

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

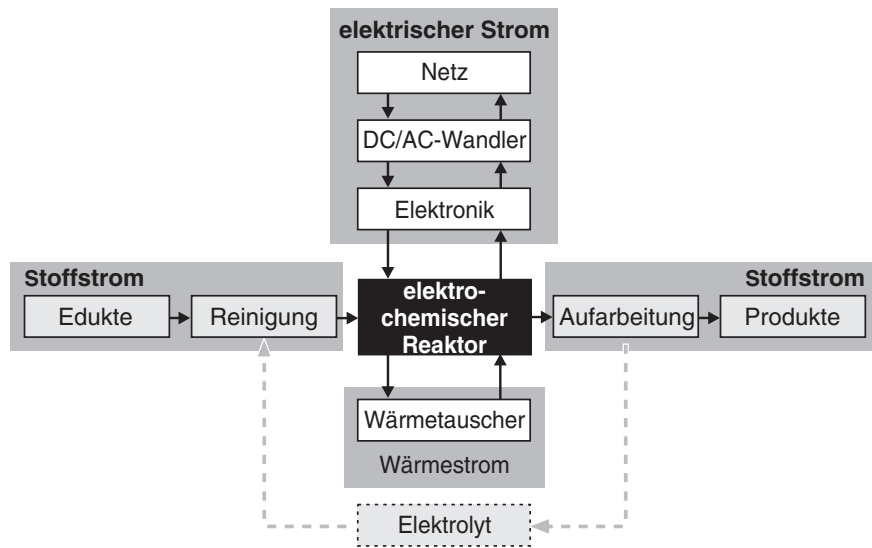


Abb. 1.1 Edukt- und Produktströme, Wärme und elektrische Energie als die wichtigsten Bilanzgrößen in einem elektrochemischen Reaktor

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*).

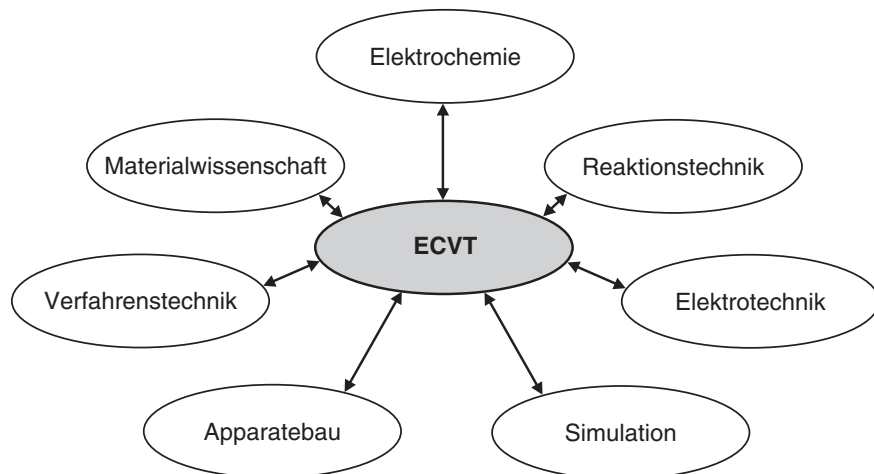


Abb. 1.2 Interdisziplinarität in der Elektrochemischen Verfahrenstechnik (ECVT)

