 319, 332 ff.
 technische Elektroden, Anwendungen 283
 Aufbau 242
 Teilchenfluß 155, 170
 Teilchenstromdichte 156
 Teilreaktionen, Anoden- und Kathodenreaktion 20
 elektrochemische 69
 Teilstrom-Potential-Kurve 303
 Temperaturgradient 135
 Temperaturleitfähigkeit 153
 tertiäre Stromverteilung 221 ff.
 Tetraethylammoniumsulfat 488
 Tetrahydrofuran 39
 Tetrahydrothiophen 626
 theoretischer Wirkungsgrad 603
 thermoneutrale Gleichgewichtsspannung 140
 Thionylchlorid 39 f., 571
 Titan 149
 TOC 525
 TOC-Wert 516
 Totaloxidation 524
 Toxikologie 7
 Trägermaterial 265
 Trägheitskraft 153
 Traktionsbatterie, Auslegungskriterien 575
- Elektrofahrzeuge 575
 Reichweite 574
 Transitionszeit 161
 Transmissionselektronenmikroskopie 276
 Transporthemmung 12
 Transportprozesse 135 ff.
 Trinkwasseraufbereitung 532
 Turbulenzpromotor 188, 207 f., 210
- u**
 Überführungszahlen 46, 49 f., 171, 180, 291
 Übergangsbereich 159
 Überschlußladung 82
 Überspannung 96
 Durchtrittsüberspannung 95
 Konzentrationsüberspannung 103
Ultracap 577
 Umgebung 136
 Umkehrosmose 8
 Umsatz 308, 331
 Umweltmanagement 397
 Umweltpolitik 397
 Umweltschutzanforderungen 397
 Umwelttechnik 9, 513
 umwelttechnische Verfahren 513
unit operations 3, 15, 379
 s. a. Verfahrenstechnische Grundoperationen
- v**
 V2A-Stahl 149
 Verbundstruktur 456, 488
 Verdampfungsenthalpie 146
 Verfahren nach Adams 247
 Verfahrens- und Systemanalysen 375, 377
 Verfahrensbeschreibung 5
 Verfahrensbewertung 374
 Verfahrensentwicklung 5, 371, 374 ff.
 Ablaufdiagramm 362
 Aufgabe 377
 Entwicklungsschritte 363, 377
 Maßstabsvergrößerung 362
 sequentielle 377

- simultane 377
 Verfahrensfließbild 15 f., 371, 491
 Verfahrenskosten 382
 Betriebskosten 383
 feste Kosten 383
 Instandsetzungskosten 383
 Verfahrenstechnik 353
 Verfahrenstechnische Grundoperationen 3
 Verfügbarkeit 7
 Verschaltung, bipolare 296
 monopolare 296
 Verschaltung von Einzelzellen, bipolare 298
 monopolare 298
 Verteilungspotential 90
 Verweilzeit 331
 Vierkammerzelle 183
 Viskosität 41
 dynamische 41
 kinematische 41
 Viskositätskoeffizient 41
 Vliestoffseparatoren 290
 Vogel-Tamman-Fulcher 58
 Vollelektrode 241
 Volmer-Heyrovsky-Mechanismus 112
 Volmer-Reaktion 112
 Volmer-Tafel-Mechanismus 112
 Volta 545
 Volta-Säule 591
 Voltmeter 125
 Volumenänderung 65
 Volumenströme 137
 volumetrische Energiedichte 308
 volumetrischer Energieverbrauch 308
 volumetrischer Massentransportkoeffizient 309
 Vorratsbehälter 15
 Vulcan XC 72 254
 Vulkan-Kurve 112 f.
- W**
 Wachsalkohole 496
 Wachsbleiche, Verfahrensfließbild 496
 Wärme 136
 Wärmeaustausch 140
 Wärmebilanz 140
 Wärmedurchgang 152
 Wärmeemission 149
 Wärmeentwicklung 135
 Wärmekapazität 142
 Wärmekapazitäten 149
 Temperaturabhängigkeit 62
 Wärmeleitfähigkeit 147, 149, 153
 Wärmeleitung 147
 Wärmemenge 138
 Wärmestrom 25, 140, 142
 Wärmetauscher 14
 wärmetechnische Daten, dynamische Viskosität 154
 Prandtl-Zahl 154
 Temperaturleitfähigkeit 154
 Wärmekapazität 154
 Wärmeleitfähigkeit 154
 Wärmeträger, Dichte 154
 Wärmetransport 135, 147 ff.
