

# **Modellierung von Sauerstoffverzehr- Kathoden für die Chloralkali-Elektrolyse**

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Stefan Pinnow  
aus Jülich

genehmigt von der  
Fakultät für Mathematik/Informatik und Maschinenbau  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung  
15.02.2013



Dieses Werk ist unter einer Creative Commons Lizenz vom Typ Namensnennung-NichtKommerziell-KeineBearbeitung 3.0 Deutschland zugänglich. Um eine Kopie dieser Lizenz einzusehen, konsultieren Sie <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/> oder wenden Sie sich brieflich an Creative Commons, 444 Castro Street, Suite 900, Mountain View, California, 94041, USA.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 3.0 Germany License. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/> or send a letter to Creative Commons, 444 Castro Street, Suite 900, Mountain View, California, 94041, USA.

ISBN: 978-3-943917-64-2

e-ISBN: 978-3-943917-65-9

---

Vorsitzender der Prüfungskommission  
Prof. Dr.-Ing. Alfons Esderts

Hauptberichterstatter  
Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek

Berichterstatter  
Prof. Dr.-Ing. Ulrich Kunz

## Kurzreferat

Chlor gehört mit einer weltweiten Anlagenkapazität von ca. 74 Millionen Tonnen pro Jahr im Jahr 2010 zu den wichtigsten anorganischen Grundchemikalien und wird für die Produktion einer ganzen Reihe von Produkten wie PVC, PTFE, Silikonen, Titandioxid oder Polycarbonat direkt oder indirekt benötigt. Hergestellt wird Chlor hauptsächlich mittels der sehr energieintensiven Chloralkali-Elektrolyse entweder in dem Amalgam-, Diaphragma- oder Membranverfahren, bei dem neben Chlor auch die Koppelprodukte Natronlauge und Wasserstoff gebildet werden. Das Membranverfahren ist das modernste der drei Verfahren, nach dem jede neue Anlage gebaut wird.

Um dieses Verfahren weiter zu optimieren, kann die klassische wasserstoffzeugende Kathode gegen eine Sauerstoffverzehr-Kathode (SVK) ausgetauscht werden, wodurch unter Zugabe von Sauerstoff die Bildung von Wasserstoff unterdrückt wird. Diese Modifikation erlaubt es, die Zellspannung von ca. 2,8 V auf ca. 2,0 V bei einer Stromdichte von jeweils  $4 \text{ kA/m}^2$  zu senken, was einer Energieeinsparung von ca. 30 % entspricht.

Aufgrund der geringen Löslichkeit von Sauerstoff in Natronlauge, insbesondere unter den Elektrolysebedingungen ( $90^\circ\text{C}$  und 32 Gew.-%ige Lauge) muss die SVK als Gasdiffusionselektrode ausgelegt werden, damit der Elektrolyt von der einen Seite und der Sauerstoff von der anderen Seite in die SVK eindringen können und die elektrochemische Reaktion in der Nähe der 3-Phasengrenze stattfinden kann.

In dieser Arbeit wurde ein mathematisches Modell der SVK auf Basis des *thin-film and flooded agglomerate (TFFA)*-Modells entwickelt, welches die Simulation von Überspannungs–Stromdichtekurven auf Basis physikalisch–chemischer Prozesse ermöglicht. Nach Durchführung einer umfangreichen Stoffdatenrecherche und Parameterstudie wurde die Anpassung der Parameter im Modell vorgenommen, um gemessene Überspannungs–Stromdichtekurven von selbst hergestellten SVKs simulieren zu können. Die Elektroden variieren in ihrem Silbergehalt und wurden bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen vermessen.

Zur erfolgreichen Beschreibung sowohl des kinetischen als auch des linearen und stofftransportlimitierten Bereiches der Überspannungs–Stromdichtekurven

war es notwendig, eine zweite TAFEL-Gleichung einzuführen, welche z. B. durch den Wechsel der Adsorptionsisotherme eines Zwischenproduktes bei der Sauerstoffreduktion erklärt werden kann. Die Simulationen zur Verteilung des Sauerstoffs im Elektrolyten der SVK zeigen, dass massive Diffusionslimitierungen schon bei relativ niedrigen Stromdichten auftreten, obwohl die berechneten Radien der Agglomerate nur wenige Mikrometer betragen. Das bedeutet, dass nur ein ganz geringer Anteil der Elektrode für die elektrochemische Reaktion genutzt wird; diese Bereiche jedoch mit extrem hoher Reaktionsgeschwindigkeit arbeiten. Die Herausforderung zur Optimierung von Sauerstoffverzehr-Kathoden liegt also darin, die Elektrode aus sehr kleinen Katalysatorpartikeln bestehen zu lassen, die von einem Elektrolytfilm ähnlicher Größenordnung umgeben sind, ohne dass der Transport der Hydroxidionen zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Elektrode wird, die durch den Elektrolyten in der SVK in den Katholytraum diffundieren müssen.

Es ist ein liebenswerter  
Brauch: Wer was Gutes  
bekommt, der bedankt  
sich auch.

---

*Wilhelm Busch*  
(1832–1908)

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich jenen danken, die in der einen oder anderen Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Dies sind:

Herrn **Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek** für die Übernahme der Betreuung der Doktorarbeit, die Gewährung hervorragender Arbeitsbedingungen, die immerwährende Diskussionsbereitschaft und die wertvollen Anregungen.

Herrn **Dipl.-Chem. Gregor Polcyn**, der in dem Projekt die Elektroden mittels Abschaltmessungen charakterisiert hat. Ohne seine Messergebnisse und die fruchtbaren Diskussionen wäre die Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen.

Herrn **Dr.-Ing. Bernhard Pfeuffer** und Herrn **Dr.-Ing. Christian Eisenbeis** für den Austausch über Herausforderungen bei der Umsetzung von (mathematischen) Modellen und bei der Suche nach Bugs.

Herrn **Dipl.-Ing. Jens Knochen** und Herrn **Dipl.-Chem. Rafael Kuwertz** ebenfalls für das rege Interesse am Fortgang der Arbeit, die regen Diskussionen bei verschiedenen Aufgabenstellungen und die angenehme Büroatmosphäre.

Meinen Hiwis: **Christof Mlynek**, **Christine Minke**, **Jens Riede**, **Andreas Köppen**, **Annika Broscheid** und **Christoph Löhr** (inzwischen sind die ersten vier ebenfalls Doktoranden am ICVT) für ihre ausgezeichnete Arbeit bei den jeweiligen Projekten, bei denen sie mich unterstützt haben.

Frau **Dipl.-Ing. Katrin Harting** für die Stunden bei den Tanzbären und die Versorgung mit Nahrung.

Herrn **Dr.-Ing. Christian Perbandt** für das Korrekturlesen und die guten Tipps.

Herrn **Prof. Dr.-Ing. Uwe Feuerriegel** für das rege Interesse am Fortgang der Arbeit und das Korrekturlesen.

Meiner Freundin **Dr.-Ing. Daniela Müller** für die fortwährende Unterstützung, das Korrekturlesen, die Taxifahrten und und und.

Meinen **Eltern** für ihre fortwährende Unterstützung.

Meiner **Oma** für die finanzielle Unterstützung und ihr Auto.

Meiner **Tante** und **Heiner** für die diversen Taxifahrten und das leckere Essen.

Den Autoren des Buches *The L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X Companion, 2<sup>nd</sup> Edition* und dem World Wide Web für die unzähligen Tipps und Tricks rund um L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X.

All jenen, die ich hier vergessen habe zu erwähnen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>5</b>
2.1	Grundlagen der Elektrochemie . . . . .	5
2.1.1	Elektrochemische Thermodynamik . . . . .	6
2.1.2	GALVANIPotential . . . . .	8
2.1.3	Standardpotential . . . . .	12
2.1.4	(Elektro)Kinetik . . . . .	15
2.2	Chloralkali-Elektrolyse . . . . .	29
2.2.1	Elektrodenreaktionen . . . . .	29
2.2.2	Technisch eingesetzte Verfahren . . . . .	33
2.2.3	Membranverfahren mit Sauerstoffverzehr-Kathode . . . . .	37
2.3	Mathematische Modellierung . . . . .	40
2.3.1	Modelltypen . . . . .	41
2.3.2	Mechanistische Modelle . . . . .	42
<b>3</b>	<b>Modellbeschreibung der SVK</b>	<b>47</b>
3.1	Modellannahmen . . . . .	47
3.2	Grenzschicht in der Gaskammer . . . . .	51
3.3	Diffusion des Gases in der SVK . . . . .	52
3.4	Diffusion des Elektrolyten . . . . .	52
3.5	Massenbilanzen . . . . .	54
3.6	Diffusion und Reaktion des Sauerstoffs im Elektrolyten . . . . .	56
3.7	Elektrochemische Reaktion, Potential- und Stromdichteverteilung . . . . .	57
3.8	Diffusionskoeffizienten . . . . .	59
3.9	Modellumsetzung und Randbedingungen . . . . .	60
3.10	Programmierung . . . . .	62
3.11	Erweiterungen gegenüber dem Modell von Wang u. a. . . . .	63
<b>4</b>	<b>Stoffdaten</b>	<b>67</b>
4.1	Freie MAXWELL–STEFAN-Diffusionskoeffizienten für das Gas . . . . .	67
4.2	Dichte von wässriger NaOH-Lösung . . . . .	68

4.3	Viskosität von wässriger NaOH-Lösung . . . . .	72
4.4	Mittlerer molaler Aktivitätskoeffizient von Natronlauge . . . . .	74
4.5	Aktivitäten von H <sub>2</sub> O in wässriger NaOH-Lösung . . . . .	78
4.6	Dampfdruck von H <sub>2</sub> O über wässriger NaOH-Lösung . . . . .	80
4.7	Ionische Leitfähigkeit von wässriger NaOH-Lösung . . . . .	83
4.8	$D_{ij}^1$ in Natronlauge . . . . .	85
4.9	O <sub>2</sub> -Löslichkeit in wässriger NaOH-Lösung . . . . .	86
4.10	O <sub>2</sub> -Diffusionskoeffizient in wässriger NaOH-Lösung . . . . .	87
4.11	Standardpotential . . . . .	88
<b>5</b>	<b>Parameterstudie</b>	<b>95</b>
5.1	Parameter mit fast keinem Einfluss auf die $\eta$ - $j$ -Kurven . . . . .	97
5.2	Dicke der Grenzschicht vor der SVK . . . . .	97
5.3	Leitfähigkeit der Elektrode . . . . .	98
5.4	Leitfähigkeit des Elektrolyten . . . . .	99
5.5	Tortuosität der Agglomerate . . . . .	99
5.6	Dicke des Films . . . . .	99
5.7	Radius der Agglomerate . . . . .	100
5.8	Länge der Reaktionsschicht . . . . .	100
5.9	Porositäten der Diffusions- und Reaktionsschicht . . . . .	101
5.10	Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in Natronlauge . . . . .	103
5.11	Löslichkeit von Sauerstoff in Natronlauge . . . . .	103
5.12	Parameter $A$ . . . . .	104
5.13	TAFEL-Steigung . . . . .	104
<b>6</b>	<b>Elektrodenherstellung und -vermessung</b>	<b>107</b>
6.1	Elektrodenherstellung . . . . .	107
6.2	Versuchsaufbau . . . . .	108
6.3	Messprogramm . . . . .	108
<b>7</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>113</b>
7.1	Umrechnung der Messdaten . . . . .	113
7.2	Bestimmung der „messbaren“ Parameter . . . . .	114
7.2.1	Dicke der Elektroden, Diffusions- und Reaktionsschichten	114
7.2.2	Porosität der Elektroden . . . . .	114
7.2.3	Elektrische Leitfähigkeit der Elektroden . . . . .	115
7.2.4	Standardpotential . . . . .	116
7.2.5	Ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten . . . . .	116
7.2.6	Konzentration des Katholyten . . . . .	116

7.2.7	O <sub>2</sub> -Diffusionskoeffizient im freien Elektrolyten . . . . .	117
7.2.8	O <sub>2</sub> -Löslichkeit in wässriger NaOH-Lösung . . . . .	117
7.3	Bestimmung der „fixen“ Parameter . . . . .	117
7.4	Anpassung mit einer einzigen TAFEL-Gleichung . . . . .	119
7.5	Anpassung mit zwei TAFEL-Gleichungen . . . . .	119
7.6	Variation der Sauerstoffkonzentration und Temperatur . . . . .	123
7.7	Vergleich der Elektroden mit unterschiedlichen Silbergehalten .	127
7.8	Stoffströme in der Reaktionsschicht . . . . .	127
7.9	O <sub>2</sub> -Konzentrationsverlauf innerhalb der Agglomerate . . . . .	129
7.10	Kondensatmenge im Gasraum . . . . .	130
7.11	Anpassung der Messdaten nach dem Abschalten . . . . .	134
7.12	Güte der angepassten Parameter . . . . .	134
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>139</b>
<b>A</b>	<b>Parameterstudie</b>	<b>143</b>
<b>B</b>	<b>Zusätzliche Beschreibungen zum SVK-Modell</b>	<b>149</b>
B.1	Austauschstromdichte und Parameter <i>A</i> im Modell . . . . .	149
B.2	Porositäten und volumenbezogene Oberfläche . . . . .	152
B.3	Berücksichtigung von Stickstoff im Modell . . . . .	154
B.4	SVK-Modell-Code . . . . .	157
B.4.1	Das eigentliche SVK-Modell . . . . .	157
B.4.2	Submodell zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten des Gases . . . . .	170
B.4.3	Submodell zur Berechnung der Stoffeigenschaften des Elektrolyten . . . . .	172
B.4.4	Skript zur Berechnung der $\eta$ - <i>j</i> -Kurve . . . . .	181
<b>C</b>	<b>Modellierungsergebnisse</b>	<b>185</b>
C.1	Vergleich unterschiedlicher Elektroden bei gegebenem Sauer- stoffgehalt . . . . .	186
C.2	Sauerstoffvariation für verschiedene Elektroden . . . . .	188
C.3	Temperaturvariation bei der D2-Elektrode . . . . .	189
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>I</b>
	<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>III</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>VII</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufbau einer elektrochemischen Zelle . . . . .	6
2.2	Betriebsweisen von elektrochemischen Reaktoren . . . . .	7
2.3	Struktur der elektrolytischen Doppelschicht . . . . .	9
2.4	Potentialverläufe im elektrochemischen Gleichgewicht zwischen zwei Elektroden ohne und mit Separator . . . . .	13
2.5	Potentialabhängigkeit der Aktivierungsenergien von der Potentialdifferenz in der starren Doppelschicht $\Delta\varphi_s$ . . . . .	18
2.6	$j$ - $\eta$ -Kurve nach der BV-Gleichung, die die Anteile an der Gesamtstromdichte zeigt . . . . .	20
2.7	$j$ - $\eta$ -Kurve nach der BV-Gleichung für verschiedene $\beta$ . . . . .	21
2.8	Darstellung der BV-Gleichung mit den TAFEL-Geraden . . . . .	22
2.9	Konzentrationsverlauf der elektroaktiven Spezies vor der Elektrode . . . . .	24
2.10	$j$ - $\eta$ -Kurven für verschiedene Stofftransportbedingungen . . . . .	25
2.11	Auftretende Überspannungen in einer Elektrolysezelle . . . . .	28
2.12	Beispielhafte $j$ - $U_z$ -Kennlinie für eine Elektrolysezelle . . . . .	28
2.13	Der Chlorbaum . . . . .	30
2.14	Einsatzgebiete von Chlor in Europa für das Jahr 2010 . . . . .	31
2.15	Einsatzgebiete von Natronlauge in Europa für das Jahr 2010 . . . . .	31
2.16	Schematisiertes $E$ - $j$ -Diagramm einer wässrigen NaCl-Lösung . . . . .	32
2.17	Schematisiertes $E$ - $j$ -Diagramm beim Membranverfahren . . . . .	38
2.18	Schematische Darstellungen von Chloralkali-Elektrolysezellen mit und ohne SVK . . . . .	38
2.19	Schematische Darstellungen der „einfachen“ Modelle . . . . .	43
2.20	Schematische Darstellung des „dual scale porosity model“ von Newman u. a. . . . .	44
2.21	Weitere schematische Darstellungen von beschriebenen „dual scale porosity models“ . . . . .	45
2.22	Schematische Darstellung des „flooded agglomerate model“ von Giner u. a. . . . .	46

3.1	Schematische Darstellung des TFFA-Modells + vorgelagerter Grenzschicht . . . . .	48
3.2	Schematische Darstellung des Modells in einer realen Elektrode	49
3.3	Mögliche Flussrichtungen der Komponenten und Stromdichten	51
3.4	$P$ - und $c$ -Profile in der SVK . . . . .	55
4.1	Dichte von wässriger NaOH-Lösung . . . . .	71
4.2	Viskosität von wässriger NaOH-Lösung . . . . .	73
4.3	Aktivitätskoeffizienten von wässriger NaOH-Lösung . . . . .	78
4.4	Aktivität von $H_2O$ in wässriger NaOH-Lösung . . . . .	80
4.5	Dampfdruck von $H_2O$ über wässriger NaOH-Lösung . . . . .	83
4.6	Ionische Leitfähigkeit von wässriger NaOH-Lösung . . . . .	85
4.7	$O_2$ -Löslichkeit in wässriger NaOH-Lösung . . . . .	88
4.8	$O_2$ -Diffusionskoeffizient in wässriger NaOH-Lösung . . . . .	89
5.1	Beispielhafte Darstellungen der im Anhang A dargestellten Überspannungs-Stromdichtekurven . . . . .	96
5.2	Partialdruckverläufe vor und in der SVK . . . . .	97
5.3	Stromdichteverteilungen in der D2-Elektrode . . . . .	98
5.4	Potentialverteilung in der D2-Elektrode . . . . .	101
5.5	$\eta$ - $j$ -Kurven in Abhängigkeit von $\varepsilon_s$ und $\varepsilon_t$ bei $V^1 = \text{const.}$ . . .	102
5.6	$\eta$ - $j$ -Kurven in Abhängigkeit von $D_{O_2}^1$ . . . . .	103
5.7	$\eta$ - $j$ -Kurven in Abhängigkeit von der HENRY-Konstanten . . . .	104
6.1	R & I-Fließschema der Halbzellenmessung der TU Dortmund .	109
6.2	Schematische Zeichnung der Halbzelle der TU Dortmund . . . .	110
6.3	Potentialrelaxationskurve vor und nach dem Abschalten . . . .	111
7.1	Entwicklung der Grenzschichtdicke . . . . .	118
7.2	$\eta$ - $j$ -Kurven für die beiden Bereiche der TAFEL-Gleichung . . .	123
7.3	$\eta$ - $j$ -Kurven als Funktion des $O_2$ -Gehaltes . . . . .	125
7.4	$E$ - $j$ -Diagramm für sich schneidende Kurven für ORR und HER	125
7.5	$\eta$ - $j$ -Kurven als Funktion der Temperatur . . . . .	126
7.6	$\eta$ - $j$ -Kurven verschiedener Elektroden . . . . .	128
7.7	Stoffströme der Komponenten . . . . .	128
7.8	$c_{O_2}$ -Verlauf in der Mitte des Agglomerates . . . . .	131
7.9	$\eta$ - $j$ -Kurven für verschiedene $P_{H_2O,g}$ . . . . .	132
7.10	$P_{O_2}$ - und $P_{H_2O}$ -Verläufe für verschiedene $P_{H_2O,g}$ . . . . .	133
7.11	$c$ - $i_e$ -Verläufe in der Reaktionsschicht vor und nach dem Abschalten	135

7.12	$\eta$ - $j$ -Kurve mit der BV-Gleichung . . . . .	136
7.13	Verteilung des Elektrolyten in der SVK . . . . .	138
B.1	Minimaler Gasanteil zwischen den Agglomeraten . . . . .	154
B.2	Überlegungen zu den Partialdrücken im SVK-Modell . . . . .	155



# Tabellenverzeichnis

2.1	Verfahrensvergleich . . . . .	35
2.2	Vor- und Nachteile der drei Chloralkali-Prozesse . . . . .	36
3.1	ACM-Solver-Optionen . . . . .	63
3.2	Erweiterungen gegenüber dem Modell von Wang u. a. . . . .	64
4.1	Konstanten zur Berechnung des Diffusionskollisionsintegrals . . . . .	69
4.2	Reinstoffdaten zur Berechnung der $D_{ij}^g$ . . . . .	69
4.3	Freie MAXWELL-STEUFAN-Diffusionskoeffizienten . . . . .	69
4.4	Koeffizienten zur Berechnung der Dichte von Natronlauge . . . . .	71
4.5	Gültigkeitsbereich zur Berechnung der Dichte von Natronlauge . . . . .	71
4.6	Koeffizienten zur Berechnung der Viskosität von Natronlauge . . . . .	73
4.7	Gültigkeitsbereich zur Berechnung der Viskosität von Natronlauge . . . . .	73
4.8	Koeffizienten zur Berechnung von $\gamma_{\pm}$ und $a_{\text{H}_2\text{O}}$ nach Åkerlöf u. a. . . . .	76
4.9	Konstanten zur Berechnung der relativen Permittivität von Wasser . . . . .	76
4.10	Koeffizienten zur Berechnung von $\gamma_{\pm}$ nach Balej . . . . .	81
4.11	Konstanten zur Berechnung Aktivität von Wasser in NaOH . . . . .	81
4.12	Konstanten zur Berechnung des Dampfdrucks von Natronlauge . . . . .	84
4.13	Gültigkeitsbereich zur Berechnung von $P^{\text{sat}}$ über NaOH . . . . .	84
4.14	Konstanten zur Berechnung von $D_{ij}^l$ . . . . .	86
4.15	(Inverse) HENRY-Konstanten für $\text{O}_2$ in Natronlauge . . . . .	87
4.16	Diffusionskoeffizient von $\text{O}_2$ in Natronlauge . . . . .	89
4.17	Berechnete Standardpotentiale . . . . .	91
4.18	Übersicht über die Quellen zu den Stoffdaten von Natronlauge . . . . .	92
7.1	Elektrodenabhängige Modell-Parameter . . . . .	120
7.2	Temperaturabhängige Modell-Parameter . . . . .	120
7.3	Parameter für alle Elektroden bei allen $T$ und 100 % $\text{O}_2$ . . . . .	121
7.4	Angepasste Modell-Parameter . . . . .	122
B.1	Vergleich der Austauschstromdichten aus Modell und Messung . . . . .	151



Everything is possible.  
The impossible just takes  
longer.

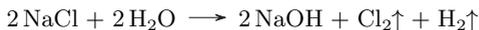
---

*Dan Brown (\*1964)*

# 1 Einleitung

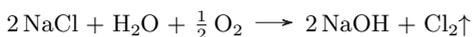
Chlor gehört neben Schwefelsäure, Natriumcarbonat, Ammoniak und Salpetersäure zu den wichtigsten anorganischen Grundchemikalien und wird für die Produktion einer ganzen Reihe von Produkten wie PVC, PTFE, Silikonen, Titandioxid oder Polycarbonat direkt oder indirekt benötigt. Die Herstellung von Chlor ist inzwischen so wichtig geworden, dass die Herstellkapazität von Chlor als Maßstab für die Entwicklung der chemischen Industrie in einem Land dient und damit die Schwefelsäure abgelöst hat [HV05]. Im Jahr 2010 waren weltweit Anlagen mit einer Jahreskapazität von ca. 74 Millionen Tonnen installiert [CMAI2011].

Die Herstellung des Chlors erfolgt fast ausschließlich durch eines der drei Verfahren der Chloralkali-Elektrolyse, dem Amalgamverfahren, dem Diaphragmaverfahren und dem Membranverfahren, bei denen durch Elektrolyse einer wässrigen Natriumchloridlösung die Produkte Natronlauge, Chlor und das Koppelprodukt Wasserstoff nach der Bruttoreaktion



entstehen. Alle drei Verfahren sind sehr energieintensiv und benötigen zwischen 2400 kWh und 3900 kWh Energie zur Herstellung von 1 t Chlor (und einer entsprechenden Menge 50%iger Natronlauge). Das Membranverfahren ist das neueste und modernste der Verfahren [Sch03], so dass alle neuen Anlagen nach diesem Verfahren gebaut werden. Aber auch dieses Verfahren ist inzwischen soweit optimiert worden, dass keine großen Energieeinsparpotentiale mehr vorhanden sind.

Eine Möglichkeit, den Energiebedarf bei der Elektrolyse deutlich zu senken, besteht darin, die wasserstofferzeugende Kathode gegen eine sogenannte Sauerstoffverzehr-Kathode (SVK) auszutauschen, wodurch sich die Bruttoreaktion zu



ändert. Dadurch kann die sich einstellende Zellspannung von ca. 2,8 V [Uhd09] auf ca. 2,0 V bei einer Stromdichte von 4 kA/m<sup>2</sup> gesenkt werden [Bul+09], was

einer Energieeinsparung von ca. 30 % entspricht. Damit ist auch eine indirekte Einsparung von  $\text{CO}_2$  verbunden, die allein in Deutschland im Jahr 2009 einer Menge ca. 2,3 Millionen Tonnen entsprochen hätte, wenn alle deutschen Chloralkali-Elektrolyse-Anlagen mit der SVK-Technologie ausgerüstet gewesen wären. Allerdings ist bei dieser Betrachtung zu berücksichtigen, dass bei der Verwendung der SVK-Technologie kein Wasserstoff mehr gebildet wird, der entweder chemisch, thermisch oder in einer Brennstoffzelle genutzt werden kann. Weiterhin muss dem System reiner Sauerstoff zugeführt werden, für dessen Erzeugung ebenfalls Energie benötigt wird.

Die Idee der Verwendung einer SVK ist keinesfalls neu und wurde schon 1950 von Butler zum Patent angemeldet, damals noch für das Diaphragmaverfahren [But54]. Seitdem gab es zahlreiche Versuche, SVKs entweder für das Diaphragma- und/oder das Membranverfahren zu entwickeln, die jedoch bisher immer an der Wirtschaftlichkeit scheiterten [Mou+08]. Erst in den letzten Jahren konnten SVKs in einer so guten Qualität hergestellt werden, dass der Prozess *mit* SVK ähnlich wirtschaftlich ist wie das klassische Membranverfahren.

Die drei entscheidenden Kriterien für den wirtschaftlichen Einsatz von SVKs sind eine preisgünstige Herstellung, eine lange Standzeit und eine niedrige Spannung bei der Elektrolyse. Um dies gewährleisten zu können, muss die SVK als Gasdiffusionselektrode, das heißt poröse Elektrode, ausgelegt werden, da ansonsten, angesichts der geringen Löslichkeit von Sauerstoff in Natronlauge, der Sauerstoff nicht ausreichend schnell zum Reaktionsort gebracht werden kann. Bei der Ausgestaltung als Gasdiffusionselektrode kann nun das Wasser bzw. die Natronlauge von der einen Seite in die SVK eindringen und der Sauerstoff von der anderen Seite, so dass an der sich ausbildenden 3-Phasengrenze die Reaktion stattfinden kann.

Aufgrund der geringen Dicke der Elektroden von weniger als 1 mm können diese *während* des Betriebes nur durch Messung des Halbzellenpotentials bzw. der Zellspannung untersucht werden. Alle anderen Untersuchungsmethoden beschränken sich auf den Zustand der Elektrode vor und nach dem Betrieb. Eine weitere Möglichkeit, die Elektrode während des Betriebes im Inneren „zu untersuchen“, stellt die mathematische Modellierung dar. Bisher wurde diese Methode selten genutzt, da bei einer Literaturrecherche nur die beiden Artikel von Wang u. a. gefunden wurden, die das Überspannungs–Stromdichteverhalten von SVKs bei der Chloralkali-Elektrolyse untersucht haben [WK97a; WK97b].

Ziel dieser Arbeit ist es, ein mathematisches Modell der SVK in einer Chloralkali-Elektrolysezelle zu entwickeln, welches es ermöglicht, gemessene Überspannungs–Stromdichtekurven auf Basis der ablaufenden physikalisch–chemischen Prozesse zu simulieren. Dazu wurden Elektroden selbst nach dem in [Mou11;

---

Mou+12] beschriebenen nasschemischen Sprühverfahren hergestellt und die Überspannungs–Stromdichtekurven an einer kontinuierlich arbeitenden Halbzellen-Versuchsanlage an der TU Dortmund am Lehrstuhl für Technische Chemie A aufgenommen. Mit Hilfe des Modells soll aufgezeigt werden, wo die Limitierungen der Elektrode liegen, um somit Hinweise für die zukünftige Optimierung der Elektroden geben zu können.



Lernen ist wie rudern gegen  
den Strom – wer aufhört,  
treibt zurück.

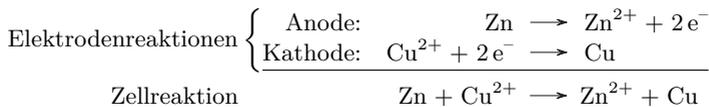
*Benjamin Britten (1913–1976)*

## 2 Theorie

### 2.1 Grundlagen der Elektrochemie

Elektrochemische Prozesse finden in elektrochemischen Zellen oder elektrochemischen Reaktoren statt und zeichnen sich dadurch aus, dass entweder chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt wird oder umgekehrt. Elektrochemische Zellen bestehen aus zwei elektrisch leitenden Phasen, die mit einer ionisch leitenden Phase verbunden sind (Abbildung 2.1). Sie sind von einem Gehäuse umschlossen und die beiden elektrisch leitenden Phasen sind durch einen äußeren Stromkreis miteinander verbunden. Die elektrisch leitenden Phasen werden als Elektroden bezeichnet und können feste oder flüssige Metalle oder Halbleiter sein. Die ionisch leitende Phase wird als Elektrolyt bezeichnet und besteht aus wässrigen oder nichtwässrigen Lösungen, geschmolzenen Salzen oder ionisch leitenden Feststoffen. Zusätzlich kann ein Separator den Raum zwischen den Elektroden trennen, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden. Zur Verminderung von Spannungsverlusten im Separator, muss er eine hohe (selektive) Ionenleitfähigkeit besitzen.

Elektrochemische Reaktionen sind Reaktionen, bei denen die Oxidations- und Reduktionsreaktion räumlich voneinander getrennt an den Oberflächen der Elektroden stattfinden. Die Elektrode, an der die Oxidation stattfindet, wird als Anode bezeichnet und die Elektrode, an der die Reduktion stattfindet, wird Kathode genannt. Die Summe dieser beiden Elektrodenreaktionen (Halbzellreaktionen) ergeben die Zellreaktion, wie nachfolgendes Beispiel zeigt.



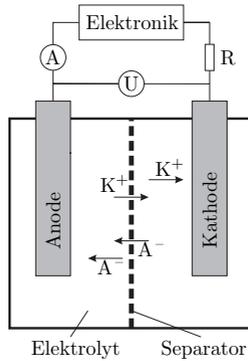


Abbildung 2.1: Aufbau einer elektrochemischen Zelle

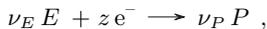
### 2.1.1 Elektrochemische Thermodynamik

#### Betriebsweisen von elektrochemischen Reaktoren

Bei elektrochemischen Reaktoren unterscheidet man zwei Betriebsweisen. Laufen Reaktionen spontan unter Abgabe von elektrischer Energie ab (exergone Reaktion), so wird dieser Reaktor „galvanisches Element“ oder „galvanische Zelle“ genannt. Muss dem Reaktor elektrische Energie zugeführt werden (endergone Reaktion), wird er „Elektrolysezelle“ genannt (Abbildung 2.2). Für eine gegebene Reaktion kann demnach durch Berechnung der Freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  die Betriebsweise bestimmt werden.

#### Faraday-Gesetz

Neben der Erhaltung der Masse und der Energie gilt bei elektrochemischen Reaktionen zusätzlich die Erhaltung der Ladung. Dies bedeutet, dass an die Anode so viele Elektronen an die dort reagierenden Spezies abgegeben werden, wie die Kathode von den dort reagierenden Spezies aufnimmt. Für eine Reaktion



mit der Ladungszahl  $z$ , gilt dann der Zusammenhang zwischen der elektrischen Ladungsmenge  $Q$  und der Stoffmenge  $n$

$$Q = n z F , \tag{2.1}$$

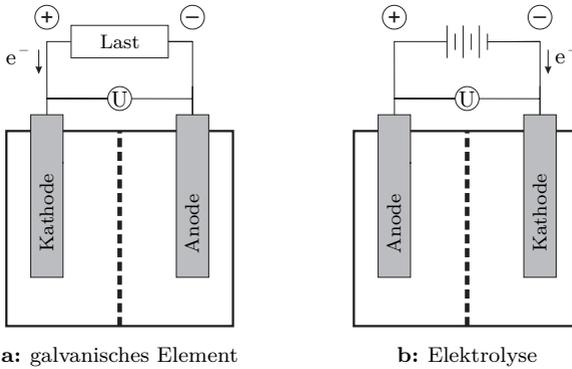


Abbildung 2.2: Betriebsweisen von elektrochemischen Reaktoren

mit der FARADAY-Konstanten  $F$ , welche das Produkt aus der Elementarladung  $e_0$  und der AVOGADRO-Zahl  $N_A$  ist

$$F = e_0 N_A = 96\,485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} .$$

Die geflossene Ladung pro Zeit entspricht der Stromstärke  $I$ , die sowohl durch den äußeren Leiterkreis in Form von Elektronen, als auch im Elektrolyten und dem Separator in Form von Ionen fließt.

$$I = \frac{dQ}{dt} \tag{2.2}$$

Daraus folgt, dass ein hoher Stromfluss einen hohen Stoffumsatz zur Folge hat und umgekehrt, was bei technischen Anwendungen in der Regel gewünscht ist.

### Elektrolytische Doppelschicht

Bringt man zwei elektrisch leitende Phasen in Kontakt zueinander, kommt es üblicherweise zu einer Ladungsumverteilung. Dies geschieht entweder durch Ladungstransfer an der Metall-Lösungsgrenze, durch Adsorption von geladenen Teilchen an die Oberfläche oder durch Ausrichtung von Dipolen in der Nähe der Oberfläche [Pan09b]. Die Region, in der die Umverteilung der Ladung stattfindet, wird als elektrolytische Doppelschicht bezeichnet. Aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung ist der Ladungsüberschuss der einen Phase exakt

gleich dem Ladungsüberschuss in der anderen Phase. Ist eine der Phasen ein flüssiger Elektrolyt, ist die Elektrolytseite komplizierter aufgebaut. Man unterscheidet zwei sich ausbildende Regionen: die sogenannte „innere HELMHOLTZschicht“ (IHS) und die diffuse Doppelschicht (Abbildung 2.3). In der IHS befinden sich partiell desolvatisierte Ionen mit starken chemischen Bindungskräften zur anderen Phase und ausgerichtete Dipole des Lösungsmittels. In der diffusen Doppelschicht befinden sich die solvatisierten Gegenionen, die von der entgegengesetzten Ladung an der Phasengrenze angezogen werden. Dieser Ladungsunterschied hat eine Differenz im (elektrischen) Potential  $\varphi$  zur Folge. Als „äußere HELMHOLTZschicht“ (AHS) wird die Dicke der diffusen Doppelschicht bezeichnet, bei der das Potential zwischen der IHS und dem Lösungsinnen auf  $1/e$  abgesunken ist [HV05]. Die Dicke der AHS wird auch DEBYE-Länge genannt.

### 2.1.2 Galvanipotential

Betrachtet man das chemische Potential einer Komponente  $i$  in einer Mischung, ist dieses als

$$\mu_i = \mu_i^\diamond + RT \ln \frac{a_i}{m^\diamond}, \quad (2.3)$$

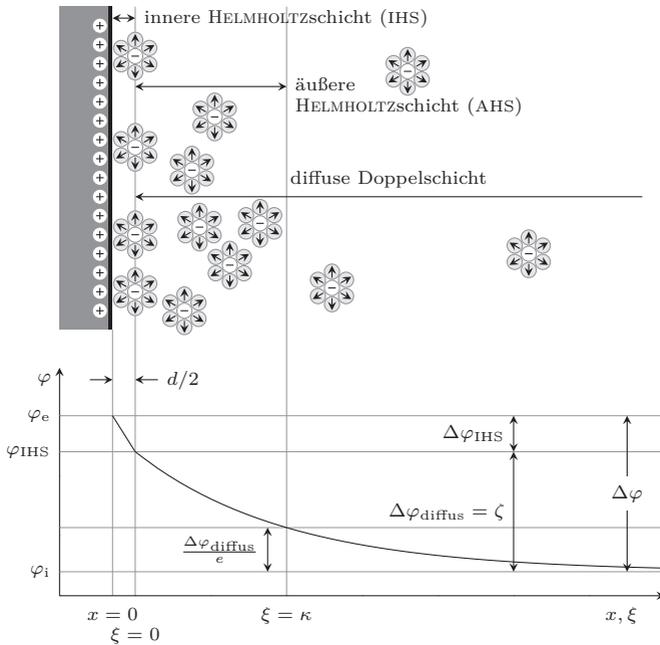
mit dem chemischen Standardpotential der Komponente  $i$  in unendlicher Verdünnung  $\mu_i^\diamond$ , der molalen Aktivität der Komponente  $a_i$  und der Standardmolalität  $m^\diamond$  ( $= 1 \text{ mol/kg}$ ), definiert. Für die Mischung ergibt sich eine freie Enthalpie von

$$G = \sum_i n_i \mu_i. \quad (2.4)$$

Findet in der Mischung eine chemische Reaktion statt, ändert sich deren freie Enthalpie gemäß

$$\Delta G = \Delta_R G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (2.5)$$

unter der Annahme, dass sich die Molenbrüche der beteiligten Spezies nicht ändern. Dabei sind die stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$  für die Edukte negativ und die der Produkte positiv definiert.



**Abbildung 2.3:** Struktur der elektrolytischen Doppelschicht [Sch03; Pan09b]

$d/2$  Radius der solvatisierten Ionen,  $\varphi_i$  Potential des Elektrolyten,  $\varphi_e$  Potential der Elektrode,  $\Delta\varphi$  GALVANISpannung,  $\Delta\varphi_{\text{diffus}}$  Potentialdifferenz in der diffusen Doppelschicht,  $\zeta$  Zeta-Potential,  $\kappa$  DEBYE-Länge

Befindet sich die chemische Reaktion im Gleichgewicht, gilt

$$\Delta_{\text{R}}G = \sum_i \nu_i \mu_i = 0 . \quad (2.6)$$

Stehen zwei Mischungen oder Lösungen miteinander in Kontakt, ist chemisches Gleichgewicht erreicht, sobald die chemischen Potentiale jeder Spezies in beiden Phasen gleich sind

$$\mu_i^{\text{I}} = \mu_i^{\text{II}} . \quad (2.7)$$

Sollte diese Bedingung nicht erfüllt sein, findet eine spontane Reaktion statt, bis diese Bedingung erfüllt ist.

Wird ein Metall in eine Lösung aus dessen Ionen getaucht, ist üblicherweise die Bedingung in Gleichung (2.6) nicht erfüllt und das System versucht durch chemische Reaktionen dem entgegen zu wirken. Dies kann entweder durch Lösen von Metallionen in die Lösung oder durch Abscheiden von Metallionen aus der Lösung an das Metall stattfinden. Am Beispiel von Kupfer in einer Kupfersulfatlösung wird sich ein Gleichgewicht in folgender Form einstellen [Pan09b]:



Beim Lösen der Metallionen entstehen neue Ionen bzw. werden beim Abscheiden der Metallionen dem Metall Elektronen entzogen, wodurch elektrische Ladungen erzeugt oder verbraucht werden. Dadurch kommt es zum Ausbilden der Doppelschicht und es entsteht ein elektrisches Potential, dessen elektrisches Feld dem jeweiligen Prozess entgegen wirkt. Dieser Effekt muss in der thermodynamischen Betrachtung mit berücksichtigt werden.

Wird 1 mol  $z$ -valenter Ionen von einer weit entfernten Position in eine Lösung mit dem Potential  $\varphi$  gebracht, ist die ausgeübte Arbeit  $zF\varphi$ . Diese muss dem chemischen Potential  $\mu$  entweder hinzugefügt oder abgezogen werden, je nach Vorzeichen der Ladung und des Potentials  $\varphi$ . Daraus ergibt sich das elektrochemische Potential

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + zF\varphi \quad (2.9)$$

und somit das elektrochemische Gleichgewicht

$$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0 . \quad (2.10)$$

Für die beiden Phasen gilt also im elektrochemischen Gleichgewicht

$$\mu_i^{\text{I}} + z_i F \varphi^{\text{I}} = \mu_i^{\text{II}} + z_i F \varphi^{\text{II}} \quad (2.11)$$

mit den beiden elektrostatischen Potentialen  $\varphi^{\text{I}}$  und  $\varphi^{\text{II}}$  im Inneren der Phasen I und II, die auch als GALVANIPotentiale bezeichnet werden. Für die Reaktion (2.8) gilt im elektrochemischen Gleichgewicht nach Gleichung (2.10)

$$\tilde{\mu}_{\text{Cu(s)}} = \tilde{\mu}_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})} + 2\tilde{\mu}_{\text{e}^{-}(\text{s})} . \quad (2.12)$$

Es kann angenommen werden, dass die Anzahl der Elektronen in der Kupferelektrode praktisch konstant ist und somit der Aktivitätsterm vernachlässigt werden kann. Da Kupferatome keine Ladung besitzen, gilt  $\tilde{\mu}_{\text{Cu(s)}} = \mu_{\text{Cu(s)}}$ . Daraus ergibt sich

$$\mu_{\text{Cu(s)}}^{\circ} + RT \ln \frac{a_{\text{Cu(s)}}}{m^{\circ}} + 2F\varphi_e = \mu_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})}^{\circ} + RT \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})}}{m^{\circ}} + 2F\varphi_i + 2\mu_{\text{e}^{-}(\text{s})}^{\circ} , \quad (2.13)$$

mit dem GALVANIPotential der Elektrode  $\varphi_e$  und dem Potential des Elektrolyten  $\varphi_i$ . Nach Umformen erhält man schließlich

$$\Delta\varphi \equiv \varphi_e - \varphi_i = \frac{\mu_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})}^{\circ} + 2\mu_{\text{e}^{-}(\text{s})}^{\circ} - \mu_{\text{Cu(s)}}^{\circ}}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})}}{a_{\text{Cu(s)}}} \quad (2.14)$$

$$= \Delta\varphi^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})}}{a_{\text{Cu(s)}}} , \quad (2.15)$$

mit der GALVANISpannung  $\Delta\varphi$  und der Standard-GALVANISpannung  $\Delta\varphi^{\circ}$ , wenn alle Aktivitäten 1 sind.<sup>1,2</sup>

Bedauerlicherweise kann weder das GALVANIPotential einer einzelnen Phase, noch eine GALVANISpannung zwischen zwei Phasen verschiedener Zusammensetzung direkt gemessen werden. Aus diesem Grund muss ein anderes Potential gewählt werden, welches für Vergleiche herangezogen wird.

<sup>1</sup>In diesem Fall ist auch die Aktivität des Kupfers  $a_{\text{Cu(s)}} = 1$  mol/kg, da wir annehmen, dass es sich um einen Reinstoff handelt.

<sup>2</sup>Die obige Umrechnung ist falsch in [Pan09b] dargestellt. Eine korrekte Umrechnung ist z. B. auf der Webseite <http://tannerm.com/electrodePotential.htm> zu finden.

### 2.1.3 Standardpotential

Wird eine weitere Elektrode in einen wässrigen Elektrolyten eingetaucht, in dem sich schon eine Elektrode befindet, bildet sich auch an dieser die GALVANISpannung aus und die Zellspannung kann zwischen den beiden Elektroden gemessen werden, wenn die beiden Elektroden durch einen äußeren Stromkreis verbunden sind. Diese ist ungleich null, wenn die beiden Elektroden nicht aus identischen Materialien bestehen (Abbildung 2.4). Da der Stromkreis nun geschlossen ist und die GALVANIPotentiale an beiden Elektroden unterschiedlich sind, fließt auch ein Strom; das System verrichtet (elektrische) Arbeit ( $w_{el}$ ).

Fließt Strom, befindet sich das System nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Wird mit Hilfe eines Potentiostaten die Spannung zwischen den Elektroden so eingestellt, dass kein Strom mehr fließt, befindet sich die Zelle im thermodynamischen Gleichgewicht. Dazu muss der Betrag der Spannung erhöht werden, wodurch sich auch die Arbeit vergrößert, die das System zu leisten vermag. Im Gleichgewicht ist somit die Arbeit, die das System verrichten kann, maximal und entspricht bei einem galvanischen Element der maximalen Nichtvolumenarbeit und damit der Freien Reaktionsenthalpie

$$w_{el} = w_{\max} = \Delta_R G \quad (P, T = \text{const.}) . \quad (2.16)$$

Mit der elektrischen Arbeit

$$w_{el} = -Q \varphi \quad (2.17)$$

und dem FARADAYSchen Gesetz (Gleichung (2.1)) kann die thermodynamische Gleichgewichtsspannung

$$U^\circ = -\frac{\Delta_R G}{z F} \quad (2.18)$$

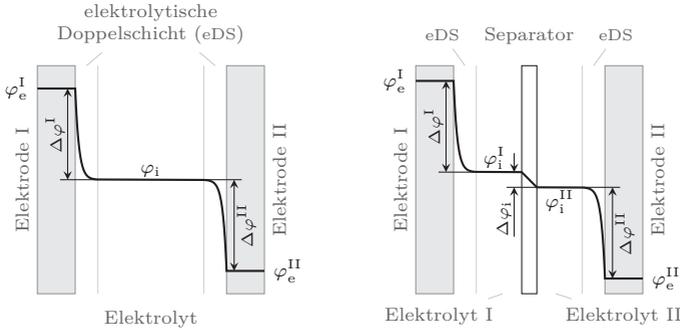
definiert werden. Diese entspricht der Summe der beiden GALVANISpannungen, wenn kein Strom fließt (Abbildung 2.4)

$$U^\circ = \Delta\varphi^{\text{I}} + \Delta\varphi^{\text{II}} \quad (2.19)$$

$$= (\varphi_e^{\text{I}} - \varphi_i) + (\varphi_i - \varphi_e^{\text{II}}) . \quad (2.20)$$

Befindet sich kein Separator in der Zelle, entspricht die thermodynamische Zellspannung direkt der gemessenen Potentialdifferenz.

Wird eine der Halbzellreaktionen zu einem Standard definiert, können alle anderen Reaktionen zu dieser in Bezug gesetzt werden und man erhält das



**Abbildung 2.4:** Potentialverläufe im elektrochemischen Gleichgewicht zwischen zwei Elektroden ohne und mit Separator [Sch03]

Standardpotential  $E^\circ$  für eine Halbzellreaktion bei den gegebenen Bedingungen. Als Standardelektrode wurde die Normal-Wasserstoff-Elektrode (NHE) gewählt. Sie besteht aus einem platinieren Platinplättchen, welches in eine I-aktive Lösung aus Wasserstoffionen eintaucht, die mit Wasserstoffgas bei einem Standarddruck von  $P^\circ = 1$  bar gesättigt ist. Ihr Standardpotential ist bei allen Temperaturen zu 0 V definiert worden. Da sowohl die Zellspannung als auch das Standardpotential von der Temperatur, dem Druck und der Zusammensetzung abhängen, wurde der Standardzustand bei  $T^\circ = 25^\circ\text{C}$ ,  $P^\circ = 1$  bar und  $a_i^\circ = 1$  mol/kg gewählt.

### Temperatur- und Druckabhängigkeit des Standardpotentials

Aus der differentiellen Gleichung der Freien Enthalpie

$$dG = -S dT + V dP \quad (2.21)$$

erkennt man, dass

$$\left( \frac{\partial \Delta_R G}{\partial T} \right)_P = -\Delta_R S \quad (2.22)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta_R G}{\partial P} \right)_T = -\Delta V_m \quad (2.23)$$

gelten, welche eingesetzt in Gleichung (2.18)

$$\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta_R S}{zF} \quad (2.24)$$

$$\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial P}\right)_T = \frac{\Delta V_m}{zF} \quad (2.25)$$

ergeben. Nach Integration resultiert die Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsspannung

$$E^0 = E^\circ + \frac{\Delta_R S}{zF} (T - T^\circ) \quad (2.26)$$

mit dem Standardpotential im Standardzustand  $E^\circ$ . Unter der Annahme, dass sich das Gas ideal verhält, was für viele Gase bis zu einem Druck von 10 bar zulässig ist, ergibt sich die Gleichung für die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtsspannung zu

$$E^0 = E^\circ - \frac{RT}{zF} \sum_i \nu_i^g \ln \frac{P_i}{P^\circ} \quad (2.27)$$

mit den stöchiometrischen Koeffizienten für die gasförmigen Komponenten  $\nu_i^g$ .

### Konzentrationsabhängigkeit des Standardpotentials

Für eine Zellreaktion



gilt

$$\Delta_R G = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \left( \mu_i^\circ + RT \ln \frac{a_i}{m^\circ} \right). \quad (2.29)$$

Durch Umformen ergibt sich

$$\Delta_R G = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \ln \prod \left( \frac{a_i}{m^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (2.30)$$

$$= \Delta_R G^\circ + RT \ln Q \quad (2.31)$$

mit dem Reaktionsquotienten  $Q$ .<sup>3</sup> Aus einem Vergleich mit Gleichung (2.18) folgt

$$E^\circ = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q, \quad (2.32)$$

die auch NERNST-Gleichung genannt wird.

### 2.1.4 (Elektro)Kinetik

#### Austauschstromdichte

Das elektrochemische Gleichgewicht ist, wie das chemische Gleichgewicht, dynamisch, so dass die Änderung der Molzahl auf der linken Seite der Reaktionsgleichung gleich der Änderung der Molzahl auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung ist [Tra09a]

$$N_{\text{ox}} = N_{\text{red}}. \quad (2.33)$$

Mit dem FARADAYSchen Gesetz können die Stoffströme  $N_i$  auch über den elektrischen Strom  $I$  ausgedrückt werden

$$zFN_{\text{ox}} = I_{\text{ox}} = -I_{\text{red}} = zFN_{\text{red}}. \quad (2.34)$$

Hierbei ist zu beachten, dass laut Konvention elektrochemische Reduktionen einen negativen Strom aufweisen. Aufgrund der heterogenen Reaktion ist diese von der Fläche abhängig, weshalb die Stromstärke  $I$  (üblicherweise) auf die benetzte Oberfläche der Elektroden bezogen wird

$$j = \frac{I}{S} \quad (2.35)$$

mit der Stromdichte  $j$  und der Fläche  $S$ .

Im elektrochemischen Gleichgewicht sind somit die Stromdichten in beide Richtungen identisch

$$j_{\text{ox}} = -j_{\text{red}} = j_0, \quad (2.36)$$

wobei  $j_0$  Austauschstromdichte genannt wird. Je größer die Austauschstromdichte ist, umso schneller finden beide Prozesse statt und  $j_0$  ist somit ein Maß für die Reversibilität des elektrochemischen Prozesses.

---

<sup>3</sup>Im Vergleich zur Gleichgewichtskonstanten  $K^\circ$  ist der Reaktionsquotient allgemeingültig und gilt auch für Nicht-Gleichgewichtszustände.

In elektrochemischen Reaktionen stellen die Elektroden die Katalysatoren dar. Vergleicht man zwei Katalysatoren für eine gegebene chemische Reaktion miteinander, so ist derjenige der bessere Katalysator, der eine höhere Austauschstromdichte zeigt. Die Austauschstromdichte ist jedoch nur indirekt bestimmbar (siehe Abschnitt über die Durchtrittsüberspannung), weil der messbare Strom die Summe der beiden Stromdichten ist, welche im Gleichgewicht

$$j = j_{\text{ox}} + j_{\text{red}} = 0 \quad (2.37)$$

ist.

### Überspannung

Aus einer Verschiebung des Potentials  $E^4$  weg vom Standardpotential  $E^\circ$  resultiert ein Nettostromfluss  $j$  durch die Zelle. Die Differenz der Potentiale wird als „Überspannung“

$$\eta = E - E^\circ \quad (2.38)$$

bezeichnet und ist ein Maß für die elektrische Energie, die benötigt wird, um Reaktionswiderstände zu überwinden [Tra09a]. Ist die Überspannung positiv (anodisch), werden Oxidationsreaktionen (Anodenreaktionen) bevorzugt. Entsprechend werden bei negativen (kathodischen) Überspannungen Reduktionsreaktionen (Kathodenreaktionen) bevorzugt.

Bei den Überspannungen werden verschiedene Arten wie

- Durchtrittsüberspannung,
- Reaktionsüberspannung,
- Diffusionsüberspannung und
- OHMSche Verluste

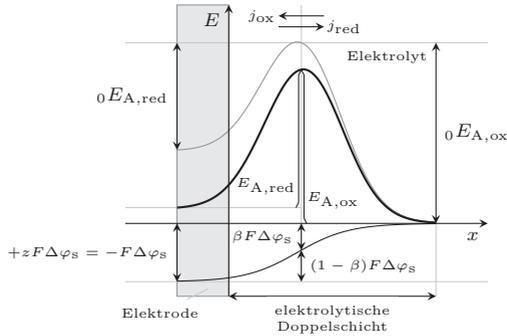
unterschieden.

Zur Klärung der ersten beiden genannten Überspannungen unterteilen wir die Elektrodenreaktion, wie auch in der chemischen Reaktionstechnik, in Teilreaktionen auf, wobei mindestens eine Reaktion eine Durchtrittsreaktion ist; hier am Beispiel des VOLMER–TAFEL-Mechanismus für die Wasserstoffentwicklung

---

<sup>4</sup>im Gegensatz zu  $\varphi$  ist  $E$  auf das Potential einer Referenzelektrode bezogen.





**Abbildung 2.5:** Potentialabhängigkeit der Aktivierungsenergien von der Potentialdifferenz in der starren Doppelschicht  $\Delta\varphi_s$  (für  $\Delta\varphi_s > 0$ ) [Vet61]

Zur Verdeutlichung der potentialabhängigen Aktivierungsenergie betrachten wir zunächst noch einmal das Gleichgewicht aus kinetischer Sicht, bei dem

$$k'_{\text{ox}} c_{\text{red}} = k'_{\text{red}} c_{\text{ox}} , \quad (2.42)$$

mit den heterogenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k'_{\text{ox}}$  und  $k'_{\text{red}}$  und den Konzentrationen der reduzierten und oxidierten Spezies  $c_{\text{red}}$  und  $c_{\text{ox}}$ , gilt.<sup>5</sup> Analog zur Aktivierungsenergie bei chemischen Reaktionen wird der Ansatz für die Geschwindigkeitskonstanten

$$k'_{\text{ox}} = k_0 \exp \left[ -\frac{E_{A,\text{ox}}}{RT} \right] = k_0 \exp \left[ -\frac{{}_0E_{A,\text{ox}} - \beta F \Delta\varphi_s}{RT} \right] \quad (2.43)$$

$$k'_{\text{red}} = k_0 \exp \left[ -\frac{E_{A,\text{red}}}{RT} \right] = k_0 \exp \left[ -\frac{{}_0E_{A,\text{red}} + (1 - \beta) F \Delta\varphi_s}{RT} \right] , \quad (2.44)$$

mit der Standardgeschwindigkeitskonstanten  $k_0$ , angenommen. Unter Berücksichtigung einer Bezugelektrode<sup>6</sup> und dem Zusammenfassen aller Konstanten in den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{ox}}$  und  $k_{\text{red}}$  ergibt sich für den allgemeinen

<sup>5</sup>Exakt sind hier die Konzentrationen innerhalb der jeweiligen Phasen weit weg von der Oberfläche der Elektrode gemeint. Siehe den Abschnitt über die Reaktionsüberspannung.

<sup>6</sup>Als Bezugelektrode wurde die NHE gewählt, die schon in Abschnitt 2.1.3 beschrieben wurde.