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

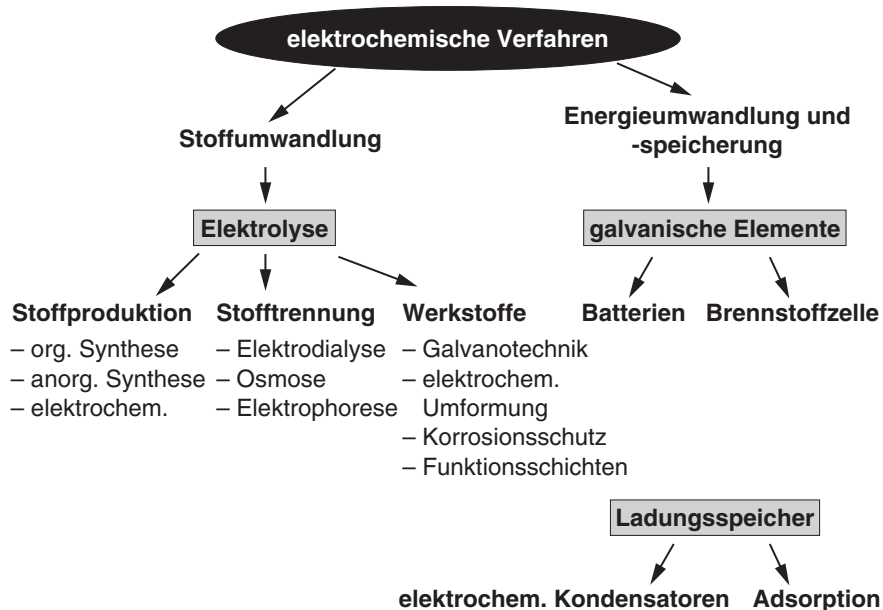


Abb. 1.3 Einteilung der elektrochemischen Verfahren

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

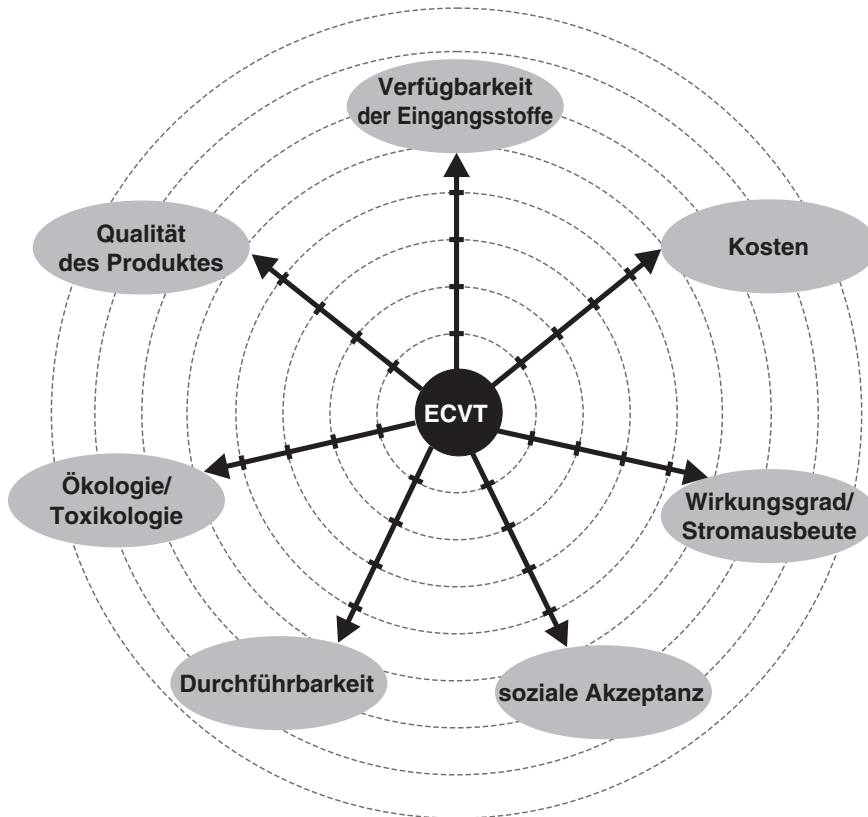


Abb. 1.4 Kriterien für die Bewertung eines elektrochemischen Verfahrens in der chemischen Technik

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
Schmelzflußelektrolyse	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
Umkehrosmose	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 Flächeneigenschaften 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

