

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	Austauschstromdichte	A cm^{-2}
j_{00}	Standardaustauschstromdichte	A cm^{-2}
$j_{\text{ox}} / j_{\text{red}}$	Oxidations- bzw. Reduktionsstromdichte	A cm^{-2}
j_{gr}	Grenzstromdichte	A cm^{-2}
J	Teilchenstromdichte	$\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$
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		$p = 0,1013 \text{ MPa}$ $T = 273 \text{ K (0 }^\circ\text{C)}$
Standardbedingungen		$p = 0,1 \text{ MPa}$ $T = 298 \text{ K}$ $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$