Fall des Gleichgewichts

$$k_{\text{ox}}c_{\text{red}} \exp \left[ \frac{\beta z F}{RT} E^\circ \right] = k_{\text{red}}c_{\text{ox}} \exp \left[ -\frac{(1-\beta)zF}{RT} E^\circ \right]. \quad (2.45)$$

Zusammen mit dem FARADAY-Gesetz ergibt sich wieder die Austauschstromdichte

$$\begin{aligned} j_0 &= j_{\text{ox}} = zFk_{\text{ox}}c_{\text{red}} \exp \left[ \frac{\beta z F}{RT} E^\circ \right] \\ &= -j_{\text{red}} = zFk_{\text{red}}c_{\text{ox}} \exp \left[ -\frac{(1-\beta)zF}{RT} E^\circ \right]. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Bewegt man sich nun weg vom Gleichgewicht, wird  $E^\circ$  durch  $E = E^\circ + \eta$  mit der in Gleichung (2.38) gegebenen Definition für die Überspannung ersetzt. Damit ergibt sich für die Teilstromdichten

$$j_{\text{ox}} = zFk_{\text{ox}}c_{\text{red}} \exp \left[ \frac{\beta z F E^\circ}{RT} + \frac{\beta z F \eta}{RT} \right] \quad (2.47)$$

$$j_{\text{red}} = -zFk_{\text{red}}c_{\text{ox}} \exp \left[ -\frac{(1-\beta)zF E^\circ}{RT} - \frac{(1-\beta)zF \eta}{RT} \right] \quad (2.48)$$

und nach Einführen der Austauschstromdichte (Gleichung (2.46))

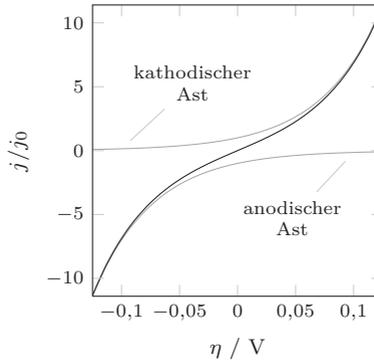
$$j_{\text{ox}} = j_0 \exp \left[ \frac{\beta z F \eta}{RT} \right] \quad (2.49)$$

$$j_{\text{red}} = -j_0 \exp \left[ -\frac{(1-\beta)zF \eta}{RT} \right]. \quad (2.50)$$

Die netto fließende Stromdichte ergibt sich damit mit Gleichung (2.37) zu

$$j = j_{\text{ox}} + j_{\text{red}} = j_0 \left\{ \underbrace{\exp \left[ \frac{\beta z F \eta}{RT} \right]}_{\text{anodischer Ast}} - \underbrace{\exp \left[ -\frac{(1-\beta)zF \eta}{RT} \right]}_{\text{kathodischer Ast}} \right\}. \quad (2.51)$$

Diese Gleichung wird auch BUTLER–VOLMER-Gleichung (BV-Gleichung) genannt und gibt das Stromdichte–Überspannungs-Verhalten bei reiner Durchtrittsüberspannung wieder (Abbildung 2.6). Korrekterweise müsste deshalb in



**Abbildung 2.6:** Stromdichte–Überspannungskurve nach der BV-Gleichung, die die Anteile an der Gesamtstromdichte zeigt. Für  $\beta = 0,5$  und  $RT/zF = 25,7 \text{ mV/Dekade}$

den vorherigen Überlegungen  $\eta$  durch  $\eta_D$  ersetzt werden, worauf jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet wurde.

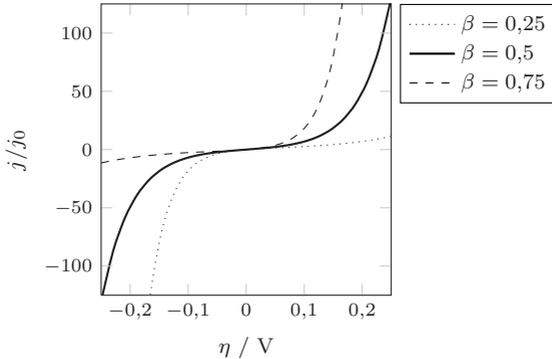
Wie in Abbildung 2.6 für  $\beta = 0,5$  zu sehen ist, sind die anodischen und kathodischen Stromdichten punktsymmetrisch zum Ursprung, was bedeutet, dass die Hin- und Rückreaktion gleichermaßen gehemmt sind. Abbildung 2.7 zeigt, wie sich die Äste verschieben, wenn entweder die anodische ( $\beta = 0,25$ ) oder die kathodische Reaktion ( $\beta = 0,75$ ) stärker gehemmt ist.

Bei Betrachtung der Grenzfälle für die BV-Gleichung, bei denen der Betrag der Überspannung jeweils sehr groß wird, zeigt sich, dass jeweils ein Ast der BV-Gleichung vernachlässigt werden kann (siehe auch Abbildung 2.6) und es ergibt sich

$$j \approx j_{\text{ox}} = j_0 \exp \left[ \frac{\beta z F \eta}{RT} \right] \quad \text{für } \eta \gg \frac{RT}{zF} \quad (2.52)$$

$$j \approx j_{\text{red}} = -j_0 \exp \left[ -\frac{(1-\beta)zF\eta}{RT} \right] \quad \text{für } \eta \ll -\frac{RT}{zF} . \quad (2.53)$$

Durch Logarithmieren und Umformen erhält man schließlich zwei Geradengleichungen, mit denen aus experimentellen Daten die Austauschstromdichte aus dem Schnittpunkt mit der  $\lg j$ -Achse und der Symmetriefaktor aus der



**Abbildung 2.7:** Stromdichte–Überspannungskurve nach der BV-Gleichung für verschiedene Symmetriefaktoren. Für  $RT/zF = 25,7 \text{ mV/Dekade}$

Steigung der Geraden bestimmt werden kann (Abbildung 2.8)

$$\eta = -\frac{\ln 10 RT}{\beta z F} \lg j_0 + \frac{\ln 10 RT}{\beta z F} \lg i \quad (2.54)$$

$$= \frac{\ln 10 RT}{(1-\beta)zF} \lg j_0 - \frac{\ln 10 RT}{(1-\beta)zF} \lg i . \quad (2.55)$$

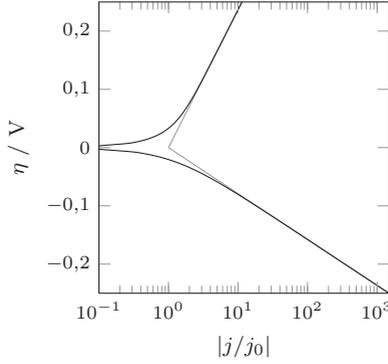
Diese Geraden/Gleichungen werden auch als TAFEL-Geraden/-Gleichungen bezeichnet. Die Steigung

$$T_s = \frac{\ln 10 RT}{\beta z F} \quad (2.56)$$

wird TAFEL-Steigung genannt. Auch hier gilt nach wie vor, dass dies reine Durchtrittsüberspannung voraussetzt und somit keine anderen Effekte eine Rolle spielen.

### Reaktionsüberspannung

Bei den bisherigen Betrachtungen gingen wir davon aus, dass die Konzentrationen der aktiven Spezies an der Elektrodenoberfläche gleich den Konzentrationen im Inneren der jeweiligen Phasen sind. Dies muss jedoch nicht so sein. Wenn z. B. die chemische Reaktion vor der Durchtrittsreaktion (bei der Elektrodenreaktion) entsprechend langsam ist, kann die Konzentration der aktiven Spezies



**Abbildung 2.8:** Halblogarithmische Darstellung der BV-Gleichung mit den beiden TAFEL-Geraden ( $\beta = 0,25$ )

an der Elektrode geringer als im Inneren des Elektrolyten sein. Um dies zu berücksichtigen, formuliert man die konzentrationsabhängige BV-Gleichung zu

$$j = j_0 \left\{ \frac{c_{\text{red}}^{\text{surf}}}{c_{\text{red}}} \exp \left[ \frac{\beta z F \eta}{RT} \right] - \frac{c_{\text{ox}}^{\text{surf}}}{c_{\text{ox}}} \exp \left[ -\frac{(1 - \beta) z F \eta}{RT} \right] \right\}, \quad (2.57)$$

mit den Konzentrationen im Inneren der jeweiligen Phasen  $c_i$  und den Konzentrationen an der Oberfläche der Elektrode  $c_i^{\text{surf}}$ . Die Überspannung ist hier die Summe aus der Durchtrittsüberspannung und der Reaktionsüberspannung

$$\eta = \eta_D + \eta_R \quad (2.58)$$

und wird auch als Konzentrationsüberspannung ( $\eta_c$ ) bezeichnet [Vet61].

Ist die Überspannung wieder entsprechend hoch, kann für die anodische Reaktion der kathodische Ast der BV-Gleichung vernachlässigt werden und es resultiert durch Umformen die Gleichung

$$\eta = \frac{RT}{\beta z F} \left( \ln \frac{j}{j_0} + \ln \frac{c_{\text{red}}}{c_{\text{red}}^{\text{surf}}} \right). \quad (2.59)$$

Ein Vergleich zu Gleichung (2.58) ergibt für die Reaktionsüberspannung

$$\eta_R = \frac{RT}{\beta z F} \left( \ln \frac{c_{\text{red}}}{c_{\text{red}}^{\text{surf}}} \right). \quad (2.60)$$

Ein ähnlicher Vergleich für die kathodische Reaktion ergibt

$$\eta_R = -\frac{RT}{(1-\beta)zF} \left( \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{ox}}^{\text{surf}}} \right). \quad (2.61)$$

### Diffusionsüberspannung

Ab einer bestimmten Überspannung oder Stromdichte kommt ein weiterer Effekt zum Tragen. Die durch die elektrochemische Reaktion immer kleiner werdende Konzentration des Edukts vor der Elektrode muss durch Diffusion und/oder Migration aus dem Inneren des Elektrolyten ausgeglichen werden. Unter der Annahme, dass sich ein dünner stagnierender Film vor einer (nichtporösen) Elektrode befindet und der Transport der elektroaktiven Spezies ausschließlich durch Diffusion stattfindet, kann das FICKSche Gesetz angewendet werden und man erhält für den stationären Betrieb

$$j = \pm z F D_i \left( \frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_{x=0} = \pm z F D_i \frac{c_i - c_i^{\text{surf}}}{\delta} \quad (2.62)$$

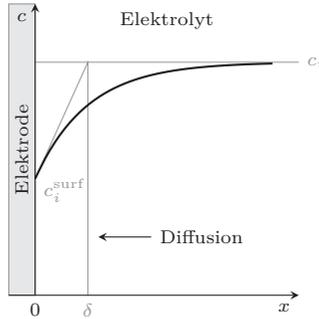
mit dem Diffusionskoeffizienten  $D_i$  und der Dicke des stagnierenden Films  $\delta$ , die auch NERNSTsche Diffusionsschicht genannt wird (Abbildung 2.9). Das Vorzeichen ist je nach Reaktion zu wählen: „+“ bei Oxidationsreaktionen und „-“ bei Reduktionsreaktionen.

Der Betrag der Stromdichte in Gleichung (2.62) strebt einem Maximum zu, wenn die Konzentration vor der Oberfläche der Elektrode minimal ( $c_i^{\text{surf}} = 0$ ) wird. Diese maximal erreichbare Stromdichte ist die Grenzstromdichte

$$j_L = \pm z F D_i \frac{c_i}{\delta}. \quad (2.63)$$

Mit Hilfe von Gleichung (2.62) und der NERNST-Gleichung (Gleichung (2.32)) wird die Diffusionsüberspannung

$$\eta_d = \mp \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_i^{\text{surf}}}{c_i} \quad (2.64)$$



**Abbildung 2.9:** Konzentrationsverlauf der elektroaktiven Spezies vor der Elektrode [Sch03; Tra09a]

definiert und man erhält zusammen mit Gleichung (2.63)

$$\eta_d = \mp \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{j}{j_L} \right). \quad (2.65)$$

Setzt sich die Gesamtüberspannung aus der Durchtrittsüberspannung und der Diffusionsüberspannung zusammen, so gilt auch hier – analog zur Konzentrationsüberspannung –

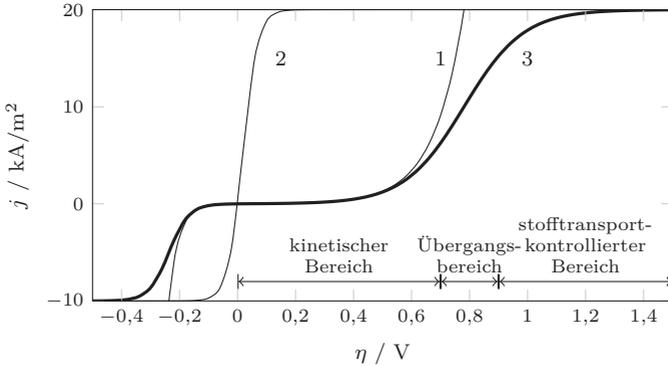
$$\eta = \eta_D + \eta_d. \quad (2.66)$$

Aus dem Umformen der obigen Gleichungen ergibt sich eine Form der BV-Gleichung, die den Durchtritt und die Diffusion der elektroaktiven Spezies berücksichtigt

$$j = \frac{j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\beta z F}{RT} \eta \right] - \exp \left[ - \frac{(1-\beta) z F}{RT} \eta \right] \right\}}{1 + \frac{j_0}{j_{L,ox}} \exp \left[ \frac{\beta z F}{RT} \eta \right] - \frac{j_0}{j_{L,red}} \exp \left[ - \frac{(1-\beta) z F}{RT} \eta \right]}. \quad (2.67)$$

Darin sind  $j_{L,ox}$  und  $j_{L,red}$  die Grenzstromdichten für die Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen.

Abbildung 2.10 zeigt Stromdichte–Überspannungskurven für die Fälle von reiner Durchtrittsreaktion (1), reiner Diffusionskontrolle (2) und der Überlagerung von Kinetik und Diffusion. Unter Vernachlässigung der Gegenreaktion



**Abbildung 2.10:** Stromdichte–Überspannungskurven für verschiedene Stofftransportbedingungen mit  $z = 1$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\beta = 0,25$ ,  $j_0 = 0,01 \text{ kA/m}^2$ ,  $j_{L,\text{ox}} = 20 \text{ kA/m}^2$  und  $j_{L,\text{red}} = 10 \text{ kA/m}^2$ . 1. kinetische Kontrolle (Gleichung (2.51)); 2. Diffusionskontrolle (Gleichung (2.67) mit  $j_0 (= 10^4 \text{ kA/m}^2) \gg j_L$ ); 3. Überlagerung von Kinetik und Diffusion (Gleichung (2.67))

vereinfacht sich Gleichung (2.67) durch Umformen von Gleichung (2.65) zu

$$j = j_L \left[ 1 - \exp \left( \mp \frac{zF}{RT} \eta_d \right) \right]. \quad (2.68)$$

Im Gegensatz zur Reaktionsüberspannung ist die Diffusionsüberspannung unabhängig vom Symmetriefaktor, wie ein Vergleich der beiden zeigt.

Wie bereits zu Beginn dieses Abschnitts beschrieben, lässt sich diese Modellvorstellung nicht auf poröse Elektroden anwenden [Pan09a]. Das liegt unter anderem daran, dass es bei porösen Elektroden aufgrund des eingedrungenen Elektrolyten keine einheitliche Filmdicke gibt.

### Ohmsche Verluste

OHMSche Verluste sind Spannungsverluste, die durch die internen Widerstände der verschiedenen Phasen in einer elektrochemischen Zelle  $R_i$  bei Stromfluss entstehen

$$U_i = I R_i \quad \text{bzw.} \quad U = \sum_i U_i = I \sum_i R_i. \quad (2.69)$$

Diese Verluste sind keine Überspannungen im eigentlichen Sinne, da sie die Reaktionsgeschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion an der Elektrode nicht direkt beeinflussen – wie es die oben genannten Überspannungen  $\eta_D$ ,  $\eta_R$  bzw.  $\eta_c$  und  $\eta_d$  tun. Technisch gesehen dissipieren OHMSche Verluste jedoch ebenfalls elektrische Energie in Wärme, so dass das Endergebnis dasselbe ist [Tra09a; Pan09a]. Deshalb werden auch die OHMSchen Verluste häufig zu den Überspannungen gezählt.

Der Widerstand hängt von der Dicke der Schicht  $\delta$ , der Querschnittsfläche  $S$  und der Leitfähigkeit der Phase  $\kappa_i$  (in S/m) ab

$$R_i = \frac{\delta}{S\kappa_i} . \quad (2.70)$$

Da sich häufig die Einflussgrößen auf den Spannungsverlust örtlich und/oder zeitlich ändern, wird üblicherweise die differentielle Form des OHMSchen Gesetzes

$$\frac{dU_i}{dx} = -\frac{j}{\kappa_i} \quad (2.71)$$

verwendet. Daraus folgt, dass die Schichtdicke möglichst klein und die Leitfähigkeit möglichst groß sein sollte, um den Spannungsverlust möglichst gering zu halten.

Oft ist auch die Stromdichte in der elektrochemischen Zelle nicht gleich verteilt, sondern eine Funktion der Zellgeometrie, den Eigenschaften der Elektrode etc. Deshalb ist es häufig schwierig, zwischen den OHMSchen Verlusten und den sonstigen Überspannungen zu unterscheiden, vor allem dann, wenn poröse Elektroden verwendet werden [Pan09a].

Ist die leitende Phase ein Elektrolyt, hängt dessen ionische Leitfähigkeit im Wesentlichen von der Art der beteiligten Ionen und deren Wanderungsgeschwindigkeit und der Konzentration ab. Mit steigender Temperatur wächst auch die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen und somit die Leitfähigkeit. Mit steigender Konzentration erhöht man zunächst auch die Anzahl der Ionen und damit der Ladungsträger, so dass sich die Leitfähigkeit verbessert. Bei hohen Konzentrationen sinkt die Leitfähigkeit jedoch wieder, da die Ionen dann Ionenpaare und Assoziate<sup>7</sup> bilden [HV05].

---

<sup>7</sup>Assoziate sind zusammenhängende Moleküle, die nach außen neutral sind.

### Zellspannung

Wird eine elektrochemische Zelle bei einem konstanten Strom betrieben, stellt sich die Zellspannung  $U_Z$  ein. Sie setzt sich aus der Summe der thermodynamischen Gleichgewichtsspannung und den auftretenden Überspannungen und OHMSchen Verlusten zusammen

$$U_Z = E^\circ(P, T, c) + \sum_i \eta_i . \quad (2.72)$$

Die auftretenden Überspannungen und OHMSche Verluste in der Zelle sind:

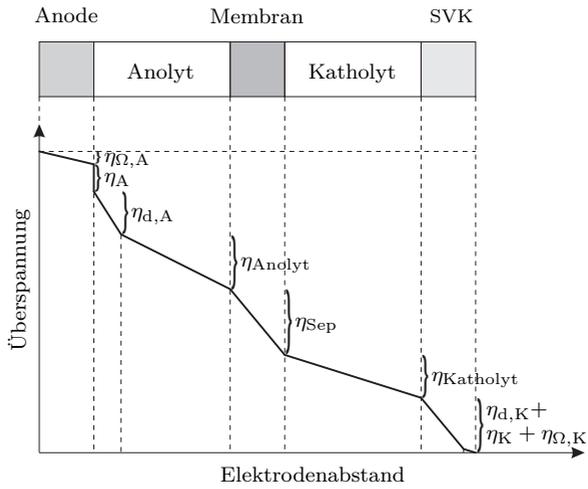
- OHMSche Spannungsabfälle in den Elektroden  $\eta_{\Omega, A}, \eta_{\Omega, K}$
- kinetische Überspannungen an den Elektroden  $\eta_A, \eta_K$
- Überspannungen aufgrund von begrenzendem Stofftransport an den Elektroden  $\eta_{d, A}, \eta_{d, K}$
- OHMScher Spannungsabfall im Elektrolyten  $\eta_{\text{Anolyt}}, \eta_{\text{Katholyt}}$
- OHMScher Spannungsabfall im Separator  $\eta_{\text{Sep}}$
- Kontaktwiderstände  $\eta_{\text{Kontakt}}$

Diese sind in Abbildung 2.11 schematisch dargestellt.

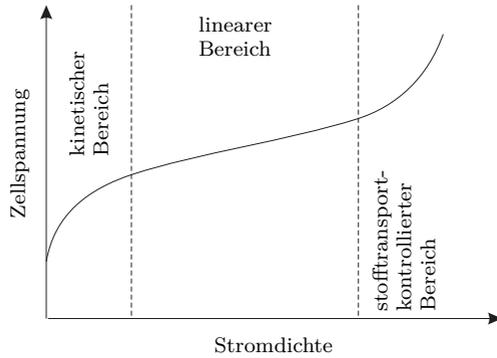
### Stromdichte–Spannungs–Kennlinien

Zur Charakterisierung eines elektrochemischen Reaktors werden sogenannte Stromdichte–Spannungs–Kennlinien aufgenommen, in dem Stromdichten vorgegeben und die dazu auftretenden Zellspannungen gemessen werden. Daraus ergeben sich für Elektrolysezellen Diagramme, wie sie beispielhaft Abbildung 2.12 zeigt.

Diese Kennlinien können in drei Bereiche aufgeteilt werden. Bei kleinen Stromdichten steigt die Zellspannung aufgrund der in diesem Bereich dominierenden kinetischen Überspannungen an den Elektroden exponentiell an. Dieser Bereich wird deshalb auch *kinetischer Bereich* genannt. Bei mittleren Stromdichten bestimmen die OHMSchen Widerstände im Elektrolyten, in der Elektrode und im Separator die Zellspannung. Weil die Zellspannung in diesem Bereich fast linear von der Stromdichte abhängt, wird dieser Bereich *linearer Bereich* genannt. Bei hohen Stromdichten schließlich steigt die Stromdichte–Spannungs–Kennlinie sehr stark an, weil hier die Edukte nicht mehr schnell genug an die Elektroden transportiert werden können. Dieser Bereich wird *stofftransportkontrollierter Bereich* genannt. An dieser Stelle sei



**Abbildung 2.11:** Auftretende Überspannungen in einer Elektrolysezelle bei Stromfluss



**Abbildung 2.12:** Beispielhafte Stromdichte–Zellspannungs-Kennlinie für eine Elektrolysezelle

noch einmal darauf hingewiesen, dass natürlich in allen drei Bereichen alle Einflüsse wirksam, jedoch nicht unbedingt dominierend sind. So können auch schon merkliche Stofftransporteinflüsse im linearen Bereich vorhanden sein (siehe Abschnitt 7.4).

## 2.2 Chloralkali-Elektrolyse

Die Chloralkali-Elektrolyse dient der Herstellung von Chlor und Natronlauge, die zu den wichtigsten anorganischen Grundchemikalien gehören. Früher war die Natronlauge das wichtigere Produkt und fand Verwendung bei der Herstellung von Seifen und in der Glasindustrie, während das Chlor lediglich als Bleich- und Desinfektionsmittel eingesetzt wurde. Heute sind die Verhältnisse umgekehrt. Viele Produkte können ohne Chlor gar nicht erst (wirtschaftlich) hergestellt werden, wie der „Chlorbaum“ in Abbildung 2.13 veranschaulicht. Dabei muss das Chlor nicht unbedingt im endgültigen Produkt enthalten sein. Die wichtigsten auf Chlor und Natronlauge basierenden Produkte und ihre Anwendungen sind in den Abbildungen 2.14 und 2.15 gezeigt. Im Jahr 2008 betrug die weltweite Chlorjahreskapazität ca. 62,8 Millionen Tonnen, wovon 12 % auf Westeuropa fielen [Wor10]. In Europa wurden im Jahr 2009 ca. 9,1 Millionen Tonnen Chlor und entsprechend 8,7 Millionen Tonnen Natronlauge hergestellt [Eur10].<sup>8</sup> Damit lagen die hergestellten Mengen im Gegensatz zum Vorjahr aufgrund der Weltwirtschaftskrise ca. 1,3 Millionen Tonnen bzw. 1,2 Millionen Tonnen niedriger [Eur09]. Im Jahr 2010 hat sich die Lage wieder etwas erholt und es wurden 10,0 Millionen Tonnen Chlor und 9,8 Millionen Tonnen Natronlauge in Europa hergestellt [Eur11a]. Die weltweite Jahreskapazität für Chlor ist im Jahr 2010 auf ca. 74 Millionen Tonnen angestiegen [CMAI2011]. Für Deutschland lässt sich abschätzen, dass im Jahr 2009 ca. 2,5 % des netto erzeugten Stromes allein in dieses Verfahren flossen. Dies verdeutlicht die Wichtigkeit dieses Verfahrens.<sup>9</sup>

### 2.2.1 Elektrodenreaktionen

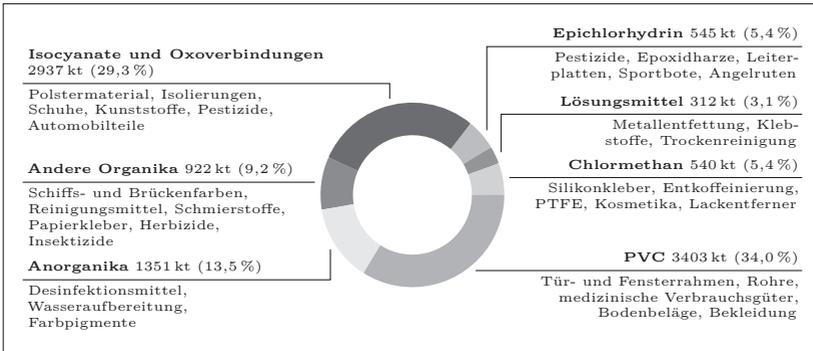
Bei der Elektrolyse von wässriger Natriumchlorid-Lösung können prinzipiell die beteiligten Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  und das Lösungsmittel Wasser reagieren.

---

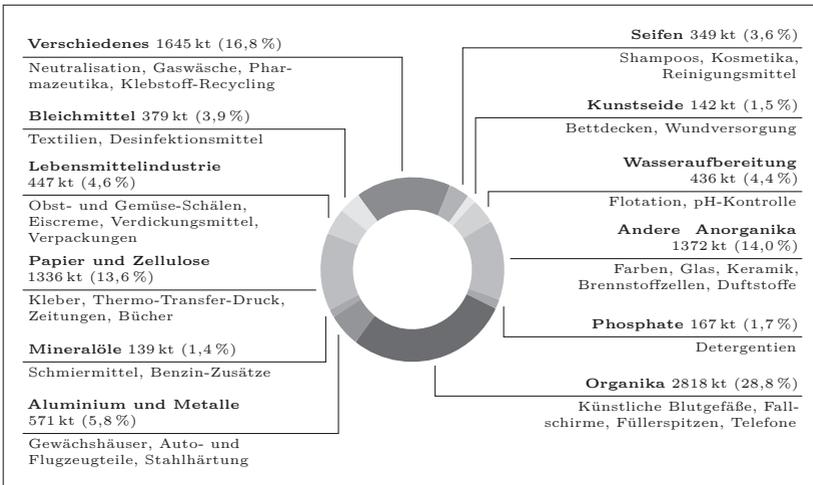
<sup>8</sup>Beim Chlor kommen jeweils noch Produktionskapazitäten durch HCl-Elektrolyse und weitere chemische Prozesse zu der Chloralkali-Elektrolyse hinzu.

<sup>9</sup>Zahlen gelten jeweils für Deutschland im Jahr 2009: Netto-Stromerzeugung: 560,5 TWh [Bun10]; Chlorproduktion: 3,955 Mt [Eur10]; Annahme, dass die mittlere Energiemenge zur Produktion von 1 t Chlor in Deutschland dem mittleren Wert von Europa entspricht (3445 kWh/t) [Eur10].

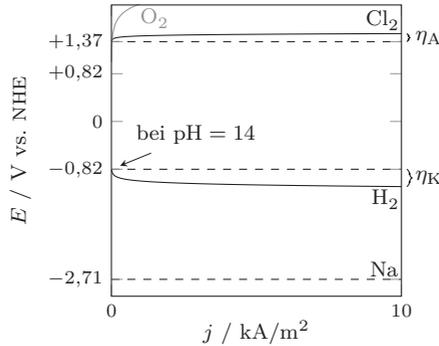




**Abbildung 2.14:** Einsatzgebiete von Chlor in Europa für das Jahr 2010 (10,010 Millionen Tonnen) [Eur11a]



**Abbildung 2.15:** Einsatzgebiete von Natronlauge in Europa für das Jahr 2010 (9,801 Millionen Tonnen) [Eur11a]



**Abbildung 2.16:** Schematisiertes Potential–Stromdichte-Diagramm einer wässrigen NaCl-Lösung (bei  $T = 25\text{ °C}$ ) [Sch03]

Somit können an der Anode Chlor und Sauerstoff entstehen.

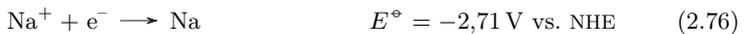


Die Reaktion zu Sauerstoff ist jedoch wegen der geringeren Austauschstromdichte im Vergleich zu der Chlorreaktion ( $\approx 10^{-6}\text{ A/m}^2$  bzw.  $\approx 10^{-4}\text{ A/m}^2$  nach [HV05, Tab. 4.1] und [CPW90]) kinetisch gehindert und führt so schon bei sehr kleinen Stromdichten zu deutlich größeren Überspannungen (Abbildung 2.16). Das entstehende Chlorgas hat eine sehr stark oxidierende Wirkung und hat früher die eingesetzten Graphit-Anoden relativ schnell zersetzt. Seit der Einführung von dimensionsstabilen Anoden (DSAs), die aus mit Ruthenium- und Iridiumoxid beschichtetem Titan bestehen, sind die Anoden beständig und haben sogar noch bessere kinetischen Eigenschaften für die Chlorentwicklung [CPW90].

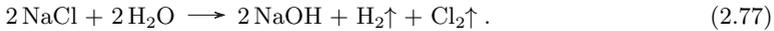
An der Kathode können lediglich Wasserstoff und Hydroxidionen nach



entstehen, da die Bildung von elementarem Natrium in wässrigen Lösungen thermodynamisch nicht möglich ist.



Die Hydroxidionen bilden zusammen mit den verbleibenden Natriumionen Natriumhydroxid. Somit lautet die Gesamtreaktion bei der Elektrolyse von wässriger Natriumchlorid-Lösung



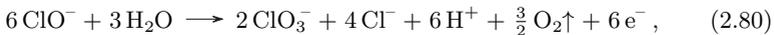
Neben der Bildung dieser Primärprodukte kann es zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen, wenn die gebildeten Produkte durch Gasblasenrührung, Diffusion oder Migration aufeinander treffen



Dabei liegt das Gleichgewicht fast vollständig auf der Seite des gebildeten Hypochlorits [HV05].

$$K_c(20^\circ\text{C}) = \frac{[\text{ClO}^-][\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_2][\text{OH}^-]^2} = 1,2 \cdot 10^{17} \quad (2.79)$$

An der Anode wird das Hypochlorit dann zum Chlorat oxidiert



wodurch das Chlorgas durch Sauerstoff verunreinigt wird und die Stromausbeute bezüglich des Chlorgases sinkt. Für die technische Durchführung muss daher dafür gesorgt werden, dass entweder keine Hydroxidionen in den Anodenraum gelangen oder erst gar keine Hydroxidionen in der elektrochemischen Zelle gebildet werden.

### 2.2.2 Technisch eingesetzte Verfahren

Aus den vorangegangenen Überlegungen entwickelten sich drei verschiedene Verfahren [Sch+11]:

- das Diaphragmaverfahren (Griesheim-Zelle) im Jahr 1885,
- das Amalgamverfahren (CASTNER-KELLNER-Zelle) im Jahr 1892 und
- das Membranverfahren im Jahr 1970.

Beim zweiten Verfahren wird – entsprechend der Namensgebung des Verfahrens – durch die Bildung eines Amalgams ( $\text{NaHg}_x$ ) an der Kathode die Bildung der Hydroxidionen verhindert, um die oben genannte unerwünschte Nebenreaktion (2.78) zu verhindern. Erst in einem zweiten Schritt werden die Produkte

Natronlauge und Wasserstoff in einem Zersetzer aus dem Amalgam gemäß



gebildet. Bei den anderen beiden Verfahren werden jeweils ein Diaphragma oder eine Membran – ebenfalls entsprechend der Namensgebung der Verfahren – als Separatoren eingesetzt.

Im Folgenden soll nur noch auf das Membranverfahren eingegangen werden. Es ist das modernste und wirtschaftlichste Verfahren (siehe auch Tabelle 2.1), so dass alle neu gebauten Anlagen nach diesem Verfahren gebaut werden. In Europa stellen inzwischen Anlagen mit dem Membranverfahren mehr als 50 % der Produktionskapazität bereit, was der freiwilligen Verpflichtung der Betreiber der Anlagen zu verdanken ist, alle Amalgamanlagen bis 2020 auf das Membranverfahren umzustellen [Eur10].

Beim Membranverfahren verhindert eine Kationen-Austauscher-Membran (KAM) das Wandern von Hydroxidionen aufgrund von Migration und Diffusion in den Anodenraum. Dabei werden hohe Anforderungen an die Membran gestellt, wie eine hohe  $\text{Na}^+$ -Leitfähigkeit, Langzeitstabilität, hohe elektrische Leitfähigkeit und mechanische Widerstandsfähigkeit. Diesen Anforderungen wurden die Ende der 1960er Jahre entwickelten Perfluorsulfonat- bzw. Perfluorcarboxylat-Membranen gerecht, die z. B. von DuPont unter dem Namen Nafion<sup>®</sup> vertrieben werden. Sie sind nur wenige Zehntel Millimeter dick und halten den Betriebsbedingungen (90 °C, 300 g/L NaCl im Anodenraum und ca. 32 % NaOH im Kathodenraum) stand. Innerhalb der Membran kommt es zu einem pH-Sprung, der durch den sauren Anolyten und den alkalischen Katholyten hervorgerufen wird. Um diesem standzuhalten und ein Fouling durch  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{SiO}_2$  zu vermeiden, werden besondere Reinheitsanforderungen an die Sole gestellt [Sch03]. Deshalb dürfen in Summe nur < 20 ppb an Verunreinigungen in der Sole enthalten sein. Die oben genannten Ionen fallen sonst entweder als schwerlösliche Hydroxide in der Membran aus oder belegen deren Oberfläche. Dies führt zur Verringerung der Leitfähigkeit und zum Verlust der Ionenselektivität der Membran [Sch+11].

Ein Vergleich der Vor- bzw. Nachteile der jeweiligen Verfahren sind in den Tabellen 2.1 und 2.2 gegeben. Für weiterführende Literatur zum Thema Chloralkali-Elektrolyse wird [HV05; OBH05a; Sch03; Sch+11; KB07] empfohlen.

**Tabelle 2.1:** Verfahrensvergleich der drei Chloralkali-Prozesse [Sch03]

Parameter	Einheit	Amalgam	Diaphragma	Membran
Zellspannung	V	4,4	3,4	3,0
Stromdichte	kA/m <sup>2</sup>	10	2,3	4
Cl <sub>2</sub> -Reinheit	%	98-99	96,5-98	97-99,5
O <sub>2</sub> in Cl <sub>2</sub>	%	0,1-0,3	0,5-2,0	0,5-2,0
H <sub>2</sub> -Reinheit	%	> 99,9 <sup>a</sup>	> 99,9	> 99,9
NaOH-Konzentration vor dem Eindampfen	%	50	12	35
Cl <sup>-</sup> in 50 % NaOH	%	0,005	0,025-1,0	0,005
Anforderung an die Solequalität		gering	hoch	sehr hoch
spez. Energiebedarf für 1 t Cl <sub>2</sub> und 1,13 t NaOH				
- vor dem Eindampfen	kWh	3100-3400	2300-2900	2200-2600
- Eindampfen	kWh	0	800-1000	200-400
- Gesamtenergiebedarf	kWh	3100-3400	3100-3900	2400-3000
NaOH-Produktion pro Zelle	t/a	5000	1000	100
Flächenbedarf pro 10 <sup>5</sup> t <sub>NaOH</sub> /a	m <sup>2</sup>	3000	5300	2700

<sup>a</sup> enthält Spuren von Quecksilber

**Tabelle 2.2:** Vor- und Nachteile der drei Chloralkali-Prozesse  
[Sch+11, Tab. 18]

Verfahren	Vor- bzw. Nachteile
<b>Amalgam</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>⊕ 50%ige NaOH direkt aus der Zelle</li> <li>⊕ hohe Produktreinheit</li> <li>⊕ einfache Solereinigung</li> <li>⊖ Gebrauch von Quecksilber</li> <li>⊖ hohe Solereinheit erforderlich</li> <li>⊖ hohe Kosten für Zellbetrieb</li> <li>⊖ großer Aufwand für Umwelttechnik</li> <li>⊖ großer Raumbedarf</li> </ul>
<b>Diaphragma</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>⊕ geringe Anforderung an Solequalität</li> <li>⊕ geringer spez. Energieverbrauch</li> <li>⊖ Asbestdiaphragmen</li> <li>⊖ geringe NaOH-Reinheit</li> <li>⊖ geringe Cl<sub>2</sub>-Reinheit</li> <li>⊖ hohe Kosten für Aufkonzentration der Lauge</li> <li>⊖ Zelle empfindlich gegenüber Druckschwankungen</li> </ul>
<b>Membran</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>⊕ geringer spez. Energieverbrauch</li> <li>⊕ geringe Investitionskosten</li> <li>⊕ relativ niedrige Betriebskosten</li> <li>⊕ hohe Laugenreinheit</li> <li>⊕ unempfindlich gegenüber Lastwechseln und Abschaltungen</li> <li>⊖ sehr hohe Solereinheit erforderlich</li> <li>⊖ hohe O<sub>2</sub>-Konzentration im Chlor</li> <li>⊖ hohe Membrankosten</li> </ul>

### 2.2.3 Membranverfahren mit Sauerstoffverzehr-Kathode

Das klassische Membranverfahren, wie es im vorigen Abschnitt beschrieben wurde, ist technisch sehr ausgereift. Weitere Optimierungen bringen nur noch wenige Zehntel Volt an Spannungsreduzierung. Um die Zellspannung dennoch um einen großen Betrag zu verkleinern, bleibt als einzige Möglichkeit eine der Zellreaktionen zu verändern. Unter den Randbedingungen, dass weiterhin NaCl als Ausgangsstoff dient und die Hauptprodukte Cl<sub>2</sub> und NaOH entstehen sollen, kommt wirtschaftlich (Kathodenpotential deutlich größer  $-0,9\text{ V}$  vs. NHE, zusätzliche Edukte ähnlich preiswert wie Wasser, ausreichend hohe Stromdichte [HV05]) nur noch die Reduktion von Sauerstoff nach

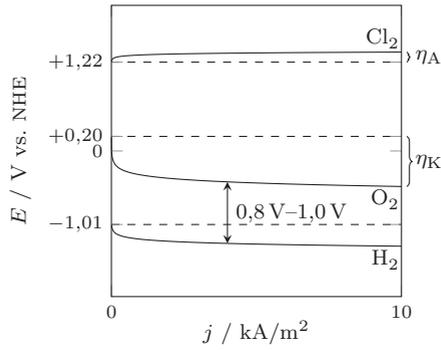


mit einem Standardpotential unter Elektrolysebedingungen (siehe vorherigen Abschnitt) von  $+0,20\text{ V}$  vs. NHE, in Frage. Dadurch kann die Zellspannung von  $2,8\text{ V}$  bei  $4\text{ kA/m}^2$  [Uhd09] auf etwa  $2,0\text{ V}$  gesenkt werden [Bul+09]. Die theoretisch mögliche Potentialdifferenz von  $1,2\text{ V}$  wird wegen der hohen Überspannung von der Sauerstoffreduktion im Vergleich zur Wasserstoffentwicklung nicht erreicht (Abbildung 2.17<sup>10</sup>).

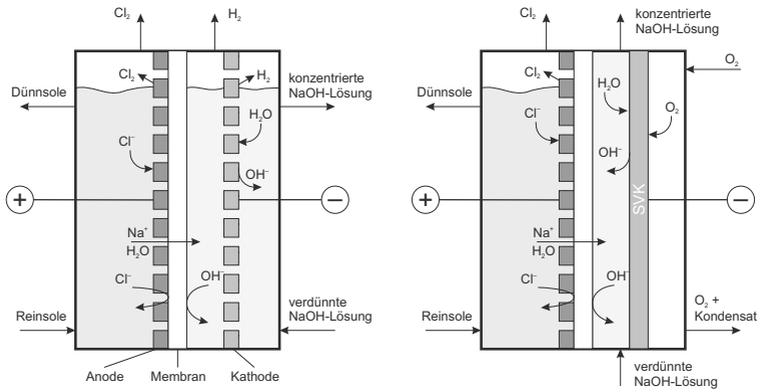
Weil sich nur sehr wenig Sauerstoff unter den Bedingungen der Elektrolyse in Natronlauge löst (wenige  $\text{mmol/m}^3$ ) [CAD00a; CAD00b], muss die sogenannte „Sauerstoffverzehr-Kathode (SVK)“ als Gasdiffusionselektrode (GDE) ausgelegt werden. Dabei diffundieren der Elektrolyt von der einen Seite und das Gas von der anderen Seite in die poröse Elektrode und die elektrochemische Reaktion findet in der Nähe der 3-Phasengrenzfläche statt. Die Reaktion kann durch direkten oder indirekten Kontakt stattfinden. Beim direkten Kontakt reagiert der gasförmige Sauerstoff direkt an der 3-Phasengrenzfläche mit dem Wasser des Elektrolyten und den Elektronen der festen Elektrode, wohingegen beim indirekten Kontakt gelöster Sauerstoff an der Grenzfläche Elektrolyt-Elektrode reagiert, der von der Grenzfläche Gas-Elektrolyt dort hin diffundiert ist [Mou+08]. In Abbildung 2.18 ist ein Vergleich zwischen dem klassischen Membranverfahren und dem Membranverfahren mit SVK-Technologie dargestellt.

Für einen ökonomischen Betrieb werden an die SVK ähnlich hohe Anforderungen gestellt wie an die Membran [Mou+08; HV05]. Sie müssen

<sup>10</sup>Die Diskrepanz zu den oben genannten Zellspannungen und den im Diagramm gezeigten Potentialen ist auf die nicht dargestellten OHMSchen Verluste in Anolyt, Membran und Katholyt zurückzuführen.



**Abbildung 2.17:** Schematisiertes Potential-Stromdichte-Diagramm beim Membranverfahren mit und ohne SVK unter Elektrolysebedingungen



**Abbildung 2.18:** Schematische Darstellungen einer klassischen Chloralkali-Elektrolysezelle des Membranverfahrens (links) und einer Zelle mit einer SVK

- chemisch beständig unter den Elektrolysebedingungen (konzentrierte Natronlauge bei Temperaturen bis 90 °C) sein,
- eine hohe mechanische Beständigkeit in technischen Elektrolyseuren mit mehreren m<sup>2</sup> Fläche besitzen,
- eine hohe elektrochemische Aktivität aufweisen,
- eine möglichst große 3-Phasengrenze bei geringer Dicke zur Verfügung stellen, ohne dass Gas zur Elektrolytseite und Elektrolyt zur Gasseite durchbrechen, wofür eine geeignete hydrophob/hydrophile Porenstruktur benötigt wird,
- eine hohe Stofftransportrate für den Sauerstoff aufweisen,
- eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen, um OHMSche Verluste zu minimieren,
- eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzen, um entstehende Reaktionswärmen und dissipierte Wärmen abführen zu können,
- kostengünstig und
- langzeitstabil sein.

Aus diesen Überlegungen haben sich unterschiedliche Elektroden mit verschiedenen elektroaktiven Materialien entwickelt. Unter Normalbedingungen (1-molare NaOH-Lösung und 25 °C) ist Platin der beste Katalysator für die Sauerstoffreduktion. Da Platin jedoch sehr teuer ist,<sup>11</sup> wird es üblicherweise nicht rein, sondern als Platin-Kohlenstoff-Elektrode eingesetzt. Ein Nachteil dieser Elektroden ist jedoch, dass der Kohlenstoff unter der Potentiallage (Ruhepotential) O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup> nicht beständig ist und diese Elektroden deshalb relativ schnell degradieren [Sug+03]. Es hat sich jedoch gezeigt, dass Silber unter Elektrolysebedingungen eine ähnlich hohe Aktivität für die Sauerstoffreduktion zeigt wie Platin [Cha+02]. Aufgrund des deutlich niedrigeren Preises von Silber<sup>12</sup> oder Silberoxid und der deutlich geringeren Degradation solcher Elektroden stellen diese Elektroden eine echte Alternative dar. Für weitere Details zur Historie und dem aktuellen Stand rund um das Thema „Sauerstoffverzehr-Kathoden in der Chloralkali-Elektrolyse“ sei auf den Übersichtsartikel von Moussallem u. a. verwiesen [Mou+08].

Wie bereits erwähnt, kann mit dieser Technologie die Zellspannung um 0,8 V gesenkt werden, was einer Einsparung von rund 30 % bei den elektrischen Betriebskosten entspricht. Dies entspricht ebenfalls einer Reduktion der

---

<sup>11</sup>Tagespreis am 2012-10-09: 42 217 €/kg von <http://www.finanzen.net/rohstoffe/platinpreis/euro>

<sup>12</sup>Tagespreis am 2012-10-09: 844 €/kg von <http://www.finanzen.net/rohstoffe/silberpreis/euro>

CO<sub>2</sub>-Emissionen von ca. 2,3 Millionen Tonnen allein in Deutschland.<sup>13</sup> Es muss jedoch bedacht werden, dass kein Wasserstoff mehr erzeugt wird, der chemisch oder thermisch genutzt werden kann, und dass reiner Sauerstoff benötigt wird, der durch eine Luftzerlegungsanlage bereit gestellt werden muss. In [MPT09] konnte gezeigt werden, dass bei den aktuellen Strompreisen das Membranverfahren mit den Sauerstoffverzehr-Kathoden wirtschaftlich sein kann, wenn der bei der konventionellen Membrantechnologie erzeugte Wasserstoff nicht chemisch weiter verwendet wird. Die Bayer MaterialScience AG ist davon ebenfalls überzeugt und hat im Juli 2011 eine Pilotanlage mit der neuen Technologie mit einer Jahreskapazität von 20 kt Chlor in Betrieb genommen [CHE11a; CHE11b; FAZ11; Wal11]. Sollte die Anlage weiterhin erfolgreich betrieben werden können, wird der neue Stand der Technik in Kürze wohl „Membranverfahren mit Sauerstoffverzehr-Kathode“ lauten.

### 2.3 Mathematische Modellierung

Eine Definition der mathematischen Modellierung lautet: Bei der mathematischen Modellierung werden Gleichungen entwickelt, die es nach ihrer entsprechenden Lösung ermöglichen, die Eigenschaften des betrachteten Systems zu bewerten [Cos09]. Dabei kann das betrachtete System völlig verschiedene Größen annehmen; von der Halbzelle bis hin zu ganzen Stacks. Die Eigenschaften oder Ziele der Modellierung können zum Beispiel sein,

- ein besseres Verständnis über die physikalisch-chemischen Phänomene des untersuchten Systems zu bekommen,
- lokales Verhalten vorherzusagen,
- möglicherweise gefährliche Effekte wie Hot Spots zu identifizieren, die zu irreversiblen Schäden führen können oder
- das untersuchte System in Bezug auf Design und/oder Betriebsbedingungen zu optimieren.

Die mathematische Modellierung sollte immer durch Experimente unterstützt werden, um Parameter festzulegen oder Annahmen im Modell überprüfen zu können. Eine Kombination aus Experiment und Modell bietet somit die Möglichkeit, auch Eigenschaften und Phänomene zu verstehen, die durch reines

---

<sup>13</sup>Berechnet mit den in Fußnote 9 angegebenen Werten und dem vorläufigen Wert für den CO<sub>2</sub>-Emissionsfaktor für den deutschen Energiemix in Deutschland für das Jahr 2009 von 575 g/kWh aus [Umw10].

Experimentieren nur sehr schwer oder gar unmöglich zugänglich wären oder nicht separierbare vielseitige Wechselwirkungen haben [Cos09; GC12].

### 2.3.1 Modelltypen

Genau genommen beschreiben die obigen Ausführungen schon einen speziellen Typen eines mathematischen Modells, nämlich die *mechanistischen Modelle*. Im Falle von elektrochemischen Zellen als zu untersuchendes System basieren sie auf physikalisch-chemischen Gleichungen zur Beschreibung der Erhaltung von Masse, Energie, Impuls und Ladung in jeder Phase und für jede Komponente. Sie beinhalten auch die Thermodynamik und Kinetik der chemischen und elektrochemischen Reaktionen und berechnen üblicherweise die Potentialverläufe in der Elektrode und im Elektrolyten sowie den Konzentrationsverlauf des Elektrolyten. Häufig sind diese Modelle sehr komplex, weil die abhängigen Variablen in den zugrunde liegenden Gleichungen nichtlinear miteinander gekoppelt sind und die kinetischen sowie Transportparameter nicht konstant sind [Shi09].

Dem gegenüber stehen die sogenannten *empirischen Modelle*, die den zu untersuchenden Sachverhalt mit Hilfe von mathematischen Gleichungen beschreiben, die nicht auf Naturgesetzen beruhen. Dazu sind zwingend empirische Untersuchungen des Systems notwendig – im Gegensatz zu den mechanistischen Modellen. In der Elektrochemie werden empirische Modelle häufig benutzt, um zum Beispiel Zellspannungs–Stromdichtekurven zu beschreiben. Eine Gleichung, die die Durchtrittsüberspannungen  $\eta_D$ , die OHMschen Verluste  $\eta_\Omega$  und die Diffusionsüberspannungen  $\eta_d$  berücksichtigt, lautet

$$\begin{aligned} U_Z &= E^\circ + \eta_D + \eta_\Omega + \eta_d \\ &= E^\circ + T_s \ln \left( \frac{j}{j_0} \right) + j R_Z + m \exp(n j), \end{aligned}$$

mit der thermodynamischen Gleichgewichtsspannung  $E^\circ$ , der TAFEL-Steigung  $T_s$ , der Stromdichte  $j$ , der Austauschstromdichte  $j_0$ , dem Zellwiderstand  $R_Z$  und den empirischen Konstanten für den Stofftransport  $m$  und  $n$  [ZY09]. Der Vorteil solcher Modelle ist, dass sie es erlauben, auf einfache Weise experimentelle Daten auszuwerten und miteinander zu vergleichen. Die Modelle sind sehr flexibel und aufgrund der analytischen Gleichungen<sup>14</sup> relativ leicht auszuwerten [Shi09; ZY09].

<sup>14</sup>Analytische Gleichungen/Analytische Funktionen sind Funktionen, die beliebig oft differenzierbar und in einer konvergenten Potenzreihe entwickelbar sind.

Es gibt auch eine Kombination der beiden Modelle, die *semiempirischen Modelle*. In diesen Modellen werden neben den theoretisch hergeleiteten algebraischen und Differentialgleichungen auch eine Reihe von empirischen Gleichungen verwendet, wenn bestimmte Phänomene nur schwer zu modellieren oder noch nicht gut verstanden sind [CM05].

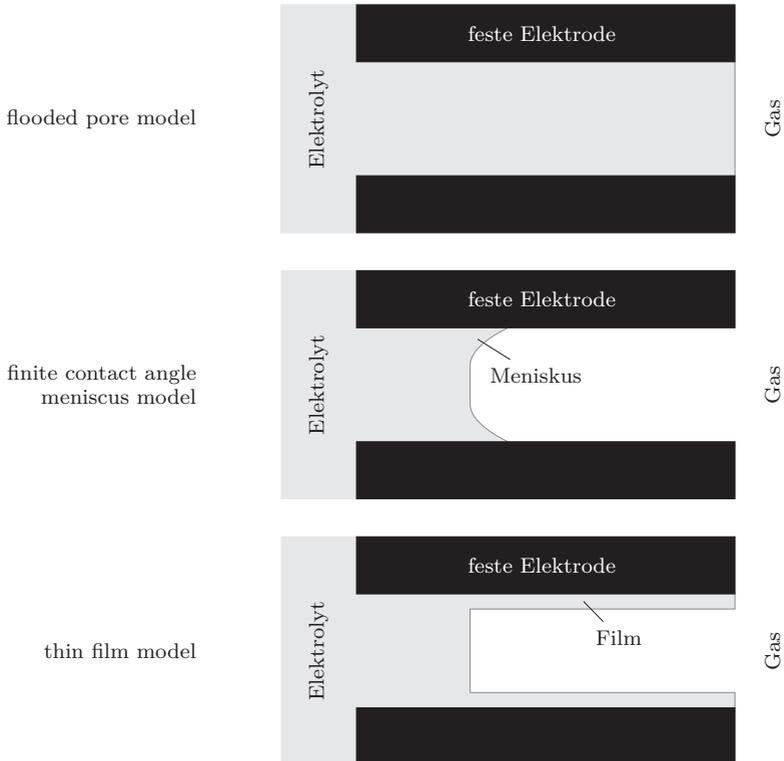
Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass es bei der Modellierung von elektrochemischen Zellen noch einen weiteren Typ von Modell gibt – die *elektrischen Modelle* oder auch *Modelle elektrischer Ersatzschaltbilder* (engl.: *electric circuit models*) genannt. Diese Modelle bestehen aus Spannungsquellen, Widerständen und Kondensatoren, mit denen – wie der Name der Modelle schon sagt – ein elektrisches Ersatzschaltbild gebaut wird, dessen Verhalten dem des untersuchten Systems entspricht [Shi09].

### 2.3.2 Mechanistische Modelle

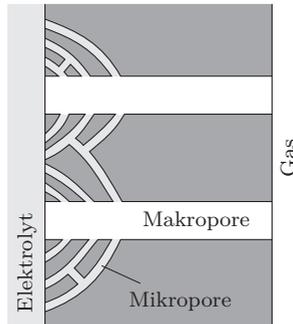
In diesem Abschnitt werden die verschiedenen entwickelten mechanistischen Modelle zur Beschreibung von Gasdiffusionselektroden kurz beschrieben.

Das einfachste aller Modelle wurde von Austin u. a. entwickelt und wird *simple pore model*, *flooded pore model* und auch *finite contact angle meniscus model* genannt [Aus+65]. Bei dem Modell wird angenommen, dass entweder die gesamte Elektrode geflutet ist oder der Elektrolyt nur bis zu einer bestimmten Tiefe in die Elektrode eindringt und einen Meniskus ausbildet (obere beide Zeichnungen in Abbildung 2.19). Das führt jedoch zu einer sehr geringen Fläche der 3-Phasengrenze (gas–flüssig–fest), an der die Reaktion stattfindet und entsprechend zu sehr kleinen Grenzstromdichten. Dieses Modell ist später von Srinivasan u. a. untersucht worden [SHB67]. Will führte das *thin film model* ein, bei dem der Meniskus in einen kleinen Film übergeht und so die zur Verfügung stehende 3-Phasengrenzfläche schon deutlich vergrößert (untere Zeichnung in Abbildung 2.19) [Wil63b]. Dieses Modell wurde später von Iczkowski; Rockett u. a.; Srinivasan u. a. durch Berücksichtigung von Durchtritts-, Konzentrations- und OHmschen Verlusten erweitert [Icz64; RB66; SH67; SHB67]. Auch Bennion u. a. verwendeten bei ihren Simulationen das thin-film model und berücksichtigen weitere Effekte wie die axiale Diffusion des Elektrolyten und den Transport von Wasser innerhalb der Gasphase vom einen Ende des Films zum anderen.

In etwa zur gleichen Zeit wurde von Newman u. a. das *dual scale porosity model* entwickelt [NT62]. Dabei wird die Elektrode in Bereiche unterschiedlicher Porosität unterteilt. Die Makroporen sind hydrophob und somit mit Gas gefüllt, während die Mikroporen hydrophil und mit Elektrolyt gefüllt sind



**Abbildung 2.19:** Schematische Darstellungen der „einfachen“ Modelle (nach [YS84, Fig. 1])

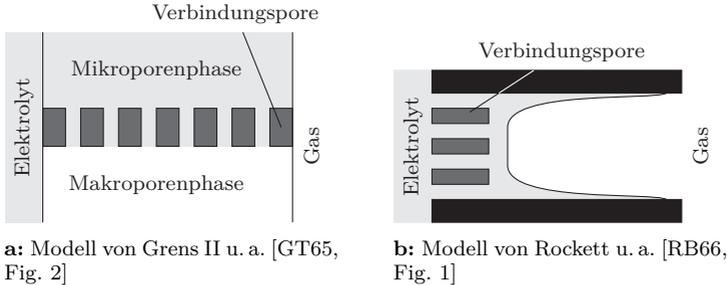


**Abbildung 2.20:** Schematische Darstellung des „dual scale porosity model“ von Newman u. a. [NT62] (nach [Bur+64, Fig. 4a])

(Abbildung 2.20). Bei diesem Modell, welches z. B. von Markin; Burshtein u. a. angewendet wurde, diffundiert das Gas durch die Makroporen und löst sich an der Grenzfläche gas–flüssig [Mar63; Bur+64]. Das gelöste Gas diffundiert dann weiter durch die Mikroporen und reagiert schließlich an der Grenzfläche fest–flüssig ab. Auf diese Weise ist es gelungen, zum einen die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten innerhalb der Elektrode zu vergrößern und zum anderen eine sehr große 3-Phasengrenzfläche zu schaffen [GH69].