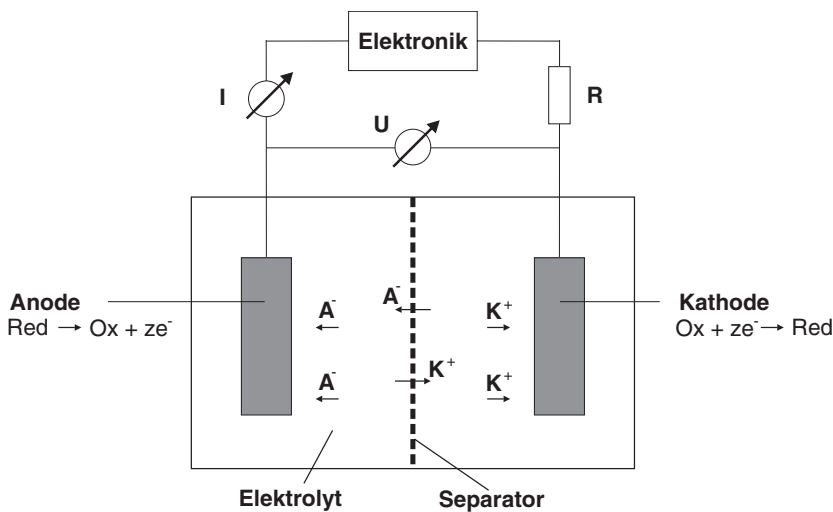


Abb. 1.5 Prinzipieller Aufbau einer elektrochemischen Zelle

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}
- Transporthemmnungen: $R_{\text{Transport}}$
- 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 $< 2\text{ V}$ 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-

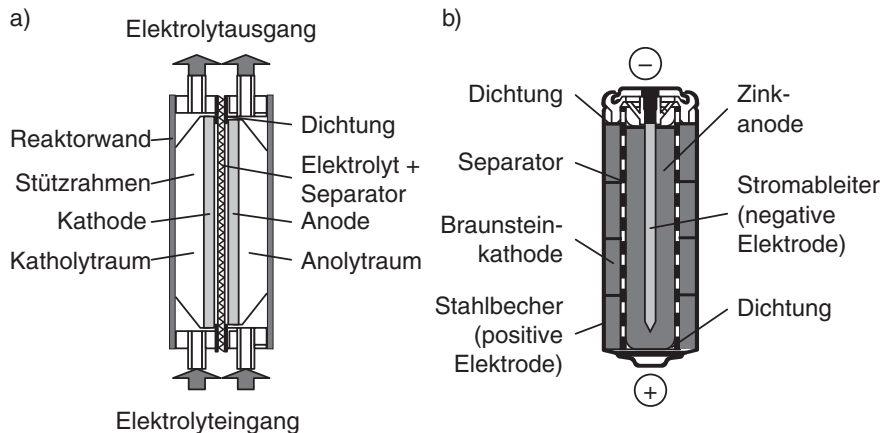


Abb. 1.6 Beispiel für a) die Konstruktion eines elektrochemischen Reaktors mit Separator und getrennten Zu- und Abläufen für Anolyt und Katholyt; b) den Aufbau einer alkalischen Zink/Braunstein-Batterie