 Wärmeübergang 150
 Wärmeübergangskoeffizienten 143, 150
 mittlere 153
 Wärmeüberträger 142, 150
 Wärmeübertragung 148, 151
 wäßrige Elektrolytlösungen 79
 Wagner-Zahl 218, 365
 Wanderungsgeschwindigkeit 41, 48, 177
 Wandstärke 152
 Wasser 39, 154
 Dielektrizitätskonstante 578
 Wasserbehandlung 433
 Wasserbilanz 179
 Wasserelektrolyse 8, 10, 464 ff.
 Anwendungen 471
 autarke Energieversorgung 475
 Elektrochemie 465
 elektrochemische Reaktionen 465
 Energiespeicherung 475
 fortgeschrittene 467
 konventionelle 467
 praktischer Energieaufwand 465
 Reaktoren 469
 Strom-Spannungs-Diagramm 467
 thermodynamische Daten 466
 Varianten 469
 Verfahrensfließbild 471
 Verfahrenstechnik 469
 Wasserelektrolyseanlage 472
 Wasserelektrolyseur, Aufbau 470
 Auslegungsdaten 474
 Betriebsdaten 476
 Wasserhaushalt 179
 Wasserkraftwerke 464
 Wasserkühlung 617
 Wasserstoff 431, 594
 autotherme Reformierung 625
 Dampfreformierung 625
 Energieträger 623
 kohlenstoffhaltige Energieträger 625
 partielle Oxidation 625
 Rohstoffe 464
 Speicher 623
 Verfahren 464
 Wasserstoff in Brennstoffzellensystemen, Herstellung 624
 Wasserstoffbereich 279
 Wasserstoffbrücken 47
 Wasserstoffelektrode 111 ff.
 Heyrovsky-Reaktion 112
 Reaktionsmechanismus 111
 Tafel-Reaktion 112
 Volmer-Reaktion 112
 Wasserstoffherstellung 466
 Wasserstoffkorrosion 304
 Wasserstoffoxidation 628
 Wasserstoffperoxid 461 f.
 Wasserstofftechnologie 6, 473
 Wassertransport, Bilanzgleichung 179
 Wechselspannungsmessung 37
 Werkstoffe 5
 Widerstände 12
 Widerstand, spezifischer 36
 Winkelgeschwindigkeit 202
 Wirbelbettelektroden 262, 284
 Wirbelbettreaktoren 295
 Wirbelschichtzellen 324

- Wirkungsgrad 7, 308, 603 ff.
 elektrischer 138, 604
 Gesamtwirkungsgrad 605
 praktischer 604
 Systemwirkungsgrad 605
 theoretischer 603
- z**
- Zähigkeit s. Viskosität
 ZEBRA-Batterie 572, 575
 Prinzip 573
 Zellenstapel 296
 Zellkonstante 37
 Zellspannung 11, 25, 123,
 139, 297
 Brennstoffzelle 313
 Elektrolyse-Reaktor 313
 Gleichgewichtsspannung
 313
 Zellwirkungsgrad 604
- Zersetzungsspannung 234,
 584
 Zeta-Potential 85, 176,
 508
 Zinc Air Fuel Cell 606
 Zink 414, 566, 594
 Verwendung 414
 Zink-Elektrode 71
 Zinkabscheidungen 566
 Zinkatanionen 566
 Zink/Braunstein-Batterie
 175, 564
 Zink/Braunstein-Primär-
 zellen 546
 Zink/Brom-Batterie 563
 Zinkgewinnung 415
 Zink/Luft-Batterie 563, 564,
 566
 Charakterisierung 568
 Elektroantriebe 576
- mechanische Wieder-
 aufladung 567
 Regenerierung 567
 Zink/Luft-Knopfzelle 564
 Zink/Luft-Zelle 541, 567, 608
 Elektrodenprozesse 566
 Zinkoxid 566
 Zinkphosphatierung 306
 Zinn 426
 ZnSO₄-Elektrolyse, Verfah-
 rensfließbild 416
 Zonenelektrophorese 178
 zweiter Hauptsatz 140, 539
 Zweites Ficksches Gesetz 160
 Zwischengitterplatz 54
 zyklische Voltammetrie 127,
 276, 586
 Prinzip 129 ff.
 zyklisches Voltammogramm
 277