Auch Grens II verwendet das dual scale porosity model, wobei er die Mikro- und Makroporen parallel zueinander anordnet und diese durch „Verbindungsporen“ miteinander verbindet (siehe Abbildung 2.21a) [GT65; Gre66]. Die Verbindungsporen sind sehr kurz und haben denselben Durchmesser wie die Mikroporen. Das untersuchte stationäre Modell betrachtet neben dem Transport von gelöstem Gas und dem Transport von Ionen auch eine realistische Elektrodenkinetik, die sowohl Konzentrationseffekte als auch Hin- und Rückreaktionen umfasst. Einen etwas anderen Ansatz zur Aufteilung der Mikro- und Makroporen wählen Rockett u. a. bei ihrem Modell (siehe Abbildung 2.21b) [RB66]. Es erweckt den Eindruck aus einer Mischung des finite contact and meniscus model mit dem dual scale porosity model.

Das von Giner u. a. entwickelte *flooded porous electrode model*, welches auch *flooded agglomerate model* genannt wird, unterteilt die poröse Elektrode ebenfalls in zwei Bereiche [GH69]. Zum einen in die mit Gas gefüllten Makroporen und zum anderen in die Agglomerate, die aus der festen Elektrode und den mit Elektrolyt gefluteten Mikroporen bestehen (siehe Abbildung 2.22). Mit

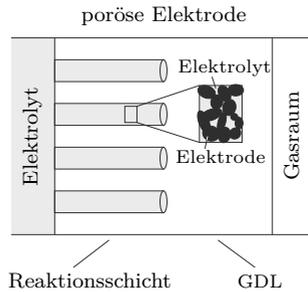


**Abbildung 2.21:** Weitere schematische Darstellungen von beschriebenen „dual scale porosity models“

diesen geometrischen Annahmen zur Elektrode ist es möglich, eine sehr große 3-Phasengrenzfläche zu schaffen, die es schließlich erlaubt, realistische Grenzstromdichten zu berechnen. Das Modell berücksichtigt die Diffusion von im Elektrolyten gelösten Komponenten, die elektrochemische Reaktion innerhalb der Agglomerate und die Änderung des Potentials innerhalb des Elektrolyten. Vernachlässigt werden dagegen die Diffusion des Gases innerhalb der Gasporen und die Änderung des Potentials innerhalb der festen Elektrode.

Zuletzt wurde das flooded agglomerate model von Cutlip zum *thin-film and flooded agglomerate (TFFA) model* erweitert [Cut75]. Dieses Modell entspricht dem vorherigen Modell, bei dem die Agglomerate zusätzlich noch von einem dünnen Film umschlossen sind. Das Modell wurde entwickelt, um Stofftransporteffekte vor allem bei kleinen Stromdichten zu untersuchen. In dem Modell von Cutlip wurden die Diffusion des Gases, das Lösen des Gases im Elektrolyten und die Diffusion des gelösten Gases berücksichtigt. Später wurde das Modell von Iczkowski u. a. um die Diffusion des Elektrolyten und Potentialänderungen in der Elektrode und dem Elektrolyten erweitert [IC80]. Die beiden Modelle haben ergeben, dass die Annahme einer konstanten Elektrolytkonzentration nur bei kleinen Stromdichten gerechtfertigt ist. Bei hohen Stromdichten ist sowohl die Elektrolytkonzentration innerhalb der Elektrode nicht konstant, als auch die Potentialverteilung in der festen Elektrode und dem Elektrolyten.

Weitere Erweiterungen des flooded agglomerate model und des TFFA model sind in den Artikeln [KBS84; YS84; Bjö87; YCS90; KW91; YB92; Li+94; JY99; JMY00] gegeben. Das TFFA-Modell entspricht dem Stand der Technik und wurde auch in einem der beiden Artikel verwendet, die zur Modellierung von



**Abbildung 2.22:** Schematische Darstellung des „flooded agglomerate model“ von Giner u. a. [GH69]

Gasdiffusionselektroden bzw. Sauerstoffverzehr-Kathoden in der Chloralkali-Elektrolyse gefunden wurden [WK97a; WK97b].

In den Artikeln [GH69; KW91; MVF09; Bid+09] sind weitere Übersichten zu den Modellen gegeben.

Theory without practice cannot survive  
and dies as quickly as it lives.

---

*Leonardo da Vinci (1452–1519)*

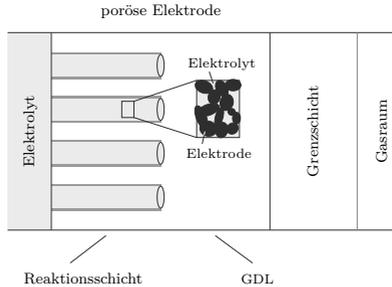
## 3 Modellbeschreibung der Sauerstoffverzehr-Kathode

In diesem Kapitel wird das verwendete mathematische Modell der SVK beschrieben. Es wird davon ausgegangen, dass die sonstigen Teile der Elektrolysezelle unverändert gegenüber dem klassischen Verfahren sind. Nach einer Auflistung der zugrunde liegenden Geometrie und der Annahmen im Modell erfolgt eine ausführliche Beschreibung der verwendeten Gleichungen in den verschiedenen Bereichen. Am Ende des Kapitels werden die Randbedingungen und die Umsetzung des Modells erläutert sowie auf die Unterschiede zu dem Modell von Wang u. a. [WK97b] aufgezeigt.

### 3.1 Modellannahmen

Das Modell beschreibt eine einlagige, poröse SVK. Sie trennt den Elektrolytraum vom Gasraum und steht somit auf der einen Seite in Kontakt mit dem flüssigen Elektrolyten und auf der anderen Seite mit dem Gas (Abbildung 3.1). Beide Medien dringen in die Elektrode ein und bilden eine große Phasengrenzfläche zusammen mit der festen Elektrode. Es wird davon ausgegangen, dass der Elektrolyt nicht die ganze Elektrode durchdringt und die Elektrode in die Reaktionsschicht (fest + flüssig + gas) und die Gasdiffusionsschicht (GDL) (fest + gas) aufteilt. Auf der Gasseite befindet sich eine stagnierende Grenzschicht vor der SVK, durch die das Gas vom Gasraum zur Elektrode diffundieren muss.

Abbildung 3.2 zeigt eine REM-Aufnahme einer Elektrode, die am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der TU Clausthal mittels einer Sprühmethode hergestellt wurde, zusammen mit zusätzlichen Geometrieannahmen des Modells. Typischerweise haben die hergestellten Elektroden eine Dicke von  $< 1$  mm und werden auf ein Nickelnetz gesprüht, welches der Elektrode die mechanische Stabilität verleiht und als Stromverteiler dient (linke Seite von Abbildung 3.2). Auf der rechten Seite der Abbildung ist die reale Porenstruktur der hergestellten Elektroden zu sehen, die aus Silberpartikeln und PTFE-Fasern gebildet wird. Die eingezeichneten kleinen und große Kreise stellen eine typische Verteilung der

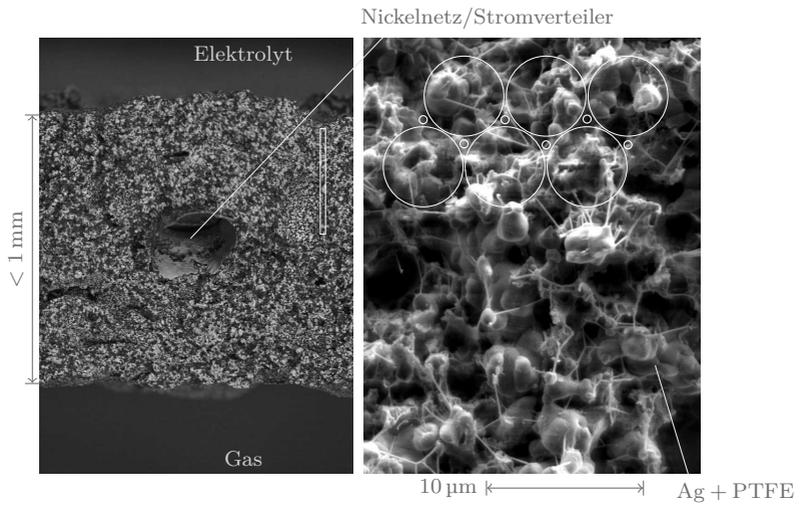


**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung des TFFA-Modells von Cutlip [Cut75] + der vorgelagerten Grenzschicht

entsprechenden gas- und flüssigkeitsgefüllten Bereiche in der Reaktionsschicht der Elektrode dar, wie sie im Modell angenommen werden.

Das Modell basiert auf folgenden Annahmen:

1. Die Elektrode arbeitet stationär bei konstanter Temperatur.
2. Der Druck ist in allen Bereichen konstant.
3. Die GDL hat die Länge  $z_s$  und besteht aus zylindrischen Gasporen mit dem Radius  $r_s$ , der Porosität  $\varepsilon_s$  und der Tortuosität  $\tau_s$ .
4. Die Reaktionsschicht hat die Länge  $z_t$  und besteht aus Gasporen und Agglomeraten, die von einem dünnen Film umgeben sind.
5. Die Gasporen haben eine zylindrische Form und einen einheitlichen Radius von  $r_t$ . Der Volumenanteil der Gaskanäle in der Reaktionsschicht entspricht der Porosität  $\varepsilon_t$ . Die Tortuosität der Gaskanäle  $\tau_t$  ist wegen der zylindrischen Form gleich 1.
6. Die „gefluteten Agglomerate“ bestehen aus der festen Elektrode und dem flüssigen Elektrolyten. Sie haben ebenfalls eine einheitliche, zylindrische Geometrie mit dem Radius  $r_{ag}$ , der Porosität  $\varepsilon_n$  und der Tortuosität  $\tau_n$ .
7. Der die Agglomerate umgebende dünne Film hat die Dicke  $\delta_{tf}$ . Aufgrund der geringen Ausmaße des Filmes kann die Oberfläche der Agglomerate bezogen auf das Volumen der Reaktionsschicht  $S_{tf}$  mit  $r_{ag}$  berechnet werden.

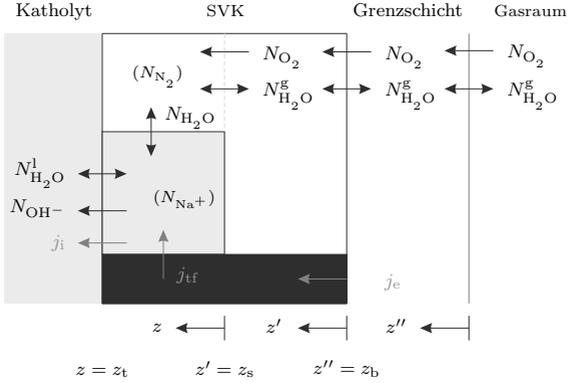


**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung des Modells in einer realen Elektrode

8. In den Gasphasen der Diffusions- und Reaktionsschicht werden die Komponenten Sauerstoff, Wasserdampf und Stickstoff betrachtet. Es werden sowohl die freie als auch die KNUDSENDIFFUSION berücksichtigt. Da mehr als zwei Komponenten im System vorhanden sein können, werden die MAXWELL–STEFAN-Gleichungen zur Beschreibung der Diffusion verwendet.
9. Zwischen der porösen SVK und der Gaskammer wird ein stagnierender Film mit der Dicke  $z_b$  angenommen. Die Diffusion durch den Film wird mit den MAXWELL–STEFAN-Gleichungen beschrieben.
10. Der Sauerstoff löst sich an der Oberfläche Gas(kanal)/dünnem Film in der Reaktionsschicht und diffundiert anschließend ausschließlich radial in die Agglomerate. Es wird angenommen, dass sich der gelöste Sauerstoff an der Oberfläche des dünnen Films im Gleichgewicht mit der Gasphase befindet und das Gesetz von HENRY anwendbar ist. Die Löslichkeit von Stickstoff wird vernachlässigt und deshalb reicht zur Beschreibung der Diffusion von Sauerstoff im Film und im Agglomerat das FICKSche Gesetz aus.
11. Wasser oder Wasserdampf kann ungehindert zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase übergehen, wobei Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen herrscht.
12. In der flüssigen Phase werden die Komponenten Wasser, Natriumionen, Hydroxidionen und gelöster Sauerstoff betrachtet. Da Sauerstoff nur senkrecht in Richtung der Achse der Agglomerate diffundiert (Annahme 10), braucht diese Komponente nicht weiter berücksichtigt werden. Die anderen drei Komponenten diffundieren axial und werden mit Hilfe der MAXWELL–STEFAN-Gleichungen modelliert.
13. Als elektrochemische Reaktion wird ausschließlich die direkte 4-Elektronen-Reaktion von Sauerstoff mit Wasser betrachtet



Eine mögliche Bildung von Wasserstoffperoxid als Zwischenprodukt kann aufgrund der sehr hohen katalytischen Aktivität von Silber zur Peroxidzersetzung vernachlässigt werden [Cha+02]. Trotzdem muss ein Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes bei der Gesamtreaktion bei einem bestimmten Potential  $E_{\text{change}}$  berücksichtigt werden. Diese Annahme wird in Abschnitt 7.5 weiter erläutert.



**Abbildung 3.3:** Mögliche Flussrichtungen der Komponenten und Stromdichten

14. Die elektrochemische Reaktion wird erster Ordnung bezüglich der Sauerstoffkonzentration angenommen.

Zur Verdeutlichung des Modells und seiner Annahmen sind noch einmal alle zu berücksichtigenden Stoffströme der betrachteten Komponenten und die Stromdichten in Abbildung 3.3 dargestellt.

In den folgenden Abschnitten werden die verwendeten Gleichungen in den jeweiligen Regionen beschrieben. Dabei sind die Gleichungen so formuliert, dass die Stromdichten und die Überspannung – entgegen der Konvention (siehe Kapitel 2) – positiv eingesetzt und berechnet werden.

### 3.2 Grenzschicht in der Gaskammer

Zunächst diffundiert das Gas aus dem gut durchmischten Teil der Gaskammer durch die Grenzschicht zur GDL. Hierfür werden die MAXWELL-STEFAN-Gleichungen

$$-\frac{1}{RT} \frac{dP_i}{dz''} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{P_j N_i - P_i N_j}{P_{T,b} \mathcal{D}_{ij}^g} \quad (3.2)$$

mit der universellen Gaskonstanten  $R$ , der Temperatur  $T$ , dem Partialdruck der Komponente  $i$   $P_i$ , dem Stoffstrom der Komponente  $i$   $N_i$ , dem Gesamtdruck in der Grenzschicht  $P_{T,b}$  und dem binären MAXWELL–STEFAN-Diffusionskoeffizienten für die Komponenten  $i$  und  $j$   $D_{ij}^g$  verwendet.

### 3.3 Diffusion des Gases in der SVK

Anschließend diffundiert das Gas durch die Diffusions- und Reaktionsschicht. Da diese beiden Regionen porös sind, müssen hier im Gegensatz zu Gleichung (3.2) die effektiven Diffusionskoeffizienten verwendet werden. Des Weiteren wird hier die KNUDSENDiffusion berücksichtigt

$$-\frac{1}{RT} \frac{dP_i}{dz'} = \frac{N_i}{D_{i,K,s}^{\text{eff}}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{P_j N_i - P_i N_j}{P_{T,s} D_{ij,s}^{\text{eff}}} \quad (3.3)$$

$$-\frac{1}{RT} \frac{dP_i}{dz} = \frac{N_i}{D_{i,K,t}^{\text{eff}}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{P_j N_i - P_i N_j}{P_{T,t} D_{ij,t}^{\text{eff}}} \quad (3.4)$$

mit dem effektiven KNUDSEN-Diffusionskoeffizienten der Komponente  $i$   $D_{i,K}^{\text{eff}}$  und den effektiven binären MAXWELL–STEFAN-Diffusionskoeffizienten  $D_{ij}^{\text{eff}}$ . Die zusätzlichen Indizes stehen für die Gasdiffusionsschicht (s) und die Gaskanäle in der Reaktionsschicht (t).

### 3.4 Diffusion des Elektrolyten

Innerhalb der Agglomerate diffundieren die Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{OH}^-$  und das Lösungsmittel  $\text{H}_2\text{O}$ . Da ein starker Elektrolyt bei hohen Konzentrationen (ca. 10 mol/L) betrachtet wird, ist das reale Verhalten der Komponenten zu berücksichtigen. Unter Verwendung des chemischen Potentials  $\mu_i$  der verschiedenen Komponenten lauten die MAXWELL–STEFAN-Gleichungen dann

$$-\frac{c_i}{RT} \frac{d\mu_i}{dz} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{c_j N_i - c_i N_j}{c_T D_{ij,n}^{\text{eff}}} \quad (3.5)$$

mit der molaren Konzentration der Komponente  $i$   $c_i$ , der Gesamtkonzentration  $c_T$  und dem Index „n“, der für die Agglomerate steht.

Mit Hilfe der Elektroneutralitätsbedingung und der Definition des mittleren molalen Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{\pm}$  erhält man

$$\begin{aligned}\mu_{\text{NaOH}} &= \mu_{\text{Na}^+} + \mu_{\text{OH}^-} \\ &= \mu_{\text{NaOH}}^{\ominus} + RT \ln \left[ \gamma_{\pm}^2 \left( \frac{m}{m^{\ominus}} \right)^2 \right]\end{aligned}\quad (3.6)$$

mit dem (chemischen) Standardpotential  $\mu^{\ominus}$ , der Molalität von Natronlauge  $m$  und der Standardmolalität  $m^{\ominus} = 1 \text{ mol/kg}$ . Zur Berechnung aller drei Verläufe in Gleichung (3.5) reicht es also aus, die Änderung der Molalität als Funktion von  $z$  zu berechnen

$$\frac{dm}{dz} = \frac{m}{2RT} \frac{\frac{d\mu_{\text{NaOH}}}{dz}}{1 + m \ln 10 \frac{d \lg \gamma_{\pm}}{dm}}. \quad (3.7)$$

Die Ableitung von  $\lg \gamma_{\pm}$  nach der Molalität kann mit Hilfe eines erweiterten DEBYE-HÜCKEL-Grenzgesetzes

$$\lg \gamma_{\pm} = \sum_{i=-1}^6 o_i T^i + \sum_{i=1}^2 \left[ (-1)^i \left( p_i + \frac{q_i}{T} \right) m^i \right] - \left( p_3 + \frac{q_3}{T} \right) \lg m \quad (3.8)$$

berechnet werden [Bal96] und ergibt

$$\frac{d \lg \gamma_{\pm}}{dm} = \sum_{i=1}^2 \left[ (-1)^i i \left( p_i + \frac{q_i}{T} \right) m^{i-1} \right] - \left( p_3 + \frac{q_3}{T} \right) \frac{1}{m \ln 10}. \quad (3.9)$$

Der Gradient  $\frac{d\mu_{\text{NaOH}}}{dz}$  in Gleichung (3.7) kann aus den Gleichungen (3.5) und (3.6) zu

$$\begin{aligned}\frac{d\mu_{\text{NaOH}}}{dz} &= \frac{RTM_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{NaOH}}} \frac{mM_{\text{NaOH}} + 1}{2mM_{\text{H}_2\text{O}} + 1} \\ &\quad \times \left( \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}^1}{D_{\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}, \text{n}}^{\text{eff}}} + \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}^1 - \frac{N_{\text{OH}^-}}{mM_{\text{H}_2\text{O}}}}{D_{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{n}}^{\text{eff}}} \right),\end{aligned}\quad (3.10)$$

<sup>1</sup>Korrekterweise müssten Gleichungen (3.7) bis (3.9) entdimensioniert dargestellt werden, worauf aus Gründen der Übersichtlichkeit an dieser Stelle verzichtet wird.

mit der Dichte der Natronlauge  $\rho_{\text{NaOH}}$  und der molaren Masse von  $i$   $M_i$ , berechnet werden. Diese Gleichung gilt für einen  $\text{Na}^+$ -Fluss von null (siehe nachfolgenden Abschnitt).

### 3.5 Massenbilanzen

Aus den globalen integralen Massenbilanzen ergibt sich, dass die Flüsse für Stickstoff und Sauerstoff null sind, weil sie nicht an der (elektrochemischen) Reaktion beteiligt sind (Reaktion (3.1)).

$$N_{\text{N}_2} = 0 \quad (3.11)$$

$$N_{\text{Na}^+} = 0 \quad (3.12)$$

Das Wasser dagegen kann je nach den Bedingungen im Gasraum von diesem zum Elektrolyten fließen oder umgekehrt; auch dann, wenn keine Reaktion stattfindet.

In Abbildung 3.3 erkennt man, dass Wasser sowohl in der Gasphase ( $N_{\text{H}_2\text{O}}^g$ ) als auch im Elektrolyten ( $N_{\text{H}_2\text{O}}^l$ ) fließen kann. Die Summe der beiden Flüsse ergibt den Gesamtstrom an Wasser

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = N_{\text{H}_2\text{O}}^g + N_{\text{H}_2\text{O}}^l . \quad (3.13)$$

Findet die elektrochemische Reaktion statt, ist der Fluss von Sauerstoff am Anfang der Reaktionsschicht durch die Stöchiometrie der Reaktion an den Fluss der  $\text{OH}^-$ -Ionen am Ende der Reaktionsschicht gekoppelt

$$N_{\text{OH}^-}(z = z_t) = 4N_{\text{O}_2}(z = 0) . \quad (3.14)$$

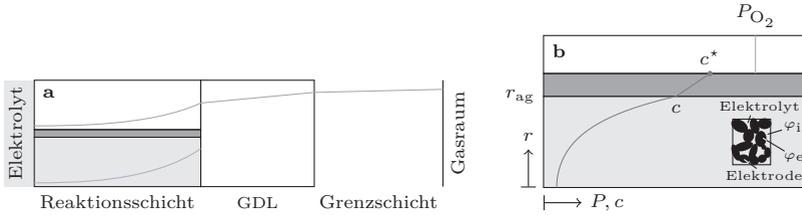
Für das Wasser, welches für die Reaktion benötigt wird, ergibt sich

$$N_{\text{H}_2\text{O}}(z = 0) - N_{\text{H}_2\text{O}}(z = z_t) = 2N_{\text{O}_2}(z = 0) . \quad (3.15)$$

Der Sauerstofffluss kann mit Hilfe des FARADAY-Gesetzes

$$j_e(z = 0) = -4FN_{\text{O}_2}(z = 0) , \quad (3.16)$$

mit der FARADAY-Konstanten  $F$  und der Stromdichte in der festen Elektrode  $j_e$ , berechnet werden.



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung der Partialdruck- und Konzentrationsprofile in den verschiedenen Regionen der SVK

Die integralen Bilanzen innerhalb der Reaktionsschicht ergeben sich aus ähnlichen Überlegungen zu

$$N_{OH^-}(z) = N_{OH^-}(z_t) - 4N_{O_2}(z) \quad (3.17)$$

$$N_{H_2O}(z) = N_{H_2O}(z_t) + 2N_{O_2}(z) \quad (3.18)$$

$$j_e(z) = -4FN_{O_2}(z) . \quad (3.19)$$

Da in der GDL und in der Grenzschicht vor der Elektrode die elektrochemische Reaktion nicht stattfindet, sind die Flüsse der jeweiligen gasförmigen Komponenten gleich den Flüssen zu Beginn der Reaktionsschicht

$$N_i^g(z=0) = N_i(z') = N_i(z'') . \quad (3.20)$$

Somit können mit den Gleichungen (3.14) bis (3.20) alle Flüsse berechnet werden, wenn der Sauerstofffluss an jeder Position in der Reaktionsschicht bekannt ist. Diese fehlende Größe kann mit der differentiellen Bilanz

$$r = -\frac{dN_{O_2}}{dz} \quad (3.21)$$

aus der Reaktionsgeschwindigkeit für den Sauerstoff  $r$  berechnet werden.

Mit den Gleichungen in diesem Abschnitt können die Partialdruckverläufe und das Konzentrationsprofil von Natronlauge in den Agglomeraten berechnet werden (Abbildung 3.4a).

### 3.6 Diffusion und Reaktion des Sauerstoffs im Elektrolyten

Zunächst löst sich der Sauerstoff im dünnen Film, der die Agglomerate umgibt. Es wird angenommen, dass dies ein schneller Vorgang ist und sich somit die Gasphase und der Film im Gleichgewicht befinden. Zur Beschreibung dieses Gleichgewichts wird das HENRYsche Gesetz verwendet (Annahme 10)

$$c^* = \frac{P_{\text{O}_2}}{H}, \quad (3.22)$$

mit der Konzentration des Sauerstoffs im äußeren Film  $c^*$  (siehe den Punkt in Abbildung 3.4b) und der (inversen) HENRY-Konstanten  $H$ . Anschließend diffundiert der Sauerstoff radial durch den Film in das Agglomerat, wo er zusätzlich zur Diffusion auch abreagiert. Im stationären Fall ist der Fluss des Sauerstoffs durch den Film gleich der Reaktionsgeschwindigkeit im Agglomerat. Somit kann der Stoffstrom durch den Film durch

$$r = \frac{D_{\text{O}_2}^1}{\delta_{\text{tf}}} (c^* - c) S_{\text{tf}} \quad (3.23)$$

beschrieben werden. Dabei ist  $D_{\text{O}_2}^1$  der Diffusionskoeffizient von gelöstem Sauerstoff in wässriger Natronlauge und  $c^* - c$  die Konzentrationsdifferenz von Sauerstoff zwischen dem äußersten und dem innersten Punkt des Films (siehe die Gerade in Abbildung 3.4b). Die spezifische Oberfläche des Films bezogen auf das Gesamtvolumen der Reaktionsschicht wird zu

$$S_{\text{tf}} = \frac{2}{r_{\text{ag}}} (1 - \varepsilon_t) \quad (3.24)$$

berechnet.<sup>2</sup>

Wegen der geringen Abmaße der Agglomerate kann die gekoppelte Diffusion und Reaktion im Agglomerat analog der Diffusion und Reaktion an einem heterogenen Katalysatorpellet beschrieben werden [Bjö87]. Aus einschlägigen Lehrbüchern zur chemischen Reaktionstechnik wie [Kun+06] ergeben sich die nachfolgenden Gleichungen.

Mit der Geschwindigkeitskonstanten für die chemische Reaktion  $k_c$  und dem Porennutzungsgrad  $\eta_{\text{eff}}$  (siehe dazu die Kurve in Abbildung 3.4b) folgt für die Reaktion

$$r = k_c c \eta_{\text{eff}} (1 - \varepsilon_t). \quad (3.25)$$

---

<sup>2</sup>Für die Herleitung siehe Anhang B.2.

Der Porennutzungsgrad kann mit Hilfe des THIELE-Moduls  $\gamma$  berechnet werden

$$\eta_{\text{eff}} = \frac{\tanh(\gamma)}{\gamma}, \quad (3.26)$$

wobei für das THIELE-Modul

$$\gamma = L \sqrt{\frac{k_c}{D_{\text{O}_2}^{1,\text{eff}}}} \quad (3.27)$$

für eine Reaktion 1. Ordnung (Annahme 14) gilt.  $L$  ist die charakteristische Länge, die für die betrachtete zylindrische Geometrie

$$L = r_{\text{ag}}/2 \quad (3.28)$$

ist.  $D_{\text{O}_2}^{1,\text{eff}}$  in Gleichung (3.27) ist der effektive Diffusionskoeffizient von Sauerstoff innerhalb des Agglomerates. Mit der maximalen Konzentration am äußeren Rand der Agglomerate und dem Porennutzungsgrad kann eine effektive Konzentration innerhalb der Agglomerate mit

$$c^{\text{eff}} = c \eta_{\text{eff}} \quad (3.29)$$

berechnet werden.

### 3.7 Elektrochemische Reaktion, Potential- und Stromdichteverteilung

Die elektrochemische Reaktion wird mit Hilfe der TAFEL-Gleichung beschrieben.<sup>3</sup> Gemäß Annahme 13 wird ein Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden

---

<sup>3</sup>Streng genommen dürfte die TAFEL-Gleichung als Vereinfachung der BV-Gleichung durch Vernachlässigung des anodischen Astes nicht verwendet werden, da die BV-Gleichung nur für elektrochemische Reaktionen in der äußeren Hydrathülle eines Ions gültig ist, wobei die Bindungen im Molekül nicht gebrochen oder verändert werden [Sch03]. Bei der betrachteten Reaktion (3.1) werden allerdings sehr wohl Bindungen gebrochen. In der vorliegenden Arbeit wird jedoch *angewandte* Elektrochemie betrachtet und somit vereinfachend angenommen, dass die BV-Gleichung, und damit auch die TAFEL-Gleichung, gültig sind.

Schritttes berücksichtigt. Es gilt

$$j_{\text{tf}} = \begin{cases} A_1 c 10^{\frac{\Delta\varphi}{T_{s1}}} & \text{für } \eta \leq E_{\text{change}} \\ A_2 c 10^{\frac{\Delta\varphi}{T_{s2}}} & \text{für } \eta > E_{\text{change}} \end{cases} \quad (3.30)$$

mit der auf die Filmoberfläche bezogene Stromdichte  $j_{\text{tf}}$ , die durch das FARADAYSche Gesetz mit der Reaktionsgeschwindigkeit

$$r = \frac{j_{\text{tf}}}{4F} S_{\text{tf}} \quad (3.31)$$

gekoppelt ist.  $A_1$  und  $A_2$  sind Konstanten, die mit der Austauschstromdichte verbunden sind (siehe Anhang B.1),  $T_{s1}$  und  $T_{s2}$  die TAFEL-Steigungen,  $\eta$  die Überspannung und  $\Delta\varphi$  die Potentialdifferenz zwischen der festen Elektrode und dem Elektrolyten im Agglomerat

$$\Delta\varphi = \varphi_e - \varphi_i . \quad (3.32)$$

Die Potentialverteilungen in der festen Elektrode  $\varphi_e$  und dem Elektrolyten  $\varphi_i$  werden mit dem OHMSchen Gesetz

$$\frac{d\varphi_e}{dz} = -\frac{j_e}{\kappa_e} \quad (3.33)$$

$$\frac{d\varphi_i}{dz} = -\frac{j_i}{\kappa_i^{\text{eff}}} \quad (3.34)$$

berechnet, wobei  $\kappa_e$  die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode und  $\kappa_i^{\text{eff}}$  die effektive ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten innerhalb der Poren der Agglomerate ist, die mit der Leitfähigkeit des freien Elektrolyten  $\kappa_i$  und der Porosität der Agglomerate

$$\varepsilon_n = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_t}{1 - \varepsilon_t} \quad (3.35)$$

berechnet werden kann

$$\kappa_i^{\text{eff}} = \kappa_i \frac{\varepsilon_n}{\tau_n} (1 - \varepsilon_t) . \quad (3.36)$$

Die Stromdichteverteilung innerhalb der (festen) Elektrode ist bereits mit Gleichung (3.19) angegeben. Die Stromdichteverteilung im Elektrolyten kann

über den einfachen Zusammenhang

$$j = j_e + j_i \quad (3.37)$$

berechnet werden. Dabei ist  $j$  die Stromdichte, die von außen an die SVK angelegt wird.

Die Überspannung  $\eta$  ist zu

$$\eta = [\varphi_e(0) - \varphi_i(z_t)] - E^\circ \quad (3.38)$$

definiert, weil die in der eckigen Klammer angegebene Potentialdifferenz experimentell bestimmt werden kann.  $E^\circ$  ist das temperatur- und konzentrationsabhängige Standardpotential bei einem Partialdruck von Sauerstoff von 1 bar. Bei 80 °C und einer Konzentration des Elektrolyten<sup>4</sup> von 11,76 mol/kg entspricht dies z. B. einem Potential von 0,218 V (siehe auch Abschnitt 4.11).

### 3.8 Diffusionskoeffizienten

Die KNUDSEN-Diffusionskoeffizienten für die GDL und die Reaktionsschicht werden mit der Beziehung

$$D_{i,K,x} = \frac{2}{3} r_x \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad \text{mit } x = s, t \quad (3.39)$$

aus der kinetischen Gastheorie berechnet. Die benötigten effektiven Diffusionskoeffizienten werden durch Multiplikation der freien binären Diffusionskoeffizienten mit dem Porositäts-Tortuositätsfaktor erhalten. Entsprechend werden die effektiven KNUDSEN-Diffusionskoeffizienten für die jeweiligen Komponenten in der GDL, der Reaktionsschicht und dem Agglomerat und der effektive Diffusionskoeffizient von Sauerstoff innerhalb der Agglomerate berechnet

$$D_x^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_x}{\tau_x} D_x \quad \text{mit } x = s, t, n \quad (3.40)$$

$$D_{\text{O}_2}^{1,\text{eff}} = \frac{\varepsilon_n}{\tau_n} D_{\text{O}_2}^1 \quad (3.41)$$

---

<sup>4</sup>siehe Tabelle 7.3

### 3.9 Modellumsetzung und Randbedingungen

Für die Umsetzung des Modells wurden alle nummerierten Gleichungen in diesem Kapitel verwendet. Lediglich die Reaktion (3.1) und die Gleichungen (3.5), (3.6), (3.8) und (3.12) wurden zu Referenzierungszwecken nummeriert und entsprechend nicht verwendet. Mit Gleichung (3.2) werden die Partialdrücke von Sauerstoff und Wasserdampf berechnet, während der Stickstoffpartialdruck aus der Differenz zum Gesamtdruck folgt

$$P_{T,b} = \sum P_i . \quad (3.42)$$

Der Gesamtdruck in der Grenzschicht gleicht dem Gesamtdruck in der Gaskammer gemäß Annahme 2

$$P_{T,b} = P_{T,g} . \quad (3.43)$$

Die Randbedingungen für diese beiden Differentialgleichungen sind, dass die „Eintritts“-Partialdrücke den Partialdrücken in der Gaskammer entsprechen

$$P_i(z'' = 0) = P_{i,g} \quad \text{mit} \quad i = \text{O}_2, \text{H}_2\text{O} . \quad (3.44)$$

Dasselbe Prinzip wird für die GDL und Gaskanäle in der Reaktionsschicht angewendet (Gleichungen (3.3) und (3.4)), wobei hier die „Eintritts“-Partialdrücke der Domänen den „Austritts“-Partialdrücken der vorherigen Domäne entsprechen

$$P_{i,s}(z' = 0) = P_{i,b}(z'' = z_b) \quad \text{mit} \quad i = \text{O}_2, \text{H}_2\text{O} \quad (3.45)$$

$$P_{i,t}(z = 0) = P_{i,s}(z' = z_s) \quad \text{mit} \quad i = \text{O}_2, \text{H}_2\text{O} . \quad (3.46)$$

Die Randbedingung für Gleichung (3.7) ist

$$m(z_t) = 11,76 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} , \quad (3.47)$$

welches der Konzentration des verwendeten Elektrolyten entspricht. Wenn das Konzentrationsprofil des Elektrolyten in der Reaktionsschicht berechnet wurde, ist durch Annahme 11 der Partialdruckverlauf des Wasserdampfes in den Gaskanälen der Reaktionsschicht

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_m \quad (3.48)$$

mit dem Sättigungsdampfdruck von Wasser über wässriger Natriumhydroxidlösung  $P_m$  bekannt. Da auch der Partialdruck von Wasserdampf in der Gaskammer bekannt ist, kann der Fluss und damit der Partialdruckverlauf von Wasserdampf durch die Grenzschicht und die GDL berechnet werden. Wegen des FARADAY-Gesetzes ist ebenfalls der Fluss von Sauerstoff bekannt (Gleichungen (3.16) und (3.20)), wodurch sich ein Problem für den Fall ergibt, dass reiner Sauerstoff ohne Stickstoff betrachtet wird. Eine ausführliche Beschreibung des Problems wird in Anhang B.3 gegeben. Aus diesem Grund wird für die Simulation angenommen, dass immer Stickstoff im System vorhanden ist. So wird für den Fall reinen Sauerstoffs in der Gaskammer (100 % O<sub>2</sub>) angenommen, dass der Partialdruck von Stickstoff 0,1 bar beträgt, welcher ebenfalls zum Gesamtdruck des Systems addiert wird.

Um zu verhindern, dass kein (gasförmiger) Sauerstoff und Wasserdampf mit dem Elektrolyten im Elektrolytraum ausgetauscht werden, wird die Randbedingung

$$N_{\text{O}_2}(z_t) = 0 \quad (3.49)$$

für Gleichung (3.21) verwendet. Entsprechendes gilt für Wasserdampf an dieser Phasengrenze

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^g(z_t) = 0 \quad (3.50)$$

und für flüssiges Wasser an der Grenze zwischen Diffusions- und Reaktionsschicht

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^l(z = 0) = 0 . \quad (3.51)$$

Es verbleiben die Randbedingungen für die OHMSchen Gesetze. Für Gleichung (3.33) entspricht die Stromdichte in der festen Elektrode zu Beginn der Reaktionsschicht der Stromdichte, die von außen an die Elektrode angelegt wird

$$j_e(z = 0) = j \quad (3.52)$$

und für Gleichung (3.34) wird das Potential willkürlich zu

$$\varphi_i(z = 0) = 0 \quad (3.53)$$

gesetzt, weil die beiden Potentiale  $\varphi_e$  und  $\varphi_i$  nicht unabhängig voneinander bestimmt werden können. Für die Berechnung ist jedoch nur die Potentialdifferenz  $\Delta\varphi$  entscheidend.

## 3.10 Programmierung

Die programmtechnische Umsetzung erfolgte in dem Modul Aspen Custom Modeler<sup>®</sup> (ACM) des Programmpakets aspenONE<sup>®</sup> der Firma AspenTech in der Version v7.2 (24.0.0.0063). ACM ist ein gleichungsorientierter Prozesssimulator und bietet somit den Vorteil einer einfachen Eingabe der Gleichungen in beliebiger Reihenfolge und beliebigem „Aussehen“ der Gleichung. So kann z. B. Gleichung (3.27) wie in der gegebenen Form oder aber auch als

$$\gamma^2 D_{O_2}^{l,\text{eff}} = L^2 k_c$$

eingegeben werden. Alle Gleichungen und Verknüpfungen zu anderen Modulen werden in einer Matrix zusammengefasst und simultan gelöst. Diese Methode hat den Nachteil, dass Fehlermeldungen oft nicht leicht zu verstehen sind und ein klassisches Debuggen nicht möglich ist. Die sequentiell modulare Berechnungsmethode dagegen hat den Vorteil, dass diese leicht nachvollzogen werden kann, da Gleichungen nacheinander (sequentiell) gelöst werden und somit auch Fehler relativ leicht auffindig gemacht werden können. Ein Nachteil der sequentiell modularen Berechnungsmethode ist, dass nur Zuweisungen<sup>5</sup> gemacht werden können und somit nur bestimmte Reihenfolgen der Berechnungen zulässig sind.

Der Code zu dem oben beschriebenen Modell der SVK ist im Anhang B.4 zu finden. Mit diesem Code wird die Überspannung (**eta**) für eine vorgegebene Stromdichte (**i0**) berechnet. Mit Hilfe eines Skriptes wird die Stromdichte zunächst logarithmisch, dann linear erhöht und die jeweiligen Ergebnisse in eine ASCII-Datei exportiert. Die Berechnung wird gestoppt, wenn eine Überspannung von  $> 2\text{ V}$  berechnet wird.

Die für die Berechnung verwendeten Solver-Optionen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst, wobei nur die Werte dargestellt sind, die gegenüber den Standards verändert wurden. Als Diskretisierungsmethode für die Differentialgleichungen wurde CFD4 gewählt. Die Anzahl der Stützstellen beträgt für die Grenzschicht vor der Elektrode und in der GDL 25; für die Reaktionsschicht

---

<sup>5</sup> Einer Variablen auf der linken Seite der Gleichung wird das Ergebnis der rechten Seite der Gleichung zugewiesen ( $a = bc + d$ ). Alle Ausdrücke auf der rechten Seite der Gleichung müssen schon bekannt sein.

sind 100 Stützstellen verwendet worden. Dies garantierte einen vertretbaren Rechenaufwand bei guter Stabilität und ausreichender Genauigkeit der Ergebnisse.

### 3.11 Erweiterungen gegenüber dem Modell von Wang u. a. [WK97b]

In diesem Abschnitt soll noch auf die Erweiterungen des oben erläuterten Modells gegenüber dem Modell von Wang u. a. [WK97b] dargestellt werden. Siehe dazu Tabelle 3.2.

**Tabelle 3.1:** ACM-Solver-Optionen  
(nur gegenüber den Standardeinstellungen geänderte Werte dargestellt)

Option	Wert
Integrator	
Integration method	Gear
Non Linear Solver	
Method	Newton
Convergence criterion	Residual and Variable
Max. iterations	1000
Tolerances	
Relative variable tolerance	0.001
Numerical derivative relative perturbation	1e-010
Explicit Event Tolerance	1e-010

**Tabelle 3.2:** Erweiterungen gegenüber dem Modell von Wang u. a. [WK97b]

Modell von Wang u. a.	das hier vorgestellte Modell
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Aufteilung von Gas und Flüssigkeit in der Reaktionsschicht</i> Zusätzlicher Parameter (<math>\chi_{\text{ag}}</math>) der beschreibt, welcher Teil der festen Elektrode nicht von Flüssigkeit umgeben ist.</li> </ul>	Annahme, dass kein Feststoff in die Gaskanäle ragt.
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Diffusion in den mit Gas gefüllten Bereichen der SVK</i> nur KNUDSEN-Diffusion von Sauerstoff, da Porenradien <math>&lt; 90</math> nm angenommen werden.</li> </ul>	binäre und KNUDSEN-Diffusion von den Komponenten Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Modellierung des Gasraumes</i> keine Modellierung des Gasraumes. Ist auch nicht nötig, da nur Sauerstoff simuliert wird.</li> </ul>	Modellierung einer Grenzschicht in dem Gasraum vor der SVK, um den Stofftransport von (flüssigem) Wasser und Wasserdampf adäquat beschreiben zu können. <sup>a</sup>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Elektrolyt</i> konstante NaOH-Konzentration innerhalb der Reaktionsschicht, woraus folgt <ul style="list-style-type: none"> <li>– konstante ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten,</li> <li>– konstante Löslichkeit von Sauerstoff im Elektrolyten,</li> <li>– konstanter Diffusionskoeffizient von Sauerstoff im Elektrolyten.</li> </ul> </li> </ul>	MAXWELL-STEFAN-Diffusion der Komponenten $\text{Na}^+$ , $\text{OH}^-$ und $\text{H}_2\text{O}$ , woraus folgt, dass (temperatur- und) konzentrationsabhängige Stoffdaten für <ul style="list-style-type: none"> <li>– die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten (<math>\kappa_i</math>),</li> <li>– die Löslichkeit von Sauerstoff im Elektrolyten (<math>H</math>),</li> <li>– den Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff im Elektrolyten (<math>D_{\text{O}_2}^1</math>)</li> </ul> in Abhängigkeit der Lauflänge der Reaktionsschicht ( $z$ ) eingesetzt werden können, sobald diese Stoffdaten verfügbar sind.
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Standardpotential</i> bei Standardbedingungen (<math>T = 298,15</math> K, <math>m = 1</math> mol/kg).</li> </ul>	bei jeweils herrschenden Bedingungen des Elektrolyten im Katholytspalt und der Gaszusammensetzung im Gasraum.

... Fortsetzung auf der nächsten Seite

<b>Modell von Wang u. a.</b>	<i>... Fortsetzung der vorherigen Seite</i> <b>das hier vorgestellte Modell</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Stoffdaten für die Löslichkeit von Sauerstoff und den Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff im Elektrolyten</i> Berechnung nach Gleichungen für die Löslichkeit und Diffusion von Sauerstoff in Membranen, die von KOH-Lösung umgeben sind.</li> </ul>	<p>Verwendung von gemessenen Werten für Natronlauge bei <math>c_{\text{NaOH}} = 11,1 \text{ mol/L}</math> und <math>T = 80 \text{ }^\circ\text{C}</math> aus [CAD00a; CAD00b].<sup>b</sup></p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes</i> Berücksichtigung von nur einer elektrochemischen Reaktion, damit auch kein Wechsel.</li> </ul>	<p>Wechsel bei einer Überspannung von <math>E_{\text{change}} = 0,155 \text{ V}</math>, da gemessene Überspannungs-Stromdichtekurven mit nur einer elektrochemischen Reaktion nicht angepasst werden können.<sup>c</sup></p>

<sup>a</sup> siehe die Simulationsergebnisse in Abschnitt 7.10

<sup>b</sup> siehe auch Abschnitte 4.9 und 4.10

<sup>c</sup> siehe Abschnitte 7.4 und 7.5



Es gibt immer eine Lösung. Es ist nicht unbedingt die richtige, aber irgendeinen Einfall hat man immer.

*Roman Polanski (\* 1933)*

## 4 Stoffdaten

Um geeignete Stoffdaten für das Gas und den Elektrolyten zu finden bzw. zu berechnen, wurde eine umfangreiche Literaturrecherche durchgeführt, deren Ergebnisse in diesem Kapitel zusammengefasst sind. Eine optimale Quelle liefert dabei grundsätzlich eine Korrelation, die mindestens einen Temperaturbereich von 50 °C bis 90 °C und einen Massenanteil von Natronlauge zwischen 30 % und 40 % abdeckt.

Für die Umrechnung zwischen den verschiedenen Konzentrationsangaben der Natronlauge wurden folgende Gleichungen verwendet:

$$c = \frac{w \rho_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}}, \quad (4.1)$$

$$m = \frac{w}{M_{\text{NaOH}}(1-w)}, \quad (4.2)$$

$$= \frac{c}{\rho_{\text{NaOH}} - c M_{\text{NaOH}}}. \quad (4.3)$$

Dabei ist  $c$  die Stoffmengenkonzentration von NaOH in wässriger Natronlauge,  $w$  der Massenanteil von NaOH in wässriger Natronlauge,  $\rho_{\text{NaOH}}$  die Dichte von wässriger Natronlauge,  $m$  die Molalität von NaOH in wässriger Natronlauge und  $M_{\text{NaOH}}$  die Molmasse von NaOH. Auf die Indizes bei  $c$ ,  $w$  und  $m$  wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Eine Auflistung der im Folgenden gezeigten Stoffdaten ist in Tabelle 4.18 am Ende des Kapitels auf Seite 92 gegeben.

### 4.1 Freie Maxwell–Stefan-Diffusionskoeffizienten für das Gas

Die benötigten freien MAXWELL–STEFAN-Diffusionskoeffizienten für das Gas  $D_{ij}^g$  lassen sich aus den CHAPMAN–ENSKOG-Gleichungen berechnen. Dazu werden die Gleichungen 11-3.1 bis 11-3.6 aus [PPO00, Abschnitt 11-3] übernommen

$$D_{ij}^g = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{\frac{4\pi RT}{M_{ij}}}}{n\pi\sigma_{ij}^2\Omega_D} f_D. \quad (4.4)$$

Dabei werden die Kreiszahl  $\pi$ , die universelle Gaskonstante  $R$ , die Molmassen von  $i$  und  $j$   $M_i$  bzw.  $M_j$ , die BOLTZMANN-Konstante  $k_B$  und die Temperatur  $T$  verwendet. Die mittlere Molmasse  $M_{ij}$  wird über

$$M_{ij} = 2 \left[ \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right]^{-1}, \quad (4.5)$$

die Anzahldichte der Moleküle in der Mischung über

$$n = \frac{P_T}{k_B T}, \quad (4.6)$$

mit dem Gesamtdruck  $P_T$ , und die charakteristische LENNARD–JONES–Länge  $\sigma_{ij}$  über

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (4.7)$$

berechnet. Der Korrekturterm  $f_D$  wird gleich 1 gesetzt. Das Diffusionskollisionsintegral  $\Omega_D$  wird zu

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)} \quad (4.8)$$

mit der dimensionslosen Temperatur

$$T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon_{ij}} \quad (4.9)$$

und den in Tabelle 4.1 angegebenen Konstanten berechnet. Die charakteristische LENNARD–JONES–Energie  $\varepsilon_{ij}$  wird zu

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (4.10)$$

berechnet. Die benötigten Reinstoffdaten sind aus [PPO00, Anhang B] entnommen und in Tabelle 4.2 gelistet. Zur Kontrolle sind in Tabelle 4.3 die freien MAXWELL–STEFAN-Diffusionskoeffizienten des Gases bei einem Gesamtdruck von 1,1234 bar und einer Temperatur von 80 °C angegeben.

## 4.2 Dichte von wässriger NaOH-Lösung

Für die Dichte von wässriger NaOH-Lösung  $\rho_{\text{NaOH}}$  gibt es zahlreiche Quellen, von denen die meisten eine sehr gute Übereinstimmung zeigen. Neben den

**Tabelle 4.1:** Konstanten zur Berechnung des Diffusionskollisionsintegrals  $\Omega_D$  in Gleichung (4.8)

A = 1,060 36	C = 0,193 00	E = 1,035 87	G = 1,764 74
B = 0,156 10	D = 0,476 35	F = 1,529 96	H = 3,894 11

**Tabelle 4.2:** Reinstoffdaten zur Berechnung der freien MAXWELL-STEFAN-Diffusionskoeffizienten des Gases

Komponente	$M_i$ g/mol	$\varepsilon_i/k_B$ K	$\sigma_i$ Å
H <sub>2</sub> O	18	809,1	2,641
N <sub>2</sub>	28	71,4	3,798
O <sub>2</sub>	32	106,7	3,467

**Tabelle 4.3:** Freie MAXWELL-STEFAN-Diffusionskoeffizienten  $D_{ij}^g$  bei  $P_T = 1,1234$  bar und  $T = 80$  °C in  $10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s

	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O		2,68	2,66
N <sub>2</sub>	2,68		2,47
O <sub>2</sub>	2,66	2,47	

tabellierten Werten in den ICT [ICT28, S. 79], die auch im Gmelin [Gme73, S. 220] oder DOW Handbook [DOW04, Tabelle 4] zu finden sind, gibt es weitere tabellierte Werte von Hayward u. a. [HP31, Tabelle II] und einen Graphen im OxyChem Handbook [Oxy00, Graph 2], dessen Werte sehr gut mit denen aus [ICT28] übereinstimmen.

In dem Artikel von Krings wird eine Interpolationsformel beschrieben, die für technische Zwecke im Bereich für Massenanteile von 10 % bis 70 % und 15 °C bis 70 °C gültig ist [Kri48]. Ein Vergleich mit tabellierten Werten aus [Gme73] bis 80 °C zeigt eine relativ gute Übereinstimmung.

Novotný u. a. haben eine Gleichung mit theoretischem Hintergrund hergeleitet, um die Dichte für binäre wässrige Lösungen anorganischer Substanzen zu berechnen [NS88]. Jedoch ist die unabhängige Variable neben der Temperatur die Stoffmengenkonzentration  $c$ , so dass sie für den hier benötigten Zweck nicht gut geeignet ist. Um von  $m$  auf  $c$  umzurechnen, wird – wie aus Gleichung (4.3) ersichtlich – schon die Dichte selbst benötigt, so dass nur eine iterative Lösung möglich wäre.

Für die Berechnung der Dichte wässriger NaOH-Lösung wird die Korrelationsgleichung aus dem Artikel von Olsson u. a.

$$\frac{\rho_{\text{NaOH}}}{\text{kg/m}^3} = \sum_{i=0}^2 a_i \left( \frac{T}{^\circ\text{C}} \right)^i \quad (4.11)$$

mit den Koeffizienten

$$a_i = \sum_{j=0}^5 b_{j,i} (1-w)^{j/2} \quad (4.12)$$

verwendet, die einen sehr großen Temperatur- und Konzentrationsbereich abdeckt [OJA97]. Die Werte der Konstanten  $b_{j,i}$  sind in Tabelle 4.4 gelistet. Der Gültigkeitsbereich der Gleichung ist in Tabelle 4.5 zu finden.

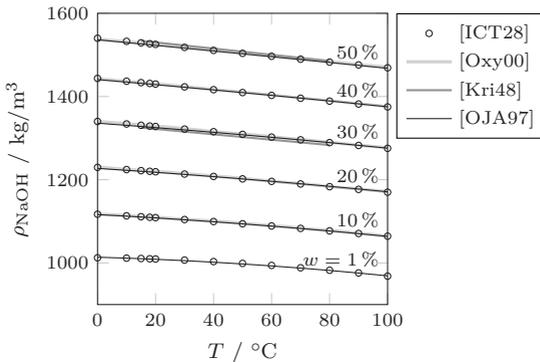
In Abbildung 4.1 ist ein Vergleich der berechneten Dichten nach Olsson u. a. mit den tabellierten Werten aus [Gme73] und [ICT28] dargestellt. Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung. Zum weiteren Vergleich sind ebenfalls für die Massenanteile 30 % und 50 % die berechneten Dichten nach [Kri48] und die aus dem Graphen ausgelesenen Werte von [Oxy00] dargestellt.

**Tabelle 4.4:** Koeffizienten in Gleichung (4.12) zur Berechnung der Dichte von wässriger NaOH-Lösung nach [OJA97]

$j$	$b_{j,0}$	$b_{j,1}$	$b_{j,2}$
0	5007,227 963 6	-64,786 269 079	0,244 367 769 78
1	-25 131,164 248	525,343 605 64	-1,973 772 234 4
2	74 107,692 582	-1608,447 190 3	6,046 014 971 38
3	-104 657,486 925 82	2350,975 323 5	-8,909 061 494 7
4	69 821,773 186	-1660,903 510 8	6,371 467 693 97
5	-18 145,911 810	457,643 743 55	-1,781 608 311 1

**Tabelle 4.5:** Gültigkeitsbereich der Korrelationsgleichung zur Berechnung der Dichte von wässriger NaOH-Lösung nach [OJA97]

$x \leq T/^\circ\text{C} \leq 200$	0	10	20	60	70	150
$0 \leq w/1 \leq x$	0,2	0,3	0,5	0,6	0,7	0,8



**Abbildung 4.1:** Vergleich der berechneten Dichten nach Olsson u. a. [OJA97], Krings [Kri48] und [Oxy00] mit den tabellierten Daten aus den ICT [ICT28, S. 79]

### 4.3 Viskosität von wässriger NaOH-Lösung

Für die Viskosität wässriger NaOH-Lösungen  $\mu_{\text{NaOH}}$  gibt es zahlreiche Quellen. Neben den tabellierten Werten in dem Artikel von Krings [Kri48] und der Solvay Webseite [Sol04], in dem auch ein entsprechender Graph enthalten ist, gibt es weitere Graphen im DOW Handbook [DOW04, S. 15], OxyChem Handbook [Oxy00, S. 31] und dem Buch von O'Brien u. a. [OBH05b, Abbildung H2]. In dem Artikel von Othmer u. a. ist ein Nomogram zur Bestimmung der Viskosität von wässriger NaOH-Lösung aufgeführt [OS50].

Neben den graphischen Darstellungen ist die einzige Korrelation, die gefunden wurde, in dem Artikel von Olsson u. a. mit dem entsprechenden Temperatur- und Konzentrationsbereich enthalten und wird in dieser Arbeit verwendet [OJA97]. Die Gleichung lautet

$$\ln \left( \frac{\mu_{\text{NaOH}}}{\mu_{\text{H}_2\text{O}}} \right) = \sum_{i=0}^2 d_i \left( \frac{T}{^\circ\text{C}} \right)^{i/2} \quad (4.13)$$

mit den Koeffizienten

$$d_i = \sum_{j=1}^5 e_{j,i} w^j . \quad (4.14)$$

Für die Viskosität des reinen Wassers gilt

$$\frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{mPa}\cdot\text{s}} = \exp \left[ \sum_{j=0}^4 f_{j,0} \left( \frac{T}{^\circ\text{C}} \right)^{f_{j,1}} \right] . \quad (4.15)$$

Die Werte der Konstanten  $e_{j,i}$  und  $f_{j,i}$  sind in Tabelle 4.6 gelistet. Der Gültigkeitsbereich der Gleichung ist in Tabelle 4.7 zu finden.

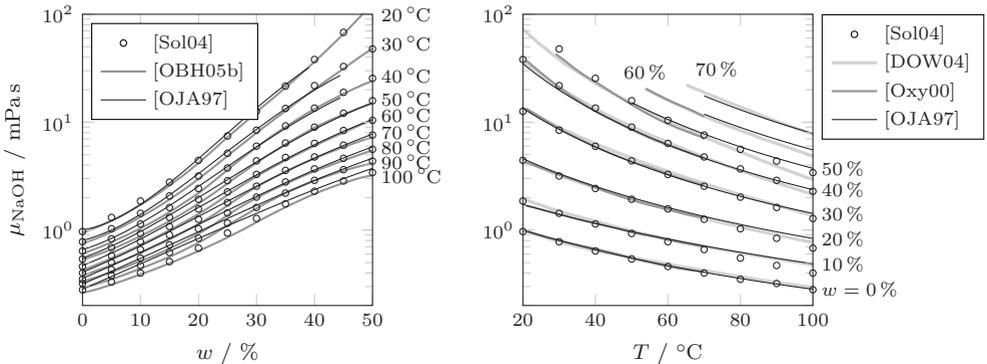
Ein Vergleich mit den tabellierten Werten aus [Sol04] und den Werten aus den Graphen von [OBH05b; DOW04; Oxy00] ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Bis auf die Werte von [Sol04] und [OBH05b] bei niedrigen Konzentrationen und hohen Temperaturen stimmen praktisch alle Werte gut überein. Insbesondere sind die Abweichungen in dem interessierenden Bereich von 50 °C bis 90 °C und 30 Gew.-% bis 40 Gew.-% sehr gering.