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

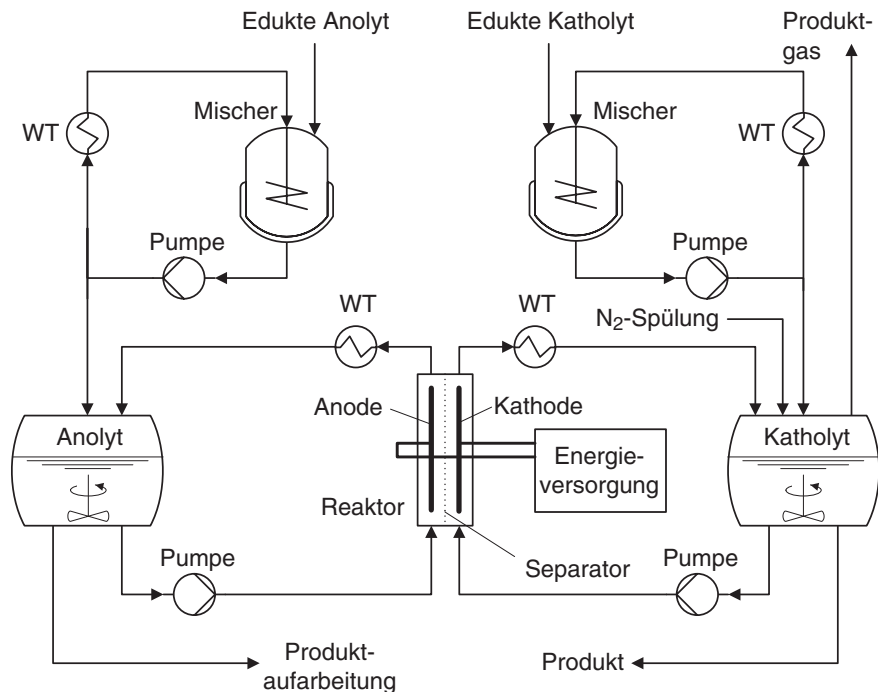


Abb. 1.7 Vereinfachtes Verfahrensfießbild für den Betrieb eines elektrochemischen Durchflußreaktors im Labormaßstab; durch einen Separator ist der Reaktor in zwei Elektrolytenkreisläufen mit dem Elektrolyten für den Anodenraum (Anolyt) und für den

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 Verfahrensflißbild. 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 Aufrauhnen 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).

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.

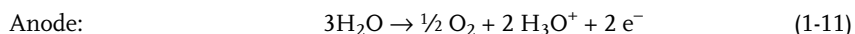
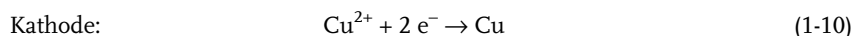
Tab. 1.4 Einige Beispiele für elektrochemische Reaktionen an Anode und Kathode

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
		$\text{CH}_3\text{OH} + 7 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6 \text{H}_3\text{O}^+ + 6 \text{e}^-$	6
Kathode: gibt Elektronen ab	Reduktion	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	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		

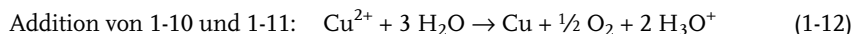
Wegen der Konstanz der Ladungen sind deshalb stets Reaktionen an der Anode und der Kathode miteinander gekoppelt. Dies lässt sich durch die galvanische Metallabscheidung demonstrieren. Die Bildung einer Kupferschicht auf einem metallischen Substrat als Kathode erfolgt durch die Reduktion der Kupfer-Ionen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

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:



Gesamt:



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.

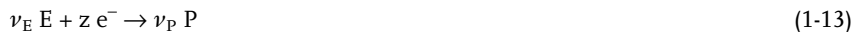
Die elektrochemische Cu-Abscheidung (Gl. 1-10) ist ein Beispiel aus der Galvanotechnik, in der Werkstücke durch elektrochemische Prozesse behandelt werden. In diesem Fall ist nur eine Elektrodenreaktion von technologischem Interesse, während das Produkt an der Gegenelektrode – in diesem Fall Sauerstoff – 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 ($C = A \cdot s$). 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:

$$m(\text{Zn}) = \frac{3600 \cdot s \cdot 0,57 \cdot \text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot 0,9 \cdot 65,39 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \cdot 96485 \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,626 \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$$

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 $\vartheta = 0 \text{ }^\circ\text{C}$):

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

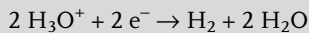
ergibt sich für den Strom als Funktion des Volumenstroms:

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

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 saurer 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 ($0 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,1013 \text{ MPa}$):

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

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.