**Tabelle 4.6:** Koeffizienten in den Gleichungen (4.14) und (4.15) zur Berechnung der Viskosität von wässriger NaOH-Lösung nach [OJA97]

$j$	$e_{j,0}$	$e_{j,1}$	$e_{j,2}$	$f_{j,0}$	$f_{j,1}$
0				0,586 815 6	0
1	-6,142 072 7	2,317 139 6	-0,115 214 3	-0,039 818 2	1
2	124,648 49	-23,153 644	1,054 346 7	0,002 477 93	1,5
3	-247,081 70	49,267 937	-2,369 327 7	-4,9427 · 10 <sup>-6</sup>	2,5
4	147,735 85	-36,970 260	2,009 909 1	1,487 01 · 10 <sup>-7</sup>	3
5	0	6,588 288 7	-0,525 728 4		

**Tabelle 4.7:** Gültigkeitsbereich der Korrelationsgleichung zur Berechnung der Viskositäten wässriger NaOH-Lösungen nach [OJA97]

$x \leq T/^\circ\text{C} \leq 200$	20	30	50	70	150
$0 \leq w/1 \leq x$	0,40	0,45	0,55	0,70	0,80



**Abbildung 4.2:** Vergleich der berechneten Viskositäten nach Olsson u. a. [OJA97] mit Graphen aus [OBH05b, Abbildung H2] (links) und dem OxyChem Handbook [Oxy00] (rechts)

#### 4.4 Mittlerer molaler Aktivitätskoeffizient von NaOH in wässriger NaOH-Lösung

Für die mittleren molalen Aktivitätskoeffizienten von NaOH in wässriger NaOH-Lösung  $\gamma_{\pm}$  wurde neben den tabellierten Werten im Dobos [Dob75] auch ein Graph im Buch von O'Brien u. a. [OBH05b, Abbildung H12] gefunden.

##### Berechnung nach Åkerlöf

Die Quelldaten dieser Abbildung stammen aus dem Artikel von Åkerlöf u. a., der eine Korrelationsgleichung für die Berechnung von  $\gamma_{\pm}$  in dem Temperaturbereich von 0 °C bis 70 °C enthält [ÅK40]. Diese Gleichung beruht auf der Erweiterung des DEBYE-HÜCKEL-Grenzgesetzes

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{u \sqrt{\frac{m}{m^{\ominus}}}}{1 + \sqrt{2} \frac{m}{m^{\ominus}}} + \sum_{i=1}^4 A_i \left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)^i \quad \text{für } 0 \leq \frac{m}{m^{\ominus}} \leq 12 \quad (4.16)$$

mit der Standardmolalität  $m^{\ominus} = 1 \text{ mol/kg}$  und den empirischen, temperaturabhängigen Koeffizienten  $A_i$ , die zu

$$A_i = \sum_{j=0}^2 B_{i,j} \left(\frac{T}{^{\circ}\text{C}}\right)^j \quad (4.17)$$

berechnet werden. Die Konstanten  $B_{i,j}$  sind in Tabelle 4.8 gelistet. Die Berechnungsformel für die „universelle Konstante des DEBYE-HÜCKEL-Grenzgesetzes“  $u$  ist in [ÅT37] gegeben.

$$u = 1,8143 \cdot 10^6 \left(\epsilon_r \frac{T}{\text{K}}\right)^{-3/2} \quad (4.18)$$

mit der relativen Permittivität von Wasser  $\epsilon_r$ . In dem Artikel [ÅO50] ist die Korrelationsgleichung zur Berechnung der relativen Permittivität von Wasser zu

$$\epsilon_r = \sum_{i=-1}^3 C_i \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^i \quad (4.19)$$

gegeben.<sup>1</sup> Die Konstanten  $C_i$  sind in Tabelle 4.9 gelistet.

Zum Anpassen der Messdaten bei Molalitäten  $> 12$  mol/kg verwenden Åkerlöf u. a. ein Polynom zweiten Grades

$$\lg \gamma_{\pm} = \sum_{i=0}^2 a_i \left( \frac{m}{m^{\ominus}} \right)^i \quad \text{für } 12 < \frac{m}{m^{\ominus}} \leq 17 \quad (4.20)$$

mit den temperaturabhängigen Koeffizienten

$$a_i = \sum_{j=0}^2 b_{i,j} \left( \frac{T}{^{\circ}\text{C}} \right)^j, \quad (4.21)$$

die ebenfalls in Tabelle 4.8 gelistet sind.

Für die Ableitung des Aktivitätskoeffizienten nach der Molalität, die in Gleichung (3.8) benötigt wird, ergibt sich beim Verwenden dieser Stoffdaten

$$\begin{aligned} \frac{d \lg \gamma_{\pm}}{dm/m^{\ominus}} &= \frac{-u\sqrt{2}}{4 \frac{m}{m^{\ominus}} \left( \sqrt{2 \frac{m}{m^{\ominus}}} + 2 \right) + 2\sqrt{2} \frac{m}{m^{\ominus}}} \\ &+ \sum_{i=1}^4 i A_i \left( \frac{m}{m^{\ominus}} \right)^{i-1} \quad \text{für } 0 \leq \frac{m}{m^{\ominus}} \leq 12 \end{aligned} \quad (4.22)$$

und

$$\frac{d \lg \gamma_{\pm}}{dm/m^{\ominus}} = \sum_{i=0}^2 i a_i \left( \frac{m}{m^{\ominus}} \right)^{i-1} \quad \text{für } 12 < \frac{m}{m^{\ominus}} \leq 17. \quad (4.23)$$

### Berechnung nach Balej

In dem Artikel von Balej ist eine Korrelationsgleichung für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten von NaOH in wässriger Natronlauge gegeben, die für einen sehr weiten Temperatur- und Konzentrationsbereich gültig ist (2 mol/kg

<sup>1</sup>Es wird die Gleichung aus [ÅO50] verwendet, da eine Benutzung der in [ÅT37] angegebenen Gleichung zur Berechnung von  $\epsilon_r$  nicht zu den gelisteten Werten von  $u$  in [ÅK40, Tabelle IV, Teil II] führt.

**Tabelle 4.8:** Koeffizienten in Gleichungen (4.17) und (4.21) zur Berechnung der mittleren molalen Aktivitätskoeffizienten und der Aktivität von Wasser in wässriger NaOH-Lösung nach Åkerlöf u. a. [ÅK40]

$j$	0	1	2
$B_{1,j}$	0,006 519	0,001 599 5	-0,000 018 327
$B_{2,j}$	0,013 713	-0,000 500 71	$5,6385 \cdot 10^{-6}$
$B_{3,j}$	-0,000 599 4 <sup>a</sup>	0,000 050 215	$-6,4754 \cdot 10^{-7}$
$B_{4,j}$	0,000 005 96	$-1,8056 \cdot 10^{-6}$	$2,4073 \cdot 10^{-8}$
$b_{1,j}$	-0,327 47	0,003 093 6	-0,000 032 946
$b_{2,j}$	0,0988	-0,000 586	0
$b_{3,j}$	-0,000 002 139	$-3,927 \cdot 10^{-7}$	$5,268 \cdot 10^{-9}$

<sup>a</sup> In [ÅK40, Tabelle IV, Teil I] ist dieser Wert positiv angegeben. Der hier korrigierte negative Wert ist richtig, da sonst die berechneten Werte nicht mit den an der gleichen Stelle angegebenen Beispielwerten übereinstimmen.

**Tabelle 4.9:** Konstanten in Gleichung (4.19) zur Berechnung der relativen Permittivität von Wasser nach Åkerlöf u. a. [ÅO50]

$i$	-1	0	1	2	3
$C_i$	5321	233,76	-0,9297	0,001 417	$-0,8292 \cdot 10^{-6a}$

<sup>a</sup> Dieser Wert ist im Text positiv angegeben, führt jedoch dann nicht zu den in [ÅO50, Tabelle V] angegebenen Werten. Richtig ist dieser Wert ebenfalls in [LL72] angegeben, in dem die Gleichung aus [ÅO50] verwendet wird.

bis 25 mol/kg und 0 °C bis 200 °C) [Bal96]

$$\lg \gamma_{\pm} = \sum_{i=-1}^6 o_i \left( \frac{T}{K} \right)^i + \sum_{i=1}^2 \left[ (-1)^i \left( p_i + \frac{q_i}{T} \right) \left( \frac{m}{m^{\ominus}} \right)^i \right] - \left( p_3 + \frac{q_3}{T} \right) \lg \frac{m}{m^{\ominus}} \quad (4.24)$$

mit den in Tabelle 4.10 angegebenen Koeffizienten  $o_i$ ,  $p_i$  und  $q_i$ .

Entsprechend ergibt sich bei Verwendung dieser Stoffdaten für die Ableitung des Aktivitätskoeffizienten nach der Molalität die schon in Gleichung (3.9) gezeigte Gleichung

$$\frac{d \lg \gamma_{\pm}}{dm/m^{\ominus}} = \sum_{i=1}^2 \left[ (-1)^i i \left( p_i + \frac{q_i}{T} \right) \left( \frac{m}{m^{\ominus}} \right)^{i-1} \right] - \left( p_3 + \frac{q_3}{T} \right) \frac{1}{\frac{m}{m^{\ominus}} \ln 10} \cdot 2 \quad (4.25)$$

### Werte von Petrenko u. a.

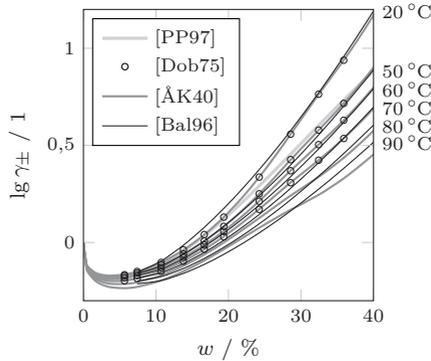
In dem Artikel von Petrenko u. a. wird eine Gleichung nach dem PITZER-Modell präsentiert, um den mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaOH in wässriger NaOH-Lösung auf Basis des Stoffmengenanteils zu berechnen, was dem Stand der Technik entspricht [PP97]. Bedauerlicherweise konnte die Berechnung nicht nachvollzogen werden, so dass hier nur ein Vergleich mit den anderen Werten möglich ist. Um die tabellierten Werte vom Stoffmengenanteil  $x_2 = x_{\text{Na}^+} + x_{\text{OH}^-}$  auf  $m$  und  $\ln \gamma_{\pm, x}$  auf  $\lg \gamma_{\pm, m}$  umzurechnen, werden die Gleichungen

$$m = \frac{x_2}{2 M_{\text{H}_2\text{O}} (1 - x_2)} \quad (4.26)$$

$$\gamma_{\pm, x} = \exp(\ln \gamma_{\pm, x}) \quad (4.27)$$

$$\gamma_{\pm, m} = \frac{\gamma_{\pm, x}}{1 + 2 M_{\text{H}_2\text{O}} m} \quad (4.28)$$

<sup>2</sup>Hier sind die beiden Gleichungen (4.24) und (4.25) korrekt dimensionslos dargestellt.



**Abbildung 4.3:** Vergleich der berechneten Aktivitätskoeffizienten von Åkerlöf u. a. [ÅK40] und Balej [Bal96] mit den tabellierten Werten aus Dobos [Dob75] und Petrenko u. a. [PP97]

nach anschließendem Logarithmieren (zur Basis 10) verwendet.<sup>3</sup>

#### Vergleich der mittleren molalen Aktivitätskoeffizienten

Bei einem Vergleich der obigen berechneten und tabellierten mittleren molalen Aktivitätskoeffizienten zeigt sich, dass diese vor allem in dem für diese Arbeit wichtigen Bereich von 50 °C bis 90 °C und 30 Gew.-% bis 40 Gew.-% gut übereinstimmen (siehe Abbildung 4.3). Die Abweichungen zwischen [ÅK40] und [Bal96] bei den hohen Temperaturen ist durch das Überschreiten des Gültigkeitsbereiches von [ÅK40] zu erklären. Dagegen weichen die umgerechneten Werte von [PP97] gegenüber den anderen Werten nach oben ab.

In dieser Arbeit wird, im Gegensatz zu [PCT11], die Korrelation aus [Bal96] verwendet, da diese keine Unstetigkeit aufweist und so numerische Probleme bei niedrigeren Temperaturen vermieden werden, wo Molalitäten > 12 mol/kg im Agglomerat erreicht werden.

## 4.5 Aktivitäten von H<sub>2</sub>O in wässriger NaOH-Lösung

In den Artikeln von Åkerlöf u. a. [ÅK40] und Balej [Bal96] sind ebenfalls Berechnungsformeln für die Aktivität von Wasser in wässriger NaOH-Lösung angegeben. Zu beachten ist allerdings, dass die Aktivitäten des Lösungsmittels

<sup>3</sup>Für einen Beweis, dass Gleichung (4.28) gültig ist, siehe z. B. [Den81, Abschnitt 9.4].

(Wasser) immer auf der Basis von Stoffmengenanteilen angegeben sind. Die Molalität des Lösungsmittels  $m_0$  ist eine Konstante und entspricht  $M_0^{-1}$ , wobei der Index 0 das Lösungsmittel bezeichnet (siehe auch [Den81, Abschnitt 9.4]). Somit ist eine Verwendung von  $a_{0,m} = \gamma_{0,m} m_0$  nicht sinnvoll.

### Berechnung nach Åkerlöf

Nach Åkerlöf u. a. lässt sich  $a_{H_2O}$  in einem Temperaturbereich von  $0^\circ\text{C}$  bis  $70^\circ\text{C}$  zu

$$\begin{aligned} \lg a_{H_2O} = & -\frac{2 \frac{m}{m^\ominus} \left( \frac{M_{H_2O}}{\text{kg/mol}} \right)}{\ln 10} + \frac{u \left( \frac{M_{H_2O}}{\text{kg/mol}} \right)}{\sqrt{2}} \left[ \left( 1 + \sqrt{2 \frac{m}{m^\ominus}} \right) \right. \\ & \left. - 2 \ln \left( 1 + \sqrt{2 \frac{m}{m^\ominus}} \right) - \frac{1}{1 + \sqrt{2 \frac{m}{m^\ominus}}} \right] \\ & - 2 \left( \frac{M_{H_2O}}{\text{kg/mol}} \right) \sum_{i=1}^4 \frac{A_i \left( \frac{m}{m^\ominus} \right)^{i+1}}{i+1} \end{aligned} \quad (4.29)$$

für  $0 \leq m/m^\ominus \leq 12$  und

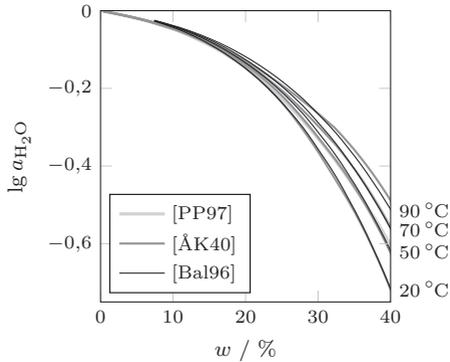
$$\begin{aligned} \lg a_{H_2O} = & \lg a_{H_2O} \left( 12 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right) - \frac{2 \left( \frac{M_{H_2O}}{\text{kg/mol}} \right) \left( \frac{m}{m^\ominus} - 12 \right)}{\ln 10} \\ & - 2 \left( \frac{M_{H_2O}}{\text{kg/mol}} \right) \sum_{i=1}^2 \frac{i}{i+1} \left[ \left( \frac{m}{m^\ominus} \right)^{i+1} - 12^{i+1} \right] a_i \end{aligned} \quad (4.30)$$

für  $12 < m/m^\ominus \leq 17$  berechnen [ÅK40]. Zur Berechnung der Koeffizienten  $A_i$  und  $a_i$  siehe Gleichungen (4.17) und (4.21). Die dazu gehörenden Konstanten sind in Tabelle 4.8 gelistet.

### Berechnung nach Balej

Nach Balej kann die Aktivität von Wasser in wässriger NaOH-Lösung zu

$$\lg a_{H_2O} = \sum_{i=1}^3 O_i \left( \frac{m}{m^\ominus} \right)^i + \frac{K}{T} \sum_{i=1}^3 Q_i \left( \frac{m}{m^\ominus} \right)^i \quad (4.31)$$



**Abbildung 4.4:** Vergleich der berechneten Aktivitäten von Wasser in wässriger NaOH-Lösung zwischen Åkerlöf u. a. [ÅK40], Balej [Bal96] und Petrenko u. a. [PP97]

mit den in Tabelle 4.11 gelisteten Konstanten  $O_i$  und  $Q_i$  berechnet werden [Bal96]. Die Gleichung ist in einem Temperaturbereich von  $0\text{ °C}$  bis  $200\text{ °C}$  und einen Konzentrationsbereich von  $2\text{ mol/kg}$  bis  $25\text{ mol/kg}$  gültig.

#### Werte von Petrenko u. a.

Auch die Berechnung der Aktivitäten von Wasser in wässriger NaOH-Lösung in [PP97] konnte nicht nachvollzogen werden, so dass nur ein Vergleich mit den gelisteten Werten erfolgen kann. Wie bereits oben beschrieben, ist aufgrund der Konvention für die Aktivität des Lösungsmittels mit Stoffmengenanteilen als Basis keine Umrechnung erforderlich.

#### Vergleich der Aktivitäten von Wasser in Natronlauge

Die Daten zeigen gute Übereinstimmung in den sich überschneidenden Gültigkeitsbereichen (Abbildung 4.4). Lediglich bei Temperaturen  $> 70\text{ °C}$  sind deutliche Abweichungen zu erkennen, so dass auch hier die Werte von Balej [Bal96] bevorzugt werden.

## 4.6 Dampfdruck von $\text{H}_2\text{O}$ über wässriger NaOH-Lösung

Für den Dampfdruck von Wasser über wässriger NaOH-Lösung gibt es eine Reihe von Quellen. Dazu gehören die tabellierten Werte in dem Artikel von

**Tabelle 4.10:** Koeffizienten in Gleichung (4.24) zur Berechnung der mittleren molalen Aktivitätskoeffizienten von wässriger NaOH-Lösung nach [Bal96]

$i$	$o_i$	$p_i$	$q_i$
-1	-139,958 399		
0	176,294 068		
1	-2,988 712 32	0,141 102 442	-86,976 155 89
2	0,020 847 975 6	0,001 273 918 392	-0,886 580 916
3	-7,655 620 53	$\cdot 10^{-5}$	0,148 766 12
4	1,561 910 9	$\cdot 10^{-7}$	101,4477
5	-1,680 034 92	$\cdot 10^{-10}$	
6	7,447 092 91	$\cdot 10^{-14}$	

**Tabelle 4.11:** Konstanten in Gleichung (4.31) zur Berechnung der Aktivität von Wasser in wässriger NaOH-Lösung nach [Bal96]

$i$	1	2	3
$O_i$	-0,013 32	0,002 542	-3,06
$Q_i$	1,5827	-1,5669	0,021 296

Hayward u. a. [HP31, Tabelle II] und den ICT [ICT28, S. 370], die in dem Buch von O'Brien u. a. [OBH05b, Abbildung H4] abgebildet sind<sup>4</sup>. Ein weiterer Graph ist im OxyChem Handbook [Oxy00] aufgeführt. Die Korrelationsgleichung von Pretrenko u. a. [PP97] ist auch in diesem Punkt nicht nachvollziehbar.

Åkerlöf u. a. geben die einfache Gleichung

$$\lg\left(\frac{P^{\text{sat}}}{\text{Torr}}\right) = \lg\left(a_{\text{H}_2\text{O}} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}}{\text{Torr}}\right) \quad (4.32)$$

mit dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}$  zur Berechnung des Dampfdrucks von Wasser über wässriger NaOH-Lösung an [ÅK40]. Der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels kann z. B. nach dem Artikel von Wagner u. a. [WP02] berechnet werden. Die Berechnung der Aktivität von Wasser in wässriger NaOH-Lösung wurde bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben.

In dem Artikel von Peters u. a. [PHK96] wird ein Solvatisierungsmodell zur Berechnung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts (VLE) von  $\text{H}_2\text{O}$  und NaOH beschrieben. Die Nichtidealität der Natronlauge wird mit Hilfe des NRTL-Modells<sup>5</sup> abgebildet, wofür die optimalen Parametersätze bestimmt wurden. Das Modell beschreibt das VLE mit insgesamt 7 Parametern in einem Gültigkeitsbereich von 0 °C bis 350 °C und 10 Gew.-% bis 85 Gew.-% NaOH.

Olsson u. a. beschreiben das VLE mit der ANTOINE-Gleichung

$$\ln\left(\frac{P^{\text{sat}}}{\text{kPa}}\right) = \frac{a_1 + a_2 \frac{T}{\text{°C}}}{\frac{T}{\text{°C}} - a_3} \quad (4.33)$$

und den konzentrationsabhängigen Koeffizienten  $a_i$  [OJA97]

$$a_i = \begin{cases} b_{0,i} & \text{für } w = 0 \\ \sum_{j=0}^{10} b_{j,i} (\ln(1-w))^j & \text{für } w > 0 \end{cases} \quad (4.34)$$

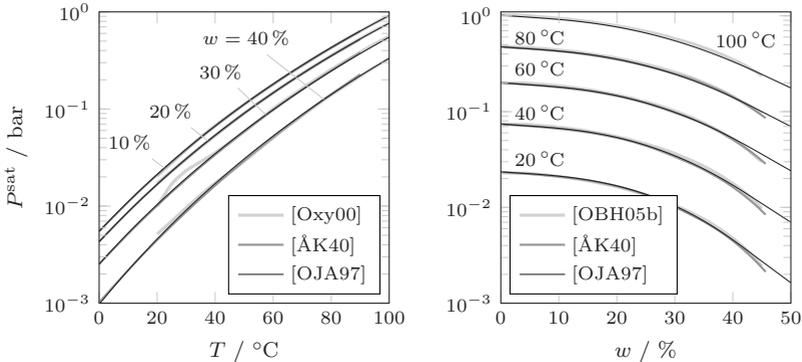
Die Konstanten  $b_{j,i}$  sind in Tabelle 4.12 und der dazu gehörende Gültigkeitsbereich in Tabelle 4.13 gelistet.

Ein Vergleich der Dampfdrücke zwischen [ÅK40; Oxy00; OJA97; OBH05b] zeigt eine sehr gute Übereinstimmung über den gesamten gezeigten Bereich

---

<sup>4</sup>Die Quellenangabe in [OBH05b] ist falsch und bezieht sich auf Volume 2 von 1927.

<sup>5</sup>NRTL = Non-Random Two-Liquid



**Abbildung 4.5:** Gegenüberstellung der Dampfdrücke von Wasser über wässriger NaOH-Lösung aus dem OxyChem Handbook [Oxy00] und O'Brien u. a. [OBH05b] mit den berechneten Werten nach Åkerlöf u. a. [ÅK40] und Olsson u. a. [OJA97]

(Abbildung 4.5).<sup>6</sup> Wegen der einfachen Korrelationsgleichung in einem sehr weiten Temperatur- und Konzentrationsbereich werden die Werte von [OJA97] in dem Modell verwendet.

## 4.7 Ionische Leitfähigkeit von wässriger NaOH-Lösung

Zur ionischen Leitfähigkeit von wässriger NaOH-Lösung wurden nur die tabellierten Werte im Dobos [Dob75]<sup>7</sup> und die Graphen im OxyChem Handbook [Oxy00, S. 37] und dem Buch von O'Brien u. a. [OBH05b, Abbildung H10] gefunden. In [OBH05b] ist als Quelle [Hin85, S. 75] angegeben. In dieser Quelle ist jedoch ebenfalls nur die Abbildung zu finden, ohne einen Verweis im Text oder sonstigen Hinweis auf eine Quelle.

Der Artikel von Bousfield u. a. aus dem Jahr 1905 enthält als einzige Quelle eine Korrelationsgleichung zur Berechnung der ionischen Leitfähigkeit von

<sup>6</sup>Der Schlenker in den Werten aus [Oxy00] bei  $w = 30\%$  zwischen  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  ist auch schon in der Originalabbildung enthalten.

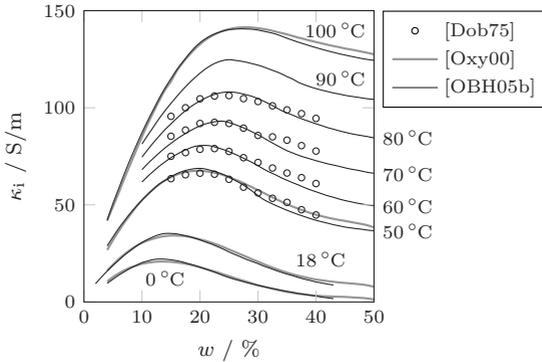
<sup>7</sup>korrigierte Werte siehe Tabelle 4.18

**Tabelle 4.12:** Konstanten in Gleichung (4.34) zur Berechnung des Dampfdrucks von Wasser über wässriger NaOH-Lösung nach [OJA97]

$j$	$b_{j,1}$	$b_{j,2}$	$b_{j,3}$
0	-113,939 47	16,240 074	-226,801 57
1	209,823 05	-11,864 008	293,171 55
2	494,771 53	-223,473 05	5081,8791
3	6860,8330	-1650,3997	36 752,126
4	2676,643	-5997,3118	131 262,00
5	-21 740,328	-12 318,744	259 399,54
6	-34 750,872	-15 303,153	301 696,22
7	-20 122,157	-11 707,480	208 617,90
8	-4102,9890	-5364,9554	81 774,024
9	0	-1338,5412	15 648,526
10	0	-137,968 89	906,297 69

**Tabelle 4.13:** Gültigkeitsbereich der Korrelationsgleichung zur Berechnung des Dampfdrucks von Wasser über wässriger NaOH-Lösung nach [OJA97]

$x \leq T/^{\circ}\text{C} \leq 200$	0	20	60	70	150
$0 \leq w/1 \leq x$	0,418	0,500	0,647	0,700	0,800



**Abbildung 4.6:** Vergleich der ionischen Leitfähigkeit von wässriger NaOH-Lösung zwischen den tabellierten Werten aus dem Dobos [Dob75] mit den graphischen Werten aus dem OxyChem Handbook [Oxy00] und dem Buch von O'Brien u. a. [OBH05b]

wässriger NaOH-Lösung [BL05] und lautet

$$\frac{\kappa(T)}{\kappa(0^\circ\text{C})} = \frac{\rho_{\text{NaOH}}(T)}{\rho_{\text{NaOH}}(0^\circ\text{C})} 10^{-\alpha \frac{T}{^\circ\text{C}}} \left(1 + b \frac{T}{^\circ\text{C}}\right)^n \quad (4.35)$$

mit den Koeffizienten  $\alpha$ ,  $b$  und  $n$ , die jeweils von der Molalität der Natronlauge abhängig sind. Da weder eine Gleichung zur Berechnung von  $b$ , noch eine Gleichung für die Berechnung von  $\kappa(0^\circ\text{C})$  gegeben sind, kann dieser Artikel nicht für die Berechnung der Leitfähigkeit von Natronlauge verwendet werden.

In Abbildung 4.6 ist ein Vergleich der gefundenen ionischen Leitfähigkeiten mit einer relativ guten Übereinstimmung gezeigt. Für das beschriebene Modell in Kapitel 3 werden die Werte aus [OBH05b] verwendet.

## 4.8 Maxwell–Stefan-Diffusionskoeffizienten von Wasser und den Ionen in wässriger NaOH-Lösung

In der Literatur wurden keine (MAXWELL–STEFAN-)Diffusionskoeffizienten von wässriger NaOH-Lösung in dem interessierenden Temperatur- und Konzentrationsbereich gefunden. Aus diesem Grund werden diese Diffusionskoeffizienten nach der „Theorie der konzentrierten Elektrolyte“ (*engl.*: concentrated electro-

lyte theory) von Newman berechnet [New67]. Dabei wird davon ausgegangen, dass in nicht allzu großen Konzentrationsbereichen das Produkt aus der Viskosität und dem Diffusionskoeffizienten zwischen Wasser und einem Ion annähernd konstant ist

$$\mu_{\text{NaOH}} D_{\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}} = \frac{k_B T}{A} \quad (4.36)$$

$$\mu_{\text{NaOH}} D_{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}} = \frac{k_B T}{B} . \quad (4.37)$$

Darin ist  $k_B$  die BOLTZMANN-Konstante und die beiden Parameter  $A$  und  $B$  sind konzentrationsunabhängige Konstanten.

Die beiden Konstanten  $A$  und  $B$  konnten für wässrige NaOH-Lösung nicht gefunden werden, weshalb für diese Arbeit die Werte für wässrige KOH-Lösung zusammen mit den Viskositäten von wässriger NaOH-Lösung aus Abschnitt 4.3 verwendet werden, um die Diffusionskoeffizienten zu berechnen. Die für  $A$  und  $B$  verwendeten Werte sind in Tabelle 4.14 aus [NBT65] gelistet.

## 4.9 O<sub>2</sub>-Löslichkeit in wässriger NaOH-Lösung

In den Artikeln von Chatenet u. a. sind die in Tabelle 4.15 gegebenen (inversen) HENRY-Konstanten gegeben [CAD00a; CAD00b]. Auffällig ist, dass der Wert bei der hohen Konzentration für 80 °C kleiner ist, als für 25 °C. Dies ist aus physikalischer Sicht nicht sinnvoll, da die Löslichkeit von Gasen mit steigender Temperatur fallen sollte.

In den Artikeln von Tromans werden Gleichungen beschrieben, mit denen die Sauerstofflöslichkeit in Wasser und anorganischen Lösungsmitteln berechnet werden kann [Tro98a; Tro98b; Tro00; Tro01]. Dabei ist der Gültigkeitsbereich in Wasser sehr groß und reicht bis zu Temperaturen von 616 K und Sauerstoffpartialdrücken von ca. 60 bar. In den Artikeln sind Abbildungen

**Tabelle 4.14:** Konstanten in Gleichungen (4.36) und (4.37) zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten von wässriger NaOH-Lösung mit den Werten für KOH aus [NBT65, S. 610]

	$A$ $10^{-9} \text{ m}$	$B$ $10^{-9} \text{ m}$
KOH	2,889	0,863

gezeigt, die die O<sub>2</sub>-Löslichkeit in wässriger NaOH bei 298 K bis zu einer Konzentration von  $\approx 6$  mol/kg zeigen und gut mit Messwerten übereinstimmen. Ebenfalls sind Abbildungen mit Temperaturabhängigkeiten bis zu 550 K bei kleinen Konzentrationen bis zu 1,5 mol/kg dargestellt, die gut mit Messwerten übereinstimmen.

Zur Überprüfung, ob diese Gleichungen auch bei den Betriebsbedingungen der Chloralkali-Elektrolyse verwendet werden können, wurde ein Vergleich mit den Daten von [CAD00a; CAD00b] durchgeführt (Abbildung 4.7). Es ist zu erkennen, dass die berechneten Löslichkeiten von Tromans deutlich größer sind als die von Chatenet u. a. Wegen der weiten Extrapolation und der sehr starken Sensitivität des Modells auf eine Änderung der Löslichkeit von Sauerstoff (siehe Kapitel 5) werden die explizit gemessenen Werte von [CAD00a; CAD00b] genommen.

## 4.10 O<sub>2</sub>-Diffusionskoeffizient in wässriger NaOH-Lösung

In den Artikeln von Chatenet u. a. sind ebenfalls tabellierte Werte für den Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in wässriger NaOH-Lösung vorhanden, die in Tabelle 4.16 gelistet sind [CAD00a; CAD00b].

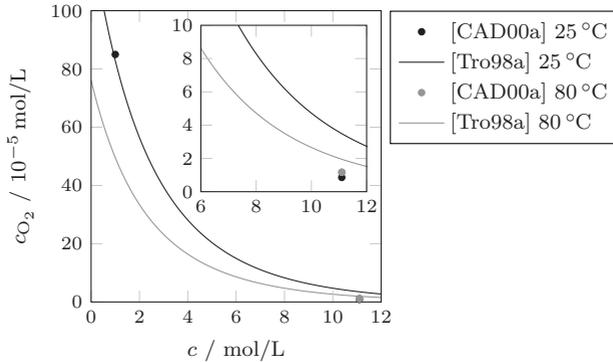
Zhang u. a. haben für eine Temperatur von 23 °C festgestellt, dass sich der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in wässriger NaOH-Lösung mit Hilfe der STOKES-EINSTEIN-Gleichung für Konzentrationen zwischen 2 mol/L und 12 mol/L berechnen lässt [ZFB09]

$$D_{O_2}^1 = \frac{k_B T}{6 \pi r_{O_2} \mu_{NaOH}} . \quad (4.38)$$

Dabei ist  $r_{O_2}$  der sphärische Radius des O<sub>2</sub>-Moleküls, welcher mit 280 pm angenommen wird, und  $\mu_{NaOH}$  die Viskosität der Natronlauge. In Abbildung 4.8 sind die berechneten Kurven des Diffusionskoeffizienten mit den Werten aus [ZFB09; CAD00a; Tro01] verglichen. Dabei wird für die Werte bei reinem

**Tabelle 4.15:** (Inverse) HENRY-Konstanten für Sauerstoff in wässriger NaOH-Lösung  $H$  in Pa m<sup>3</sup>/mol aus [CAD00a; CAD00b]

1 mol/L NaOH 25 °C	11,1 mol/L NaOH 25 °C	11,1 mol/L NaOH 80 °C
$1,18 \cdot 10^5$	$1,16 \cdot 10^7$	$8,55 \cdot 10^6$



**Abbildung 4.7:** Vergleich der berechneten  $\text{O}_2$ -Löslichkeiten in NaOH nach Tromans [Tro98a; Tro98b; Tro00; Tro01] mit tabellierten Werten aus Chatenet u. a. [CAD00a; CAD00b; Cha+02] bei  $P_{\text{O}_2} = 1$  bar

Wasser angenommen, dass der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff dem Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser entspricht [Tro00, Gleichung (13)]. Es zeigt sich, dass die Gleichung (4.38) mit dem gegebenen Wert für den sphärischen Radius nur die Werte bei  $23^\circ\text{C}$  gut wiedergibt und die Diffusionskoeffizienten bei höheren Temperaturen deutlich zu niedrig berechnet.

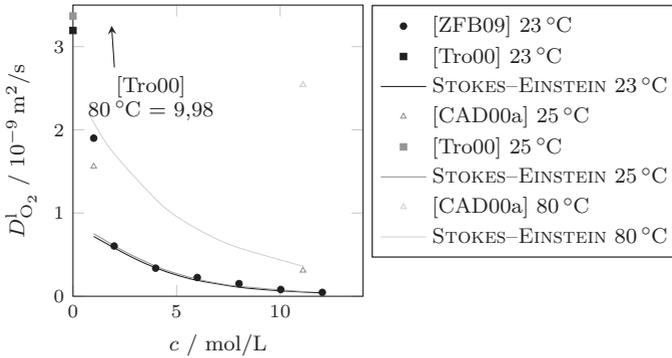
Um den Messwert von [CAD00a; CAD00b] bei  $80^\circ\text{C}$  und  $11,1$  mol/L zu treffen, wäre ein sphärischer Radius von  $40$  pm nötig, wodurch die Kurve viel zu steil würde und der Selbstdiffusionskoeffizient von Wasser schon bei einer Natronlaugekonzentration von ca.  $2,9$  mol/L überschritten würde. Dieser Radius wäre auch schon kleiner als der Atomradius von Sauerstoff, der mit  $66$  pm in [HW85, Tab. 54] angegeben ist. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei dem Versuch,  $r_{\text{O}_2}$  für eine Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  anzupassen. Da keine weiteren Werte für  $D_{\text{O}_2}^1$  bei den Bedingungen der Chloralkali-Elektrolyse gefunden wurden, werden die Werte aus [CAD00a; CAD00b] für die Simulationen verwendet.

## 4.11 Standardpotential

Für die Berechnung des Standardpotentials in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung wurde der Artikel von Bratsch gefunden [Bra89].

**Tabelle 4.16:** Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in wässriger NaOH-Lösung  $D_{\text{O}_2}^1$  in  $\text{m}^2/\text{s}$  aus [CAD00a; CAD00b]

1 mol/L NaOH 25 °C	11,1 mol/L NaOH 25 °C	11,1 mol/L NaOH 80 °C
$1,56 \cdot 10^{-9}$	$3,10 \cdot 10^{-10}$	$2,54 \cdot 10^{-9}$



**Abbildung 4.8:** Vergleich der berechneten Diffusionskoeffizienten von  $\text{O}_2$  in NaOH nach Gleichung (4.38) mit tabellierten Werten aus Zhang u. a. [ZFB09], Chatenet u. a. [CAD00a; CAD00b; Cha+02] und Werten für den Selbstdiffusionskoeffizienten von  $\text{H}_2\text{O}$  nach [Tro00, Gl. (13)]

Die Temperaturabhängigkeit wird mit der Gleichung

$$E^0 = E^\ominus + (T - T^\ominus) \cdot \left( \frac{dE^\ominus}{dT} \right)_{T^\ominus} + \frac{1}{2} (T - T^\ominus)^2 \cdot \left( \frac{d^2 E^\ominus}{dT^2} \right)_{T^\ominus} \quad (4.39)$$

mit

$$\left( \frac{d^2 E^\ominus}{dT^2} \right)_{T^\ominus} = \frac{\Delta C_P^\ominus}{zF T^\ominus} \quad (4.40)$$

beschrieben. Die Konzentrationsabhängigkeit kann mit Hilfe des NERNSTschen Gesetzes

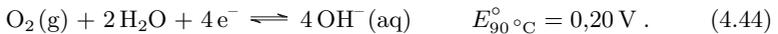
$$E^\ominus = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad (4.41)$$

berechnet werden. Dabei ist  $Q$  der Quotient der Aktivitäten bei der betrachteten Temperatur

$$Q = \prod \left( \frac{a_i}{m^\ominus} \right)^{\nu_i}, \quad (4.42)$$

der wie bei der Gleichgewichtskonstanten  $K^\ominus(T)$  gebildet wird. Der Unterschied hier ist, dass die aktuellen Aktivitäten verwendet werden müssen, und nicht diejenigen im Gleichgewicht.

Die Werte für  $E^\ominus$ ,  $(dE^\ominus/dT)_{T^\ominus}$  und  $(d^2 E^\ominus/dT^2)_{T^\ominus}$  zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit von  $E^0$  sind in [Bra89, Tabelle 1 und 3] angegeben. Die benötigten Aktivitätskoeffizienten für NaOH in wässriger NaOH-Lösung und die Aktivitäten von Wasser in wässriger NaOH-Lösung sind aus [Bal96], die Aktivitätskoeffizienten von NaCl in wässriger NaCl-Lösung und die Aktivitäten von Wasser in wässriger NaCl-Lösung aus [LL72] zu entnehmen. Damit errechnen sich die Standardpotentiale unter den Bedingungen der Chloralkali-Elektrolyse ( $T = 90^\circ\text{C}$ ,  $w_{\text{NaOH}} = 32\%$ ,  $w_{\text{NaCl}} = 23\%$ ) unter Vernachlässigung der Aktivität der Gase zu



Zur Druckabhängigkeit des Standardpotentials siehe Gleichung (2.27). Die benötigten Parameter und die berechneten Werte sind in Tabelle 4.17 gelistet.

**Tabelle 4.17:** Benötigte Parameter aus [Bra89] und berechnete Ergebnisse der Standardpotentiale in Abhängigkeit von der Temperatur und Zusammensetzung

Halbzellreaktion bei pH = 13,996	$E_{25^\circ\text{C}}^\circ$ V	$dE^\circ/dT$ mV/K	$d^2E^\circ/dT^2$ $\mu\text{V}/\text{K}^2$	$E_{90^\circ\text{C}}^0$ V	$E_{90^\circ\text{C}}^\circ$ V
$\text{O}_2(\text{g}) / \text{OH}^-(\text{aq})$	0,401	-1,682	7,23	0,307	0,200
$\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-(\text{aq})$	1,360	-1,248	-5,83	1,267	1,221

Tabelle 4.18: Übersicht über die Quellen zu den Stoffdaten von Natronlauge

Stoffeigenschaft	Quelle	Typ <sup>a</sup>	$T / ^\circ\text{C}$	$w / \%$	Anmerkungen
Dichte	[NS88]	c	0–100	0–35	relativ ungenau
	[Kri48]	c	15–70	10–70	
	[ICT28]	t	0–100	0–50	b
	[ÅK40]	c	0–70	0–40	nicht reproduzierbar
	[OJA97]	c	0–200	0–50	c
	[HP31]	t	30–80	0–66	Tabelle II
	[DOW04]	t	0–100	0–74	S. 13
	[Oxy00]	g	0–100	5–70	S. 30
Viskosität	[Kri48]	t	18–70	12–72	Tabellen 2 und 3
	[OS50]	n	0–100	0–50	
	[OJA97]	c	0–200	0–50	c
	[BL05]				
	[OBH05b]	g	20–100	0–50	Abbildung H2
	[Sol04]	t,g	2–100	0–50	
	[DOW04]	g	10–170	0–75	S. 15
	[Oxy00]	g	22–70	0–60	S. 31
Dampfdruck	[PHK96]	c,g	10–300	0–85	
	[ÅK40]	c	0–70	0–40	
	[OJA97]	c	0–200	0–50	c
	[OBH05b]	g	20–250	0–45	Abbildung H4; aus [ICT28]
	[ICT28]	t	0–350	0–50	S. 370
	[HP31]	t	30–80	0–66	Tabelle II
	[PP97]	c,g	0–300	0–95	nicht reproduzierbar
	[Oxy00]	g	10–250	0–60	S. 32
mittlerer molaler Aktivitätskoeffizient von NaOH	[Dob75]	t	0–70	0–40	Tabelle 163
	[ÅK40]	c	0–70	0–40	d

... Fortsetzung auf der nächsten Seite

Stoffeigenschaft	Quelle	Typ <sup>a</sup>	$T / ^\circ\text{C}$	$w / \%$	Anmerkungen
	[Ba196]	c	0–200	8–50	
	[OBH05b]	g	50–80	5–72	Abbildung H12; aus [ÅK40] nicht reproduzierbar
	[PP97]	c,t,g	0–300	0–95	
Aktivität von Wasser	[ÅK40]	c	0–70	0–40	
	[Ba196]	c	0–200	8–50	
ionische Leitfähigkeit	[PP97]	c,t,g	0–300	0–95	nicht reproduzierbar
	[BL05]	c,t,g	0–100	0–50	nicht reproduzierbar
	[Dob75]	t	50–80	15–40	Tabelle 67
	[OBH05b]	g	0–100	0–50	Abbildung H10; aus [Hin85] S. 37
	[Oxy00]	g	0–100	4–50	
O <sub>2</sub> -Löslichkeit	[CAD00a; CAD00b]	v	25 °C, 1 mol/L; 25 °C, 11,1 mol/L; 80 °C, 11,1 mol/L		
	[Tro98a]	c	0–343	0–40	
O <sub>2</sub> -Diffusionskoeffizient	[CAD00a; CAD00b]	v			siehe bei O <sub>2</sub> -Löslichkeit <sup>f</sup>
	[ZFB09]	c	23–23	8–35	

- <sup>a</sup> c Korrelation (correlation)  
e Gleichung (equation)  
g Graph  
n Nomogram  
t Tabelle  
v Werte (values)

<sup>b</sup> auch in [Gme73, S. 220] und [DOW04, S. 13]

<sup>c</sup> für höhere  $T$  bis zu  $w = 80 \%$

<sup>d</sup> tabellarisch auch in [Dob75, Tabelle 163]

(2 Werte in Tabelle falsch: 6 mol/kg, 70 °C statt 0,822 → 0,922; 17 mol/kg, 50 °C statt 9,39 → 8,39)

<sup>e</sup> 3 Werte falsch: 32,5 %, 50 °C statt 0,019 23 → 0,018 73; 27,5 %, 55 °C statt 0,015 66 → 0,015 00; 15,0 %, 75 °C statt 0,011 62 → 0,011 02

<sup>f</sup> nur für Temperaturen  $\leq 25 \text{ }^\circ\text{C}$



Ich fange vorne an, mache in der Mitte weiter und höre am Ende auf.

---

Thomas Turek (\* 1961)

Zitat zur Vorgehensweise bei den  
CRT-Prüfungen auf der Weihnachtsfeier  
am 10. Dezember 2007

## 5 Parameterstudie

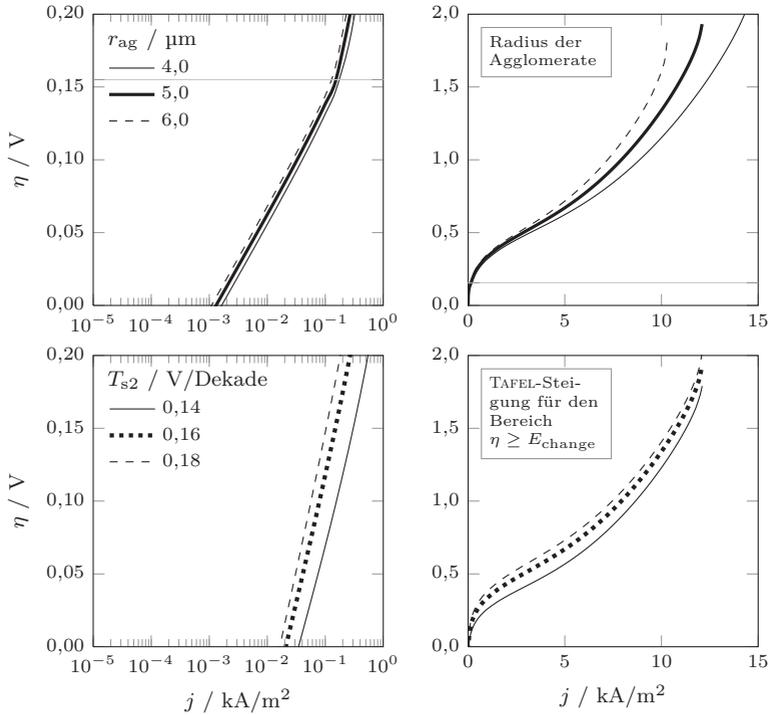
Nach der Aufstellung des Modells und der Ermittlung der benötigten Stoffdaten für das Gas und den Elektrolyten wird eine Parameterstudie durchgeführt, um die Signifikanz der einzelnen Modellparameter zu bestimmen. Da die Modellentwicklung, die Durchführung einer Parameterstudie und die Anpassung der Parameter an die Messdaten ein iterativer Prozess war, kann die Vorgehensweise nicht streng linear dargestellt werden. Jedoch wurde nach dem Aufstellen des Modells zunächst eine Parameterstudie durchgeführt, so dass sie auch an dieser Stelle zuerst erwähnt wird.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Parameterstudie dargestellt, wie sie sich *nach* dem Anpassen an die Messdaten ergeben. Dazu dienen als Basisfall die Werte für die D2-Elektrode<sup>1</sup> bei 80 °C, die in den Tabellen 7.1 bis 7.4 gelistet sind. Als Kriterium für die Leistungsfähigkeit einer Elektrode dienen Überspannungs–Stromdichte-Kennlinien, die für einen direkten Vergleich der Auswirkungen der einzelnen Parameter gesammelt in Anhang A zu finden sind. Für die Berechnung der Überspannungs–Stromdichtekurven wird die Stromdichte solange sukzessive erhöht, bis ein weiterer Schritt von wenigen 100 A/m<sup>2</sup> die Grenzstromdichte überschreitet und somit keine Lösung mehr für das Gleichungssystem gefunden werden kann.

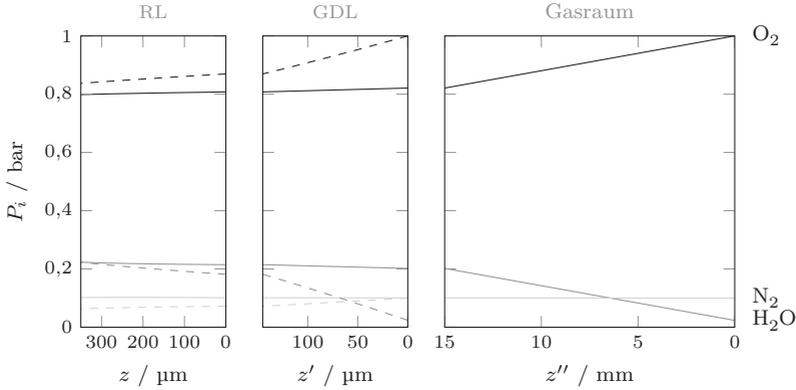
Für jede Variation eines Parameters sind nebeneinander zwei Diagramme dargestellt, um bei niedrigen Stromdichten den Einfluss auf die Kinetik und bei hohen Stromdichten auf den Stofftransport zu zeigen (zwei Beispiele der im Anhang A dargestellten Überspannungs–Stromdichtekurven sind in Abbildung 5.1 gezeigt). Der Basisfall ist immer durch die breite Linie dargestellt, wobei eine durchgezogene Linie bedeutet, dass der Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes berücksichtigt ist. Die Lage des Potentials, bei dem der Wechsel stattfindet, ist bei  $\eta = E_{\text{change}} = 0,155 \text{ V}$  eingezeichnet. Eine gestrichelte oder gepunktete breite Linie bedeuten, dass kein Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes stattfindet und für den ersten Fall nur die Parameter  $A_1$  und  $T_{s1}$  und für den zweiten Fall nur die Parameter  $A_2$  und  $T_{s2}$  verwendet werden. Dementsprechend ist auch für diese Fälle keine horizontale Linie für  $E_{\text{change}}$  eingezeichnet.

---

<sup>1</sup>die D2-Elektrode ist eine der selbst hergestellten SVKs mit einem Ag-Gehalt von 98 %



**Abbildung 5.1:** Beispielhafte Darstellungen der im Anhang A dargestellten Überspannungs-Stromdichtekurven  
 oben: Einfluss des Agglomeratradius;  
 unten: Einfluss der zweiten TAFEL-Steigung



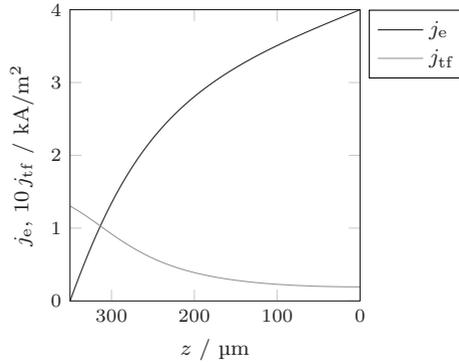
**Abbildung 5.2:** Partialdruckverläufe in der Grenzschicht vor der SVK und in der SVK für den Basisfall bei  $4 \text{ kA/m}^2$ . Gestrichelt dargestellt sind die Verläufe ohne vorgelagerte Grenzschicht (RL = Reaktionsschicht)

## 5.1 Radien der Gaskanäle in Diffusions- und Reaktionsschicht sowie Länge und Tortuosität der Gasdiffusionsschicht

Die Variation der Radien in den Gaskanälen in der Diffusions- und Reaktionsschicht  $r_s, r_t$  sowie die Tortuosität und Länge der Gaskanäle in der Gasdiffusionsschicht  $\tau_s, z_s$  zeigen, dass der Gastransport innerhalb der Elektrode in keiner Weise limitiert ist. Dies ist auch in Abbildung 5.2 erkennbar, worin die Partialdruckverläufe innerhalb der Elektrode als fast konstant anzusehen sind. Lediglich in der wesentlich dickeren Grenzschicht sind ein signifikanter Abfall des Sauerstoff- und ein signifikanter Anstieg des Wasserdampfpartialdrucks erkennbar. Erst bei extremen (unrealistischen) Werten für die Radien der Gaskanäle ist ein hemmender Einfluss erkennbar.

## 5.2 Dicke der Grenzschicht vor der SVK

Auch die Dicke der Grenzschicht  $z_b$  vor der SVK hat so gut wie keinen Einfluss auf die Überspannungs–Stromdichtekurve. Selbst wenn keine Grenzschicht vorhanden ist ( $z_b = 10^{-6} \text{ m}$ ) sind merkliche Abweichungen erst bei Stromdichten  $> 6 \text{ kA/m}^2$  zu erkennen. Was sich jedoch stark ändert, sind die Partialdruck-



**Abbildung 5.3:** Stromdichteverteilungen in der D2-Elektrode für den Basisfall bei  $4 \text{ kA/m}^2$

verläufe in der GDL und Reaktionsschicht der SVK, wie ebenfalls Abbildung 5.2 mit den gestrichelt dargestellten Linien zu entnehmen ist. Jedoch sind die Unterschiede in der Reaktionsschicht wesentlich geringer als zu erwarten. Eine weitere Diskussion der Auswirkungen der Grenzschicht erfolgt in Abschnitt 7.10.

### 5.3 Leitfähigkeit der Elektrode

Ein ähnliches Bild zeigt die Variation der Leitfähigkeit der Elektrode  $\kappa_e$ , die mit Werten  $> 10^5 \text{ S/m}$  um Größenordnungen höher ist als die des Elektrolyten. Da der Strom versucht, den Weg des geringsten Widerstandes zu gehen, folgt daraus, dass er so spät wie möglich versuchen wird, von der festen Phase in die flüssige Phase zu wechseln (Abbildung 5.3). Dem entgegen steht der Widerstand durch die elektrochemische Reaktion, der für eine Verbreiterung der Reaktionsfront sorgt. Erst wenn  $\kappa_e$  in die Größenordnung der effektiven Leitfähigkeit des Elektrolyten innerhalb der Agglomerate  $\kappa_i^{\text{eff}}$  kommt, wird ein merklicher Einfluss auf die Überspannungs–Stromdichtekurven sichtbar. Diese hohe Leitfähigkeit ist auch der Grund dafür, dass bei Messungen verschiedener Elektroden mit unterschiedlichem Sitz des Stromkollektors (Anfang, Mitte, Ende der Elektrode) kein merklicher Spannungsunterschied gemessen werden konnte [Mou11].

## 5.4 Leitfähigkeit des Elektrolyten

Eine Erhöhung der Leitfähigkeit des Elektrolyten  $\kappa_i$  wirkt sich positiv auf die Leistungsfähigkeit von Elektroden aus, da sie den OHMSchen Spannungsverlust innerhalb der Elektrode reduziert. Prozessbedingt kann jedoch der Elektrolyt selbst nicht gewechselt werden. Auch eine Zugabe von weiteren Substanzen, die die Leitfähigkeit erhöhen, ist unerwünscht, da dies die Reinheit der erzeugten Natronlauge verschlechtert. Damit können nur die Temperatur und die Konzentration der Natronlauge angepasst werden. Aber auch hier ist nur ein geringer bis gar kein Spielraum in der Praxis möglich, da auch der Spannungsabfall über die Membran von dieser Größe abhängig ist. Dieser ist über die Membran noch größer als über die SVK, so dass die Konzentration des Elektrolyten so eingestellt werden sollte, dass die Summe der erzielten Spannungsreduzierungen maximal wird.

## 5.5 Tortuosität der Agglomerate

Ein weiterer Parameter, der auf die effektive Leitfähigkeit des Elektrolyten innerhalb der Elektrode  $\kappa_i^{\text{eff}}$  Einfluss hat, ist die Tortuosität der Agglomerate  $\tau_n$ . Ebenso hat er Einfluss auf den effektiven Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff innerhalb der Agglomerate  $D_{\text{O}_2}^{1,\text{eff}}$ . Da dieser Parameter nicht messbar ist, wird dieser als Anpassungsparameter für die Kurven verwendet.

## 5.6 Dicke des Films

Eine Variation der Filmdicke  $\delta_{\text{tf}}$  zeigt den Einfluss auf den Stofftransport durch den Film und damit auf die für die Reaktion zur Verfügung stehende Sauerstoffkonzentration im Agglomerat. Durch diesen Parameter wird die zu erreichende Grenzstromdichte festgelegt. Kann kein Sauerstoff mehr bis zum Agglomerat diffundieren, ist die Grenzstromdichte erreicht. Auch auf diesen Parameter kann bei der Herstellung der Elektrode wenig Einfluss genommen werden. Die Dicke des die Agglomerate umgebenden Films hängt vom Elektrolyten und den Materialien sowie von der Verteilung der Materialien in der Elektrode ab.

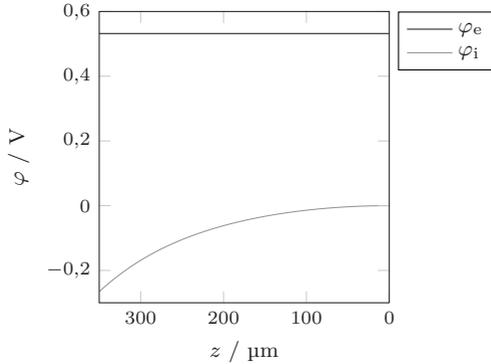
## 5.7 Radius der Agglomerate

Ebenfalls direkten Einfluss auf den Stofftransport hat der Radius der Agglomerate  $r_{\text{ag}}$ . Je kleiner die Agglomerate werden, umso größer wird die auf das Volumen der Reaktionsschicht bezogene Oberfläche  $S_{\text{tf}}$ . Und auch die charakteristische Länge  $L$  wird kleiner, so dass das THIELE-Modul  $\gamma$  und damit auch der Katalysatornutzungsgrad  $\eta_{\text{eff}}$  größer wird. Die minimale Größe des Agglomeratradius in dem Modell ist durch die Größe der Partikel in der Elektrode vorgegeben. Auch wenn eine Verkleinerung von  $r_{\text{ag}}$  im Modell zu einer Verringerung der Überspannung führt, heißt das nicht zwingend, dass kleinere Partikel in einer realen Elektrode ebenfalls zu einer Verringerung der Überspannung führen. Durch das Ändern der Partikelgröße ändert sich ebenfalls das Benetzungsverhalten des Elektrolyten auf der Elektrode, welches entsprechend durch die verwendeten Materialien und die Herstellmethode angepasst werden muss.

Im Gegensatz zu den bisher veränderten Parametern zeigt eine Veränderung des Radius der Agglomerate auch einen Einfluss auf die Überspannungen bei sehr kleinen Stromdichten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass dieser Parameter – wie schon oben erwähnt – die auf das Volumen der Reaktionsschicht bezogene Oberfläche  $S_{\text{tf}}$  ändert, welche ihrerseits Einfluss auf die („berechnete“) Austauschstromdichte  $j_{0,\text{calc}}$  hat. Siehe dazu Anhang B.1.

## 5.8 Länge der Reaktionsschicht

Eine weitere Größe, die sich durch das Ändern des Benetzungsverhaltens der Elektrode ändert, ist die Länge der Reaktionsschicht  $z_t$ . Sie entspricht der (mittleren) Eindringtiefe des Elektrolyten in die Elektrode. Je länger die Reaktionsschicht ist, desto mehr Fläche steht für die Durchtrittsreaktion zur Verfügung und wirkt sich deshalb vor allem bei sehr hohen Stromdichten positiv auf die Überspannung aus. Dass sich dieser Einfluss nicht auch schon bei mittleren Stromdichten deutlicher bemerkbar macht, liegt daran, dass ein Großteil der gesamten Potentialdifferenz zwischen Elektrolyt und Elektrode mit 0,53 V schon zu Beginn der Reaktionsschicht aufgebaut ist und über die Länge der Reaktionsschicht nur noch 0,26 V durch die OHMSchen Verluste und die Reaktion dazukommen. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 5.4 die Potentialverläufe innerhalb der (festen) Elektrode  $\varphi_e$  und des Elektrolyten  $\varphi_i$  über die Dicke der Reaktionsschicht für den Basisfall bei  $4 \text{ kA/m}^2$  dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der OHMSche Verlust innerhalb der Elektrode durch die sehr gute Leitfähigkeit vernachlässigt werden kann (siehe auch



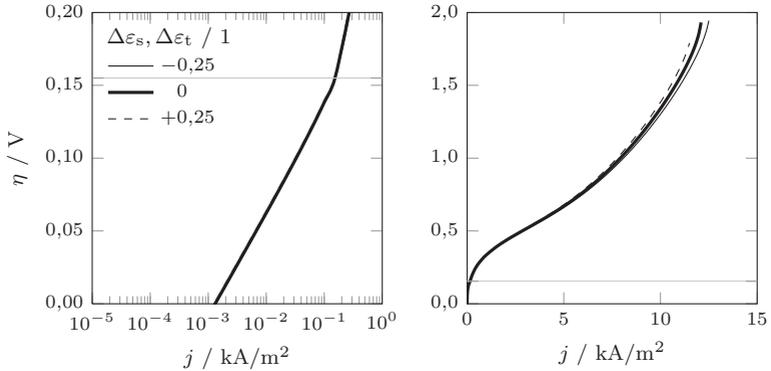
**Abbildung 5.4:** Potentialverteilung in der festen Elektrode und im flüssigen Elektrolyten innerhalb der D2-Elektrode für den Basisfall bei  $4 \text{ kA/m}^2$

Abschnitt 5.3). Die OHmschen Verluste im Elektrolyten innerhalb der Elektrode sind relativ gering, da ein Großteil des Stromes – wie bereits erwähnt – erst am Ende der Reaktionsschicht durchtritt.

Da die Länge der Reaktionsschicht auch eine Vergrößerung von  $S_{\text{tf}}$  und damit von  $j_{0,\text{calc}}$  bewirkt (siehe Anhang B.1), ist ein positiver Einfluss schon bei kleinen Stromdichten erkennbar. Die maximale Grenze für  $z_t$  im Modell ist die Dicke der SVK, was bedeuten würde, dass der Elektrolyt die gesamte Elektrode benetzt, ohne in den Gasraum durchzubrechen. Als Konsequenz wäre die Dicke der Gasdiffusionsschicht  $z_s$  gleich null.

## 5.9 Porositäten der Diffusions- und Reaktionsschicht

Einen zunächst unerwartet großen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Elektrode hat die Porosität der Gasdiffusionsschicht  $\varepsilon_s$ . Durch das Ändern dieses Parameters wird das Volumen des Gases innerhalb der Elektrode verändert, was jedoch – wie bereits in Abschnitt 5.1 beschrieben – keine Limitierung darstellen sollte. Dem ist auch nicht so. Den viel größeren Anteil an der Performanceänderung hat die gleichzeitige Änderung des Flüssigkeitsanteils in der Elektrode (siehe auch Anhang B.2). Ebenfalls ändert sich die Porosität in den Agglomeraten  $\varepsilon_n$ , wenn sich  $\varepsilon_s$  ändert, was zu einer Änderung des effektiven

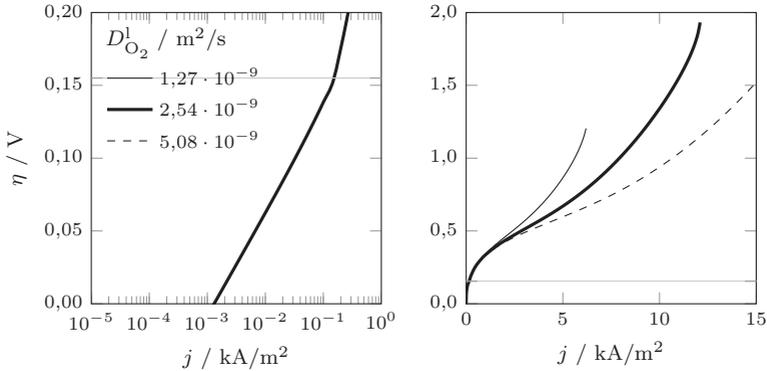


**Abbildung 5.5:** Überspannungs–Stromdichtekurven in Abhängigkeit der Porositäten in der GDL und der Reaktionsschicht bei gleichem Flüssigkeitsanteil ( $V^1 = \text{const.} \rightarrow \Delta\varepsilon_s - \Delta\varepsilon_t = 0$ )

Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in wässriger NaOH-Lösung  $D_{O_2}^{1,\text{eff}}$  und einer Änderung der effektiven Leitfähigkeit in dem Elektrolyten innerhalb der Elektrode  $\kappa_i^{\text{eff}}$  führt. Wie in Abschnitt 5.10 gezeigt ist, hat vor allem  $D_{O_2}^{1,\text{eff}}$  einen großen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Elektrode.

Auch die Porosität in der Reaktionsschicht  $\varepsilon_t$  hat einen relativ großen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Elektrode. Dies ist unter anderem durch der Änderung des Flüssigkeitsanteils in der Elektrode begründet. So hat eine Veränderung von  $\varepsilon_t$  ebenfalls Einfluss auf die Porosität in den Agglomeraten mit den schon oben genannten Folgen. Schließlich wirkt sich  $\varepsilon_t$  auch auf  $S_{tf}$  aus. Welche Konsequenzen eine Änderung von  $S_{tf}$  nach sich zieht, wurde schon beschrieben.

Zum Beweis, dass der größte Einfluss auf die Überspannungs–Stromdichtekurven bei Änderung von  $\varepsilon_s$  und  $\varepsilon_t$  durch die Änderung des Flüssigkeitsanteils in der Elektrode hervorgerufen wird, sind in Abbildung 5.5 Überspannungs–Stromdichtekurven bei gleichem Flüssigkeitsanteil in der Elektrode gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass erst sehr große Änderungen beider Porositäten zu merklichen Verschiebungen der Überspannung bei großen Stromdichten führen.



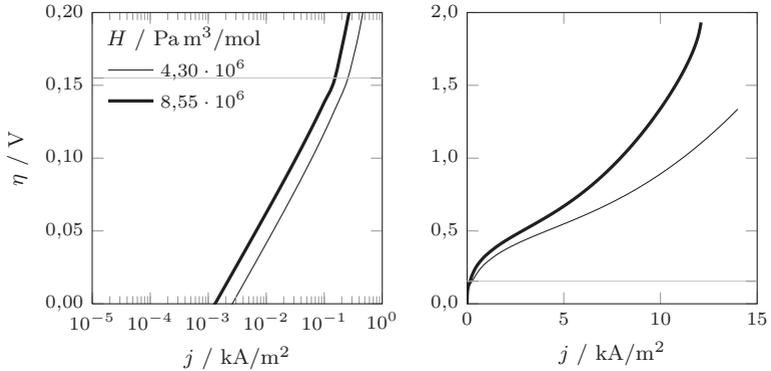
**Abbildung 5.6:** Überspannungs–Stromdichtekurve in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff im Elektrolyten (Gleiche Abbildung wie in Anhang A)

## 5.10 Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in Natronlauge

Ein weiterer Parameter, der einen großen Einfluss auf den Verlauf der Überspannungs–Stromdichtekurven nimmt, ist der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in wässriger NaOH-Lösung. Eine Vergrößerung des Wertes bewirkt, dass deutlich mehr Sauerstoff durch den Film und in die Agglomerate diffundiert und somit auch reagieren kann. Aus den Diagrammen in Abbildung 5.6 ist zu erkennen, dass sich der Stofftransporteinfluss erst bei relativ hohen Stromdichten von ca.  $1,5 \text{ kA/m}^2$  bemerkbar macht. Unterhalb dieser Stromdichte ist die Durchtrittsreaktion limitierend.

## 5.11 Löslichkeit von Sauerstoff in Natronlauge

Die Löslichkeit von Sauerstoff in wässriger NaOH-Lösung ist ebenfalls ein sehr sensibler Parameter für die Leistungsfähigkeit der Elektrode (Abbildung 5.7). Je mehr Sauerstoff sich lösen kann, desto mehr Sauerstoff steht für die elektrochemische Reaktion zur Verfügung. Die Vergleichskurve in den Diagrammen im Anhang A ist mit dem Wert der (inversen) HENRY-Konstanten berechnet, die sich ergibt, wenn man die Berechnungsformeln von [Tro98a; Tro98b; Tro00; Tro01] zugrunde legt. Siehe dazu auch Abschnitt 4.9. Eine entsprechende Kurve wird erhalten, indem der Sauerstoffpartialdruck über



**Abbildung 5.7:** Überspannungs–Stromdichtekurve in Abhängigkeit von der HENRY-Konstanten (Gleiche Abbildung wie in Anhang A)

dem Film um den reziproken Faktor erhöht wird. In der Praxis wird jedoch auf eine Erhöhung des Partialdruckes und damit des Gesamtdruckes verzichtet, da dies zur Konsequenz hätte, dass auch der Gesamtdruck auf der Anodenseite entsprechend erhöht werden müsste. Aus Sicherheitsgründen verzichten die Chlorhersteller jedoch auf Chlorgas, das unter Druck steht.

### 5.12 Parameter $A$

Der Parameter  $A$  ist eng mit der Austauschstromdichte  $j_0$  verbunden, so dass das Ändern von  $A$  um eine Größenordnung die Kurven bei kleinen Stromdichten um die TAFEL-Steigung parallel nach oben oder unten verschiebt. Schon bei Stromdichten um einen Wert von  $0,5 \text{ kA/m}^2$  sind deutliche Abweichungen von der TAFEL-Geraden bei großem  $A$ -Wert zu erkennen. Dies ist auf die vergleichsweise schnelle Reaktion zurückzuführen, die damit schon Stofftransporteinflüsse sichtbar macht.

### 5.13 Tafel-Steigung

Die TAFEL-Steigung  $T_s$  hat ebenfalls einen sehr großen Einfluss auf die elektrochemische Reaktion und damit auf die Überspannungs–Stromdichtekurven.

Dabei hat  $T_s$  nicht nur Einfluss auf die Steigung der Kurven, sondern auch noch auf die Lage, da die Austauschstromdichte ebenfalls von der TAFEL-Steigung abhängt (siehe Anhang B.1). Auch hier ist schon ein deutlicher Stofftransporteinfluss bei Stromdichten um einen Wert von  $0,5 \text{ kA/m}^2$  bei der kleinen TAFEL-Steigung sichtbar.



He who loves practice without theory is like the sailor who boards ship without rudder and compass and never knows where he may be cast.

---

*Leonardo da Vinci (1452–1519)*

## 6 Elektrodenherstellung und -vermessung

In diesem Kapitel soll kurz auf die Herstellung der Elektroden, die in dieser Arbeit untersucht wurden, und deren Vermessung eingegangen werden.

### 6.1 Elektrodenherstellung

Die Elektroden lassen sich durch Verwendung eines Sprühverfahrens herstellen. Dazu wird eine Suspension aus Silberpulver, einer PTFE-Lösung, Wasser und Methylcellulose angerührt, die anschließend in mehreren Schichten auf ein Nickelnetz mit einer Sprühpistole aufgebracht wird, bis die gewünschte Beladung (Dicke) erreicht ist. In der Suspension ist das Wasser das Lösungsmittel und die Methylcellulose dient als Verdickungsmittel, damit sich das schwere Silberpulver nicht sofort absetzt. Die fertig gesprühte Elektrode wird in einem Ofen getrocknet und heiß verpresst, um einen intensiven Kontakt zwischen den Silberpartikeln, aber auch den Silberpartikeln und dem als Stromkollektor dienenden Nickelnetz, herzustellen. Eine weitere Funktion des Nickelnetzes ist es, der Elektrode mechanische Stabilität zu verleihen. Als letzter Schritt zur fertigen Elektrode wird diese gesintert, wobei die Methylcellulose zersetzt wird und Poren in der SVK hinterlässt, so dass Gas und Elektrolyt in die Elektrode eindringen können. Unterschiedliche Hydrophobizitäten/Hydrophilitäten in den SVKs können bei gleichen Ausgangsmaterialien erreicht werden, in dem unterschiedliche Anteile an Silber und PTFE in der Elektrode verbleiben oder die Menge an zugegebenem Porenbildner variiert wird.

Ausführliche Beschreibungen der Herstellmethode und der verwendeten Materialien und Geräte sind in [Mou+12, Abschnitt 2.1] und [Mou11, Kapitel 4] zu finden. Der einzige Unterschied zu den dort beschriebenen Elektroden besteht in dem verwendeten Silberpulver, wofür hier das 331 der Firma Ferro verwendet wurde [Fer03].

## 6.2 Versuchsaufbau

Die hergestellten Elektroden wurden von der TU Dortmund in einer umgebauten Halbzelle der Firma Gaskatel vermessen. Die Halbzelle von Gaskatel ist für diskontinuierliche Messungen konzipiert, da keine Möglichkeit vorgesehen ist, den Elektrolyten umzuwälzen. Diese Zelle wurde so umgebaut, dass sie kontinuierlich, vollautomatisch und unbeaufsichtigt betrieben werden kann. Dazu wurden einige Bohrungen an der Zelle vorgenommen, um einen Elektrolytkreislauf zu realisieren. Der Kreislauf besteht aus einem Vorlagebehälter mit Natronlauge, einem Filter, einer Membranpumpe mit Pufferbehälter und zwei Wärmeübertragern, um die Betriebstemperatur bis zu 90 °C zu halten (siehe Abbildung 6.1). Über einen Überlauf in der Halbzelle gelangt der Elektrolyt wieder in den Vorlagebehälter. Um mögliche Wasserverluste – und damit eine Aufkonzentration der Natronlauge – durch Verdunstung oder Durchtreten durch die SVK in den Gasraum auszugleichen, verfügt der Vorlagebehälter über einen Füllstandssensor, der bei sinkendem Füllstand Wasser nachdosiert. Der benötigte Sauerstoff und ggf. auch Stickstoff wird über Massenflussregler und einen anschließenden statischen Mischer am oberen Ende des Gasraumes eingeleitet. Überschüssiges Gas und anfallendes Kondensat werden am Boden des Gasraumes abgeführt.

Zur Messung des Potentials der SVK ist eine kleine Bohrung am Boden des Elektrolytraumes der Halbzelle direkt vor der SVK angebracht, die als HABER–LUGGIN-Kapillare dient (Abbildung 6.2). Das Potential wird mit den Referenzelektroden R1 und R2 gemessen. Als Referenzelektroden wurden HydroFlex-Elektroden der Firma Gaskatel eingesetzt [Gas11].

## 6.3 Messprogramm

Zunächst wird die Elektrode in die Zelle eingebaut und anschließend die Apparatur auf Betriebsbedingungen gebracht. Die Betriebsbedingungen sind die entsprechende Temperatur bei einer gewählten Sauerstoffkonzentration und der Standardstromdichte von 4 kA/m<sup>2</sup>. Die maximale Stromdichte ist so gewählt, dass sie 200 mV unterhalb der Wasserstoffentwicklung liegt. So werden üblicherweise die 4 kA/m<sup>2</sup> bei sehr niedrigen Sauerstoffkonzentrationen nicht erreicht. Zeigt die Elektrode 30 min eine konstante Überspannung, kann das Messprogramm beginnen.

Bei dem Messprogramm wird die Stromdichte zunächst in verschiedenen logarithmischen Schritten pro Dekade auf bis zu 10<sup>-5</sup> kA/m<sup>2</sup> erniedrigt und anschließend in diesen Schritten wieder bis zum Erreichen der maximalen

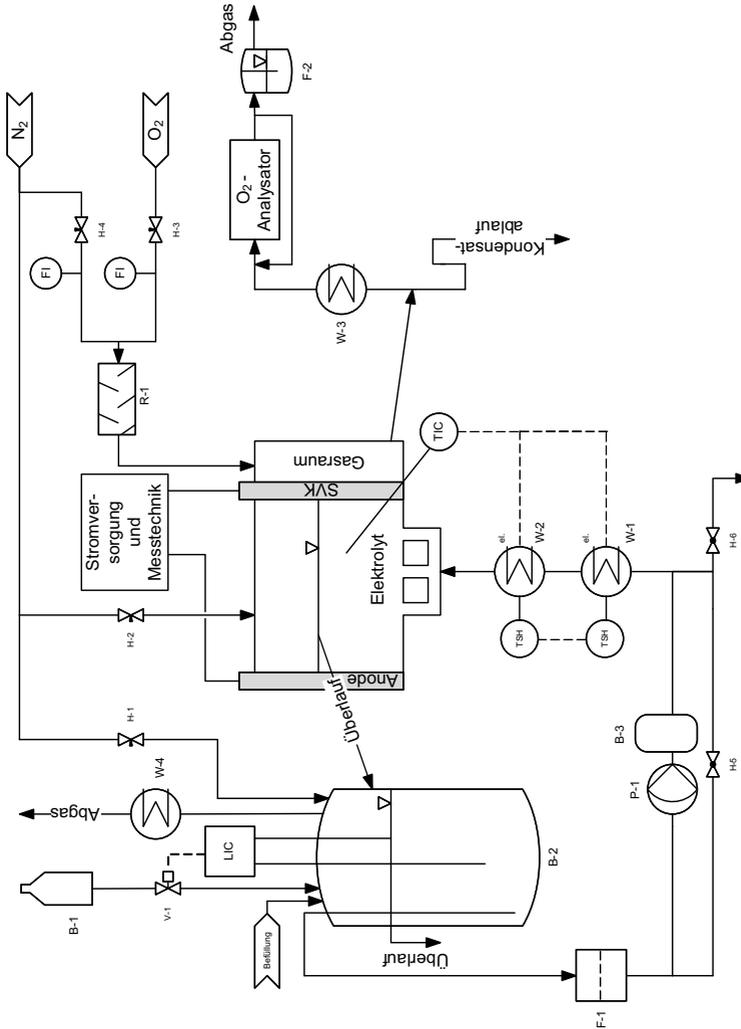
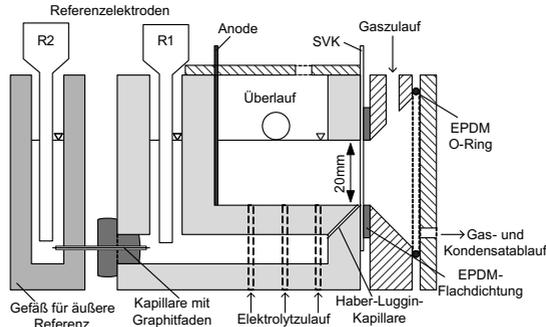


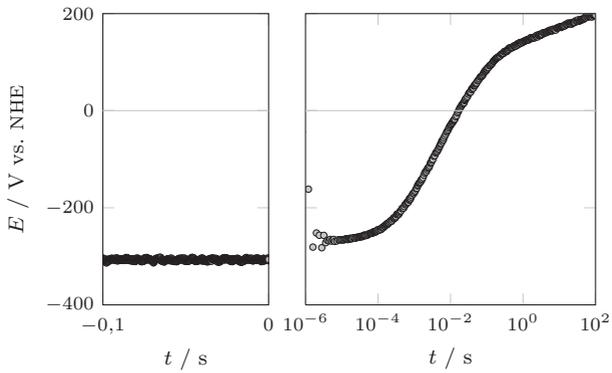
Abbildung 6.1: R & I-Fließschema der Halbzellenmessung der TU Dortmund [Pol14, Abbildung 3.1]



**Abbildung 6.2:** Schematische Zeichnung der Halbzelle der TU Dortmund [Pol14, Abbildung 3.2]

Stromdichte (s. o.) erhöht. Insgesamt werden so rund 40 Stromdichten angefahren. Zusätzlich wird an jeder eingestellten Stromdichte eine „Abschaltmessung“ von 100 s durchgeführt. Bei der Abschaltmessung wird der Strom sehr schnell abgeschaltet ( $< 1 \mu\text{s}$ ) und anschließend der zeitliche Verlauf des Potentials aufgezeichnet. Diese Kurven werden auch Potentialrelaxationskurven genannt. Aus der in Abbildung 6.3 gezeigten Kurve lässt sich gut erkennen, dass direkt nach dem Abschalten das Potential auf ein höheres Plateau springt und dann das Potential nach und nach Richtung Gleichgewichtspotential steigt. Die Potentialdifferenz direkt vor und nach dem Abschalten sind die OHMSchen Verluste, die in  $< 10^{-10}$  s abgebaut sind. Somit verbleiben die Durchtritts-, Diffusions- und Reaktionsüberspannungen, die aufgrund der unterschiedlichen Zeitkonstanten unterschiedlich schnell über die Doppelschichtkapazität abgebaut werden. Diese Untersuchungsmethode gestattet es also ebenfalls – so wie die Cyclovoltammetrie oder elektrochemische Impedanzspektroskopie – kinetische Untersuchungen an Elektroden vorzunehmen. Weitere ausführliche Beschreibungen zu dem Thema Abschaltmessung sind [Pol14] zu entnehmen.

Dieses Messprogramm wurde auf vier selbst hergestellte Elektroden angewendet (Elektrodennamen: D2, D3, D4 und D6). Die Elektroden hatten Silber-Gehalte von 96 %, 97 % und 98 %, um verschiedene Elektrolyt-Eindringtiefen zu erzeugen. Für die Elektroden wurde eine Sauerstoffvariation zwischen 20 % und 100 % durchgeführt und vermessen. Als letztes wurde für die D2-Elektrode eine Temperaturvariation zwischen  $50^\circ\text{C}$  und  $80^\circ\text{C}$  durchgeführt und vermessen.



**Abbildung 6.3:** Beispielhafte Potentialrelaxationskurve vor und nach dem Abschalten



In theory, there is no difference between theory and practice. But, in practice, there is.

---

*Jan L. A. van de  
Snepscheut (1953–1994)*

## 7 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie aus den Messdaten die Überspannungen berechnet und wie die einzelnen Modellparameter bestimmt werden.

### 7.1 Umrechnung der Messdaten

Unter den Bedingungen der Chloralkali-Elektrolyse arbeitet die HydroFlex-Referenzelektrode (siehe Abschnitt 6.2) als reversible Wasserstoff-Elektrode (RHE), da sie direkt in den Elektrolyten eintaucht. Bei 20 °C ergibt sich damit eine Standardpotentialdifferenz zwischen der RHE und der Normal-Wasserstoff-Elektrode (NHE) von

$$E_{\text{RHE}}^{\circ} - E_{\text{NHE}}^{\circ} = -0,923 \text{ V} . \quad (7.1)$$

Die Berechnung dieses Potentials ist in [Pol14, Abschnitt 4.2.1] aufgeführt und stellt eine einheitliche Datenbasis zwischen der Arbeit von Polcyn [Pol14] und dieser Arbeit her.

Zur Berechnung der Überspannungen wurden von den berechneten Potentialen gegenüber NHE die berechneten Standardpotentiale der Sauerstoffreduktion bei den verschiedenen Temperaturen abgezogen (Abschnitt 4.11). Die sich ergebenden Standardpotentiale sind in Tabelle 7.2 auf Seite 120 gelistet. Theoretisch ist das Standardpotential auch noch vom Sauerstoffpartialdruck abhängig; dieser Einfluss ist jedoch relativ gering. Die Differenz der Standardpotentiale bei 80 °C beträgt zwischen 1 bar und 0,2 bar lediglich 12 mV. Gemessen wurde z. B. für die D2-Elektrode eine Differenz von 16 mV, die sehr gut zu dem berechneten Wert passt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Darstellung bei den folgenden Abbildungen wurde auf die Berücksichtigung dieser Abhängigkeit verzichtet, was dazu führt, dass die gemessenen Überspannungs–Stromdichtekurven für niedrige Sauerstoffpartialdrücke parallel nach oben verschoben sind. Somit beginnen nicht alle Messkurven bei  $\eta = 0$  für  $j \rightarrow 0$ .

## 7.2 Bestimmung der „messbaren“ Parameter

Vor der Anpassung der Parameter wurden zunächst die „messbaren“ elektroden-spezifischen Parameter wie

- Dicke der Elektrode,
- Porosität der Elektrode und
- elektrische Leitfähigkeit der Elektrode

und die stoffdatenspezifischen Parameter wie

- Standardpotential,
- ionische Leitfähigkeit des (freien) Elektrolyten,
- Konzentration des Katholyten,
- $O_2$ -Diffusionskoeffizient im freien Elektrolyten und
- $O_2$ -Löslichkeit in wässriger NaOH-Lösung

bestimmt oder berechnet. Diese Parameter sind in den Tabellen 7.1, 7.2 und teilweise in Tabelle 7.3 zusammengefasst.

### 7.2.1 Dicke der Elektroden und Dicke der Diffusions- und Reaktionsschichten

Die Dicke der Elektroden ( $z_s + z_t$ ) wurde mit einem Dickenmessgerät (F 50 mit Einsatz c, Käfer Messuhrenfabrik GmbH & Co. KG) an mindestens 6 Stellen gemessen und daraus der Mittelwert gebildet. Um die Zahl der freien Parameter weiter zu senken, wurden nach einigen Vorabsimulationen die Dicken der Reaktionsschicht der jeweiligen Elektroden festgelegt. Dazu wurde die Eindringtiefe des Elektrolyten um  $50\ \mu\text{m}$  pro sinkendem Prozentpunkt an Silbergehalt der Elektrode verringert, weil davon auszugehen ist, dass ein sinkender Silbergehalt die Hydrophobie erhöht und somit die Eindringtiefe des Elektrolyten in die SVK sinkt. Mit dieser festgelegten Eindringtiefe verbleiben die Parameter  $r_{\text{ag}}$  und  $\varepsilon_t$  in einer vernünftigen Größenordnung, um die Menge an Flüssigkeit in der Elektrode genauer anzupassen (siehe auch Anhang B.2).

### 7.2.2 Porosität der Elektroden

Die Porosität und Porenradienverteilung in den Elektroden können aufgrund von Amalgambildung mit dem Quecksilber nicht durch Quecksilberporosimetrie

bestimmt werden. Deshalb wurden sie im trockenen Zustand mit Hilfe der Massen und Dichten der verwendeten Materialien und der Dicke der Elektrode gemäß [Mou11, Abschnitt 5.1.3] berechnet. Unter der Annahme homogener Elektroden entspricht die Porosität im trockenen Zustand der Porosität in der GDL  $\varepsilon_s$  und damit gilt

$$\varepsilon_s = \frac{V^g + V^l}{V} = \frac{V - V^s}{V} \quad (7.2)$$

mit dem Gesamtvolumen  $V$  und den Teilvolumina für das Gas  $V^g$ , die Flüssigkeit  $V^l$  bzw. den Feststoff  $V^s$  (siehe dazu auch Anhang B.2). Das Gesamtvolumen der Elektrode lässt sich aus der Fläche  $S_{SVK}$  und der Dicke der SVK zu

$$V = S_{SVK} (z_s + z_t) \quad (7.3)$$

berechnen. Das Volumen der festen Elektrode besteht aus den Anteilen des Nickel-Netzes, des Silbers und des PTFEs

$$V^s = V_{Ni} + V_{Ag} + V_{PTFE} , \quad (7.4)$$

die sich über deren Massen und Dichten berechnen lassen

$$V_i = \frac{m_i}{\rho_i} \quad \text{mit} \quad i = Ni, Ag, PTFE . \quad (7.5)$$

Die Masse des Nickel-Netzes wird vor dem Sprühen gemessen und die Massen für das Silber und PTFE werden aus der Differenz zwischen der Gesamtmasse der Elektrode  $m_{SVK}$  und der Masse des Nickel-Netzes sowie deren Massenanteilen in der Elektrode  $w_i$  erhalten

$$m_i = (m_{SVK} - m_{Ni}) w_i \quad \text{mit} \quad i = Ag, PTFE . \quad (7.6)$$

### 7.2.3 Elektrische Leitfähigkeit der Elektroden

Die elektrische Leitfähigkeit der Elektroden wurde vom DLR Stuttgart mit Hilfe der Impedanzspektroskopie bestimmt [Wag09]. Dazu wurde jeweils ein Stück der Elektrode in eine Messzelle zwischen zwei vergoldeten Elektroden eingebaut und bei verschiedenen Anpressdrücken Impedanzmessungen (Impedanzanlage IM6e, Zahner-Elektrik GmbH & Co. KG) bei 0 V und einer Amplitude von 1 mV durchgeführt.

Das Ergebnis der Messungen ist, dass die Leitfähigkeit der Elektroden größer als der Messbereich des Gerätes mit  $10^5$  S/m ist. Aus diesem Grund wurde die Leitfähigkeit der Elektrode auf diesen Wert festgesetzt. Aus der Parameterstudie (Abschnitt 5.3) ist ersichtlich, dass eine Variation der Leitfähigkeit bei so hohen Werten so gut wie keinen Einfluss auf den Verlauf der Überspannungs-Stromdichtekurven hat und somit keine weitere Untersuchungen erforderlichlich waren.

Zum Vergleich beträgt die elektrische Leitfähigkeit von reinem (massiven) Silber bei  $20^\circ\text{C}$   $6,14 \cdot 10^7$  S/m aus [Kas+07, Tabelle 2.1], was bei einer Porosität der D2-Elektrode von 0,453 (siehe vorherigen Abschnitt) und einem Silbergehalt von 98 % eine maximale elektrische Leitfähigkeit der Elektrode von  $3,3 \cdot 10^7$  S/m ergeben würde. Selbst eine Temperaturkorrektur der elektrischen Leitfähigkeit auf  $80^\circ\text{C}$  mit

$$\kappa(T) = \left\{ \frac{1}{\kappa_0} [1 + \alpha_0 (T - T_0)] \right\}^{-1} \quad (7.7)$$

und einem Linear-Temperaturkoeffizienten von  $\alpha_0 = 4,1 \cdot 10^{-3}/\text{K}$  (ebenfalls aus [Kas+07, Tabelle 2.1]) ergibt immer noch eine elektrische Leitfähigkeit von  $2,6 \cdot 10^7$  S/m, so dass der angenommene Wert  $1 \cdot 10^5$  S/m immer noch realistisch erscheint.

### 7.2.4 Standardpotential

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, werden nur die Abhängigkeiten des Standardpotentials von der Temperatur und der Konzentration des Elektrolyten berücksichtigt und auf die Abhängigkeit des Standardpotentials vom Sauerstoffpartialdruck verzichtet. Die Berechnung wird entsprechend Abschnitt 4.11 mit  $P_{\text{O}_2} = 1$  bar und der in Abschnitt 7.2.6 bzw. Tabelle 7.3 gegebenen Molalität des Katholyten  $m(z_t)$  durchgeführt.

### 7.2.5 Ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten

Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten ist aus der in Abschnitt 4.7 angegebenen Quelle interpoliert.

### 7.2.6 Konzentration des Katholyten

Der Katholyt wurde für alle Messungen konstant auf 32 Gew.-% gehalten, was einer Molalität von 11,76 mol/kg entspricht.

### 7.2.7 O<sub>2</sub>-Diffusionskoeffizient im freien Elektrolyten

Ebenso ist der O<sub>2</sub>-Diffusionskoeffizient im freien Elektrolyten interpoliert. Siehe dazu Abschnitt 4.10.

### 7.2.8 O<sub>2</sub>-Löslichkeit in wässriger NaOH-Lösung

Wie bereits in der Parameterstudie (Abschnitt 5.11) gezeigt wurde, hat dieser Parameter einen großen Einfluss auf die Überspannungs–Stromdichtekurven. Da jedoch keine verwertbaren Daten über die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Sauerstofflöslichkeit in wässriger Natronlauge bekannt sind (siehe auch Abschnitt 4.9), wird dieser Parameter konstant gehalten und auf den Wert der (inversen) HENRY-Konstanten aus [CAD00a; CAD00b] für 80 °C bei 11,1 mol/L für alle Simulationen festgelegt.

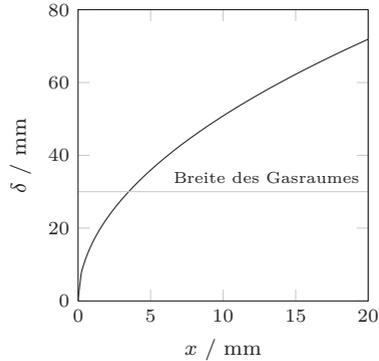
## 7.3 Bestimmung der „fixen“ Parameter

Weitere Parameter, die festgelegt wurden, sind in Tabelle 7.3 gelistet. Die Dicke der Grenzschicht im Gasraum hat – wie in Abschnitt 5.2 gezeigt – nur einen geringen Einfluss auf die gemessenen Überspannungs–Stromdichtekurven. Worauf diese Dicke jedoch einen großen Einfluss hat, ist die Menge an Kondensat, die am Austritt der Gaskammer erhalten wird (siehe Abschnitt 7.10). Die Dicke der Grenzschicht im Gasraum  $z_b$  wurde deshalb so gewählt, dass die im Modell erhaltene Kondensatmenge in etwa der mittleren Kondensatmenge bei Standardbedingungen (90 °C, 4 kA/m<sup>2</sup>) entspricht, die in der Labor-Versuchsanlage am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der TU Clausthal erhalten wird, wenn kein Laugedurchbruch durch die Elektroden stattgefunden hat. Einzelheiten zu der Versuchsanlage sind den Arbeiten [Mou11; Mou+12] zu entnehmen.

Eine Berechnung der Grenzschichtdicke lässt sich in der Halbzellmessung wegen der konischen Geometrie nicht vornehmen. Unter der Annahme, dass die SVK eine längs angeströmte Platte ist, berechnet sich die Grenzschichtdicke  $\delta$  nach [SG06, Abschnitt 6.5] zu

$$\delta \approx 5,0 \sqrt{\frac{\nu x}{\bar{u}}}, \quad (7.8)$$

mit der kinematischen Viskosität des Fluids  $\nu$ , der Lauflänge  $x$  und der mittleren Geschwindigkeit des Fluids  $\bar{u}$ . Dabei ist die Dicke der Grenzschicht so definiert, dass an dieser Stelle die Geschwindigkeit des Fluids  $0,99 \bar{u}$  beträgt.



**Abbildung 7.1:** Entwicklung der Grenzschichtdicke unter der Annahme einer senkrecht angeströmten Platte mit  $\nu_{\text{O}_2} = 15,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  und  $u = 1,5 \text{ mm/s}$  nach [SG06, Abschnitt 6.5]

Im ungünstigsten Fall hätte der Sauerstoff noch eine Temperatur von  $20^\circ\text{C}$ , wofür sich aus [VDI06, S. Dbe15]  $\nu_{\text{O}_2} = 15,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  ablesen lässt. Die mittlere Geschwindigkeit des Gases im Gasraum vor der Elektrode beträgt ca.  $1,5 \text{ mm/s}$  und ist damit sehr gering. Daraus ergibt sich das in Abbildung 7.1 gezeigte Profil für die Grenzschichtdicke. Die Grenzschichtdicke würde extrem schnell wachsen und hätte bereits nach ca.  $3,5 \text{ mm}$  die gesamte Breite des Gasraumes eingenommen. Damit ist die Annahme der Dicke der Grenzschicht mit  $15 \text{ mm}$  auch in der Halbzelle gerechtfertigt.

Aus der Parametervariation (Abschnitt 5.1) ist bekannt, dass die Radien für die Gaskanäle in der Gasdiffusions- und Reaktionsschicht so gut wie keinen Einfluss auf Simulationsergebnisse haben, solange diese  $> 0,02 \mu\text{m}$  sind. Die Werte wurden deshalb auf  $0,50 \mu\text{m}$  und  $0,25 \mu\text{m}$  festgelegt. Für die Tortuositäten in der GDL und in den Agglomeraten wurden mittlere Werte von 3 angenommen. Die Tortuosität der Gaskanäle in der Reaktionsschicht hat durch Annahme 5 in Abschnitt 3.1 den Wert 1.

Bei der Messung in der Halbzelle wird entweder reiner Sauerstoff oder eine Mischung aus Sauerstoff mit Stickstoff, zunächst bei Umgebungstemperatur und Umgebungsdruck, mit Wasserdampf in einer Gaswaschflasche gesättigt und dann dem Gasraum zugeführt. Bei reiner Sauerstoffzugabe entspricht damit der Partialdruck von Sauerstoff im Gasraum  $\approx 1 \text{ bar}$  und der von Wasserdampf

0,0234 bar.<sup>1</sup> Da in der Simulation auch bei 100 % O<sub>2</sub> 0,1 bar N<sub>2</sub> enthalten ist (siehe Abschnitt 3.9 und Anhang B.3), ergibt sich für die Simulation ein konstanter Gesamtdruck im Gasraum von 1,1234 bar. Bei 30 % O<sub>2</sub> entspricht dies Partialdrücken von Sauerstoff und Stickstoff von 0,3 bar bzw. 0,8 bar in der Simulation.

### 7.4 Anpassung mit einer einzigen Tafel-Gleichung

Nach Festlegung der diversen Parameter wurde damit begonnen, die noch fehlenden Parameter zu bestimmen. Dies erfolgte zuerst im kinetischen Bereich bis ca. 0,5 kA/m<sup>2</sup>, bei dem der Diffusionswiderstand bei 100 % O<sub>2</sub> noch relativ klein ist. Dazu wurde zunächst versucht, die Kurve mit nur *einer* TAFEL-Gleichung anzupassen (gestrichelte Linie in Abbildung 7.2). Der grau dargestellte Bereich in der Abbildung stellt den Bereich dar, in der die TAFEL-Gleichung nicht mehr gültig ist. Dieser Bereich wird bis zu einer Überspannung von  $5RT/4F = 38$  mV für  $T = 80$  °C angenommen. Dies gelang gut, jedoch zeigte sich schnell, dass mit nur einer TAFEL-Gleichung nicht der lineare und stofftransportkontrollierte Bereich simuliert werden konnte. Insbesondere konnte kein Parametersatz gefunden werden, der auch noch eine Sauerstoffvariation hätte abbilden können.

Erstaunlich ist auch, dass schon bei relativ kleinen Stromdichten von ca. 0,1 kA/m<sup>2</sup> Stofftransporteinflüsse sichtbar sind. Dies ist an der Abweichung von der grau gestrichelt dargestellten reinen TAFEL-Gleichung zu sehen.

### 7.5 Anpassung mit zwei Tafel-Gleichungen

Um die Messungen adäquat abbilden zu können, wurde die zweite TAFEL-Gleichung eingeführt, die ebenfalls in Abbildung 7.2 mit der gepunkteten Linie dargestellt ist und jeweils eine ungefähr doppelt so große Steigung hat, wie die Erste. Der Wechsel von der ersten auf die zweite TAFEL-Gleichung findet bei dem ebenfalls eingezeichneten Potential von  $E_{\text{change}} = 0,155$  V statt.

Ein Grund für einen Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes kann ein Wechsel der Adsorptionsisothermen sein. Dieser Wechsel wurde an Platinkatalysatoren bei der Sauerstoffreduktion nachgewiesen, bei dem der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in beiden Regionen der Ladungstransfer war [Sep+86a; Sep+86b]. Der Wechsel der TAFEL-Steigungen war ausschließlich auf die beiden unterschiedlichen Adsorptionsisothermen in beiden Regionen

---

<sup>1</sup>Dampfdruck von Wasser berechnet nach [WP02] oder aus [VDI06, S. Db3].

**Tabelle 7.1:** Elektrodenabhängige Modell-Parameter

Elektrode	Dicke <sup>a</sup>	Porosität <sup>b</sup>	Dicke GDL <sup>c,d</sup>	Dicke RL <sup>d</sup>
	$z_s + z_t$ $10^{-6}$ m	$\epsilon_s$ 1	$z_s$ $10^{-6}$ m	$z_t$ $10^{-6}$ m
D2 (98 % Ag)	495	0,453	145	350
D3 (97 % Ag)	539	0,486	239	300
D4 (97 % Ag)	526	0,477	226	300
D6 (96 % Ag)	525	0,464	275	250

<sup>a</sup> gemessen; siehe Abschnitt 7.2.1

<sup>b</sup> berechnet; siehe Abschnitt 7.2.2

<sup>c</sup> der Vollständigkeit halber angegeben; berechnet

<sup>d</sup> RL = Reaktionsschicht; sinkender Silbergehalt bedeutet sinkende Eindringtiefe des Elektrolyten in die SVK

**Tabelle 7.2:** Temperaturabhängige Modell-Parameter

Temperatur		Gleichgewichtspotential <sup>a</sup>	ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten <sup>b</sup>	O <sub>2</sub> -Diffusionskoeffizient im freien Elektrolyten <sup>c</sup>
$T$	$T$	$E^\circ$	$\kappa_i$	$D_{O_2}^1$
°C	K	V	S/m	$10^{-9}$ m <sup>2</sup> /s
80	353,15	0,211	102	2,54
75	348,15	0,216	92,5	2,34
70	343,15	0,222	83	2,13
65	338,15	0,228	75	1,93
60	333,15	0,234	67	1,73
55	328,15	0,240	59	1,53
50	323,15	0,247	51	1,32

<sup>a</sup> berechnet nach Abschnitt 4.11

<sup>b</sup> linear interpoliert aus [ICT28, Abbildung H4];  
siehe auch Abbildung 4.6

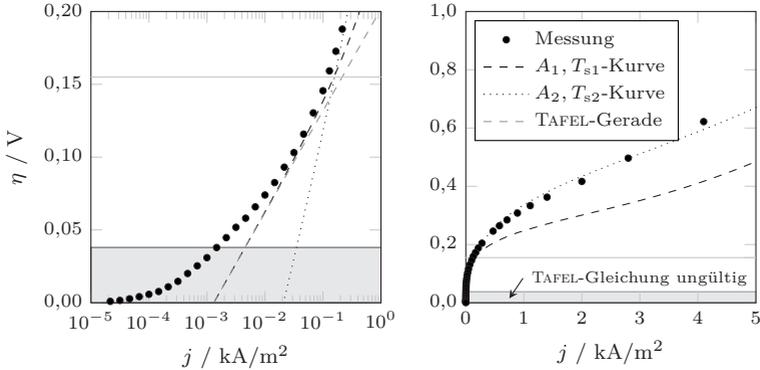
<sup>c</sup> linear interpoliert aus den gegebenen Werten für 25 °C und 80 °C aus [CAD00a; CAD00b]; siehe auch Tabelle 4.16

**Tabelle 7.3:** Parameter für alle Elektroden bei allen Temperaturen und 100% O<sub>2</sub>

Parameter	Symbol	Einheit	Wert	Bemerkungen
Grenzschicht im Gasraum				
Dicke	$z_b$	m	$15 \cdot 10^{-3}$	siehe Text
Gasdiffusionsschicht				
mittlerer Radius	$r_s$	m	$5,0 \cdot 10^{-7}$	selbst bestimmt
Tortuosität	$\tau_s$	1	3	selbst bestimmt
Reaktionsschicht				
mittlerer Radius der Gaskanäle	$r_t$	m	$2,5 \cdot 10^{-7}$	selbst bestimmt
Tortuosität der Gaskanäle	$\tau_t$	1	1	Annahme 5
Tortuosität der Agglomerate	$\tau_n$	1	3	selbst bestimmt
Betriebsbedingungen				
Gesamtdruck im Gasraum	$P_{T,g}$	Pa	$1,1234 \cdot 10^5$	siehe Abschnitt 7.3
O <sub>2</sub> -Partialdruck im Gasraum	$P_{O_2,g}$	Pa	$1,0 \cdot 10^5$	
H <sub>2</sub> O-Partialdruck im Gasraum	$P_{H_2O,g}$	Pa	$0,0234 \cdot 10^5$	gesättigt bei 20 °C
NaOH-Molarität des Katholyten	$m(z_t)$	mol/kg	11,76	Vorgabe
(unveränderte) Stoffdaten				
elektrische Leitfähigkeit der Elektrode	$\kappa_e$	S/m	$1 \cdot 10^5$	siehe Abschnitt 7.2.3
(inverse) HENRY-Konstante	$H$	Pa m <sup>3</sup> /mol	$8,55 \cdot 10^6$	[CAD00a; CAD00b]

**Tabelle 7.4:** Angepasste Modell-Parameter  
nicht dargestellte Werte entsprechen den Werten der D2 bei 80 °C

Elektrode	Temperatur	Reaktionsschicht				Potential $\leq E_{\text{change}}$		Potential $> E_{\text{change}}$	
		Porosität	Film- dicke	Radius der Agglomerate	Konstante	TAFEL- Steigung	Konstante	TAFEL- Steigung	
$T$	$^{\circ}\text{C}$	$\varepsilon_t$	$d_{\text{tf}}$	$r_{\text{ag}}$	$A_1$	$T_{s1}$	$A_2$	$T_{s2}$	
		1	$10^{-9}$ m	$10^{-6}$ m	A m/mol	V/Dekade	A m/mol	V/Dekade	
D2	80	0,40	60	5,0	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,070	1,4	0,165	
	75				$8,4 \cdot 10^{-4}$	0,069	0,98	0,163	
	70				$4,4 \cdot 10^{-4}$	0,068	0,63	0,160	
	65				$2,2 \cdot 10^{-4}$	0,067	0,40	0,158	
	60				$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,066	0,27	0,156	
	55				$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,065	0,18	0,153	
	50				$3,0 \cdot 10^{-5}$	0,064	0,10	0,151	
D3	80	0,42							
D4	80	0,41		6,0					
D6	80	0,42	40	4,5	$3,0 \cdot 10^{-3}$		1,2	0,140	



**Abbildung 7.2:** Überspannungs–Stromdichtekurven für die D2-Elektrode mit den Regionen für die erste und zweite TAFEL-Gleichung

zurückzuführen. Eine weitere Möglichkeit besteht in der porösen Beschaffenheit der SVK selbst. Mit einem statistischen Model konnten Soderberg u. a. zeigen, dass stark unterschiedliche ionische und elektrische Leitfähigkeiten zu einer Verdopplung der TAFEL-Steigung auch ohne Stofftransporteinflüsse führen können [Sod+06].

## 7.6 Variation der Sauerstoffkonzentration und Temperatur

Nach dem Einführen der zweiten TAFEL-Gleichung konnten auch die durchgeführten Sauerstoffvariationen zwischen 20 % und 100 % für die verschiedenen Elektroden sowie die Temperaturvariation für die D2-Elektrode mit den in Tabelle 7.4 angegebenen Parametern relativ gut angepasst werden. Die entsprechenden Abbildungen sind in Anhang C gezeigt und für einen Vergleich nach verschiedenen Kriterien sortiert.

Beim Anpassen der Parameter wurde versucht, die Parameter für die elektrochemische Reaktion bei den verschiedenen Elektroden aufgrund des jeweils identischen Katalysatormaterials möglichst identisch zu halten, da sich diese bei den Elektroden nicht ändern sollte. Weiterhin sollte die TAFEL-Steigung im Bereich hoher Potentiale ungefähr doppelt so groß wie im Bereich niedriger Potentiale ( $2T_{s1} \approx T_{s2}$ ) und die Temperaturabhängigkeit der TAFEL-Steigung

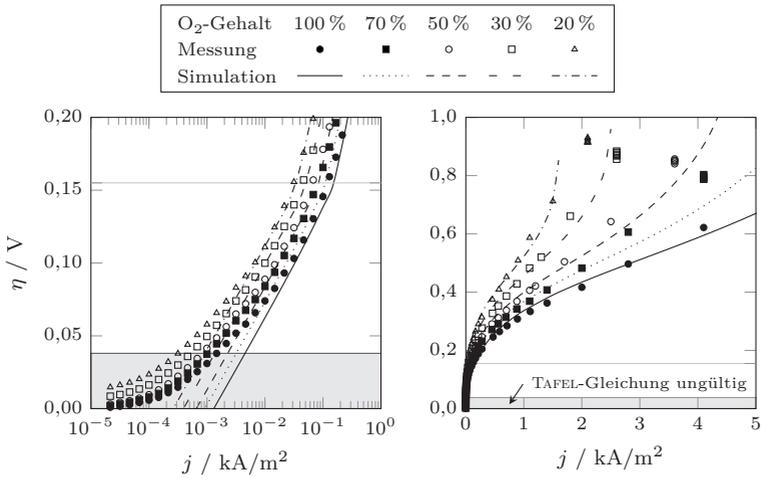
durch entsprechendes Umrechnen mit Gleichung (2.56) gegeben sein. Aus diesem Grund sind die TAFEL-Steigungen in Tabelle 7.4 für  $T \neq 80^\circ\text{C}$  grau dargestellt. Allerdings kann die Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte nicht rein rechnerisch abgebildet werden, da die Anzahl der Abhängigkeiten zu groß ist ( $j_0 = j_0(T_s(T), c_{\text{O}_2}(T))$ ). Deshalb wurde  $A_1$  angepasst und  $A_2$  so gewählt, dass sich die beiden TAFEL-Geraden bei  $E_{\text{change}}$  schneiden. Ohne diese Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte ergibt sich die im Anhang C.3 bzw. in Abbildung 7.5 gestrichelt dargestellte Kurve für  $50^\circ\text{C}$ .

### Variation der Sauerstoffkonzentration der D2-Elektrode

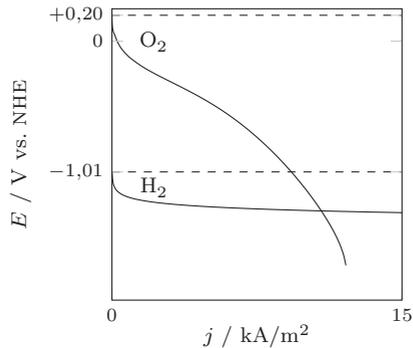
In Abbildung 7.3 sind noch einmal die Ergebnisse bei der Sauerstoffvariation der D2-Elektrode dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sowohl die gemessenen als auch die simulierten Kurven mit sinkendem Sauerstoffgehalt verschoben sind, was auf die Vernachlässigung der Sauerstoffkonzentrationsabhängigkeit des Standardpotentials zurückzuführen ist. Die Simulationsergebnisse folgen ebenfalls gut den immer steiler werdenden Messwerten bei sinkenden Sauerstoffgehalten. Schon bei einem Sauerstoffgehalt von 50 % kann die Elektrode gerade noch bei der Standardstromdichte von  $4\text{ kA/m}^2$  betrieben werden. Bei noch niedrigeren Sauerstoffgehalten von 20 % und 30 % werden bereits Grenzstromdichten von ca.  $1,6\text{ kA/m}^2$  und  $2,4\text{ kA/m}^2$  errechnet. Diese Grenzstromdichten können jedoch nicht gemessen werden, da es vorher zu einem Wechsel der Reaktion von der Sauerstoffreduktion (ORR) zur Wasserstoffentwicklung (HER) kommt, wenn sich die entsprechenden Potentialkurven schneiden (Abbildung 7.4). Nichtsdestoweniger ist sowohl aus den Messungen als auch aus den Simulationen zu erkennen, dass die industriell relevanten Stromdichten bei adäquaten Überspannungen nur mit Sauerstoffkonzentrationen nahe 100 % erreicht werden können.

### Variation der Temperatur der D2-Elektrode

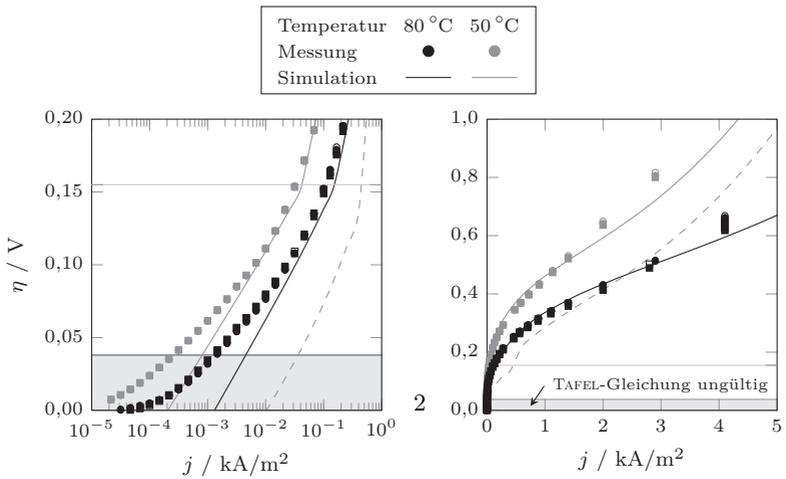
Sowohl die Messungen als auch die Simulationsergebnisse der Temperaturvariation zeigen klar, dass die D2-Elektrode bei hohen Temperaturen eine deutlich niedrigere Überspannung (bei jeweils gleicher Stromdichte) zeigt, als bei niedrigeren Temperaturen (siehe Anhang C.3 für alle vermessenen Temperaturen oder Abbildung 7.5 für die beiden extremen Temperaturen  $50^\circ\text{C}$  und  $80^\circ\text{C}$ ). Daraus folgt, dass die mit der Temperatur steigenden TAFEL-Steigungen ( $T_{s1}, T_{s2}$ ) durch die steigende ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten ( $\kappa_i$ ) und den steigenden  $\text{O}_2$ -Diffusionskoeffizienten im freien Elektrolyten ( $D_{\text{O}_2}^1$ ) mehr als kompensiert wird.