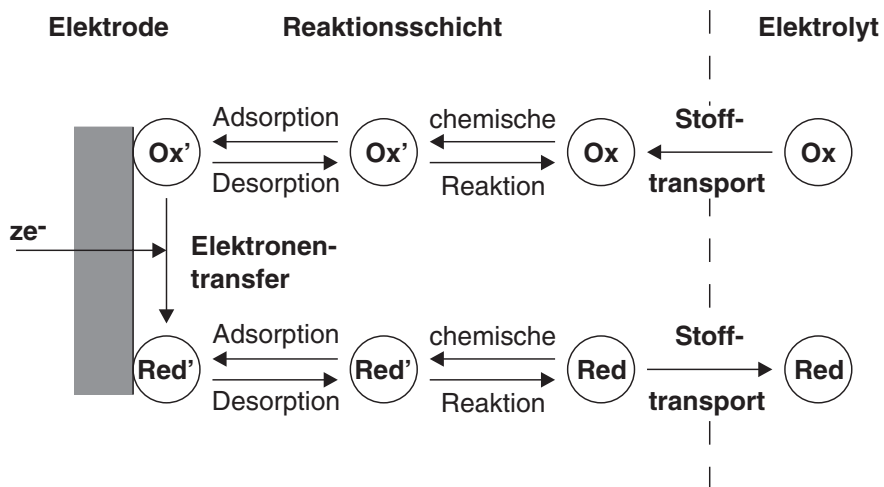


Abb. 1.8 Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt und mögliche physikalisch-chemische Prozesse in der Reaktionsschicht vor der Elektrodenoberfläche am Beispiel einer Reduktion

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.

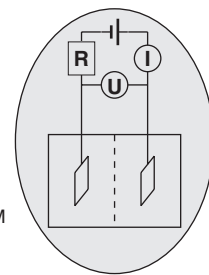
Eigenschaften der Elektroden

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.

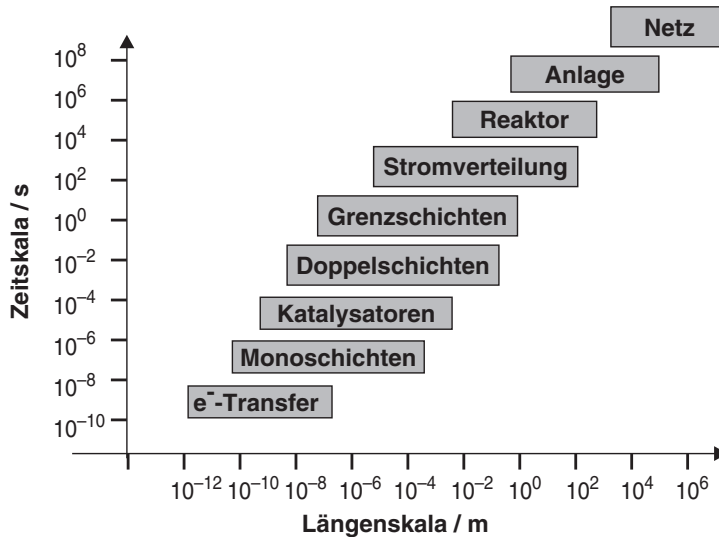
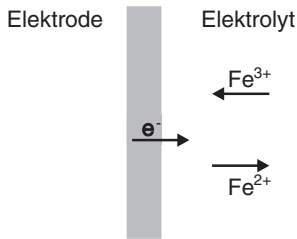


Abb. 1.10 Raum und Zeit in der ECVT; die Zeitskala skizziert die Halbwertszeit von Prozessen bzw. die Lebensdauer; die Längenskala symbolisiert die räumliche Ausdehnung bzw. die charakteristischen Längen