**Abbildung 7.3:** Abhängigkeit der Überspannung von der Stromdichte bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen für die D2-Elektrode



**Abbildung 7.4:** Schematisiertes Potential–Stromdichte-Diagramm, bei dem das Potential der Sauerstoffreduktionsreaktion unterhalb des Potentials der Wasserstoffentwicklungsreaktion fällt



**Abbildung 7.5:** Abhängigkeit der Überspannung von der Stromdichte bei verschiedenen Temperaturen für die D2-Elektrode (Vollständige Abbildung in Anhang C.3)

## 7.7 Vergleich der Elektroden mit unterschiedlichen Silbergehalten

Vergleicht man die Mess- bzw. Simulationsergebnisse der verschiedenen Elektroden miteinander, so ist deutlich zu erkennen, dass die D6-Elektrode mit einem Silbergehalt von 96 % die leistungsfähigste Elektrode darstellt, da sie insbesondere bei den mittleren und hohen Stromdichten die geringste Überspannung zeigt (für einen Sauerstoffgehalt von 50 % siehe Abbildung 7.6 und für alle Sauerstoffgehalte Anhang C.1). Dagegen weichen die Überspannungen im kinetischen Bereich kaum von den Überspannungen der anderen Elektroden ab. Daraus kann vermutet werden, dass es bei dieser Elektrode am besten gelungen ist, die hydrophil–hydrophoben Eigenschaften einzustellen, so dass sich das Gas und die Flüssigkeit am besten in der Elektrode verteilt haben und somit möglichst wenig nicht elektrochemisch aktiver Raum in der Elektrode vorhanden ist (siehe auch Abschnitt 7.9). Bei der Anpassung der Parameter wurde dies erreicht, indem sowohl die Filmdicke ( $\delta_{\text{tf}}$ ) als auch der Agglomeratradius ( $r_{\text{ag}}$ ) gegenüber den anderen Elektroden verkleinert werden musste.

Aus diesem Ergebnis sollte jedoch nicht geschlossen werden, dass Elektroden mit sinkendem Silbergehalt besser werden, da dies auch bedeuten würde, dass die Elektroden mit dem mittleren Silbergehalt von 97 % (D3 und D4) auch besser sein müssten, als die Elektroden mit einem Silbergehalt von 98 % (D2), was jedoch nicht der Fall ist. Es könnte auch Zufall sein, dass das vermessene Elektrodenstück besonders gut ist, da die gefertigten Elektroden nicht 100%ig homogen gefertigt worden zu sein scheinen, wie die unterschiedlichen Messergebnissen der zwei D2-Stücke vermuten lassen.

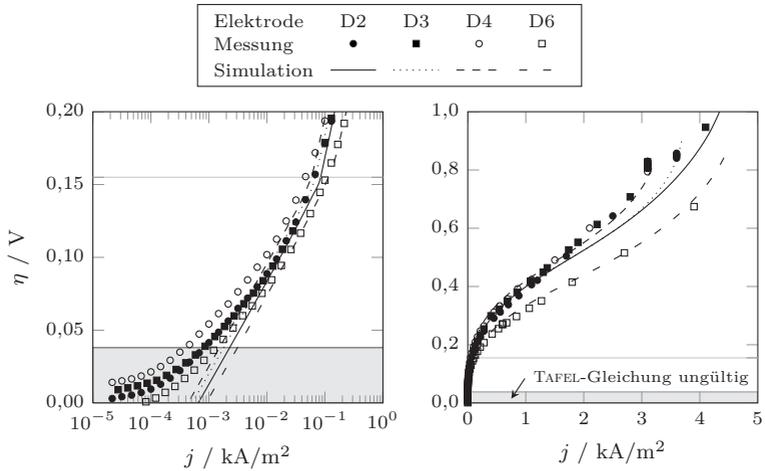
## 7.8 Stoffströme in der Reaktionsschicht

Einige weitere Simulationsergebnisse sind in Abbildung 7.7 gezeigt. Dort sind die Stoffströme aller Komponenten<sup>2</sup> und der Partialdruckverlauf von Wasser bzw. der Konzentrationsverlauf von NaOH als Funktion der Länge der Reaktionsschicht für eine Stromdichte von  $4 \text{ kA/m}^2$  bei 100 %  $\text{O}_2$  für die D2-Elektrode dargestellt.

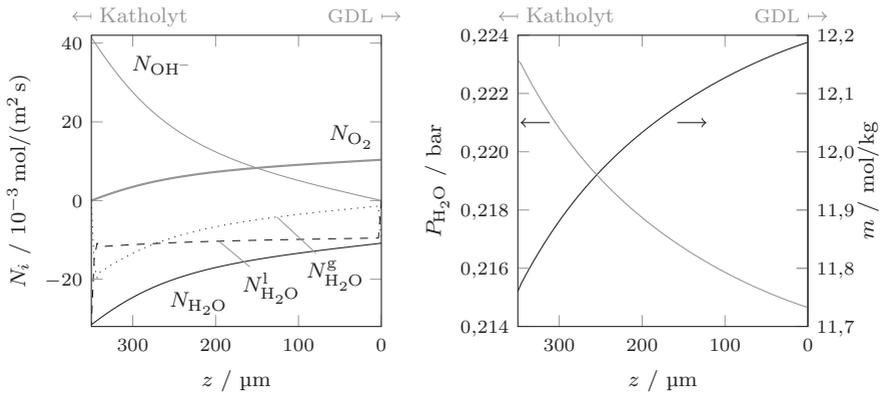
Wie bereits im Abschnitt 3.5 beschrieben kann der Stoffstrom an Sauerstoff mit Hilfe des FARADAY-Gesetzes berechnet werden (Gleichung (3.16))

---

<sup>2</sup>Außer denen von  $\text{N}_2$  und  $\text{Na}^+$ , weil diese Ströme im stationären Betrieb gleich null sind, da diese Komponenten nicht an der Reaktion teilnehmen. Dies entspricht den Gleichungen (3.11) und (3.12) im Modell.



**Abbildung 7.6:** Abhängigkeit der Überspannung von der Stromdichte bei verschiedenen Elektroden für einen Sauerstoffgehalt von 50%  
(Vollständige Abbildung in Anhang C.1)



**Abbildung 7.7:** links: Stoffströme der Komponenten;  
rechts: Wasserdampfpartialdruck und Molalität der NaOH in der Reaktionsschicht für die D2-Elektrode und 100% O<sub>2</sub> bei 4 kA/m<sup>2</sup>

und sinkt aufgrund der Randbedingung (Gleichung (3.49)) bis zum Ende der Reaktionsschicht auf null ab, um einen Durchtritt in den Katholyten zu verhindern. Dagegen steigt der Stoffstrom der OH<sup>-</sup>-Ionen von 0 auf den 4-fachen Wert von Sauerstoff bei  $z = 0$  an (Gleichung (3.14)) und die Differenz der Gesamtstoffströme an Wasser zwischen  $z = 0$  und  $z = z_t$  entspricht dem zweifachen Stoffstrom an Sauerstoff zu Beginn der Reaktionsschicht (Gleichung (3.15)). Der Nettostoffstrom an Wasserdampf in Richtung Gasraum ist auf den niedrigeren Partialdruck an Wasserdampf im Gasraum im Vergleich zu dem Partialdruck zu Beginn der Reaktionsschicht zurückzuführen (siehe auch Abbildung 5.2 und Abschnitt 7.10). Aus dem positiven Stoffstrom an OH<sup>-</sup>-Ionen folgt eine Konzentrationsabnahme von NaOH in Richtung des Katholyten. Dies wiederum hat aufgrund der Gleichgewichtsannahme zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase in der Reaktionsschicht (Annahme 11) zur Folge, dass der Partialdruck an Wasserdampf in Richtung des Katholyten steigt. Damit verbleibt der Stoffstrom an flüssigem Wasser, der sich aus der Differenz des Gesamtstroms an Wasser und dem Wasserdampf ergibt (Gleichung (3.13)) und unter den hier gezeigten Bedingungen zufällig fast konstant über die gesamte Länge der Reaktionsschicht ist. Die scharfen Kanten an den beiden Enden der Stoffströme für flüssiges und gasförmiges Wasser ergeben sich aus den in den Gleichungen (3.50) und (3.51) gegebenen Randbedingungen und der Annahme, dass das Wasser ungehindert zwischen den beiden Phasen wechseln kann (Annahme 11).

## 7.9 O<sub>2</sub>-Konzentrationsverlauf innerhalb der Agglomerate

Der berechnete O<sub>2</sub>-Konzentrationsverlauf innerhalb der Agglomerate und dem umgebenden Film verdeutlicht sehr anschaulich die Leistungsfähigkeit der Elektrode. Für ein isothermes Reaktions-Diffusionssystem mit einer Kinetik 1. Ordnung kann der Konzentrationsverlauf des Sauerstoffs nach [Kun+06] zu

$$c(r, z) = c(r_{\text{ag}}, z) \frac{\cosh\left(\frac{r}{r_{\text{ag}}} \gamma(z)\right)}{\cosh(\gamma(z))} \quad (7.9)$$

berechnet werden. Die Ergebnisse sind für drei verschiedene Stromdichten in Abbildung 7.8 dargestellt. Der Einfachheit halber sind nur die Ergebnisse in der Mitte der Reaktionsschicht ( $z = \frac{1}{2}z_t$ ) gezeigt. Schon für eine relativ geringe Stromdichte von 0,5 kA/m<sup>2</sup> sinkt die Konzentration des Sauerstoffs innerhalb der ersten 0,5 µm des Agglomerates auf fast null. Das führt dazu, dass 90 %

des Agglomerates nicht genutzt werden und die effektive Konzentration im Agglomerat  $c^{\text{eff}}$  rund 55-mal niedriger ist als die maximale Konzentration am äußeren Rand des Agglomerates  $c$ . Dabei ist  $c$  nur geringfügig niedriger als die maximale Konzentration außen am Film  $c^*$ , woraus sich schließen lässt, dass bei dieser Stromdichte noch so gut wie keine Widerstände durch die Filmdiffusion auftreten.

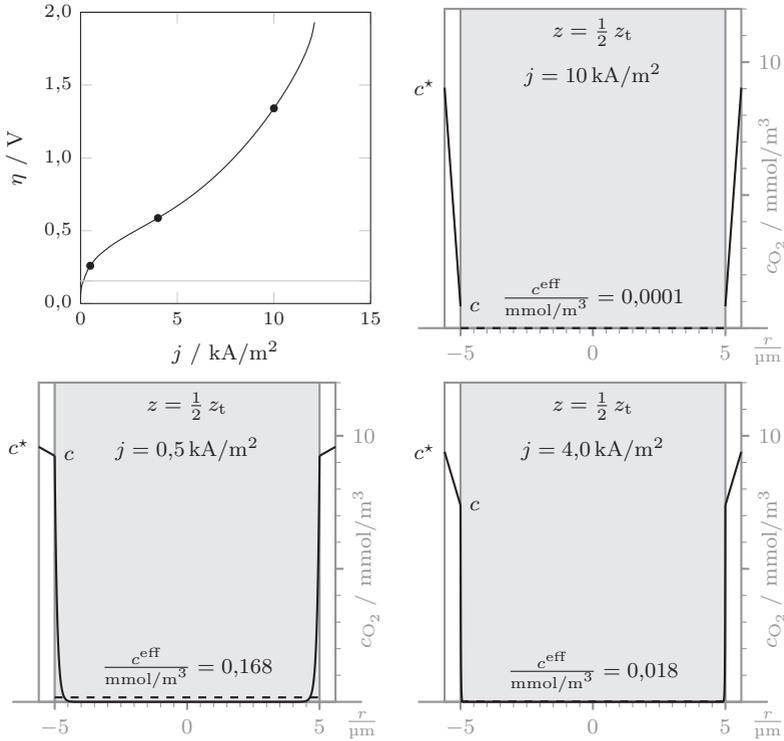
Schon bei der technisch relevanten Stromdichte von  $4 \text{ kA/m}^2$  sind deutliche Filmdiffusionseinflüsse zu sehen. Die Konzentration an Sauerstoff, die die Agglomerate erreicht, fällt um ungefähr 20 % und innerhalb der Agglomerate reagiert der Sauerstoff so schnell ab, dass der Abfall kaum noch dargestellt werden kann. Obwohl die mittlere Konzentration im Agglomerat ca. 500-mal niedriger ist als der Gleichgewichtswert am äußeren Rand des Films, arbeitet die SVK nach wie vor sehr gut, wenn auch auf Kosten einer Überspannung von knapp 590 mV. Bei einer Stromdichte von  $10 \text{ kA/m}^2$  erreicht die Elektrode den stofftransportlimitierten Bereich, bei dem die Konzentration des Sauerstoffs schon im Film um über 90 % sinkt.

Als Konsequenz ergibt sich, dass bei den technischen Stromdichten nur diejenigen Bereiche der Elektrode arbeiten, wo die Oberfläche der festen Elektrode von einem ganz dünnen Film umgeben ist. Diese wenigen Bereiche verrichten die ganze Arbeit, während der Rest der Elektrode lediglich zum Transport der Gase, des Elektrolyten und des Stromes dienen.

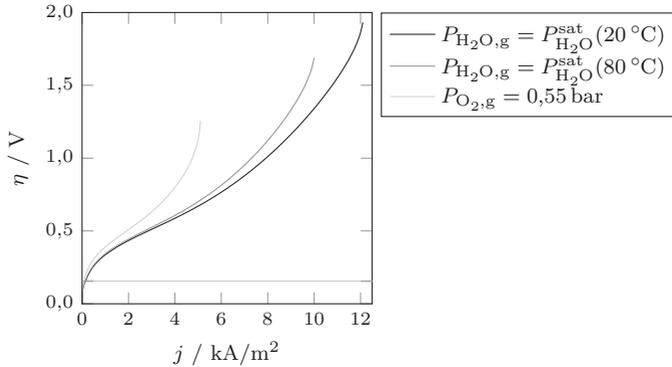
### 7.10 Kondensatmenge im Gasraum

Ein noch offener Punkt ist die Diskussion über die Menge an Kondensat, die im Gasraum anfällt. Diese kann aus dem Stoffstrom an Wasserdampf zu Beginn der Reaktionsschicht berechnet werden, da dieser auch den Stoffströmen in den vorherigen Regionen (GDL und Grenzschicht) entspricht. Der Stoffstrom lässt sich also z. B. der linken Abbildung 7.7 entnehmen und ergibt mit Hilfe der molaren Masse von Wasser eine Kondensatmenge von  $1,7 \text{ g}/(\text{cm}^2 \text{ d})$ . Wird die Grenzschicht zu null gesetzt ( $z_b = 10^{-6} \text{ m}$ ), steigt die Kondensatmenge massiv auf  $22 \text{ g}/(\text{cm}^2 \text{ d})$  an, da das treibende Gefälle für den Wasserdampfpartialdruck stark vergrößert wird (siehe auch Abbildung 5.2 und Anhang B.3).

Etwas zunächst Unerwartetes passiert allerdings, wenn der Partialdruck von Wasserdampf im Gasraum stark erhöht wird. Als Beispiel werden die Simulationsergebnisse für einen Sättigungsdampfdruck von Wasser bei  $80^\circ \text{C}$  gezeigt. Die Erhöhung des Partialdrucks von Wasser hat natürlich zur Folge, dass der Partialdruck von Sauerstoff sinkt, und zwar in diesem Fall auf ca. 0,55 bar. Die



**Abbildung 7.8:**  $\text{O}_2$ -Konzentrationsverlauf in der Mitte des Agglomerates bei verschiedenen Stromdichten für die D2-Elektrode bei  $80^\circ\text{C}$  und  $100\% \text{ O}_2$ ; der Film ist um den Faktor 10 vergrößert dargestellt

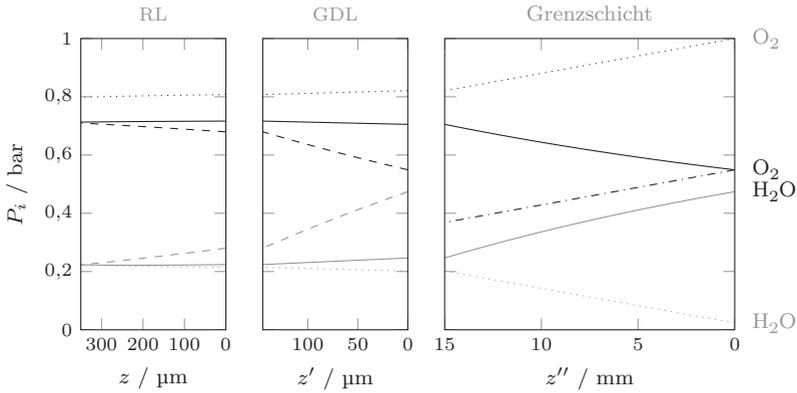


**Abbildung 7.9:** Simulierte Überspannungs–Stromdichtekurven für die D2-Elektrode mit verschiedenen Wasserdampfpartialdrücken im Gasraum

Simulation der Überspannungs–Stromdichtekurve, die in Abbildung 7.9 gezeigt ist, ergibt, dass die Kurve mit dem nun viel niedrigeren Sauerstoffanteil im Gas (dunkelgraue Kurve) über weite Strecken dem Verlauf der 100 %-Kurve (schwarz) folgt. Zum Vergleich ist das Simulationsergebnis für 55 %  $O_2$  in hellgrau dargestellt, bei dem der Rest mit Stickstoff aufgefüllt wurde. Dieses Ergebnis konnte auch durch Messungen von Bayer MaterialScience im Rahmen des BMBF-Projektes (Bundesministerium für Bildung und Forschung) bestätigt werden, die ebenfalls eine kaum erhöhte Zellspannung in ihrer Versuchsanlage bei ähnlichen Vergleichsbedingungen messen konnten.

Die Erklärung für dieses Phänomen liegt darin, dass sich nun das treibende Gefälle für den Wasserdampf umgekehrt hat, siehe dazu die Partialdruckverläufe in Abbildung 7.10. Während bisher das Wasser aus der Reaktionsschicht bis in den Gasraum strömte (gepunktete Linie), strömen nun  $4,0 \text{ g}/(\text{cm}^2 \text{ d})$  Wasser in Richtung der Reaktionsschicht (durchgezogene Linie), und bis auf das für die Reaktion benötigte Wasser, sogar bis in den Katholytraum, wo es die dortige Natronlauge verdünnt. Auch dieser Verdünnungseffekt konnte durch die Messungen von Bayer MaterialScience nachgewiesen werden. Wäre keine Grenzschicht vorhanden, würden sogar  $37 \text{ g}/(\text{cm}^2 \text{ d})$  Wasser in Richtung der Reaktionsschicht strömen (gestrichelte Linie).

Für den Sauerstoff bedeutet dies, dass er nicht mehr *gegen* das ihm entgegen kommende Wasser in Richtung Reaktionsschicht strömen muss (gepunktete Li-



**Abbildung 7.10:** Partialdruckverläufe in der Grenzschicht vor und in der SVK für die D2-Elektrode bei  $4 \text{ kA/m}^2$  für einen Wasserdampfpartialdruck im Gasraum von  $P_{\text{H}_2\text{O},\text{g}} = P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(80^\circ\text{C})$ . Gestrichelt dargestellt sind die Verläufe ohne vorgelagerte Grenzschicht; gepunktet die Verläufe für  $P_{\text{H}_2\text{O},\text{g}} = P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(20^\circ\text{C})$ ; die Strichpunktlinie zeigt den Verlauf mit  $P_{\text{O}_2,\text{g}} = 0,55$  bar RL = Reaktionsschicht.

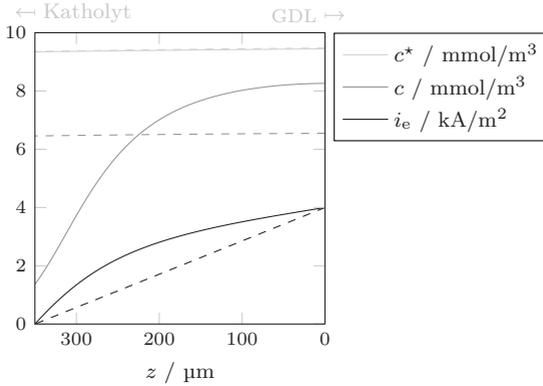
nie) und dadurch zusätzlich gehemmt wird, sondern nun *mit* dem Wasser in die gleiche Richtung strömt (durchgezogene Linie). Der Sauerstoff strömt nach wie vor aufgrund des immer noch gültigen FARADAY-Gesetzes mit  $\approx 10 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \text{ s})$  *gegen* das Konzentrationsgefälle in Richtung Reaktionsschicht. Für einen Beweis, dass eine solche „umgekehrte Diffusion“ (im Englischen „reverse diffusion“ genannt) tatsächlich möglich ist, sei auf den Übersichtsartikel von Krishna u. a. zu dem MAXWELL–STEFAN-Ansatz verwiesen [KW97]. Diese umgekehrte Diffusion führt dazu, dass der Sauerstoffpartialdruck zu Beginn der Reaktionsschicht nur noch ca. 0,1 bar niedriger gegenüber dem Basisfall ist, obwohl der Partialdruck im Gasraum um 0,45 bar geringer gegenüber dem Basisfall ist. Ein sehr ähnliches Bild ergibt sich, wenn keine Grenzschicht vorhanden ist. Und dieser verhältnismäßig sehr geringe Partialdruckunterschied führt letztendlich dazu, dass sich die berechneten Überspannungen so wenig unterscheiden. Zum Vergleich ist auch in Abbildung 7.10 noch einmal der Partialdruckverlauf des Sauerstoffs zumindest in der Grenzschicht mit der Strichpunktlinie eingezeichnet, wenn die Differenz mit Stickstoff aufgefüllt wird.

### 7.11 Anpassung der Messdaten nach dem Abschalten

Die Messdaten aus der Abschaltmessung direkt nach dem Abschalten des Stromes anzupassen ist mit dem hier vorgestellten Steady-State-Modell (Annahme 1) *nicht* möglich, da dies nur durch Elimination der OHMSchen Verluste und damit dem Setzen der Leitfähigkeiten von Elektrolyt und Elektrode auf quasi unendlich erreicht werden kann ( $\kappa_i = \kappa_e = 10^5 \text{ S/m}$ ). Dadurch werden allerdings auch die Konzentrations- und Stromdichteverläufe drastisch verändert (siehe Abbildung 7.11). Bei der Abschaltmessung dagegen bleiben natürlich die Konzentrationsverläufe nach dem Abschalten erhalten.

### 7.12 Güte der angepassten Parameter

Die kinetischen Parameter für die elektrochemische Reaktion konnten mit relativ guter Genauigkeit bestimmt werden, auch wenn hier vermutlich noch andere Effekte eine Rolle spielen, die in diesem Modell nicht berücksichtigt werden. Wird statt der TAFEL-Gleichung (3.30) die BUTLER–VOLMER-Gleichung



**Abbildung 7.11:** Konzentrations- und Stromdichteverläufe in der Reaktionsschicht vor und nach dem Abschalten (gestrichelt: nach dem Abschalten)

(BV-Gleichung)

$$j_{\text{tf}} = \begin{cases} A_1 c 10^{\frac{E}{T_{s1}}} \cdot \left[ 10^{\frac{\Delta\varphi - E^\circ}{T_{s1}}} - 10^{\frac{-\Delta\varphi + E^\circ}{T_{s1,a}}} \right] & \text{für } \eta \leq E_{\text{change}} \\ A_2 c 10^{\frac{E}{T_{s2}}} \cdot \left[ 10^{\frac{\Delta\varphi - E^\circ}{T_{s2}}} - 10^{\frac{-\Delta\varphi + E^\circ}{T_{s2,a}}} \right] & \text{für } \eta > E_{\text{change}} \end{cases} \quad (7.10)$$

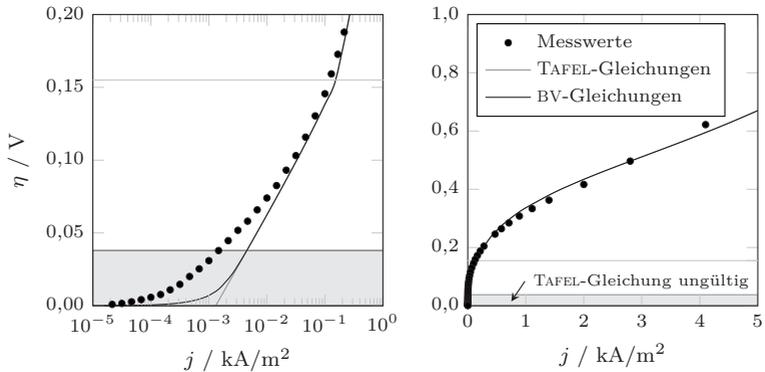
mit

$$\beta = \frac{\ln 10 RT}{T_s z F} \quad (7.11)$$

und

$$T_{s,a} = \frac{\ln 10 RT}{(1 - \beta) z F} = \frac{\ln 10 RT T_s}{z F T_s - \ln 10 RT} \quad (7.12)$$

verwendet, ergibt sich der in Abbildung 7.12 berechnete Verlauf der Überspannungs–Stromdichtekurve. In grau ist noch einmal das berechnete Ergebnis für die TAFEL-Gleichung gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die gemessenen Kurven über den gesamten Bereich der Überspannungs–Stromdichtekurve



**Abbildung 7.12:** Überspannungs–Stromdichtekurve für die D2-Elektrode gerechnet mit der TAFEL-Gleichung und der BV-Gleichung

im kinetischen Bereich niemals eine Gerade bilden. Diese deformierten Kurven lassen darauf schließen, dass noch FRUMKIN-Effekte eine Rolle spielen [Tra09a], also die Adsorption von Edukten oder Produkten auf der Oberfläche [MW97]. Es könnten aber auch noch andere Effekte eine Rolle spielen, die die elektrolytische Doppelschicht beeinflussen. Zur Absicherung sollten weitere Untersuchungen auch an nichtporösen Elektroden des gleichen Silberkatalysators vorgenommen werden, um die elektrokinetischen Eigenschaften unabhängig zu verifizieren.

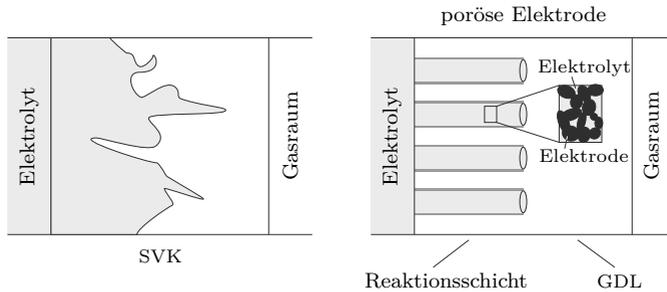
Die verbleibenden anzupassenden Parameter waren die Dicke und die Porosität der Reaktionsschicht sowie die Dicke des Films und der Radius der Agglomerate. Die ersten beiden Parameter bestimmen den Flüssigkeitsanteil in der Elektrode, während die letzten beiden den effektiven Anteil an Sauerstoff in der Elektrode bestimmen, der für die Reaktion zur Verfügung steht. Die Dicke der Reaktionsschicht wurde – wie bereits im Abschnitt 7.2.1 beschrieben – schon vorab festgelegt, um dem Umstand gerecht zu werden, dass ein erhöhter Anteil an Silber die Hydrophilie der Elektrode erhöht und damit der Elektrolyt weiter in die Elektrode eindringt. Die Dicke des Films kann relativ unabhängig von den anderen Parametern angepasst werden, da sie sich nur auf die Überspannungen ab mittleren Stromdichten auswirkt. Dagegen können die verbleibenden Parameter nur simultan angepasst werden, so dass

sich mehrere Lösungen mit annähernd gleicher Güte finden, um die gemessenen Überspannungs–Stromdichtekurven beschreiben zu können.

Um diese Parameter noch besser bestimmen zu können, wäre es sehr wünschenswert, den Anteil an Elektrolyt in der Elektrode zu kennen. Jedoch wird die dafür manchmal in der Literatur vorgeschlagene Methode des Auswiegens der Elektrode vor und nach der Messung als nicht sinnvoll erachtet, da

- die Eindringtiefe des Elektrolyten temperaturabhängig aufgrund der sich damit ändernden Oberflächenspannung sein dürfte, was dazu führt, dass ein
  - kaltes Auswiegen höchst wahrscheinlich eine zu geringe Masse ergibt,
  - warmes Auswiegen wegen des hohen Dampfdrucks von Wasser bei einer Temperatur von 80 °C und des entstehenden Auftriebs ebenfalls zu wenig Masse ergibt,
- aufgrund der Hydrophobizität/Hydrophilie noch ein unbekannt großer Film auf der Elektrode verbleibt, der wiederum von der Temperatur und vom Silbergehalt der Elektrode abhängig ist,
- sich innerhalb der Elektrode ein unbekanntes Profil der Natronlaugekonzentration befindet, so dass die Dichte unbekannt ist, um auf das Volumen zu schließen.

Noch besser wäre es, die Verteilung des Elektrolyten innerhalb der Elektrode unter Elektrolysebedingungen zu kennen. Dies ist jedoch eine sehr schwierige Aufgabe, da sich der Elektrolyt vermutlich völlig unregelmäßig in der Elektrode verteilt – im Gegensatz zu der im Modell angenommen geordneten Struktur (Abbildung 7.13). Es könnte z. B. versucht werden, eine Halbzelle im stromlosen Zustand unter sonst identischen Bedingungen zur Elektrolyse zu betreiben und dem Elektrolyten ein lösliches Fremdmetall hinzuzufügen. Dieses würde sich entsprechend gleichmäßig auch in den mit Elektrolyt gefüllten Teilen der Elektrode verteilen und könnte dann mittels eines Strompulses abgeschieden werden. Dies könnte solange wiederholt werden, bis genügend Metall abgeschieden ist, welches anschließend mit einer geeigneten Analyse­methode nachgewiesen werden kann. Es könnte auch das Gegenteil probiert werden; also die Elektrode schon bei der Herstellung mit einem geeigneten Metall zu dotieren, welches sich unter Elektrolysebedingungen im Elektrolyten – am Besten nur bei Stromfluss – löst. Nach dem Experiment können dann die Bereiche nachgewiesen werden, wo sich dieses Metall nicht mehr befindet und somit Elektrolyt bzw. Stromfluss vorhanden gewesen sein muss.



**Abbildung 7.13:** Verteilung des Elektrolyten in der realen Elektrode (links) und im Modell (rechts)

In der Zukunft können moderne Untersuchungsmethoden wie bildgebende Verfahren mit Neutronen- oder Synchrotronstrahlung helfen, die Verteilung des Elektrolyten innerhalb der SVK zu bestimmen, sobald ihre Auflösung hoch genug ist. Diese und einige weitere prinzipielle Möglichkeiten zur Charakterisierung von Gasdiffusionselektroden – insbesondere auch zur Bestimmung der Porosität und der Porenradienverteilung – sind in dem Übersichtsartikel von Arvay u. a. beschrieben [Arv+12].

Wer nie einen  
Fehler beging, der  
hat nie etwas  
Neues ausprobiert.

---

*Albert Einstein  
(1879–1955)*

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

In Rahmen dieser Arbeit ist ein mechanistisches Modell einer Sauerstoffverzehr-Kathode (SVK) in einer Chloralkali-Elektrolysezelle entwickelt worden, welches in der Lage ist, gemessene Überspannungs–Stromdichtekurven zu simulieren. Grundlage des Modells ist das thin-film and flooded agglomerate (TFFA)-Modell, welches die Effekte

- Diffusion von Gas bzw. Wasserdampf durch eine vorgelagerte Grenzschicht,
- Diffusion von Gas bzw. Wasserdampf in der Gasdiffusionsschicht der SVK,
- Diffusion von Gas bzw. Wasserdampf in der Reaktionsschicht der SVK,
- Diffusion des Elektrolyten in den Agglomeraten der SVK,
- Lösen von Sauerstoff an der Phasengrenze Gas–Film,
- Diffusion von Sauerstoff durch den Film,
- Diffusion und elektrochemische Reaktion von Sauerstoff im Agglomerat und
- Stromdichte- bzw. Potentialverteilung in der SVK

berücksichtigt. Mit Hilfe einer ausführlichen Literaturrecherche wurden die benötigten Korrelationen für die Stoffdaten von Natronlauge, dem Gas und der Löslichkeit sowie der Diffusion von Sauerstoff in wässriger NaOH-Lösung ermittelt. Eine durchgeführte Parameterstudie zeigte die Relevanz der verschiedenen Modell-Parameter für die Verläufe der Überspannungs–Stromdichtekurven. Dabei konnten die Parameter TAFEL-Steigung, Löslichkeit von Sauerstoff in wässriger NaOH-Lösung und Diffusion von Sauerstoff in Natronlauge als die sensitivsten Parameter identifiziert werden.

Zur Anpassung der Modellparameter an gemessene Überspannungs–Stromdichtekurven wurden zunächst Elektroden mit verschiedenen Silbergehalten nach dem am Institut entwickelten Sprühverfahren hergestellt, um aufgrund von unterschiedlichen Hydrophobizitäten/Hydrophilitäten der Elektroden unterschiedliche Eindringtiefen des Elektrolyten zu realisieren. Diese Elektroden

wurden schließlich in einer kontinuierlich arbeitenden Halbzelle am Lehrstuhl für Technische Chemie A der TU Dortmund bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken im Gas und bei verschiedenen Temperaturen vermessen.

Bei der Anpassung der Modellparameter konnte schnell gezeigt werden, dass es nicht möglich ist, die Überspannungs–Stromdichtekurve über einen breiten Stromdichtebereich mit nur einer TAFEL-Gleichung abzubilden. Aus diesem Grund wurde eine zweite TAFEL-Gleichung in das Modell eingebaut, die einen Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes bei einer bestimmten Überspannung ermöglicht. Das Phänomen der Verdopplung der TAFEL-Steigung ist schon mehrfach in der Literatur beschrieben worden und kann auf unterschiedliche Ursachen zurückgeführt werden. Erst mit dem Einführen der zweiten TAFEL-Steigung in das Modell war es möglich, die gemessenen Überspannungs–Stromdichtekurven mit einer zufriedenstellenden Genauigkeit zu simulieren.

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass schon bei relativ kleinen Stromdichten von  $\sim 1 \text{ kA/m}^2$  nur noch ca. 10% der mit Elektrolyt benetzten Oberfläche der Elektrode mit Sauerstoff versorgt werden und dementsprechend nur dieser Teil der Elektrode den *arbeitenden* Teil der Elektrode darstellt. Die restlichen Teile der Elektrode dienen ausschließlich dem Stoff- und Ladungstransport der Edukte und Produkte. Eine optimal arbeitende Elektrode würde demnach aus sehr kleinen Katalysatorpartikeln bestehen, die von einem Elektrolytfilm ähnlicher Größenordnung umgeben sind, so dass nicht der Transport der Hydroxidionen zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Elektrode wird. Die Größe der Gaskanäle innerhalb der Elektrode ist nur von untergeordneter Bedeutung, da die Diffusion von Gas um Größenordnungen schneller ist, als im Elektrolyten. Das Ergebnis einer solch optimierten Elektrode ist, dass sie eine sehr große Phasengrenzfläche sowohl zwischen dem Gas und dem Elektrolyten als auch zwischen dem Elektrolyten und der festen Elektrode hat, so dass es so wenig wie möglich Bereiche innerhalb der Elektrode gibt, an die kein Sauerstoff gelangen kann und somit keine elektrochemische Reaktion stattfinden kann.

Verbesserungspotential an dem Modell wird gesehen, in dem die noch relativ große Zahl „freier“ Parameter im Modell weiter reduziert wird. Die Anzahl ist im Moment noch so groß, dass es multiple Parametersätze gibt, um die gemessenen Überspannungs–Stromdichtekurven beschreiben zu können. Insbesondere sollten Möglichkeiten untersucht werden, die Eindringtiefe des Elektrolyten in die SVK zu bestimmen, wovon einige bereits im vorherigen Kapitel vorgestellt wurden. Viele weitere Verbesserungsmöglichkeiten für das Modell werden in der Grundlagenforschung gesehen. So wäre es sehr hilfreich, wenn die Löslichkeit von Sauerstoff in wässriger NaOH-Lösung sowie der Diffusionskoeffizient von

---

Sauerstoff in Natronlauge jeweils in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration der Natronlauge verfügbar wären, da diese Parameter einen sehr starken Einfluss auf den Verlauf der simulierten Überspannungs–Stromdichtekurven haben.<sup>1</sup> Weiterhin werden sowohl für eine Verbesserung des Modells als auch für Erweiterungen die MAXWELL–STEFAN-Diffusionskoeffizienten von  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in wässriger Natronlauge in Abhängigkeit von der Temperatur und Konzentration benötigt.<sup>2</sup>

Mit diesen Verbesserungen kann das Modell um eine weitere Dimension erweitert werden, so dass auch technische Elektroden mit mehr als 1 m Höhe modelliert werden können, bei denen die Annahme von gleichen Konzentrationen vor und hinter der Elektrode bzw. gleicher Temperatur über die Höhe der Elektrode nicht gehalten werden können. Schließlich und endlich kann noch die gesamte Elektrolysezelle inklusive Katholytspalt, Membran, Anolyt und Anode modelliert werden. Der Stoff- und Ladungstransport innerhalb des Katholyten ist relativ leicht mit Hilfe der MAXWELL–STEFAN-Diffusion und dem OHMSchen Gesetz zu beschreiben. Der mit Abstand schwierigste Teil der Modellierung einer gesamten Elektrolysezelle stellt die Modellierung der Membran dar, da diese einen mindestens genauso großen Überspannungsanteil an der Zellspannung besitzt, wie die SVK. Sowohl die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten bzw. der Aktivitäten der Komponenten innerhalb der Membran als auch die Bestimmung der MAXWELL–STEFAN-Diffusionskoeffizienten sind sehr zeitaufwendig, wie den Artikeln von van der Stegen u. a. zu entnehmen sind [vSte+99a; vSte+99b]. Sie sind nicht zuletzt deshalb so zeitaufwendig, weil die Membran aus zwei Schichten – einer Carboxylat- und einer Sulfonatschicht – besteht, für die jeweils einzeln die Aktivitäten/die Aktivitätskoeffizienten und die Diffusionskoeffizienten der Komponenten bestimmt werden müssen. Ein Modell der Membran mit den bestimmten Parametern ist schließlich in dem Artikel von Hogendoorn u. a. beschrieben [Hog+01]. Die Modellierung

---

<sup>1</sup>Zur Messung der Löslichkeit von Sauerstoff in Elektrolyten stehen eine Reihe von Untersuchungsmethoden zur Verfügung, wie [GK90] zu entnehmen ist. Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten könnte eine erst kürzlich beschriebene Methode, die planare Laser-induzierte Fluoreszenz (PLIF), dienen [Jim+12].

<sup>2</sup>Die Bestimmung der MAXWELL–STEFAN-Diffusionskoeffizienten ist sehr aufwendig, da diese in Elektrolyten nicht direkt bestimmt werden können [WVK95]. Es müssen mehrere Untersuchungen durchgeführt werden und eine Kombination der Ergebnisse ermöglicht dann den Rückschluss auf die entsprechenden MAXWELL–STEFAN-Diffusionskoeffizienten [RS07]. Eine Möglichkeit wäre z. B. die Messung der binären Diffusion von  $\text{NaOH}$  in Wasser mit der Bestimmung der Überführungszahlen (*engl.*: transfer numbers)<sup>3</sup> und der Leitfähigkeit.

<sup>3</sup>Überführungszahlen beschreiben den Anteil des Stromes, der von einer bestimmten Sorte eines Ions transportiert wird.

der Anode und des Anolyten ist dann wieder vergleichsweise einfach, da zum einen die Anode nur einen sehr geringen Beitrag zur Zellspannung leistet und zum anderen auch der Beitrag des Anolyten zur Zellspannung sehr gering ist, da die Anode üblicherweise direkt auf die Membran gepresst wird, so dass die Wege zur Membran minimal sind.

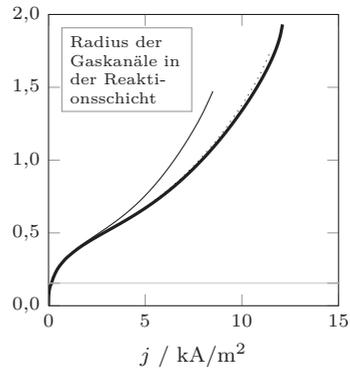
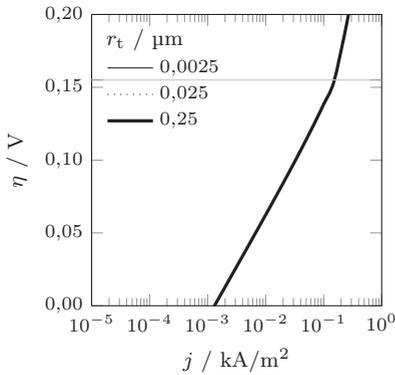
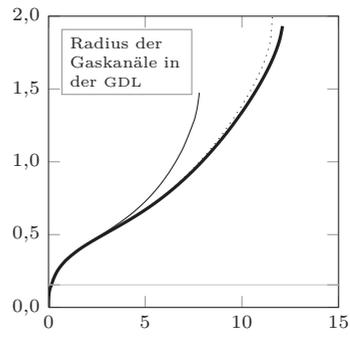
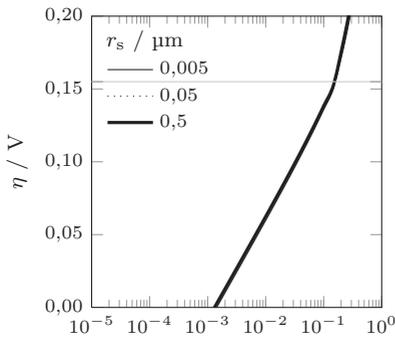
Abschließend soll noch erwähnt werden, dass die vorliegende Arbeit begleitend zu dem vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten klimazwei-Projekt „CO<sub>2</sub>-Reduktion bei der Herstellung chemischer Grundstoffe“<sup>4</sup> entstand, bei dem ein Konsortium aus 12 Partnern das Ziel verfolgte, die SVK selbst, aber auch das Design der Elektrolysezelle zu optimieren sowie die Kosten bei der Herstellung der SVK zu senken und ein Konzept zu entwickeln die SVKs wiederzuerwerben. Zu den Partnern gehörten u. a. Bayer MaterialScience, Bayer Technology Services, ThyssenKrupp Uhde, die Ruhruniversität Bochum, die TU Dortmund, die TU Clausthal und das DLR Stuttgart.

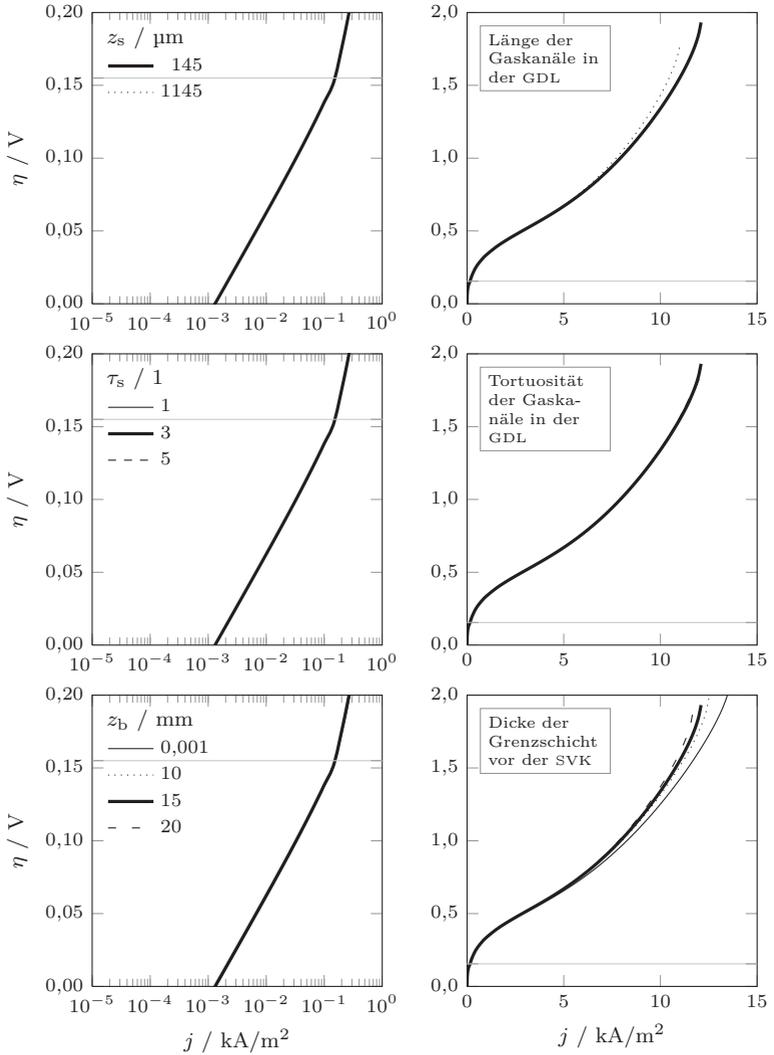
Das BMBF-Projekt insgesamt war so erfolgreich, dass Bayer in seinem *Nachhaltigkeitsbericht 2010* ein Leuchtturm-Projekt ankündigte, diese Technologie bis 2013 betriebsbereit für den industriellen Einsatz zu haben [Bay11]. Im März 2010 wurde von Bayer MaterialScience der Bau einer Demonstrationsanlage im Chemiepark Krefeld-Uerdingen angekündigt, welche eine Jahreskapazität von 20 000 Tonnen Chlor haben soll [CHE10]. Im Juli 2011 ist die Anlage in Betrieb gegangen [CHE11a; CHE11b; FAZ11; Wal11] und arbeitet bei einer Zellspannung von 2,0 V bei einer Stromdichte von 4 kA/m<sup>2</sup> [Bul12]. Nach einer erfolgreichen Erprobungszeit von zwei Jahren soll mit der weltweiten Vermarktung begonnen werden.

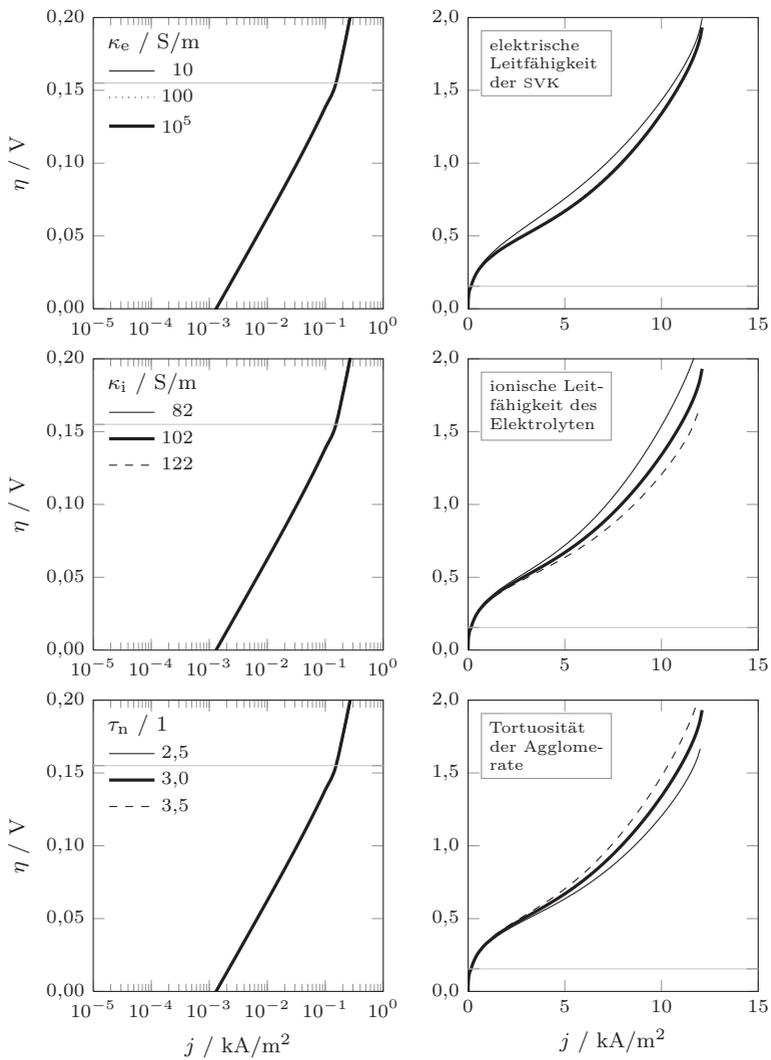
---

<sup>4</sup><http://www.klimazwei.de/ProjektezumKlimaschutz/Projekt%C3%BCbersicht/ChemischeGrundstoffe/tabid/132/language/de-DE/Default.aspx>  
oder  
[http://www.klimazwei.de/Portals/0/Bulan\\_Chemische\\_Grundstoffe\\_\(Herausforderung\\_Klimawandel\).pdf](http://www.klimazwei.de/Portals/0/Bulan_Chemische_Grundstoffe_(Herausforderung_Klimawandel).pdf)

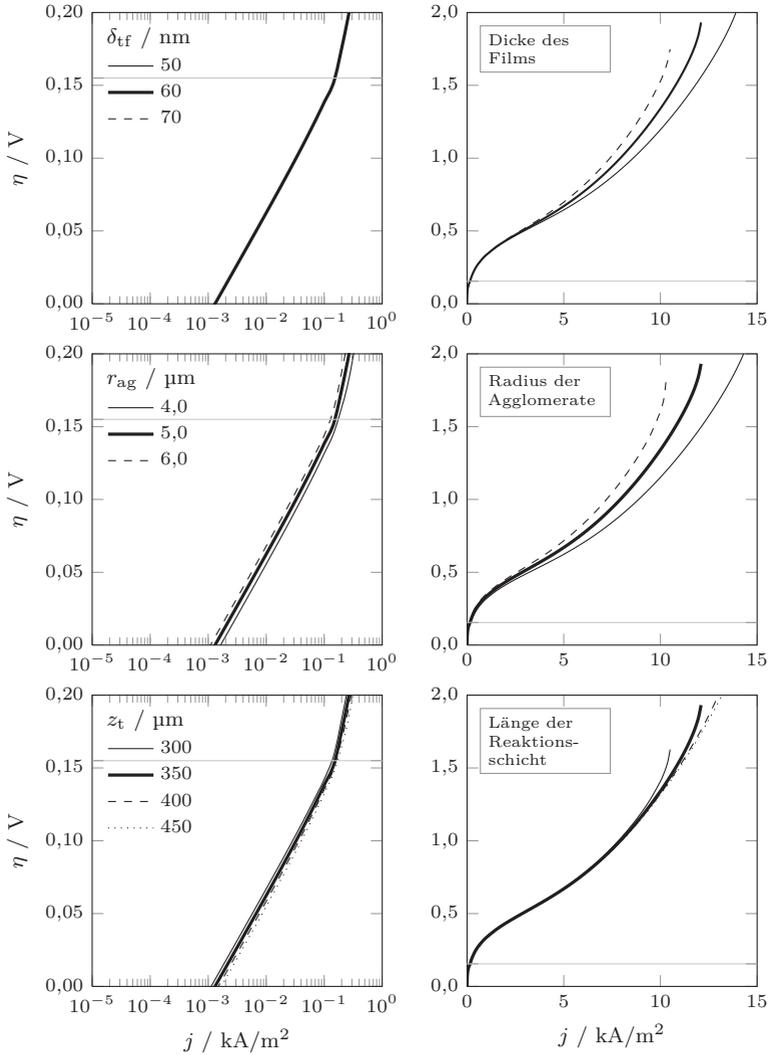
# A Parameterstudie

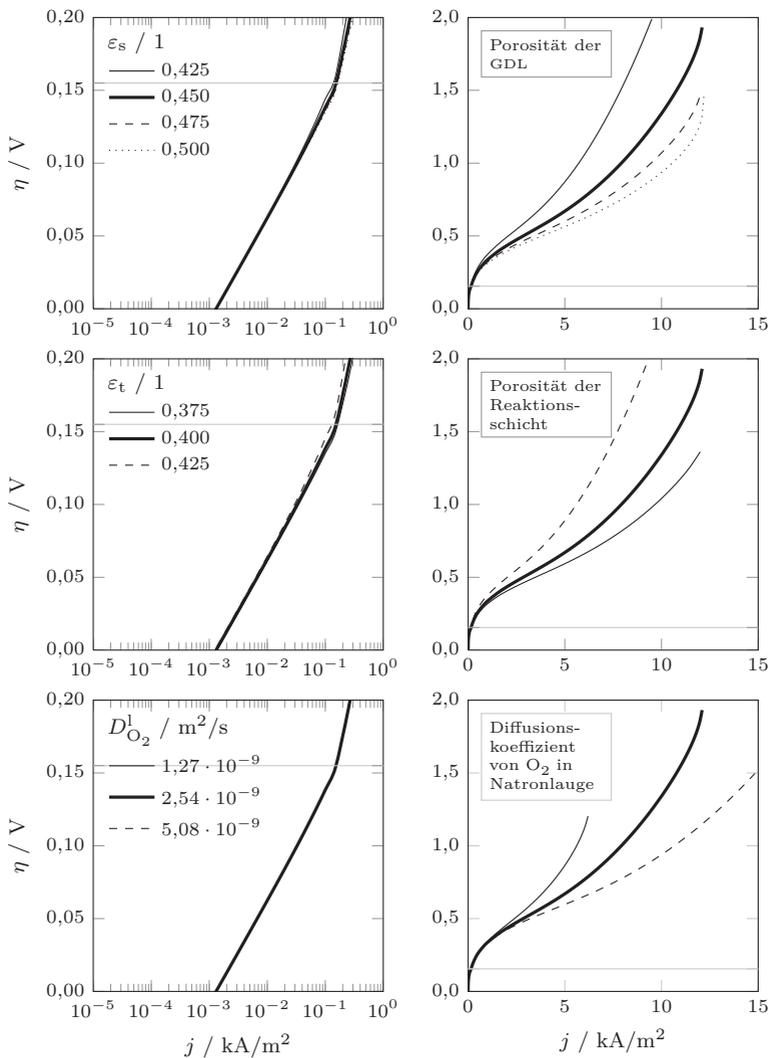


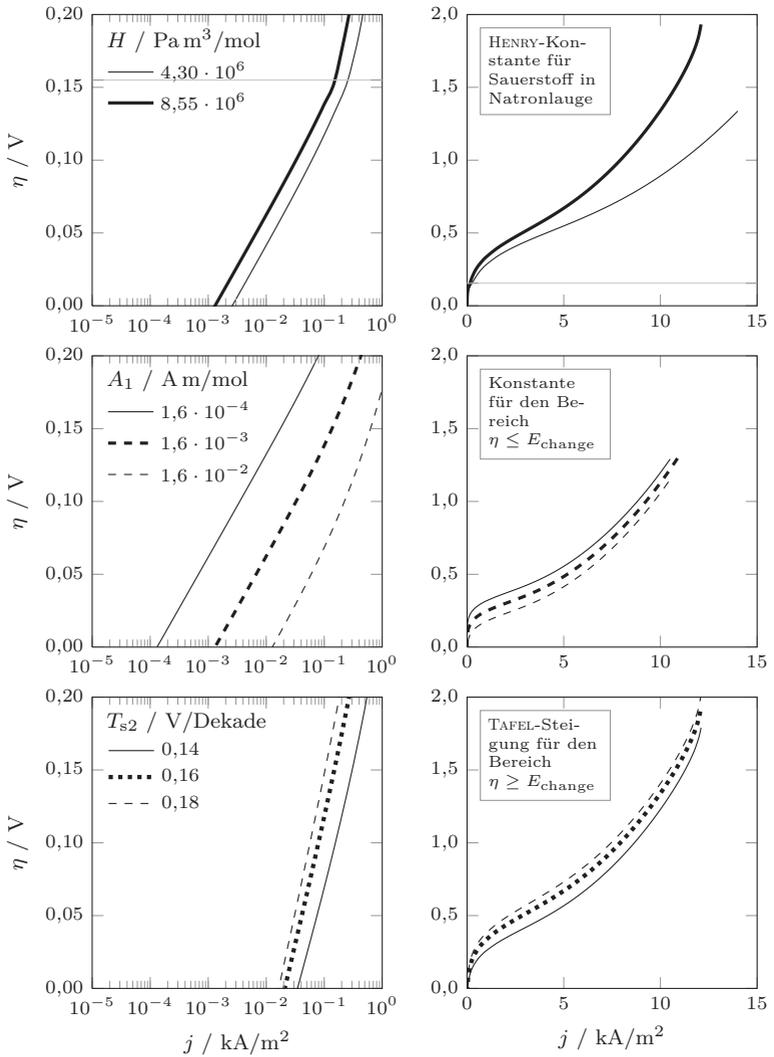




# A Parameterstudie







## B Zusätzliche Beschreibungen zum SVK-Modell

### B.1 Austauschstromdichte und Parameter $A$ im Modell

An dieser Stelle soll gezeigt werden, wie der Parameter  $A$  im Modell mit der Austauschstromdichte  $j_0$  zusammenhängt und ob die Größenordnungen der „gemessenen“ Austauschstromdichte mit der im Modell verwendeten übereinstimmen. Im Modell wurde die TAFEL-Gleichung (3.30) verwendet, die allgemein als

$$j_{\text{tf}} = A c 10^{\frac{\Delta\varphi}{T_s}} \quad (\text{B.1})$$

geschrieben werden kann. Nach Zerlegung der Potentialdifferenz  $\Delta\varphi$  in das Standardpotential  $E^\circ$  und die Durchtrittsüberspannung  $\eta_D$  können die vorderen Terme zur Austauschstromdichte zusammengefasst werden.

$$j_{\text{tf}} = A c 10^{\left(\frac{E^\circ}{T_s} + \frac{\eta_D}{T_s}\right)} \quad (\text{B.2})$$

$$= \underbrace{A c 10^{\frac{E^\circ}{T_s}}}_{j_{0,\text{model}}} \cdot 10^{\frac{\eta_D}{T_s}} \quad (\text{B.3})$$

Dabei ist zu beachten, dass in diesem Fall  $E^\circ$  und  $\eta_D$  nicht den Größen aus der Modellbeschreibung (Gleichung (3.38)) entsprechen. Hier sind diese beiden Größen *lokale* Größen und ändern sich über die Länge des Agglomerates, da sowohl die Konzentration an Sauerstoff als auch die Konzentration der Natronlauge lokal unterschiedlich sind (siehe auch Abschnitt 4.11).

Vergleicht man diese Definition von  $j_0$  mit der aus Gleichung (2.46)

$$j_0 = -j_{\text{red}} = zF k_{\text{red}} c_{\text{ox}} \exp\left[-\frac{(1-\beta)zF}{RT} E^\circ\right] \quad (\text{2.46})$$

und setzt die Definition der TAFEL-Steigung (Gleichung (2.56)) ein, ergibt sich für  $\beta = (1 - \beta)$

$$A c 10^{\frac{E}{T_s}} = z F k_{\text{red}} c_{\text{ox}} 10^{\frac{E}{T_s}} \quad (\text{B.4})$$

und damit folgt, dass

$$A = z F k_{\text{red}} \quad (\text{B.5})$$

ist.

Es ist zu beachten, dass die gemessene Austauschstromdichte aus dem Experiment  $j_{0,\text{mess}}$  nicht direkt mit der aus Gleichung (B.3) verglichen werden kann, da sich beide auf unterschiedliche Flächen beziehen. Die experimentelle Austauschstromdichte bezieht sich auf die äußere geometrische Oberfläche der SVK, während sich die Austauschstromdichte aus dem Modell, wie auch die Stromdichte  $j_{\text{tf}}$ , auf die Filmoberfläche der Agglomerate beziehen. Um diese ineinander umzurechnen, multipliziert man die berechnete Austauschstromdichte aus dem Modell mit der Fläche der Agglomerate in der Reaktionsschicht  $S_{\text{t}}$  und teilt diese durch die geometrische Oberfläche der SVK  $S_{\text{geo}}$

$$j_{0,\text{calc}} = j_{0,\text{model}} \frac{S_{\text{t}}}{S_{\text{geo}}} . \quad (\text{B.6})$$

Dabei kann das Verhältnis der Flächen auch ohne die Kenntnis der geometrischen Oberfläche mit Hilfe der auf das Volumen der Reaktionsschicht bezogenen Filmoberfläche  $S_{\text{tf}}$  berechnet werden, indem diese mit der Dicke der Reaktionsschicht  $z_{\text{t}}$  multipliziert wird

$$\frac{S_{\text{t}}}{S_{\text{geo}}} = S_{\text{tf}} z_{\text{t}} . \quad (\text{B.7})$$

Mit den Parametern der D2-Elektrode bei 80 °C (Tabellen 7.1, 7.3 und 7.4) ergeben sich bei einer angenommenen mittleren Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten innerhalb der SVK von 10 mmol/m<sup>3</sup> die in Tabelle B.1 angegebenen Werte für die Austauschstromdichten. Dieser Tabelle sind auch die Werte aus den Messungen zu entnehmen. Die Größenordnungen für die Austauschstromdichten stimmen gut übereinstimmen.

**Tabelle B.1:** Vergleich der „berechneten“ Austauschstromdichte aus dem Modell mit der aus den Messungen bestimmten Austauschstromdichten für die D2-Elektrode

Bezeichnung	Symbol	Einheit	$\eta < E_{\text{change}}$	Wert für $\eta > E_{\text{change}}$
angenommene mittlere $\text{O}_2$ -Konzentration im Elektrolyten in der SVK	$c$	$\text{mol}/\text{m}^3$		0,010
auf das Volumen der Reaktionsschicht bezogene Filmoberfläche	$S_{\text{tf}}$	$\text{m}^2/\text{m}^3$		$2,4 \cdot 10^5$
„Modell“-Austauschstromdichte <sup>a</sup>	$10 \frac{E^\circ}{T_s}$ $j_{0, \text{model}}$	1 $\text{A}/\text{m}^2$	1017	19 0,26
„berechnete“ Austauschstromdichte <sup>b</sup>	$j_{0, \text{calc}}$	$\text{A}/\text{m}^2$		1,37 22,2
„gemessene“ Austauschstromdichten <sup>c</sup>	$j_{0, \text{mess}}$	$\text{A}/\text{m}^2$	0,22 bis 0,47	15,1 bis 17,0

<sup>a</sup> nach Gleichung (B.3) berechnete Austauschstromdichte, die auf die Oberfläche der Agglomerate bezogen ist

<sup>b</sup> nach Gleichung (B.6) berechnete Austauschstromdichte, die auf die geometrische Oberfläche der SVK bezogen ist

<sup>c</sup> Austauschstromdichten, die aus den Messungen bestimmt wurden

## B.2 Porositäten und volumenbezogene Oberfläche

In diesem Anhang wird zum einen gezeigt, wie die Porositäten in der Elektrode definiert sind und zum anderen die Herleitung für die Formel zur Berechnung der auf das Volumen der Reaktionsschicht bezogenen Filmoberfläche  $S_{\text{tf}}$  erläutert. Die im Folgenden genannten Volumina beziehen sich jeweils auf die Reaktionsschicht der Elektrode.

Die Porosität der Gasdiffusionsschicht  $\varepsilon_s$  ist definiert als

$$\varepsilon_s = \frac{V^g + V^1}{V} = \frac{V - V^s}{V} \quad (\text{B.7})$$

mit dem Volumen der gasförmigen Phase  $V^g$ , dem Volumen des Elektrolyten  $V^1$  und dem Gesamtvolumen  $V$ . Das Gesamtvolumen ist die Summe der drei Volumina

$$V = V^g + V^1 + V^s \quad (\text{B.8})$$

mit dem Volumen der festen Elektrode  $V^s$ . Diese Porosität ist durch Messungen an der trockenen Elektrode bestimmbar, weil die hier verwendeten Elektroden nur aus einer Schicht bestehen.<sup>1</sup>

Die Porosität der Reaktionsschicht in der Elektrode ist zu

$$\varepsilon_t = \frac{V^g}{V} \quad (\text{B.9})$$

definiert. Daraus folgt, dass die Differenz der beiden Porositäten dem Anteil an Elektrolyt in der Reaktionsschicht entspricht

$$\varepsilon_s - \varepsilon_t = \frac{V^1}{V} \quad (\text{B.10})$$

und somit  $\varepsilon_t$  maximal den Wert von  $\varepsilon_s$  annehmen kann.

Für die Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff im Agglomerat  $D_{\text{O}_2}^{1,\text{eff}}$  und der effektiven ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten im Agglomerat  $\kappa_i^{\text{eff}}$  wird noch die Porosität im Agglomerat  $\varepsilon_n$  benötigt, welche zu

$$\varepsilon_n = \frac{V^1}{V^1 + V^s} \quad (\text{B.11})$$

---

<sup>1</sup>Im trockenen Zustand ist das Volumen des Elektrolyten natürlich ebenfalls noch von Gas gefüllt.

definiert ist. Durch Umformen der Gleichungen (B.9) und (B.10) und Einsetzen in Gleichung (B.11) ergibt sich für  $\varepsilon_n$

$$\varepsilon_n = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_t}{1 - \varepsilon_t} . \quad (3.35)$$

Die auf das Volumen der Reaktionsschicht bezogene Filmoberfläche  $S_{\text{tf}}$  ist zu

$$S_{\text{tf}} = \frac{S}{V} \quad (B.12)$$

definiert, mit der Oberfläche des Films  $S$  unter Vernachlässigung der Stirnflächen und der Dicke des Films. Die volumenbezogene Oberfläche von Zylindern mit  $r \ll z$  berechnet sich zu

$$\frac{S}{V^1 + V^s} = \frac{2 \pi r_{\text{ag}} z_t N}{\pi r_{\text{ag}}^2 z_t N} = \frac{2}{r_{\text{ag}}} \quad (B.13)$$

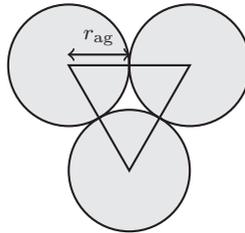
mit dem Radius der Agglomerate  $r_{\text{ag}}$ , der Dicke der Reaktionsschicht  $z_t$  und der Anzahl der Agglomerate  $N$ . Durch Erweiterung von Gleichung (B.13) mit  $(V^1 + V^s)/V = 1 - \varepsilon_t$  ergibt sich

$$S_{\text{tf}} = \frac{S}{V} = \frac{2}{r_{\text{ag}}} (1 - \varepsilon_t) . \quad (3.24)$$

Ein Term für Überschneidungen der Agglomerate muss nicht berücksichtigt werden, solange die Porosität in der Gasphase der Reaktionsschicht  $> 0,0931$  ist. Diese Zahl ergibt sich aus der Überlegung, dass der minimale Raum zwischen den Agglomeraten entsteht, wenn die Agglomerate in der hexagonal dichtesten Zylinderpackung angeordnet sind. Zur Verdeutlichung siehe Abbildung B.1. Der freie Gasraum zwischen den Agglomeraten entspricht nun der Differenz der Fläche des Dreiecks minus der Fläche der Agglomerate innerhalb des Dreiecks

$$\varepsilon_{t,\text{min}} = \frac{V^g}{V} = \frac{(S_{\Delta} - \frac{1}{2}S_{\circ}) z_t}{S_{\Delta} z_t} . \quad (B.14)$$

Mit der Fläche für ein gleichseitiges Dreieck nach dem Satz von HERON  $S_{\Delta} = \sqrt{3} r_{\text{ag}}^2$  und der Kreisfläche  $S_{\circ} = \pi r_{\text{ag}}^2$  ergibt sich nach Einsetzen der schon oben genannte minimale Wert für die Porosität in der Gasphase der



**Abbildung B.1:** Geometrische Überlegung für den minimalen Gasanteil zwischen den Agglomeraten

Reaktionsschicht von

$$\varepsilon_{t,\min} = 0,0931 , \quad (\text{B.15})$$

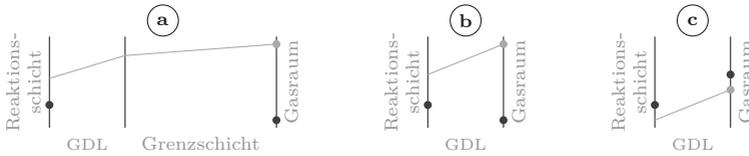
oberhalb dessen keine Korrektur für eine Überschneidung der Agglomerate für die Berechnung von  $S_{tf}$  notwendig ist.

### B.3 Berücksichtigung von Stickstoff im Modell

Im verwendeten Modell wurde stets angenommen, dass Stickstoff in der Gasmischung vorhanden ist, auch wenn bei der Messung mit reinem Sauerstoff kein Stickstoff im System vorhanden ist. Zur Begründung dieser Vorgehensweise werden im Folgenden einige Gedankenexperimente durchgeführt.

In Abbildung B.2a sind noch einmal schematisch die hier relevanten Regionen des SVK-Modells dargestellt. Die dargestellten Punkte entsprechen den „bekannten“ Partialdrücken von Sauerstoff (hellgrau) und Wasserdampf (dunkelgrau) im Experiment. Dabei ist der Partialdruck von Wasserdampf an der Phasengrenze Reaktionsschicht–Diffusionsschicht nicht *direkt* gegeben. Jedoch kann dieser näherungsweise angegeben werden, wenn angenommen wird, dass die Konzentration des Elektrolyten nicht sehr stark im Vergleich zur Konzentration im Katholytraum zunimmt und die Gleichgewichtsbedingung (Annahme 11) gültig ist. Die Linien in der Grenz- und Diffusionsschicht sollen andeuten, dass der Partialdruckverlauf von Sauerstoff für eine gegebene Stromdichte mit Hilfe des FARADAY-Gesetzes und der daraus erhaltenen Stoffstromdichte berechnet werden kann.

Um die Überlegungen weiter zu vereinfachen, soll die Gasgeschwindigkeit im Gasraum so groß sein, dass die Grenzschicht vernachlässigt werden kann, woraus



**Abbildung B.2:** Überlegungen zu den Partialdrücken im SVK-Modell

sich das in Abbildung B.2b dargestellte Bild ergibt. Sind nur 2 Komponenten im System vorhanden und der Gesamtdruck konstant, reduzieren sich die MAXWELL-STEFAN-Gleichungen zum 1. FICKSchen Gesetz

$$N_i = -\frac{1}{RT} D_{ij} \frac{dP}{dz} . \quad (\text{B.16})$$

Der Partialdruckverlauf der 2. Komponente kann somit aus der Differenz zwischen Gesamtdruck und dem Partialdruck der 1. Komponente berechnet werden. Bei dem hier betrachteten System kann davon ausgegangen werden, dass der Gesamtdruck nahezu konstant sein wird, da ein großer Druckunterschied dazu führen würde, dass der Elektrolyt diesen Unterschied durch weiteres Eindringen wieder ausgleicht.

Somit kann das Problem entweder gelöst werden, indem

- der Sauerstoffpartialdruck im Gasraum und die angelegte Stromdichte vorgegeben wird oder
- die beiden Wasserdampfpartialdrücke im Gasraum und der Reaktions-schicht vorgegeben werden,

woraus folgt, dass einer der beiden Partialdruckverläufe nicht korrekt wiedergegeben wird. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu lösen, wäre, die Dicke der Gasdiffusionsschicht solange anzupassen, bis beide Bedingungen erfüllt sind. Allerdings würde das bedeuten, dass die Eindringtiefe des Elektrolyten eine Funktion der Stromdichte wäre.

Das Problem lässt sich auf diese Weise nicht lösen, wenn nun der Partialdruck von Wasserdampf im Gasraum größer wird, als der entsprechende Gleichgewichtsdampfdruck des Wasserdampfes an der Grenze zwischen Diffusions- und Reaktionsschicht (Abbildung B.2c). In diesem Fall gehen beide Stoffströme in Richtung der Reaktionsschicht und die Annahme des konstanten Gesamtdruckes lässt sich nicht mehr halten, so dass z. B. die DARCY- oder die

CARMAN-KOZENY-Gleichung eingeführt werden müsste. Aber auch hier wäre ein Parameter einzuführen, der von der Stromdichte abhängig ist.

Die gefundene Lösung müsste für das Problem auch den Grenzfall beschreiben können, wenn ein System *mit* Stickstoff betrachtet wird und der Stickstoffgehalt gegen null gefahren wird. Dabei wäre es wieder so, dass die beiden Partialdruckverläufe von Sauerstoff und Wasserdampf „unabhängig“ voneinander berechnet werden könnten und der Stickstoff dem noch fehlenden Druck zum Gesamtdruck entspräche.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass keine der hier aufgezeigten Lösungen optimal ist. Aus diesem Grund wurde beschlossen, in jeder Rechnung 0,1 bar Stickstoff hinzuzufügen, was nur zu einem kleinen Fehler führt, da die davon abhängigen Stoffdaten nur sehr schwach von dem geänderten Gesamtdruck beeinflusst werden. Zwei weitere Vorteile dieser Lösung sind, dass kein weiterer Parameter dem Modell hinzugefügt werden muss, der auch noch von der jeweiligen Stromdichte abhängig wäre, und dass keine Ausnahmen bei der Programmierung des Modells berücksichtigt werden müssen, wenn nur noch zwei Gaskomponenten im System vorhanden sind. Wie die Simulationsergebnisse zeigen (Abbildung 5.2), ändert sich der Stickstoffpartialdruck relativ wenig, was ebenfalls dafür spricht, dass diese Lösung verwendbar ist.

## B.4 svk-Modell-Code

In diesem Anhang sind die verwendeten Codes aufgeführt, so wie sie für die Simulationen verwendet worden sind. Lediglich einige Beschriftungen wurden gekürzt bzw. Einrückungen geändert, damit die Zeilen in dem gelisteten Code nicht umbrochen werden.

### B.4.1 Das eigentliche svk-Modell

```
Model GC

//=====
// TFFA model that calculates the overpotential (eta) at a given
// externally applied current density (i0) for an ODC in CAE.
//=====

ComponentList.value : "CAE";
GAS      as StringSet  (["H2O", "N2", "O2"]);
ELECTROLYTE as StringSet (["H2O_l", "Na+", "OH-"]);

//-----
// Model Parameters
//-----

// Gas diffusion layer
z_b      as LengthParameter(Description:"thickness (m)",           15e-3); // for Domain
r_b      as RealParameter(Description:"radius of the channel (m)", 50e-3);

// Gas diffusion layer
z_s      as LengthParameter(Description:"thickness (m)",           1.45e-4); // for Domain
r_s      as RealParameter(Description:"averaged pore radius (m)",  5.0e-7);
epsilon_s as RealParameter(Description:"porosity (1)",              0.45);
tau_s     as RealParameter(Description:"tortuosity (1)",            3.0);

// reaction layer
z_t      as LengthParameter(Description:"thickness (m)",           3.5e-4); // for Domain
r_t      as RealParameter(Description:"radius of gas channel (m)",  2.5e-7);
epsilon_t as RealParameter(Description:"porosity of gas channel (1)", 0.40);
tau_t     as RealParameter(Description:"tortuosity of gas channel (1)", 1.0);
```

```

35   r_ag      as RealParameter(Description:"radius of flooded-agglomerate (m)",      5.0e-6);
      epsilon_n as RealParameter(Description:"porosity of agglomerates (1)",          0.30);
      tau_n     as RealParameter(Description:"tortuosity of pores of agglomerate (1)", 3.0);
      delta_tf  as RealParameter(Description:"thickness of the thin film (m)",        6.0e-8);
      S_tf     as RealParameter(Description:"area of gas-liquid interface (1/m)",      3.4e5);

// electrochemical reaction
40   DeltaE_std as RealParameter(Description:"standard potential of reaction: 2H2O + O2 + 4e- --> 4OH- (V)", 0.210511);
      A        as RealParameter(Description:"constant (A*m/mol)",                      0.0016);
      T_s      as RealParameter(Description:"Tafel slope for the 1st BV eq. (V/dec)",    0.07);
      i_A      as RealVariable (Description:"exchange current density for 1st BV eq. (A/m2)", 0.028);
      i_AA     as RealVariable (Description:"exchange current density for 2nd BV eq. (A/m2)", 0.26);

// second part for higher current densities
45   AA        as RealParameter(Description:"constant (A*m/mol)",                      1.4);
      T_ss     as RealParameter(Description:"Tafel slope for the 2nd BV eq. (V/dec)",    0.165);
      etaChange as RealParameter(Description:"overpotential, at which the reaction changes (V)", 0.155);

// operating conditions
50   P_tGC     as RealParameter(Description:"total pressure in gas chamber (Pa)",        1.1234e5);
      P_GC(GAS) as RealParameter(Description:"partial pressure in gas chamber (Pa)");
          P_GC("O2") : 1.0e5;
          P_GC("H2O") : 0.0234e5; // from VDI-WA8Db6 for 20°C   P_GC("H2O") : 0.4737e5; // for 80°C
          P_GC("N2") : P_tGC - P_GC("O2") - P_GC("H2O"); // P_GC("N2") : 0.0e5;
55   theta    as RealParameter(Description:"temperature (°C)",                        80);
      T        as RealParameter(Description:"temperature (K)",                        273.15 + theta);

//-----
60 // independent and aim variable
//-----
      i0       as RealParameter(Description:"electronic current density (A/m2)",        1.0);
      eta      as RealVariable (Description:"overpotential (V)",                       0.0);

//-----
65 // domains for the distributed variables
//-----
      xNodes_  as IntegerParameter (Description:"Number of nodes in z-domain for GC-film and GDL", 12);
      xNodes   as IntegerParameter (Description:"Number of nodes in z-domain for RL",          100);
70   zb        as Domain (DiscretizationMethod: "CFD4", HighestOrderDerivative: 1,
          Length: z_b, SpacingPreference: z_b/xNodes_);
      zs        as Domain (DiscretizationMethod: "CFD4", HighestOrderDerivative: 1,
          Length: z_s, SpacingPreference: z_s/xNodes_);
75   zt        as Domain (DiscretizationMethod: "CFD4", HighestOrderDerivative: 2,
          Length: z_t, SpacingPreference: z_t/xNodes_);

```

```

80   Points_b    as Integerset ([0 + zb.Interior + zb.EndNode]);
      Points_s  as Integerset ([0 + zs.Interior + zs.EndNode]);
      Points    as Integerset ([0 + zt.Interior + zt.EndNode]);

      //=====
      // variables for the different domains
      //=====

85   //-----
      // film before the ODC in the gas chamber
      //-----

90   P_00(GAS)   as RealVariable (Description:"partial pressures of GAS at the boundary-face gas chamber/GDL (Pa)");
      P_tb(Points_b) as RealVariable (Description:"total pressure at Points_b (Pa)"); // for D_coeff

      Nb(GAS)    as Distribution1D (XDomain is zb) of RealVariable (Description:"molar flux of GAS (mol/m2/s)");
      Pb(GAS)    as Distribution1D (XDomain is zb) of RealVariable (Description:"partial pressure of GAS (Pa)");

95   //-----
      // diffusion layer of the ODC
      //-----

100  D12eS(GAS,GAS) as RealParameter(Description:"effective bulk diffusivity in porous gas diffusion layer (m2/s)");
      D_MeS(GAS)   as RealParameter(Description:"effective Knudsen diffusivity in porous gas diffusion layer (m2/s)");

      P_0(GAS)    as RealVariable (Description:"partial pressures of GAS at the boundary-face GDL/reaction layer (Pa)");
      P_ts(Points_s) as RealVariable (Description:"total pressure at Points_s (Pa)"); // for D_coeff

105  Ns(GAS)     as Distribution1D (XDomain is zs) of RealVariable (Description:"molar flux of GAS (mol/m2/s)");
      Ps(GAS)    as Distribution1D (XDomain is zs) of RealVariable (Description:"partial pressure of GAS (Pa)");

      //-----
      // reaction layer of the ODC
      //-----

110  // gas channels of the reaction layer
      D12eT(GAS,GAS) as RealParameter(Description:"effective bulk diffusivity in porous reaction layer (m2/s)");
      D_MeT(GAS)    as RealParameter(Description:"effective Knudsen diffusivity in porous reaction layer (m2/s)");

115  N(ComponentList) as Distribution1D (XDomain is zt) of RealVariable (Description:"molar fluxes (mol/m2/s)");
      P(GAS)         as Distribution1D (XDomain is zt) of RealVariable (Description:"partial pressures of the gases (Pa)");

      // film and agglomerate of the reaction layer
      D_Le(GAS)    as RealParameter(Description:"effective diffusion coefficient of dissolved GAS on flooded-agglomerate (m2/s)");
      kappa_i     as RealParameter(Description:"effective ionic conductivity of electrolyte (S/m)");

```

```

120 k_L          as RealParameter(Description:"mass transfer coefficient through for the thin film (m/s)");

// current densities and potentials
125 i_e(Points) as RealVariable (Description:"electronic current density (A/m2)");
i_i(Points) as RealVariable (Description:"ionic current density (A/m2)");
i_tf(Points) as RealVariable (Description:"current density related to the agglomerate surface (A/m2)", 0.02);
sum_i_tf    as RealVariable (Description:"sum of i_tf (A/m2)", i0);
E_e        as Distribution1D (XDomain is zt) of RealVariable (Description:"potential of catalyst layer (V)");
E_i        as Distribution1D (XDomain is zt) of RealVariable (Description:"potential of electrolyte (V)");
130 DeltaE    as Distribution1D (XDomain is zt) of RealVariable (Description:"potential difference between E_e and E_i (V)");

// chemical reaction
L          as RealParameter(Description:"characteristic length of agglomerates (m)");
135 eta_eff(Points) as RealVariable (Description:"effectiveness factor (1)", 1.0);
gamma(Points) as RealVariable (Description:"Thiele module (1)", lower : 0, 0.1);
k_c(Points)  as RealVariable (Description:"reaction rate constant (1/s)", lower : 0, 2.5);
rr(Points)  as RealVariable (Description:"reaction rate (mol/m3/s)", 0.008);

// various concentrations
140 P_tt(Points) as RealVariable (Description:"total pressure at Points (Pa)", 1e5);
c(Points)     as RealVariable (Description:"concentration at boundary film/agglomerate (mol/m3)", 0.01);
ci(Points)   as RealVariable (Description:"concentration at boundary gas/film (mol/m3)", 0.01);
// Delta_c(Points) as RealVariable (Description:"c - ci (mol/m^3)", 1.0e-6);
145 c_eff(Points) as RealVariable (Description:"effective concentration in agglomerate (mol/m^3)", 1.0e-4);

// (electrolyte variables)
N_wt(Points) as RealVariable (Description:"total flux of water (gaseous + liquid) (mol/m3/s)");
m_NaOH      as Distribution1D (XDomain is zt) of RealVariable (Description:"molal concentration of the catholyte (mol/kg)");
m_NaOH_zt   as RealParameter(Description:"molal concentration of NaOH at z_t (mol/kg)", 11.76);
150 mNaOH(Points) as RealVariable (Description:"dummy of mNaOH");
m_NaOH(Points) = mNaOH(Points);

// help variables for the electrolyte in the reaction layer of the ODC
155 dlog_gamma_dm(Points) as RealVariable (Description:"d log(gamma_NaOH)/d m_NaOH");
dmu_NaOH_dz(Points) as RealVariable (Description:"d mu(Na+)/dz + d mu(OH-)/dz");
// dmu_OH_dz(Points) as RealVariable (Description:"d mu(OH-)/dz");
// dmu_H2O_dz(Points) as RealVariable (Description:"d mu(H2O)/dz");

160 //-----
// constants and component properties
//-----
// constants

```

```

165 pi          as RealParameter(Description:"Archimedes constant (1)",          3.1415926);
R          as RealParameter(Description:"universal gas constant (J/mol/K)",      8.3145);
F          as RealParameter(Description:"Paraday constant (C/mol)",              96485);

// molar masses
M(ComponentList) as RealParameter(Description:"Molar mass (kg/mol)"); // from D_coeff and D_el
170 M("H2O") : 18e-3; M("O2") : 32e-3; M("N2") : 28e-3;
M("H2O_1") : M("H2O"); M("Na+") : 23e-3; M("OH-") : 17e-3;

// Henry and diffusion coefficient of O2 in aqueous NaOH solution
H(GAS) as RealParameter(Description:"Henry coefficients (Pa*m3/mol)");
175 H("O2") : 8.55e6; // from [44] Chatenet2000a
D_L(GAS) as RealParameter(Description:"Diffusion coefficient (m2/s)");
D_L("O2") : 2.54e-9; // from [44] Chatenet2000a

// diffusion coefficients for the gas
180 D12(GAS,GAS) as RealVariable (Description:"Maxwell-Stefan diffusion coefficients (m2/s)"); // from D_coeff

// diffusion coefficients for the electrolyte
D_el(ELECTROLYTE,ELECTROLYTE) as RealParameter(Description:"MS diffusion coefficients for the electrolyte (m2/s)");
185 /*
D_el("H2O_1","Na+") : 1.87e-9; D_el("Na+","H2O_1") : D_el("H2O_1","Na+"); // [89] from Newman1965 for KOH
D_el("H2O_1","OH-") : 6.27e-9; D_el("OH-","H2O_1") : D_el("H2O_1","OH-"); // with NaOH viscosity
D_el("Na+","OH-") : 3.01e-9; D_el("OH-","Na+") : D_el("Na+","OH-");
*/
/*
190 D_el("H2O_1","Na+") : 1e-6; D_el("Na+","H2O_1") : D_el("H2O_1","Na+");
D_el("H2O_1","OH-") : D_el("H2O_1","Na+"); D_el("OH-","H2O_1") : D_el("H2O_1","OH-");
D_el("Na+","OH-") : D_el("H2O_1","Na+"); D_el("OH-","Na+") : D_el("Na+","OH-");
*/
D_ele(ELECTROLYTE,ELECTROLYTE) as RealParameter(Description:"effective MS diffusion coeff. for the electrolyte (m2/s)");
195

// various properties for the catholyte
gamma_NaOH(Points) as RealVariable (Description:"mean molal activity coeff. of NaOH in aqueous NaOH solution (1)");
rho_NaOH(Points) as RealVariable (Description:"density of aqueous NaOH solution (kg/m3)");
P_m(Points) as RealVariable (Description:"vapor pressure of H2O in aqueous NaOH solution (Pa)");
200 // eta_NaOH(Points) as RealVariable (Description:"viscosity of aqueous NaOH solution (Pa*s)");

// mNaOH(Points) as RealVariable (Description:"dummy of m_NaOH");
// m_NaOH(Points) = mNaOH(Points);
// w_NaOH as RealParameter(Description:"mass fraction of NaOH in electrolyte (1)", 0.32);
205

// ionic/electronic conductivities
kappa_e as RealParameter(Description:"electronic conductivity of catalyst layer material (S/m)", 1e5);

```

```

kappa_i0    as RealParameter(Description:"ionic conductivity of electrolyte (S/m)",
210
                zzz    as D_coef;
                zzy    as D_el;

//=====
215 // unused matrix entries
//=====
/*
    D12("H2O","H2O")    : fixed,      0;
    D12("N2","N2")      : fixed,      0;
220    D12("O2","O2")      : fixed,      0;
*/
/*
    D_el("H2O_1","H2O_1"): 0;
    D_el("Na+","Na+")    : 0;
225    D_el("OH-","OH-")  : 0;
*/
    H("H2O")            : 0;
    H("N2")              : 0;

230    D_L("H2O")         : 0;
    D_L("N2")           : 0;

//=====
235 // Equations
//=====
// simple calculations
// various effective diffusion coefficients
240    D12eS(GAS,GAS) : epsilon_s/tau_s * D12(GAS,GAS);
    D12eT(GAS,GAS) : epsilon_t/tau_t * D12(GAS,GAS);

    D_MeS(GAS)      : epsilon_s/tau_s * 2/3*r_s * ( 8*R*T/pi/M(GAS) )^0.5;
    D_MeT(GAS)      : epsilon_t/tau_t * 2/3*r_t * ( 8*R*T/pi/M(GAS) )^0.5;

245    D_ele(ELECTROLYTE,ELECTROLYTE) : epsilon_n/tau_n * D_el(ELECTROLYTE,ELECTROLYTE);

    D_Le(GAS)       : D_L(GAS) * epsilon_n / tau_n;

// total gas pressure in gas chamber
250 // P_tGC          = Sigma(P_g(GAS));

```

102); // OBrien2005e

```

// porosity of the agglomerates and the specific area related to the total volume
epsilon_n : (epsilon_s - epsilon_t) / (1 - epsilon_t);
S_tf      : 2.0 * (1.0 - epsilon_t) / r_ag;
255

// effective electrolyte conductivity in the agglomerate
kappa_i   : kappa_i0 * epsilon_n/tau_n * (1 - epsilon_t);

//-----
260 // gas channel film calculations
// Maxwell-Stefan-Diffusion through the film in the gas channel
For i In GAS - "N2" Do
  For k In [zb.Interior + zb.EndNode] Do
    -1/R/T * Pb(i)(k).ddx = Sigma( ForEach( j In GAS - [i] )
265     ( Pb(j)(k)*Nb(i)(k) - Pb(i)(k)*Nb(j)(k) ) / ( P_tb(k)*D12(i,j) ) );
//     -1/R/T * Ps(i)(k).ddx = Ns(i)(k)/D_MeS(i);
    EndFor
  EndFor
  For k In Points_b Do
    P_tb(k) = Sigma( Pb(GAS)(k) );
270  EndFor
  // assuming constant pressure in the gas diffusion layer
  P_tGC = P_tb(Points_b);

275 // the fluxes of the gases are constant inside the layer, because of no sources or sinks
// --> when using this equation the system oscillates
//   Nb(GAS)(zb.Interior).ddx = 0;

//-----
280 // gas diffusion layer calculations
// Maxwell-Stefan-Diffusion through the gas diffusion layer
For i In GAS - "N2" Do
  For k In [zs.Interior + zs.EndNode] Do
    -1/R/T * Ps(i)(k).ddx = Ns(i)(k)/D_MeS(i) + Sigma( ForEach( j In GAS - [i] )
285     ( Ps(j)(k)*Ns(i)(k) - Ps(i)(k)*Ns(j)(k) ) / ( P_ts(k)*D12eS(i,j) ) );
//     -1/R/T * Ps(i)(k).ddx = Ns(i)(k)/D_MeS(i);
  EndFor
  EndFor
  For k In Points_s Do
    P_ts(k) = Sigma( Ps(GAS)(k) );
290  EndFor
  // assuming constant pressure in the gas diffusion layer
  P_tGC = P_ts(Points_s);

295 // the fluxes of the gases are constant inside the layer, because of no sources or sinks

```

```

// --> when using this equation the system oscillates
// Ns(GAS)(zs.Interior).ddx = 0;

//-----
300 // reaction layer calculations
// Maxwell-Stefan-Diffusion through the gas channels in the reaction layer
  For i In GAS - "N2" Do
    For k In [zt.Interior + zt.EndNode] Do // P(GAS)(0) = boundary condition
      -1/R/T * P(i)(k).ddx = N(i)(k)/D_MeT(i) + Sigma( ForEach( j In GAS - [i] )
305         ( P(j)(k)*N(i)(k) - P(i)(k)*N(j)(k) ) / ( P_tt(k)*D12eT(i,j) ) );
//
      -1/R/T * P(i)(k).ddx = N(i)(k)/D_MeT(i);
    EndFor
  EndFor
  For k In Points Do
310     P_tt(k) = Sigma( P(GAS)(k) );
  EndFor
// assuming constant pressure in the gas diffusion layer
  P_tGC = P_tt(Points);

315 // reaction rate
  rr(0 + zt.Interior) = -N("O2")(0 + zt.Interior).ddx;
// rr(zt.Interior) = D_MeT("O2") * (1/R/T) * P("O2")(zt.Interior).d2dx2;

// i_e(0) = -4*F*N("O2")(0);
320 // N("H2O")(Points) = 2*N("O2")(Points); // <-- with electrolyte see below -----
  N("N2")(Points) : fixed, 0;

// Henry's law
  ci(Points) = P("O2")(Points)/H("O2");

325 // diffusion through film
  k_L : D_L("O2")/delta_tf;
// Delta_c(Points) = ci(Points) - c(Points);
  rr(Points) = k_L * ( ci(Points) - c(Points) ) * S_tf;

330 // reaction like in heterogen catalysis
  rr(Points) = k_c(Points) * c(Points) * eta_eff(Points) * (1 - epsilon_t);
  L : r_ag/2;
  gamma(Points) = L * sqrt( k_c(Points) / D_Le("O2") );
335 For i In Points Do
  If gamma(i) >= 5 Then
    eta_eff(i) = 1/gamma(i);
  Else
    eta_eff(i) = tanh( gamma(i) )/gamma(i);
  EndIf
EndFor

```

```

340     EndIf
    EndFor
    c_eff(Points) = c(Points) * eta_eff(Points);

// electrochemical reaction
345 If eta <= etaChange then
    i_tf(Points) = A * c(Points) * 10^(DeltaE(Points)/T_s);
    // i_tf(Points) = A * c(Points) * 10^(DeltaE_std/T_s) * ( 10^((DeltaE(Points)-DeltaE_std)/T_s)
    // - 10^((-DeltaE(Points)+DeltaE_std)/(loge(10)*R*T_s/(T_s*4*F - loge(10)*R*T))) );
    Else
350     i_tf(Points) = AA * c(Points) * 10^(DeltaE(Points)/T_ss);
    // i_tf(Points) = AA * c(Points) * 10^(DeltaE_std/T_ss) * ( 10^((DeltaE(Points)-DeltaE_std)/T_ss)
    // - 10^((-DeltaE(Points)+DeltaE_std)/(loge(10)*R*T_s/(T_ss*4*F - loge(10)*R*T))) );
    EndIf
    sum_i_tf = Sigma( i_tf(Points) );
355 rr(Points) = i_tf(Points)/4/F * S_tf;
    i_A = A * c(0) * 10^(DeltaE_std/T_s);
    i_AA = AA * c(0) * 10^(DeltaE_std/T_ss);

// Ohm's law
360 E_e(Points).ddx = -i_e(Points) / kappa_e;
    E_i(zt.Interior + zt.EndNode).ddx = -i_i(zt.Interior + zt.EndNode) / kappa_i;
    DeltaE(Points) = E_e(Points) - E_i(Points);

// 1. Faraday's law, split-up of the current density in electrode
365 i_e(zt.Interior + zt.EndNode) = 4*F * N("O2")(zt.Interior + zt.EndNode);
    i_e(0) = i_i(Points) + i_e(Points);

// calculation of the overpotential
370 eta = E_e(0) - E_i(zt.EndNode) - DeltaE_std;

//-----
// Maxwell-Stefan-Diffusion of the electrolyte in the reaction layer
375 /* For i In ELECTROLYTE Do
    For k In [0 + zt.Interior] Do // c_el(ELECTROLYTE)(zt.EndNode) = boundary condition
        -c_el(i)(k)/R/T * mu(i)(k).ddx = Sigma( ForEach( j In ELECTROLYTE - [i] )
            ( c_el(j)(k)*N(i)(k) - c_el(i)(k)*N(j)(k) ) / ( c_elT(k)*D_el(i,j) ) );
    EndFor
    EndFor
380 For k In Points Do
    c_elT(k) = Sigma( c_el(ELECTROLYTE)(k) );
    EndFor

```

```

385 */
// mu("H2O_1")(Points) = -m_NaOH(Points)*M("H2O") * ( mu("Na+")(Points).ddx + mu("OH-")(Points).ddx );
// mu("H2O_1")(Points).ddx = R*T/P("H2O")(Points) * P("H2O")(Points).ddx;
// dmu_H2O_dz(Points) = R*T/P("H2O")(Points) * P("H2O")(Points).ddx;
dmu_NaOH_dz(Points) =
390   R*T*M("H2O")/rho_NaOH(Points) *
   ( m_NaOH(Points)*(M("Na+")+M("OH-")) + 1 )/( 2*m_NaOH(Points)*M("H2O") + 1 ) *
   ( N("H2O_1")(Points)/D_el("Na+", "H2O_1") +
     N("H2O_1")(Points) - N("OH-")(Points)/m_NaOH(Points)/M("H2O") )/D_el("OH-", "H2O_1" );
/* not needed
395 dmu_OH_dz(Points) =
   R*T*M("H2O")/rho_NaOH(Points) *
   ( m_NaOH(Points)*(M("Na+")+M("OH-")) + 1 )/( 2*m_NaOH(Points)*M("H2O") + 1 ) *
   ( -N("OH-")(Points)/D_el("Na+", "OH-") +
     N("H2O_1")(Points) - N("OH-")(Points)/m_NaOH(Points)/M("H2O") )/D_el("OH-", "H2O_1" );
dmu_H2O_dz(Points) = -m_NaOH(Points)*M("H2O") * ( dmu_NaOH_dz(Points) );
400 */

// relations between the chemical potential, molality and the (molar) concentration
// mu("Na+")(Points) + mu("OH-")(Points) = mu_NaOH_0 + R*T * loge(gamma_NaOH(Points)^2 * m_NaOH(Points)^2);
405 // m_NaOH(0 + zt.Interior).ddx = m_NaOH(0 + zt.Interior)/2/R/T *
   ( mu("Na+")(0 + zt.Interior).ddx + mu("OH-")(0 + zt.Interior).ddx ) /
   ( dmu_NaOH_dz(0 + zt.Interior) ) /
   ( 1 + m_NaOH(0 + zt.Interior) * loge(10) * dlog_gamma_dm(0 + zt.Interior) );
// m_NaOH(Points) = c_el("Na+")(Points) / ( rho_NaOH(Points) - c_el("Na+")(Points)*M("Na+") + M("OH-") );

410 N("Na+")(Points) : fixed, 0;
N_wt(Points) = N("H2O_1")(Points) + N("H2O")(Points);

// overall integral material balance
N("OH-")(zt.EndNode) = 4*N("O2")(0);
415 N_wt(0) - N_wt(zt.EndNode) = 2*N("O2")(0);

// integral material balance
N("OH-")(0 + zt.Interior) = N("OH-")(zt.EndNode) - 4*N("O2")(0 + zt.Interior);
N_wt(zt.Interior) = N_wt(zt.EndNode) + 2*N("O2")(zt.Interior);
420 N("H2O")(zt.EndNode) = 0;
N("H2O_1")(0) = 0;

// partial pressure of H2O equals the vapor pressure of H2O in the aqueous NaOH solution
425 P("H2O")(Points - zt.EndNode) = P_m(Points - zt.EndNode);

/*

```

```

//=====
// concentration calculation
430 cc(ELECTROLYTE) as Distribution1D (XDomain is zt) of RealVariable;
cc_NaOH(Points) as RealVariable;

cc_NaOH(Points) = zzy.w_NaOH(Points) * rho_NaOH(Points) / ( M("Na+")+M("OH-") );
435 cc("H2O_l")(Points) = (1-zzy.w_NaOH(Points)) * rho_NaOH(Points) / M("H2O");

cc_NaOH(Points) = cc("Na+")(Points);
cc_OH(Points) = cc("OH-")(Points);

// what if Fick?
440 c_NaOH as Distribution1D (XDomain is zt) of RealVariable;

4*N("O2")(0 + zt.Interior) = -D_el("OH-","H2O_l") * c_NaOH(0 + zt.Interior).ddx;
c_NaOH(zt.EndNode) = cc_NaOH(zt.EndNode);
//=====
445 */

//=====
// boundary conditions
450 //=====
// diffusion layer
//-----
// partial pressures at the beginning of the diffusion layer
// are equal to the partial pressures of the gas chamber
455 // (N2 is fixed with the Eq. which sums the partial pressures)
P_GC(GAS - "N2") = Pb(GAS - "N2")(0);
Pb(GAS - "N2")(zb.EndNode) = Ps(GAS - "N2")(0);

// partial pressures at the end of the diffusion layer
460 // are equal to partial pressures at the start of the reaction layer
P_0(GAS) = Ps(GAS)(zs.EndNode);
P_0(GAS - "N2") = P(GAS - "N2")(0);

// the flow of nitrogen is zero all the time because it does not
465 // take part in the reaction
Nb("N2")(Points_b) : fixed, 0;
Ns("N2")(Points_s) : fixed, 0;

// the flow of water is constant along the diffusion layer
470 // Ns("H2O")(0 + zs.Interior).ddx = 0;
// Ns("H2O")(Points_s) = N_wt(0);

```

```

Nb("H2O")(Points_b) = Ns("H2O")(0);
Ns("H2O")(Points_s) = N("H2O")(0);

475 // the flow of oxygen is given by the Faraday's law
// at the end of the diffusion layer/beginning of the reaction layer
i0 = 4*F * Nb("O2")(Points_b);
i0 = 4*F * Ns("O2")(Points_s);

480 //-----
// reaction layer
//-----
// the flow of oxygen equals zero at the end of the reaction layer
485 N("O2")(zt.EndNode) = 0.0;

// forced current density equals current density at the beginning of the reaction layer
// (as long as on this position the nickel net is placed)
i_e(0) = i0;
490 E_i(0) = 0.0; // <-- convenience

// concentration of the electrolyte in the catholyte room
// m_NaOH(zt.EndNode) = w_NaOH / ( ( M("Na+")+M("OH-") ) * (1-w_NaOH) );
m_NaOH(zt.EndNode) = m_NaOH_zt;

495 //=====
// initial values for the distributed variables
//=====
// gas chamber
// P_tGC : free, 1e5; // otherwise it can lead to wrong values (3.3e4)

500 // limiting film in gas chamber
P_tb(Points_b) : free, P_GC("O2") + P_GC("H2O2") + P_GC("N2");
Pb("O2")(Points_b) : free, P_GC("O2");
Pb("H2O")(Points_b) : free, P_GC("H2O");
505 Pb("N2")(Points_b) : free, P_GC("N2");

Nb("O2")(Points_b) : free, 2.0e-6;
Nb("H2O")(Points_b) : free, -0.01;

510 // diffusion layer of the ODC
P_ts(Points_s) : free, P_GC("O2") + P_GC("H2O2") + P_GC("N2");
Ps("O2")(Points_s) : free, P_GC("O2");
Ps("H2O")(Points_s) : free, P_GC("H2O");
515 Ps("N2")(Points_s) : free, P_GC("N2");

```

```

Ns("O2")(Points_s) : free,      2.0e-6;
Ns("H2O")(Points_s) : free,     -0.01;

520  P_0("O2")       : free,      P_GC("O2");
     P_0("H2O")    : free,      P_GC("H2O");
     P_0("N2")    : free,      P_GC("N2");

// reaction layer of the ODC
525  P("O2")(Points) : initial,   P_GC("O2");
     P("H2O")(Points) : initial,  P_GC("H2O");
     P("N2")(Points) : initial,   P_GC("N2");
     P_m(Points)     : free,      0.22e5;

530  N("O2")(Points) : initial,   2.0e-6;
     N("H2O")(Points) : initial,  -0.01;
//   N("H2O")(zt.EndNode) : initial, 0;
     N_wt(Points)    : free,     -0.01;
     N("H2O_1")(Points) : initial, -0.001;
535  N("OH-")(Points) : initial,  5.0e-6;

     E_e(Points)    : free,      0.2;
     E_i(Points)    : free,      0.0;
     DeltaE(Points) : free,      0.2;

540  i_e(Points)    : initial,   i0;
     i_i(Points)    : free,      0.0;

     m_NaOH(Points) : free,      m_NaOH_zt;
545  mNaOH(Points)  : free,      m_NaOH_zt;

// calculation of the mass of condensate per day
550  m_condensate   as RealVariable (Description:"mass of condensate per day and cm2 (g/d/cm2)");
     m_condensate = -Nb("H2O")(0) * M("H2O")*1000 * 0.01^2 * 3600*24 ;

End

```

## B.4.2 Submodell zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten des Gases

```

Model D_coeff

//=====
// model for the calculation of the Maxwell--Stefan diffusion
// coefficients after the Chapman--Enskog theory derived from the
// Boltzmann equation
//
// equations and parameters from "Properties of Gases and Liquids"
// (corrected equations used)
//=====

ComponentList.value : "CAE";
GAS      as External StringSet;

// -----

// constants
pi  as External RealParameter;// (Description:"Archimedes constant (1)");
R   as External RealParameter;// (Description:"universal gas constant (J/mol/K)");
k_B as RealParameter      (Description:"Boltzmann constant (J/K)",      1.3806504e-23);

// Parameters to know
T   as External RealParameter;// (Description:"absolute temperature (K)");
// P_tGC as External RealVariable;// (Description:"total gas pressure (Pa)"); //, 1e5);
P_tGC as External RealParameter;// (Description:"total gas pressure (Pa)"); //, 1e5);

N   as RealParameter      (Description:"number density of molecules in the mixture (1/m^3)");

// component specific parameters
q(GAS) as LogicalParameter(Description:"polar component (boolean)");

M(GAS) as External RealParameter;// (Description:"molar mass (kg/mol)");
// M("H2O"): 18e-3; M("N2") : 28e-3; M("O2") : 32e-3;
s(GAS) as RealParameter(Description:"characteristic length (m)"); // look below
e_k(GAS) as RealParameter(Description:"characteristic energy (K)"); // look below

/*
mu(GAS) as RealParameter(Description:"dipole moment (D)");
V_b(GAS) as RealParameter(Description:"liquid molar volume at normal boiling point (m^3/mol)");
T_b(GAS) as RealParameter(Description:"normal boiling point (1atm) (K)");

delta(GAS) as RealVariable (Description:"polar parameter (?)");

```

```

    e_k(GAS)      as RealVariable (Description:"characteristic energy (K)");    // comment row above
    s(GAS)        as RealVariable (Description:"characteristic length (m)");    // comment row above
*/
45 // "interaction" parameters
    M_m(GAS,GAS)  as RealParameter(Description:"mean molar mass (kg/mol)");
    s_m(GAS,GAS)  as RealParameter(Description:"mean characteristic length (m)");
    e_k_m(GAS,GAS) as RealParameter(Description:"mean characteristic energy (K)");
50 T_star(GAS,GAS) as RealParameter(Description:"mean dimensionless temperature (1)");
    Omega_D(GAS,GAS) as RealParameter(Description:"diffusion collision integral (1)");

    D12(GAS,GAS)  as External RealVariable;// (Description:"Maxwell-Stefan diffusion coefficient (m^2/s)");
55 // delta_m(GAS,GAS) as RealVariable (Description:"mean polar parameter (?");

// needed Parameters for Omega_D calculation
    O([1:8]) as RealParameter(Description:"constants for calculation of Omega_D (1)");
60 O(1) : 1.06036;    O(5) : 1.03587;
    O(2) : 0.15610;    O(6) : 1.52996;
    O(3) : 0.19300;    O(7) : 1.76474;
    O(4) : 0.47635;    O(8) : 3.89411;

// -----
65 // component properties data
    q("H2O") : true;    s("H2O"): 2.641e-10;    e_k("H2O") : 809.1;
    q("N2")  : false;   s("N2") : 3.798e-10;    e_k("N2")  : 71.4;
    q("O2")  : false;   s("O2") : 3.467e-10;    e_k("O2")  : 106.7;

// -----
70 // calculations
    N : P_tGC/k_B/T;

    For i In GAS Do
75     For j In GAS - [i] Do
        M_m(i,j)      : 2 * ( M(i)^-1 + M(j)^-1 )^-1;
        e_k_m(i,j)    : ( e_k(i) * e_k(j) )^(1/2);
        s_m(i,j)      : ( s(i) + s(j) ) / 2;
        T_star(i,j)   : T / e_k_m(i,j);
80 //     Omega_D(i,j) : A/T_star(i,j)^B + C/exp(D*T_star(i,j)) + E/exp(F*T_star(i,j)) + G/exp(H*T_star(i,j));
        Omega_D(i,j)  : O(1)/T_star(i,j)^O(2) + O(3)/exp(O(4)*T_star(i,j))
            + O(5)/exp(O(6)*T_star(i,j)) + O(7)/exp(O(8)*T_star(i,j));

//     D12(i,j)      : ( 0.00266*T^(3/2) / ( P_t/1e5 * (M_m(i,j)*1000)^(1/2) * (s_m(i,j)*1e10)^2 * Omega_D(i,j) ) ) / 1e4;
85     D12(i,j)      : fixed, 3/16 * ( 4*pi*R*T/M_m(i,j) )^(1/2) / ( N*pi*s_m(i,j)^2*Omega_D(i,j) ); // f_D : 1

```

```

    EndFor
  EndFor

End

```

### B.4.3 Submodell zur Berechnung der Stoffeigenschaften des Elektrolyten

```

Model D_el

//=====
// model that calculates the property data of the aqueous NaOH
// electrolyte solution
//=====

ComponentList.value : "CAE";
ELECTROLYTE as External StringSet;

// constants
pi as External RealParameter;// (Description:"Archimedes constant (1)");
R as External RealParameter;// (Description:"universal gas constant (J/mol/K)");
k_B as RealParameter (Description:"Boltzmann constant (J/K)", 1.3806504e-23);
F as External RealParameter;// (Description:"Faraday constant (C/mol)");

// Parameters to know
T as External RealParameter;// (Description:"absolute temperature (K)");
T_R as RealParameter (Description:"reference temperature (K)", 298.15);
T0 as RealParameter (Description:"kelvin temperature for 0°C (K)", 273.15);

zt as External Domain;// (DiscretizationMethod: "CFD4", HighestOrderDerivative: 2,
// Length: z_t, SpacingPreference: z_t/xNodes);
Points as External IntegerSet;// ([0 + zt.Interior + zt.EndNode]);
mNaOH(Points) as External RealVariable;// (Description:"dummy of mNaOH");

M(ELECTROLYTE) as External RealParameter;// (Description:"molar mass of ELECTROLYTE (kg/mol)");
// M("H2O_l") : 18e-3; M("Na+") : 23e-3; M("OH-") : 17e-3;

DeltaEstd as RealVariable;// (Description:"standard potential of reaction: 2H2O + O2 + 4e- --> 4OH- (V)", 0.201);

```

```

35 // needed variables
   theta      as RealParameter(Description:"temperature in °C (°C)");
   w_NaOH(Points) as RealVariable (Description:"mass fraction of NaOH in aqueous NaOH solution (1)", upper : 1);

40 // -----
// -----
// simple calculations (conversions)
   theta      : T - T0;
   w_NaOH(Points) = mNaOH(Points)*(M("Na+") + M("OH-")) / ( 1 + mNaOH(Points)*(M("Na+") + M("OH-")) );

45   Index1      as IntegerSet([1:4]);          Index2 as IntegerSet([0:2]);

/*
// -----
// -----
50 // calculation of the activity coefficients for NaOH in the concentration range from 0 to 17 molal and the
// temperature range from 0°C to 70°C (after Akerloef1940)

   gamma_NaOH(Points) as External RealVariable;// (Description:"mean molal activity coeff. of NaOH in aq. NaOH solution (1)");
   dlog_gamma_dm(Points)as External RealVariable;// (Description:"d log(gamma_NaOH)/d mNaOH");

55   q(Index1)(Index2) as RealParameter;      s(Index1)      as RealParameter;
   qq(Index2)(Index2) as RealParameter;      ss(Index2)     as RealParameter;

60       q(1)(0) : 0.006519;          q(1)(1) : 0.0015995;          q(1)(2) : -0.000018327;
       q(2)(0) : 0.013713;          q(2)(1) : -0.00050071;       q(2)(2) : 5.6385E-06;
       q(3)(0) : -0.0005994;        q(3)(1) : 0.000050215;      q(3)(2) : -6.4754E-07;
       q(4)(0) : 0.00000596;        q(4)(1) : -1.8056E-06;      q(4)(2) : 2.4073E-08;

65       qq(0)(0) : -0.32747;        qq(0)(1) : 0.0030936;       qq(0)(2) : -0.000032946;
       qq(1)(0) : 0.0988;           qq(1)(1) : -0.000586;       qq(1)(2) : 0;
       qq(2)(0) : -0.000002139;     qq(2)(1) : -3.927E-07;      qq(2)(2) : 5.268E-09;

70 // equation given in Akerloef1937 with not working equation for the dielectric constant of water
   u      as RealParameter(Description:"universal constant of the Debye-Hückel limiting law");
   u0     as RealParameter(Description:"help variable to calculate u(T)", 0.486885722);
   u0     as RealParameter( 1.8143e6);

75 // dielectric constant of water from Akerloef1950
// (coefficient D should be negative --> given correct in Liu1972)
   Index3 as IntegerSet([-1:3]);
   qqq(Index3) as RealParameter;

```

```

80      qq(-1) : 5321;
      qq( 0) : 233.76;
      qq( 1) : -0.9297;
      qq( 2) : 0.001417;
      qq( 3) : -0.8292e-6;

85      epsilon_r as RealParameter(Description:"dielectric constant of water (1)");
      epsilon_r : Sigma ( ForEach (j In Index3) qq(j)*T^j );

// calculation of the variables B to E (s(1) to s(4)), a to c (ss(1) to ss(3)) and u
90      For i In Index1 Do
          s(i) : Sigma ( ForEach (j In Index2) q(i)(j) * theta^j );
      EndFor
      For i In Index2 Do
          ss(i) : Sigma ( ForEach (j In Index2) qq(i)(j) * theta^j );
      EndFor
      u : u0 * (epsilon_r * T)^(-3/2);

95      gamma_NaOH_AND_dlog_gamma_dm :
      For j In Points Do
          gamma_NaOH_AND_dlog_gamma_dm_IF :
100         If mNaOH(j) <= 12 Then
            // extended Debye-Hückel limiting law
            gamma_NaOH(j) = 10^( -u*sqrt(mNaOH(j))/(1+sqrt(2*mNaOH(j))) + Sigma ( ForEach (i In Index1) s(i)*mNaOH(j)^i ) );
            dlog_gamma_dm(j) = -u*sqrt(2) / (4*mNaOH(j) * (sqrt(2*mNaOH(j)) + 2) + 2*sqrt(2*mNaOH(j)) ) +
105             Sigma ( ForEach (i In Index1) i*s(i)*mNaOH(j)^(-i-1) );
          Else
            gamma_NaOH(j) = 10^( Sigma ( ForEach (i In Index2) ss(i)*mNaOH(j)^i ) );
            dlog_gamma_dm(j) = Sigma ( ForEach (i In Index2) i*ss(i)*mNaOH(j)^(-i-1) );
          EndIf
      EndFor

110      gamma_NaOH(Points) : 1.744; // for mNaOH = 10 mol/kg and T = 80°C
      dlog_gamma_dm(Points) : 0.057; // for mNaOH = 10 mol/kg and T = 80°C

// -----
115 // calculation of the activity of H2O in aqueous NaOH solution in the concentration range from 0 to 17
// molal and the temperature range from 0°C to 70°C (after Akerloef1940)

      a_H2O(Points) as RealVariable (Description:"activity of H2O in aqueous NaOH solution (1)");
      log_a_12 as RealParameter(Description:"log activity of H2O in 12 molal aqueous NaOH solution (1)");
120