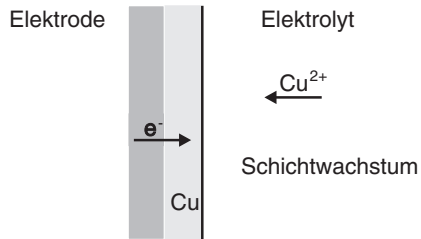
1.4.6

Elektrochemische Reaktionstypen

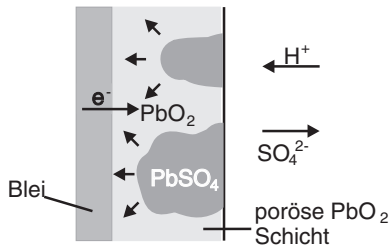
Zum Abschluß dieses einführenden Kapitels gehen wir zurück zu den elektrochemischen Reaktionen. Ein Reaktor kann erst dann verfahrenstechnisch ausgelegt werden, wenn die Art der ablaufenden Reaktionen bekannt ist. Elektrochemische Reaktionen an den Elektroden können in verschiedene Typen eingeteilt werden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



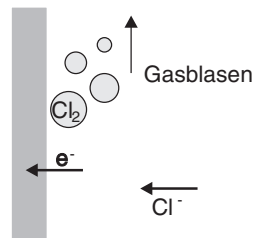
a) einfacher Elektronentransfer
 $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$



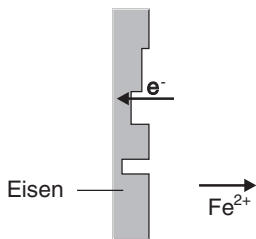
b) Metallabscheidung
 $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$



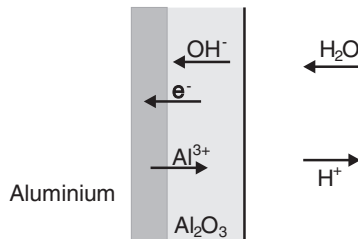
c) Reaktionen im Oberflächenfilm
 $PbO_2 + 4H_3O^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 6H_2O$



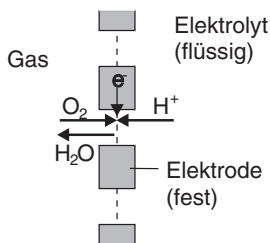
d) Gasentwicklung
 $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$



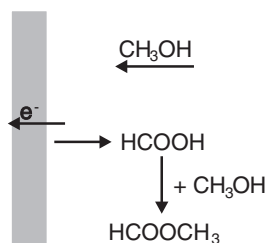
e) Korrosion
 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$



f) Passivierung
 $2Al + 9H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H_3O^+ + 6e^-$



g) Gasdiffusionselektrode
 $O_2 + 4H_3O^+ + 4e^- \rightarrow 6H_2O$



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:



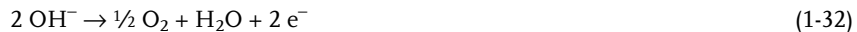
1.4.6.4 Gasentwicklungsreaktionen

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 H₂-Oxidation an NiCr-Anoden wird dann wie folgt formuliert:



und die O₂-Reduktion an NiO-Elektroden:



In keramischen Festelektrolyten mit Sauerstoff-Ionenleitern – wie z. B. in mit Y₂O₃ stabilisiertem ZrO₂ – ergeben sich für die H₂-Oxidation und O₂-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 H₂-Oxidation die Gl. 1-34 bzw. 1-36 oder für die H₂-Entwicklung die Gl. 1-29 und 1-31.

1.4.6.7 Elektronentransfer und gekoppelte chemische Reaktionen

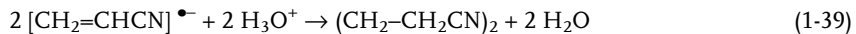
Der letzte Reaktionstyp (Abb. 1.11h) ist im eigentlichen Sinne vergleichbar mit dem in Abb. 1.11a skizzierten Typ. Hierbei dienen Elektroden als Reaktionspartner für eine Vielzahl von elektrochemischen Umsetzungen in der anorganischen und organischen Synthese. Der Reaktionsmechanismus ist oft komplex 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. PbO₂-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.