```

```

log_a_12 : -2*12/55.51/loge(10) + u/55.51/sqrt(2) *
  ( (1+sqrt(2*12)) - 2*log(1+sqrt(2*12)) - 1/(1+sqrt(2*12)) )
  - 2/55.51 * ( Sigma ( ForEach (i In Index1) i*s(i)/(i+1)*12^(i+1) ) );
125 For j In Points Do
  If mNaOH(j) <= 12 Then
    a_H2O(j) = 10^ (-2*mNaOH(j)/55.51/loge(10) + u/55.51/sqrt(2) *
      ( (1+sqrt(2*mNaOH(j))) - 2*log(1+sqrt(2*mNaOH(j))) - 1/(1+sqrt(2*mNaOH(j))) )
      - 2/55.51 * ( Sigma ( ForEach (i In Index1) i*s(i)/(i+1)*mNaOH(j)^(i+1) ) ) );
130 Else
    a_H2O(j) = 10^ (log_a_12 - 2*(mNaOH(j)-12)/55.51/loge(10) - (mNaOH(j)^2-12^2)*ss(1)/55.51 -
      4*(mNaOH(j)^3-12^3)*ss(2)/3/55.51 );
  EndIf
EndFor
135 a_H2O(Points) : 0.55; // for mNaOH = 10 mol/kg and T = 80°C

// -----
// calculation of the vapor pressure of H2O in aqueous NaOH solution in the concentration range from 0 to
140 // 17 molal and the temperature range from 0°C to 70°C (after Akerloef1940)
// (for that the vapor pressure of pure H2O is needed and calculated after Wagner2002)

P_m(Points) as External RealVariable;// (Description:"vapor pressure of H2O in aqueous NaOH solution (Pa)");

145 // variables for the Wagner equation
TETA as RealParameter(Description:"reduced temperature of H2O (1)");
T_cr as RealParameter(Description:"critical temperature of H2O (K)", 647.096);
P_cr as RealParameter(Description:"critical pressure of H2O (torr)", 165493.6);// = 22.064 MPa
Ps_H2O as RealParameter(Description:"vapor pressure of pure H2O (torr)");

150 Index4 as IntegerSet([1:6]);
aa(Index4) as RealParameter(Description:"Wagner constants");
n(Index4) as RealParameter(Description:"Wagner constants");

155 aa(1) : - 7.85951783; n(1) : 1.0;
aa(2) : 1.84408259; n(2) : 1.5;
aa(3) : -11.7866497; n(3) : 3.0;
aa(4) : 22.6807411; n(4) : 3.5;
aa(5) : -15.9618719; n(5) : 4.0;
160 aa(6) : 1.80122502; n(6) : 7.5;

// calculation of the vapor pressure of pure water (torr)
TETA : T/T_cr;
165 Ps_H2O : P_cr * exp( 1/TETA * ( Sigma ( ForEach (i in Index4) aa(i)*(1-TETA)^n(i) ) ) );

```

```

170 // calculation of the vapor pressure of H2O in aqueous NaOH solution (Pa)
    P_m(Points) = 10^(log10( a_H2O(Points) * Ps_H2O )) * 1.01325e5/760;

    TETA      : 0.54;          // for          T = 80°C
    Ps_H2O    : 356;//[torr]   // for          T = 80°C
    P_m(Points) : 0.263e5;    // for mNaOH = 10 mol/kg and T = 80°C
*/

175 // -----
// calculation of the mean molal activity coefficient of NaOH in aqueous NaOH solution and
// calculation of the molal activity of H2O in aqueous NaOH solution
// (after Balej1996 for 0°C < T < 200°C, 2 mol/kg < m_NaOH < 25 mol/kg)

180 gamma_NaOH(Points) as External RealVariable; // (Description:"mean molal activity coeff. of NaOH in aq. NaOH solution (1)");
dlog_gamma_dm(Points) as External RealVariable; // (Description:"d log(gamma_NaOH)/d mNaOH");
a_H2O as RealVariable (Description:"activity of H2O in aqueous NaOH solution (1)");

185 Index5 as IntegerSet([ 1:3]); Index9 as IntegerSet([0:1]); Index10 as IntegerSet([-1:6]);
NN(Index5,Index9) as RealParameter(Description:"activity parameters");
OO(Index10) as RealParameter(Description:"activity coefficient parameters");
PP(Index5,Index9) as RealParameter(Description:"activity coefficient parameters");
    NN(1,0) : -0.01332;      OO(-1) : -139.958399;      PP(1,0) : 0.141102442;
    NN(2,0) : 0.002542;     OO(0) : 176.294068;      PP(2,0) : 0.001273918392;
190    NN(3,0) : -3.06e-5;    OO(1) : -2.98871232;    PP(3,0) : 0.14876612;
                                OO(2) : 0.0208479756;
                                OO(3) : -7.65562053e-5;
    NN(1,1) : 1.5827;       OO(4) : 1.5619109e-7;      PP(1,1) : -86.97615589;
    NN(2,1) : -1.5669;      OO(5) : -1.68003492e-10;  PP(2,1) : -0.886580916;
195    NN(3,1) : 0.021296;   OO(6) : 7.44709291e-14;   PP(3,1) : 101.4477;

For k in Points Do
200 gamma_NaOH(k) = 10^( Sigma ( ForEach (j In Index10) OO(j)*T^j )
    - ( PP(1,0) + PP(1,1)/T ) * mNaOH(k)
    + ( PP(2,0) + PP(2,1)/T ) * mNaOH(k)^2
    - ( PP(3,0) + PP(3,1)/T ) * log10( mNaOH(k) ) );

    dlog_gamma_dm(k) = - ( PP(1,0) + PP(1,1)/T )
    + ( PP(2,0) + PP(2,1)/T ) * 2 * mNaOH(k)
205 - ( PP(3,0) + PP(3,1)/T ) / ( mNaOH(k) * loge( 10 ) );

EndFor
a_H2O = 10^( Sigma ( ForEach (j In Index5) NN(j,0) * mNaOH(zt.EndNode)^j )
    + Sigma ( ForEach (j In Index5) NN(j,1) * mNaOH(zt.EndNode)^j ) / T );

```

```

210 // -----
211 // calculation of the vapor pressure of H2O in aqueous NaOH solution
212 // (after Olsson1997 for 0°C < T < 200°C, 0% < w < 50% (or higher for high T))
215 P_m(Points) as External RealVariable;// (Description:"vapor pressure of H2O in aqueous NaOH solution (Pa)");

Index4 as IntegerSet([0:10]);
aa(Index4,Index5) as RealParameter(Description:"partial pressure parameters after Olsson1997");
a(Index5)(Points) as RealVariable (Description:"partial pressure variable after Olsson1997");

220 aa( 0,1) : -113.93947; aa( 0,2) : 16.240074; aa( 0,3) : -226.80157;
aa( 1,1) : 209.82305; aa( 1,2) : -11.864008; aa( 1,3) : 293.17155;
aa( 2,1) : 494.77153; aa( 2,2) : -223.47305; aa( 2,3) : 5081.8791;
225 aa( 3,1) : 6860.8330; aa( 3,2) : -1650.3997; aa( 3,3) : 36752.126;
aa( 4,1) : 2676.6433; aa( 4,2) : -5997.3118; aa( 4,3) : 131262.00;
aa( 5,1) : -21740.328; aa( 5,2) : -12318.744; aa( 5,3) : 259399.54;
aa( 6,1) : -34750.872; aa( 6,2) : -15303.153; aa( 6,3) : 301696.22;
230 aa( 7,1) : -20122.157; aa( 7,2) : -11707.480; aa( 7,3) : 208617.90;
aa( 8,1) : -4102.9890; aa( 8,2) : -5364.9554; aa( 8,3) : 81774.024;
aa( 9,1) : 0; aa( 9,2) : -1338.5412; aa( 9,3) : 15648.526;
aa(10,1) : 0; aa(10,2) : -137.96889; aa(10,3) : 906.29769;

For k in Points Do
235 For i In Index5 Do
a(i)(k) = Sigma ( ForEach (j In Index4) aa(j,i) * (log(1-w_NaOH(k)))^j );
EndFor
EndFor

240 // calculation of the vapor pressure of H2O in aqueous NaOH solution (Pa)
P_m(Points) = 1000 * exp( ( a(1)(Points) + a(2)(Points)*theta )/( theta - a(3)(Points) ) );

245 a(1)(Points) : -303;
a(2)(Points) : 16.75;
a(3)(Points) : -237.6;

P_m(Points) : 0.263e5; // for mNaOH = 10 mol/kg and T = 80°C

250 // -----
// calculation of the density of aqueous NaOH solutions (kg/m3)
// (after Olsson1997 for 0°C < T < 200°C, 0% < w < 50% (or higher for high T))

```

```

255 rho_NaOH(Points)    as External RealVariable;//    (Description:"density of aqueous NaOH solution (kg/m^3)");
                                         b(0,1) : 0.2;

Index6                                  as IntegerSet([0:5]);
bb(Index6,Index2)                       as RealParameter(Description:"density parameters after Olsson1997");
b(Index2)(Points)                       as RealVariable (Description:"density variable after Olsson1997");
260   b(0)(Points) : 1350;                b(1)(Points) : -0.5;                b(2)(Points) : -7.8e-4;

                                         bb(0,0) : 5007.2279636;    bb(0,1) : -64.786269079;    bb(0,2) : 0.24436776978;
                                         bb(1,0) : -25131.164248;    bb(1,1) : 525.34360564;    bb(1,2) : -1.9737722344;
                                         bb(2,0) : 74107.692582;    bb(2,1) : -1608.4471903;    bb(2,2) : 6.04601497138;
265   bb(3,0) : -104657.48692582;    bb(3,1) : 2350.9753235;    bb(3,2) : -8.9090614947;
                                         bb(4,0) : 69821.773186;    bb(4,1) : -1660.9035108;    bb(4,2) : 6.37146769397;
                                         bb(5,0) : -18145.911810;    bb(5,1) : 457.64374355;    bb(5,2) : -1.7816083111;

For k In Points Do
  For i In Index2 Do
270    b(i)(k) = Sigma ( ForEach (j In Index6)    bb(j,i) * (1-w_NaOH(k))^(j/2) );
  EndFor
  rho_NaOH(k) = Sigma ( ForEach (i In Index2)    b(i)(k) * theta^i );
EndFor

275   w_NaOH(Points)    : 0.28;          // for mNaOH = 10 mol/kg and T = 80°C
   rho_NaOH(Points) : 1280;          // for mNaOH = 10 mol/kg and T = 80°C

// -----
// -----
280 // calculation of the standard potential of the ORR (after Bratschi1989)

EO_298 as RealParameter(Description:"standard potential at T_ref (V)",          0.4011);
dEO_dT as RealParameter(Description:"first parameter (V/K)",                  -1.6816e-3);
d2EO_dT2 as RealParameter(Description:"second parameter (V/K^2)",             7.23e-6);

285 EO as RealParameter(Description:"standard potential at T (V)");
ln_QT as RealVariable (Description:"product of activities");

EO : EO_298 + (T - T_R)*dEO_dT + 0.5*(T - T_R)^2 * d2EO_dT2;
290 ln_QT = loge( ( gamma_NaOH(zt.EndNode)*mNaOH(zt.EndNode) )^4 / (i^1) / a_H2O^2 );
DeltaEstD = EO - R*T/4/F * ln_QT;

// -----
295 // calculation of the viscosity of aqueous NaOH solutions (Pa*s)
// (after Olsson1997 for 0°C < T < 200°C, 0% < w < 50% (or higher for high T))

```

```

300 eta_H2O          as RealParameter(Description:"viscosity of water (Pa*s)");
eta_NaOH(Points)  as RealVariable (Description:"viscosity of aqueous NaOH solution (Pa*s)");

Index7           as IntegerSet([1:5]);          Index8 as IntegerSet([0:4]);    // Index9 as IntegerSet([0:1]);
ddd(Index8,Index9) as RealParameter(Description:"viscosity parameters after Olsson1997");
dd(Index7,Index2) as RealParameter(Description:"viscosity parameters after Olsson1997");
305 d(Index2)(Points) as RealVariable (Description:"viscosity variable after Olsson1997");
      d(0)(Points) : 4.4;      d(1)(Points) : -0.4;      d(2)(Points) : 0.013;

                                     ddd(0,0) : 0.5868156;  ddd(0,1) : 0;
                                     ddd(1,0) : -0.0398182;  ddd(1,1) : 1;
310 dd(1,0) : -6.1420727; dd(1,1) : 2.3171396; dd(1,2) : -0.1152143;
dd(2,0) : 124.64849; dd(2,1) : -23.153644; dd(2,2) : 1.0543467; ddd(2,0) : 0.00247793; ddd(2,1) : 1.5;
dd(3,0) : -247.08170; dd(3,1) : 49.267937; dd(3,2) : -2.3693277; ddd(3,0) : -4.9427e-6; ddd(3,1) : 2.5;
dd(4,0) : 147.73585; dd(4,1) : -36.970260; dd(4,2) : 2.0099091; ddd(4,0) : 1.48701e-7; ddd(4,1) : 3;
dd(5,0) : 0; dd(5,1) : 6.5882887; dd(5,2) : -0.5257284;

eta_H2O          : 1e-3 * exp( Sigma ( ForEach ( i In Index8 )      ddd(i,0) * theta~ddd(i,1) ) );
315
For k In Points Do
  For i In Index2 Do
    d(i)(k) =          Sigma ( ForEach ( j In Index7 )      dd(j,i) * w_NaOH(k)^j );
    EndFor
320 eta_NaOH(k) = eta_H2O * exp( Sigma ( ForEach ( i In Index2 )      d(i)(k)*theta^(i/2) ) );
    EndFor

    eta_NaOH(Points) : 0.002;          // for mNaOH = 10 mol/kg and T = 80°C

325
// -----
// calculation of the diffusion coefficients for aqueous NaOH solution (m2/s)
// (after Newman1965 for KOH with the viscosity of aqueous NaOH solution)

330 D_el(ELECTROLYTE,ELECTROLYTE) as External RealParameter;//(Description:"MS diffusion coeff. for the electrolyte (m2/s)");
// c_NaOH as RealVariable (Description:"molar concentration of NaOH in aqueous NaOH solution (mol/m3)");
// c_H2O as RealVariable (Description:"molar concentration of H2O in aqueous NaOH solution (mol/m3)");

AAA(Index2) as RealParameter(Description:"NaOH diffusion coefficient parameters (m)");
335
AAA(0) : 28.89e-10;
AAA(1) : 8.63e-10;
AAA(2) : 9.63e-10;

340 D_el("Na+","H2O_1") : k_B * T / ( eta_NaOH(zt.EndNode) * AAA(0) );
D_el("OH-","H2O_1") : k_B * T / ( eta_NaOH(zt.EndNode) * AAA(1) );

```

```

345 /*
// for this D_el has to be declared as RealVariable because for the last one variables are needed
c_H2O = ( 1 - w_NaOH(zt.EndNode) ) * rho_NaOH(zt.EndNode) / M("H2O_1");
c_NaOH = mNaOH(zt.EndNode) * rho_NaOH(zt.EndNode) / ( 1 + mNaOH(zt.EndNode) * ( M("Na+") + M("OH-") ) );
// D_el("Na+","OH-") = k_B * T / ( eta_NaOH(zt.EndNode) * AAA(2) ) * sqrt( 2*c_NaOH / ( c_NaOH + c_H2O ) );

350     c_H2O : 49.5e3;
        c_NaOH : 10.5e3;
*/
/*
// -----
// component specific parameters
355 M(ELECTROLYTE) as External RealParameter;// (Description:"molar mass (kg/mol)");
mu_0(ELECTROLYTE) as RealParameter(Description:"standard chemical potential at T_R (J/mol)");
alpha(ELECTROLYTE) as RealParameter(Description:"negative standard molar entropy at T_R (J/mol/K)");

360 mu(ELECTROLYTE) as External RealVariable(Description:"chemical potential at T (J/mol)");
// -----
// component properties data
365 M("H2O_1") : 18e-3; mu_0("H2O_1") : -237.13e3; alpha("H2O_1") : -69.91;
M("Na+") : 23e-3; mu_0("Na+") : -261.91e3; alpha("Na+") : -59.0;
M("OH-") : 17e-3; mu_0("OH-") : -157.24e3; alpha("OH-") : 10.75;

// -----
// calculations
370 mu(ELECTROLYTE) = mu_0(ELECTROLYTE) + alpha(ELECTROLYTE)*(T - T_R);
*/
End

```

### B.4.4 Skript zur Berechnung der Überspannungs–Stromdichtekurve

```

' -----
' runs the simulation from 1 to ODC.i0.upper and exports that to Output
' after that the x_LaTeX script is run
'
5 ' failure computations are not exported
' -----

' strips comma to avoid problems with arrays and csv file format
Function strip_comma(s)
    strip_comma = Replace(s, ",", "_")
End Function

' -----
' -----
15 ' Names of the files
Path = "C:\temp\ACM\"
InputFilename = "setting"
InputExtension = ".txt"
20 ParameterFilename = "Parameters"
ResultsFilename = "ResultVars"
OutputExtension = ".csv"

' -----
' -----
25 ' Filename without numbers
Input = Path & InputFilename & InputExtension
Parameters = Path & ParameterFilename & OutputExtension
30 Results = Path & ResultsFilename & OutputExtension

' before doing anything -> reset the simulation and clear Simulation Messages Window
Application.Simulation.Reset(True)
35 Application.Simulation.OutputLogger.ClearWindow
' enable/disable output in Simulation Messages window
Application.Simulation.OutputLogger.ScreenOutput = False

40 Application.Msg "Running repeat_run Script"

On Error Resume Next

' open file
Const ForReading = 1
Const ForWriting = 2
Dim fso, f

Dim failure, Upper, etaMax, i0max
50 Dim mantissa, exponent
Dim i0_step

' at present "failure" is not needed because script stops when |eta| >= 2
' to avoid script from stopping when AA/Tss is not chosen properly, the
' number of failures to stop the script is set from 2 to 10
55 failure = 0
noFailure = 3

```

```
60 Set fso = CreateObject("Scripting.FileSystemObject")
Set f = fso.OpenTextFile(Results, ForWriting, True)

' access variables from forms
Set vary_vars_form = Forms("VaryVariables")
Set results_vars_form = Forms("ResultVariables")

65 ' first write a line with the name of the variables
Line = ""
Line = Line & ODC.i0.Name & ";"
For Each s In results_vars_form.VariablesPaths
70   Set v = Resolve(s)
   Line = Line & strip_comma(v.Name) & ";"
Next
Line = Line & "status"
f.WriteLine Line

75 ' variables to calculate the kinetic part vom i0 = 1 to 800 A/m2
ODC.i0.Value = 1
Err.Clear
Application.Simulation.Run (True)
80 mantissa = Array(1, 1.5, 2.5, 4, 6, 8)
If ODC.eta.value <= 0 Then
   exponent = Array(0, 1, 2)
Else
85   exponent = Array(-1, 0, 1, 2)
End If

' then repeat the runs for the different values
' loops for i0 from 1 to 800 A/m2
For Each j In exponent
90   If i0max = True Then Exit For
   For Each i In mantissa
   ODC.i0.Value = i * 10 ^ j
   ok = "OK"
   Err.Clear
95   Application.Simulation.Run (True)
   ' check if run was ok
   If Err.Number <> 0 Then
   Err.Clear
   ok = "FAILED"
   failure = failure + 1
   Application.msg failure
   If failure >= noFailure Then Exit For
   Else
100   failure = 0
   End If
   End If
   ' write results to file
   Line = ""
   Line = Line & ODC.i0.Value & ";"
110   For Each s In results_vars_form.VariablesPaths
   Set v = Resolve(s)
   Line = Line & CStr(v.Value) & ";"
   Next
   Line = Line & ok
   f.WriteLine Line
115   'when |eta| > 2 Volt Then exit loop
   If Abs(ODC.eta.Value) >= 2 Then
   etaMax = True
```

```

        Exit For
    End If
Next
    If failure >= noFailure Or etaMax = True Then Exit For
Next

' variables to check when loop should end
Upper = False

' -----
' depending on the partial pressure of oxygen change the
' step size of i0 to avoid too early convergence problems
' adapt ODC.i0 so that the next value is 1000 A/m2
130 If ODC.P_GC("O2").value <= 0.3e5 Then
    i0_step = 100
    ODC.i0.Value = 900
ElseIf ODC.P_GC("O2").value <= 0.6e5 Then
135 i0_step = 100
    ODC.i0.Value = 900
Else
    i0_step = 500
    ODC.i0.Value = 500
140 End If
' -----

' continue only if |eta| < etaMax
145 If etaMax <> True Then
    ' loop from i0 = 1000 with step `i0_step' until i0.upper or
    ' 2 simulation errors in a row
    Do While Not failure >= noFailure
        'end loop when upper limit of i0 is reached
        If ODC.i0.Value + i0_step < ODC.i0.Upper Then
150 ODC.i0.Value = ODC.i0.Value + i0_step
        Else
            Exit Do
        End If
        ok = "OK"
155 Err.Clear
        Application.Simulation.Run (True)
        ' check if run was ok
        If Err.Number <> 0 Then
            Err.Clear
160 ok = "FAILED"
            failure = failure + 1
        Else
            failure = 0
            ' write results to file
            Line = ""
            Line = Line & ODC.i0.Value & ";"
            For Each s In results_vars_form.VariablesPaths
                Set v = Resolve(s)
165 Line = Line & CStr(v.Value) & ";"
            Next
            Line = Line & ok
            f.WriteLine Line
        End If
        'when |eta| > 2 Volt then exit loop
175 If Abs(ODC.eta.Value) >= 2 Then
            etaMax = True
            Exit Do

```

```
180     End If
        'end loop when upper limit of i0 is reached
        If ODC.i0.Value + i0_step > ODC.i0.Upper Then Exit Do
    Loop
End If

185 f.Close

'call ExportParameters and LaTeX script
Application.Msg " "
Application.Msg "-----"
ExportParameters
190 x_LaTeX

Application.Msg " " Application.Msg "repeat_run Script finished"
If etaMax = True Then
    Application.Msg "aborted because Abs(ODC.eta) >= 2"
195 End If
Application.Msg "-----"
```

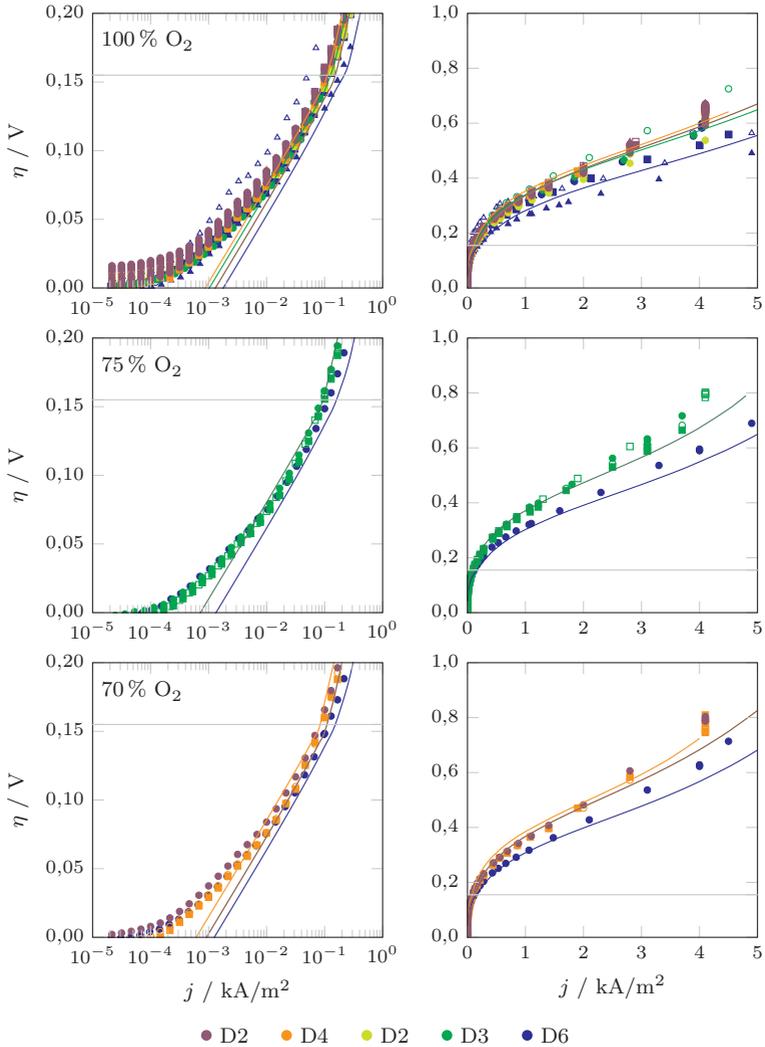
## C Modellierungsergebnisse

In diesem Anhang sind die Simulationsergebnisse zusammen mit den auf Überspannung umgerechneten Messdaten zusammengefasst. Diese Ergebnisse sind nach verschiedenen Kriterien sortiert.

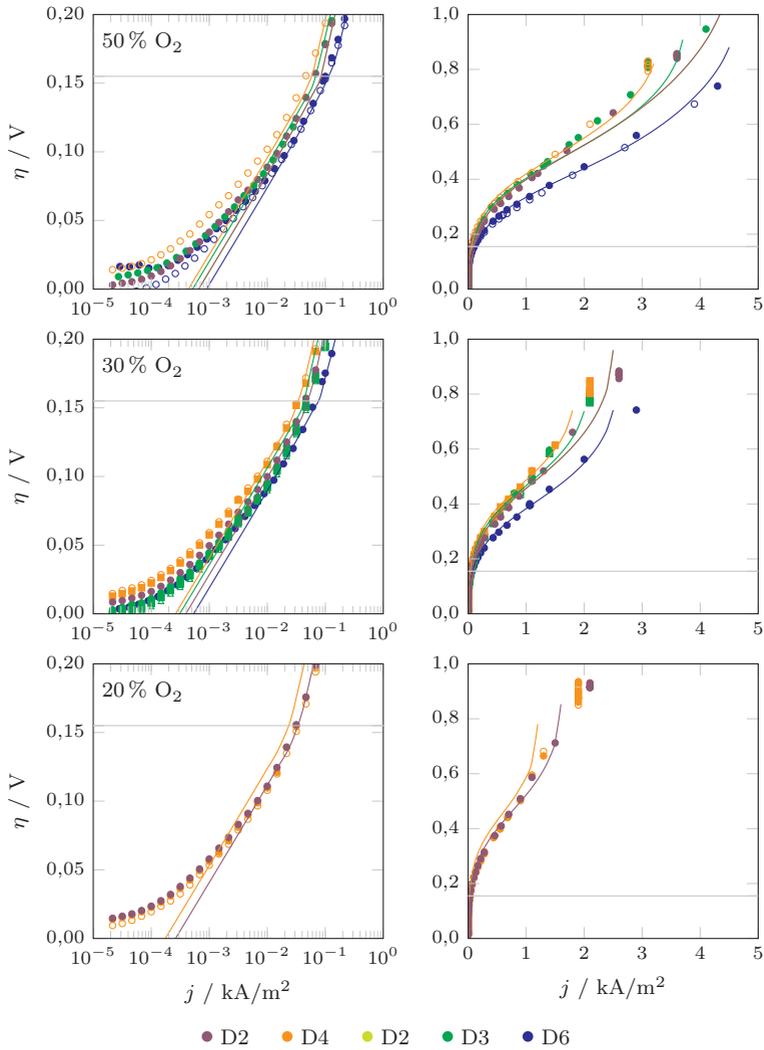
- Vergleich unterschiedlicher Elektroden bei einem gegebenen Sauerstoffgehalt
- Sauerstoffvariation für verschiedene Elektroden
- Temperaturvariation bei der D2-Elektrode

Wie bisher auch, sind die Ergebnisse in jeweils zwei nebeneinander liegenden Abbildungen dargestellt. Im jeweils linken Bild sind die Überspannungs-Stromdichtekurven halblogarithmisch dargestellt und zeigen den kinetischen Bereich; im jeweils rechten Bild sind die Kurven linear für den linearen und stofftransportkontrollierten Bereich gezeigt. In beiden Bildern ist mit der horizontalen Linie die Überspannung eingezeichnet, bei der der Wechsel von der ersten auf die zweite TAFEL-Gleichung stattfindet  $E_{\text{change}}$ . In jedem linken Bild ist in der linken oberen Ecke die in diesem Bild dargestellte Variante beschrieben. Die verschiedenen Symbole einer Farbe stellen Wiederholungsmessungen dar und die Farblegende ist jeweils unten auf der Seite zu finden. Der doppelte Eintrag von D2 in Anhang C.1 bedeutet, dass ein weiteres Stück dieser Elektrode vermessen wurde. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde hier auf die Darstellung des Bereichs, in dem die TAFEL-Gleichung ungültig ist, verzichtet.

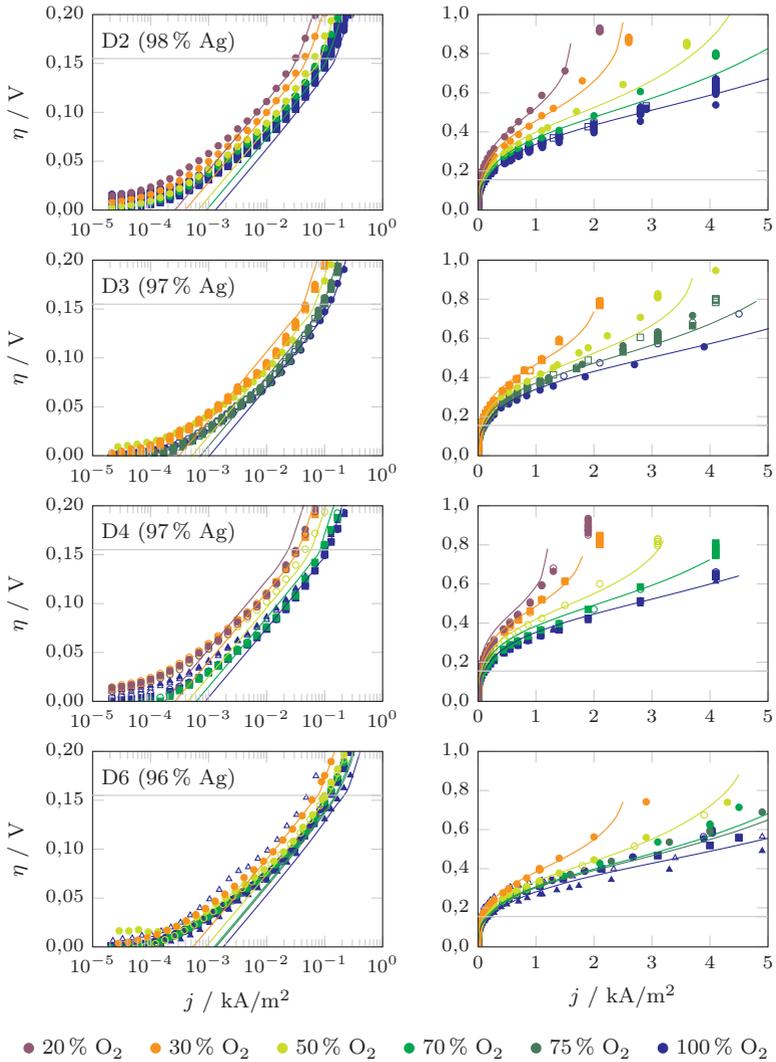
### C.1 Vergleich unterschiedlicher Elektroden ( $P_{O_2,g} = \text{const.}$ )



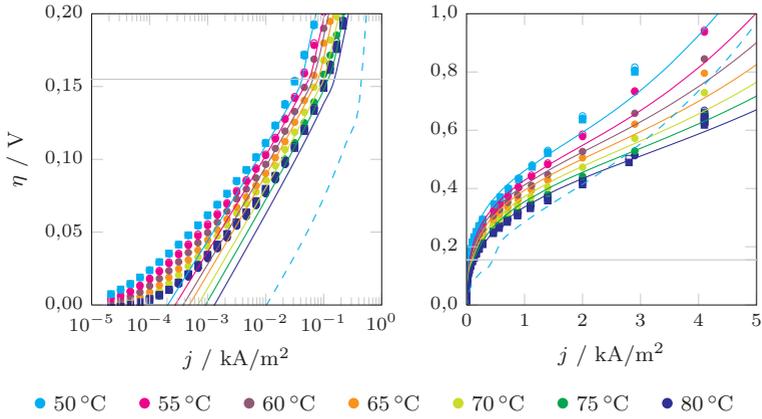
C.1 Vergleich unterschiedlicher Elektroden bei gegebenem Sauerstoffgehalt



## C.2 Sauerstoffvariation für verschiedene Elektroden



### C.3 Temperaturvariation bei der D2-Elektrode





# Abkürzungsverzeichnis

<b>ACM</b>	Aspen Custom Modeler®
<b>AHS</b>	äußere HELMHOLTZschicht
<b>BMBF</b>	Bundesministerium für Bildung und Forschung
<b>BV</b>	„BUTLER–VOLMER“ in BUTLER–VOLMER-Gleichung
<b>DSA</b>	dimensionsstabile Anode
<b>GDE</b>	Gasdiffusionselektrode ( <i>engl.</i> : gas diffusion electrode)
<b>GDL</b>	Gasdiffusionsschicht ( <i>engl.</i> : gas diffusion layer)
<b>HER</b>	Wasserstoffentwicklungsreaktion ( <i>engl.</i> : hydrogen evolution reaction)
<b>IHS</b>	innere HELMHOLTZschicht
<b>KAM</b>	Kationen-Austauscher-Membran
<b>NHE</b>	Normal-Wasserstoff-Elektrode ( <i>engl.</i> : normal hydrogen electrode)
<b>ODC</b>	Oxygen Depolarized Cathode
<b>ORR</b>	Sauerstoffreduktionsreaktion ( <i>engl.</i> : oxygen reduction reaction)
<b>RHE</b>	reversible Wasserstoff-Elektrode ( <i>engl.</i> : reversible hydrogen electrode)
<b>SVK</b>	Sauerstoffverzehr-Kathode ( <i>engl.</i> : ODC)
<b>TFFA</b>	Thin-Film and Flooded Agglomerate
<b>VLE</b>	Dampf–Flüssig-Gleichgewicht ( <i>engl.</i> : vapor–liquid equilibrium)



# Symbolverzeichnis

## Konstanten

$\pi$	Kreiszahl = 3,141 592 65 ...
$e$	EULERSche Zahl = 2,718 281 828 459 ...
$e_0$	Elementarladung = 1,602 176 487(40) · 10 <sup>-19</sup> C
$F$	FARADAY-Konstante = 96 485,3399(24) C/mol
$k_B$	BOLTZMANN-Konstante = 1,380 648 8(13) · 10 <sup>-23</sup> J/K
$N_A$	AVOGADRO-Zahl = 6,022 141 79(30) · 10 <sup>23</sup> /mol
$R$	universelle Gaskonstante = 8,314 472(15) J/(mol K)

## Griechische Buchstaben

$\beta$	Symmetriefaktor	1
$\delta$	Dicke des stagnierenden Films	m
$\delta_{tf}$	Film Dicke	m
$\Delta_R G$	molare freie Reaktionsenthalpie	J/mol
$\Delta_R S$	molare Reaktionsentropie	J/(mol K)
$\Delta\varphi$	GALVANISpannung	V
$\Delta\varphi$	Potentialdifferenz zwischen der festen Elektrode und dem Elektrolyten	V
$\varepsilon$	Porosität	1
$\gamma$	THIELE-Modul	1
$\gamma_{\pm}$	mittlerer molaler Aktivitätskoeffizient für wässrige NaOH-Lösung	1
$\eta$	Überspannung	V
$\eta_{eff}$	Porennutzungsgrad	1
$\kappa_i$	elektrische/ionische Leitfähigkeit von $i$	S/m
$\mu_i$	chemisches Potential der Komponente $i$	J/mol
$\tilde{\mu}_i$	elektrochemisches Potential der Komponente $i$	J/mol
$\mu_i$	dynamische Viskosität der Komponente $i$	Pa s

## Symbolverzeichnis

---

$\nu_i$	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente $i$	1
$\rho_{\text{NaOH}}$	Dichte von wässriger NaOH-Lösung	kg/m <sup>3</sup>
$\tau$	Tortuosität	1
$\varphi$	(elektrisches) Potential / GALVANIPotential	V

### Lateinische Buchstaben

$A$	Konstante zur Beschreibung der Austauschstromdichte	A m/mol
$a_i$	(molale) Aktivität der Komponente $i$	mol/kg
$c$	molare Konzentration von gelöstem Sauerstoff in wässriger NaOH-Lösung an der Phasengrenze zwischen Film und Agglomerat	mol/m <sup>3</sup>
$c^*$	molare Konzentration von gelöstem Sauerstoff in wässriger NaOH-Lösung an der Phasengrenze zwischen Gas und Film	mol/m <sup>3</sup>
$c_i$	molare Konzentration der Komponente $i$	mol/m <sup>3</sup>
$D_i$	binärer Diffusionskoeffizient der Komponente $i$	m <sup>2</sup> /s
$D_{ij}$	binärer MAXWELL–STEFAN-Diffusionskoeffizient für die Komponenten $i$ und $j$	m <sup>2</sup> /s
$D_{i,K}$	KNUDSEN-Diffusionskoeffizient für die Komponente $i$	m <sup>2</sup> /s
$E$	(elektrisches) Potential bezogen auf eine Referenz-/Bezugselektrode	V
$E^\circ$	(elektrisches) Standardpotential = $E(P, T, a_i)$	V
$E^0$	(elektrisches) Standardpotential = $E(P, T, a_i^\ominus)$	V
$E^\ominus$	(elektrisches) Standardpotential = $E(P^\ominus, T^\ominus, a_i^\ominus)$	V
$E_A$	Aktivierungsenergie	J/mol
$E_{\text{change}}$	Potential, bei dem der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wechselt	V
$G$	freie Enthalpie	J
$H$	HENRY-Konstante	Pa m <sup>3</sup> /mol
$I$	Stromstärke	A
$j$	Stromdichte	A/m <sup>2</sup>
$\hat{j}$	von außen an die SVK angelegte Stromdichte	A/m <sup>2</sup>
$\hat{j}_0$	Austauschstromdichte	A/m <sup>2</sup>
$\hat{j}_L$	Grenzstromdichte	A/m <sup>2</sup>
$k'$	heterogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	m/s

$k_0$	Standardgeschwindigkeitskonstante	m/s
$k$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante abhängig von der Bezugsselektrode	m/s
$k_c$	(chemische) Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	1/s
$L$	charakteristische Länge	m
$m$	Molalität von wässriger NaOH-Lösung	mol/kg
$M_i$	molare Masse der Komponente $i$	kg/mol
$N_i$	(molarer) Fluss/Stoffstrom der Komponente $i$	mol/(m <sup>2</sup> s)
$n$	Stoffmenge	mol
$n_i$	Stoffmenge der Komponente $i$	mol
$P$	Druck	Pa
$P_i$	Partialdruck der Komponente $i$	Pa
$P_m$	Sättigungsdampfdruck von Wasser über wässriger NaOH-Lösung	Pa
$Q$	Ladungsmenge	C
$Q$	Reaktionsquotient	1
$R_i$	elektrischer Widerstand von $i$	$\Omega$
$r$	Radius	m
$r_{ag}$	Radius des Agglomerates	m
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/(m <sup>3</sup> s)
$S$	Entropie	J/K
$S$	Fläche	m <sup>2</sup>
$S_{tf}$	auf das Volumen der Reaktionsschicht bezogene Filmoberfläche	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
$t$	Zeit	s
$T_s$	TAFEL-Steigung	V/Dekade
$T$	Temperatur	K
$U$	Spannung	V
$U^\circ$	thermodynamische Gleichgewichtsspannung	V
$U_Z$	Zellspannung	V
$V$	Volumen	m <sup>3</sup>
$V_m$	molares Volumen	m <sup>3</sup> /mol
$w$	Arbeit	J
$w$	Massenanteil	1
$z$	Ladungszahl	1
$z$	Laufvariable für die Reaktionsschicht	m
$z'$	Laufvariable für die Gasdiffusionsschicht	m
$z''$	Laufvariable für die Grenzschicht vor der SVK	m

(hochgestellte) Indizes

⊖	Standardbedingungen
eff	effektiv
g	Gasphase
l	Flüssigphase
surf	Oberfläche

Indizes

b	Grenzschicht
e	elektrisch / feste Phase (der Agglomerate)
el	elektrisch
g	Gasraum
i	ionisch / flüssige Phase (der Agglomerate)
n	Agglomeratphase in der Reaktionsschicht
ox	Oxidation / oxidierte Spezies
red	Reduktion / reduzierte Spezies
s	Gasdiffusionsschicht
T	gesamt
t	Gasphase in der Reaktionsschicht
tf	dünner Film

A fine quotation is a diamond on  
the finger of a man of wit, and a  
pebble in the hand of a fool.

---

*Joseph Roux (1834–1905)*  
*Meditations of a Parish Priest*

## Literaturverzeichnis

- [ÅK40] Åkerlöf, G. und Kegeles, G. „Thermodynamics of Concentrated Aqueous Solutions of Sodium Hydroxide“. In: *J. Am. Chem. Soc.* 62.3 (1940), S. 620–640. DOI: 10.1021/ja01860a057.
- [ÅO50] Åkerlöf, G. C. und Oshry, H. I. „The Dielectric Constant of Water at High Temperatures and in Equilibrium with its Vapor“. In: *J. Am. Chem. Soc.* 72.7 (1950), S. 2844–2847. DOI: 10.1021/ja01163a006.
- [Arv+12] Arvay, A., Yli-Rantala, E., Liu, C. H., Peng, X. H., Koski, P., Cindrella, L., Kauranen, P., Wilde, P. M. und Kannan, A. M. „Characterization techniques for gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells – A review“. In: *J. Power Sources* 213 (2012), S. 317–337. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.04.026.
- [ÅT37] Åkerlöf, G. und Teare, J. W. „Thermodynamics of Concentrated Aqueous Solutions of Hydrochloric Acid“. In: *J. Am. Chem. Soc.* 59.10 (1937), S. 1855–1868. DOI: 10.1021/ja01289a021.
- [Aus+65] Austin, L. G., Ariet, M., Walker, R. D., Wood, G. B. und Comyn, R. H. „Simple-Pore and Thin-Film Models of Porous Gas Diffusion Electrodes“. In: *Ind. Eng. Chem. Fund.* 4.3 (1965), S. 321–327. DOI: 10.1021/i160015a015.
- [Bal96] Balej, J. „Activity Coefficients of Aqueous Solutions of NaOH and KOH in Wide Concentration and Temperature Ranges“. In: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 61.11 (1996), S. 1549–1562. DOI: 10.1135/cccc19961549.
- [Bay11] Bayer AG. *Nachhaltigkeitsbericht 2010*. Techn. Ber. Leverkusen, 17. Mai 2011. URL: <http://www.nachhaltigkeit2010.bayer.de/de/nachhaltigkeitsbericht-2010.pdf> (besucht am 05.01.2012).

- [Bid+09] Bidault, F., Brett, D. J. L., Middleton, P. H. und Brandon, N. P. „Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells“. In: *J. Power Sources* 187.1 (2009), S. 39–48. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.106.
- [Bjö87] Björnbohm, P. „Modelling of a double-layered PTFE-bonded oxygen electrode“. In: *Electrochim. Acta* 32.1 (1987), S. 115–119. DOI: 10.1016/0013-4686(87)87018-4.
- [BL05] Bousfield, W. R. und Lowry, T. M. „The Electrical Conductivity and other Properties of Sodium Hydroxide in Aqueous Solution as Elucidating the Mechanism of Conduction“. In: *Philos. Tr. R. Soc. S.-A.* 204 (1905), S. 253–323. DOI: 10.1098/rsp1.1904.0110.
- [Bra89] Bratsch, S. G. „Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K“. In: *J. Phys. Chem. Rev. Data* 18.1 (1989), S. 1–21. DOI: 10.1063/1.555839.
- [BT66] Bennion, D. N. und Tobias, C. W. „Current Distribution at a Gas-Electrode-Electrolyte Interface“. In: *J. Electrochem. Soc.* 113.6 (1966), S. 593–599. DOI: 10.1149/1.2424034.
- [Bul+09] Bulan, A., Jörisen, J., Jung, J., Kiefer, R., Lochhaas, H., Röttger-Heinz, J., Turek, T. und Wagner, N. *CO<sub>2</sub>-Reduktion bei der Herstellung chemischer Grundstoffe – Einsatz von Sauerstoffverzehrkathoden bei der Chlorherstellung*. Hrsg. von Mohammadzadeh, M., Biebeler, H. und Bardt, H. Klimaschutz und Anpassung an die Klimafolgen: Strategien, Maßnahmen und Anwendungsbeispiele. Köln: IW Medien, 2009, S. 61–67. ISBN: 978-3-602-14847-9.
- [Bul12] Bulan, A. AW: *Diss zum BMBF-Projekt "CO<sub>2</sub>-Reduktion bei der Herstellung chemischer Grundstoffe"*. E-Mail. 13. Dez. 2012.
- [Bun10] Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V. *Energiemarkt Deutschland: Zahlen und Fakten zur Gas-, Strom- und Fernwärmeversorgung*. EW Medien und Kongresse GmbH, 2010. ISBN: 978-3-8022-1008-2. URL: [http://www.vewsaar.de/fileadmin/dokumente/Energie/pdf/EnergieMarktDeutschland\\_2010.pdf](http://www.vewsaar.de/fileadmin/dokumente/Energie/pdf/EnergieMarktDeutschland_2010.pdf).

- [Bur+64] Burshtein, R. C., Markin, V. S., Pshenichnikov, A. G., Chismad-gev, V. A. und Chirkov, Y. G. „The relationship between structure and electrochemical properties of porous gas electrodes“. In: *Electrochim. Acta* 9.6 (1964), S. 773–787. DOI: 10.1016/0013-4686(64)80064-5.
- [But54] Butler Jr., C. A. „Brine electrolysis“. US-Pat. 2681884. 22. Juni 1954.
- [CAD00a] Chatenet, M., Aurousseau, M. und Durand, R. „Comparative Methods for Gas Diffusivity and Solubility Determination in Extreme Media: Application to Molecular Oxygen in an Industrial Chlorine–Soda Electrolyte“. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 39.8 (2000), S. 3083–3089. DOI: 10.1021/ie000044g.
- [CAD00b] Chatenet, M., Aurousseau, M. und Durand, R. „Electrochemical measurement of the oxygen diffusivity and solubility in concentrated alkaline media on rotating ring-disk and disk electrodes—application to industrial chlorine-soda electrolyte“. In: *Electrochim. Acta* 45.17 (2000), S. 2823–2827. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00325-X.
- [Cha+02] Chatenet, M., Genies-Bultel, L., Aurousseau, M., Durand, R. und Andolfatto, F. „Oxygen reduction on silver catalysts in solutions containing various concentrations of sodium hydroxide – comparison with platinum“. In: *J. Appl. Electrochem.* 32.10 (2002), S. 1131–1140. DOI: 10.1023/A:1021231503922.
- [CHE10] CHEMIE.DE Information Service GmbH. *Bayer MaterialScience baut großtechnische Anlage zur klimaschonenden Chlorproduktion in Krefeld-Uerdingen. Vertragsunterzeichnung mit Uhde.* 31. März 2010. URL: <http://www.chemie.de/news/115714/> (besucht am 05.01.2012).
- [CHE11a] CHEMIE.DE Information Service GmbH. *Bayer MaterialScience: Clevere Technologie erhöht Energieeffizienz. Neuer industrieller Herstellungsprozess: deutlich geringerer Stromverbrauch, starke Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emission.* 2. Aug. 2011. URL: <http://www.chemie.de/news/133777/> (besucht am 05.01.2012).

- [CHE11b] CHEMIE.DE Information Service GmbH. *Inbetriebnahme erster großtechnischer Anlage zur klimaschonenden Chlorproduktion. Intelligente Technologien von Uhde und Bayer erhöhen Energieeffizienz*. 9. Aug. 2011. URL: <http://www.chemie.de/news/133888/> (besucht am 05.01.2012).
- [CM05] Cheddie, D. und Munroe, N. „Review and comparison of approaches to proton exchange membrane fuel cell modeling“. In: *J. Power Sources* 147.1-2 (2005), S. 72–84. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.003.
- [CMAI2011] Chemical Market Associates, Inc. *World Chlor-Alkali Analysis 2012*. Techn. Ber. Houston, Texas, USA, 2011.
- [Cos09] Costamagna, P. „Fuel Cells – Overview | Modeling“. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Hrsg. von Garche, J. Amsterdam: Elsevier, 2009, S. 309–320. ISBN: 978-0-444-52745-5. DOI: 10.1016/B978-044452745-5.00039-3.
- [CPW90] Couper, A. M., Pletcher, D. und Walsh, F. C. „Electrode Materials for Electrosynthesis“. In: *Chem. Rev.* 90.5 (1990), S. 837–865. DOI: 10.1021/cr00103a010.
- [Cut75] Cutlip, M. B. „An approximate model for mass transfer with reaction in porous gas diffusion electrodes“. In: *Electrochim. Acta* 20.10 (1975), S. 767–773. DOI: 10.1016/0013-4686(75)85013-4.
- [Den81] Denbigh, K. G. *The Principles of Chemical Equilibrium: With Applications in Chemistry and Chemical Engineering*. 4. Aufl. Cambridge University Press, 1981. ISBN: 0-521-28150-4.
- [Dob75] Dobos, D. *Electrochemical data: a Handbook for Electrochemists in Industry and Universities*. Amsterdam: Elsevier, 1975. ISBN: 0-444-99863-2.
- [DOW04] The Dow Chemical Company. *The Caustic Soda Solution Handbook*. 2004. URL: <http://www.dow.com/causticsoda/lit/> (besucht am 23.09.2009).
- [Eur09] Euro Chlor. *Chlorine Industry Review 2008–2009. Tackling issues in a transparent manner*. Techn. Ber. 2009. URL: [http://www.eurochlor.org/media/10674/chlorine\\_industry\\_review\\_2008-2009.pdf](http://www.eurochlor.org/media/10674/chlorine_industry_review_2008-2009.pdf) (besucht am 10.02.2011).

- [Eur10] Euro Chlor. *Chlorine Industry Review 2009–2010. The spectre of substitution calls for vigilance*. Techn. Ber. 2010. URL: [http://www.eurochlor.org/media/10677/chlorine\\_industry\\_review\\_2009-2010.pdf](http://www.eurochlor.org/media/10677/chlorine_industry_review_2009-2010.pdf) (besucht am 10.02.2011).
- [Eur11a] Euro Chlor. *Chlorine Industry Review 2010–2011. Fundamentally strong – up to a point*. Techn. Ber. 2011. URL: <http://www.eurochlor.org/media/10677/annualreview-2010-hd.pdf> (besucht am 03.05.2012).
- [Eur11b] Euro Chlor. *the chlorine tree*. 2011. URL: <http://www.eurochlor.org/the-chlorine-universe/what-is-chlorine-used-for/the-chlorine-tree/chlorine-tree.aspx> (besucht am 10.02.2011).
- [FAZ11] „Bayer senkt Stromverbrauch für Chlorproduktion. Neues Verfahren entwickelt / So viel Energie wie für eine Großstadt wie Köln könnte gespart werden“. In: *Frankfurter Allgemeine Zeitung* 173 (28. Juli 2011). URL: <http://www.faz.net/aktuell/wirtschaft/bayer-senkt-stromverbrauch-fuer-chlorproduktion-11113576.html>.
- [Fer03] Ferro Corporation. *Silver Powder 331*. 03/02. 2003, S. 2. URL: <http://www.ferro.com/NR/rdonlyres/224C1548-2F43-4FB4-AB5C-D678BC29CF6C/2998/SilverPowder331.pdf>.
- [Gas11] Gaskatel GmbH. *Referenzelektroden – Hydroflex*. 2011. URL: <http://www.gaskatel.de/hydroflex/index.html> (besucht am 25.03.2011).
- [GC12] Grew, K. N. und Chiu, W. K. S. „A review of modeling and simulation techniques across the length scales for the solid oxide fuel cell“. In: *J. Power Sources* 199 (2012), S. 1–13. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.010.
- [GH69] Giner, J. und Hunter, C. „The Mechanism of Operation of Teflon-Bonded Gas Diffusion Electrode: A Mathematical Model“. In: *J. Electrochem. Soc.* 116.8 (1969), S. 1124–1130. DOI: 10.1149/1.2412232.
- [GK90] Groisman, A. S. und Khomutov, N. E. „Solubility of oxygen in electrolyte solutions“. In: *Russ. Chem. Rev.* 59.8 (1990), S. 707. DOI: 10.1070/RC1990v059n08ABEH003550.

- [Gme73] Gmelin, L., Meyer, R. J., Pietsch, E. H. E. und Fluck, E. *Halogenide : Systeme, Lösungen*. 8. Aufl. Handbook of inorganic and organometallic chemistry. Na: Natrium ; Erg.-Bd. 7. 1973. ISBN: 3-527-82108-2.
- [Gre66] Grens II, E. A. „Analysis of Operation of Porous Gas Electrodes with Two Superimposed Scales of Pore Structure“. In: *Ind. Eng. Chem. Fund.* 5.4 (1966), S. 542–547. DOI: 10.1021/i160020a019.
- [GT65] Grens II, E. A. und Tobias, C. W. „The influence of electrode reaction kinetics on the polarization of flooded porous electrodes“. In: *Electrochim. Acta* 10.8 (1965), S. 761–772. DOI: 10.1016/0013-4686(65)80041-X.
- [Hin85] Hine, F. *Electrode processes and electrochemical engineering*. New York: Plenum Press, 1985. ISBN: 978-0306416569.
- [Hog+01] Hogendoorn, J. A., van der Veen, A. J., van der Stegen, J. H. G., Kuipers, J. A. M. und Versteeg, G. F. „Application of the Maxwell–Stefan theory to the membrane electrolysis process: Model development and simulations“. In: *Comput. Chem. Eng.* 25.9-10 (2001), S. 1251–1265. DOI: 10.1016/S0098-1354(01)00697-4.
- [HP31] Hayward, A. M. und Permann, E. P. „Vapour pressure and heat of dilution.—Part VII. Vapour pressures of aqueous solutions of sodium hydroxide and of alcoholic solutions of calcium chloride“. In: *Trans. Faraday Soc.* 27 (1931), S. 59–69. DOI: 10.1039/TF9312700059.
- [HV05] Hamann, C. H. und Vielstich, W. *Elektrochemie*. 4. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. ISBN: 3-527-31068-1.
- [HW85] Holleman, A. F. und Wiberg, N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 100. Aufl. Berlin: de Gruyter, 1985. ISBN: 3-11-007511-3.
- [IC80] Iczkowski, R. P. und Cutlip, M. B. „Voltage Losses in Fuel Cell Cathodes“. In: *J. Electrochem. Soc.* 127.7 (1980), S. 1433–1440. DOI: 10.1149/1.2129925.
- [ICT28] Washburn, E. W. *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*. Bd. 3. New York: McGraw Hill, 1928. ISBN: 978-0070317505.

- [Icz64] Iczkowski, R. P. „Mechanism of the Hydrogen Gas Diffusion Electrode“. In: *J. Electrochem. Soc.* 111.9 (1964), S. 1078–1086. DOI: 10.1149/1.2426320.
- [Jim+12] Jimenez, M., Dietrich, N., Cockx, A., Hébrard und Gilles. „Experimental study of O<sub>2</sub> diffusion coefficient measurement at a planar gas–liquid interface by planar laser-induced fluorescence with inhibition“. In: *AIChE J.* (2012). DOI: 10.1002/aic.13805.
- [JMY00] Jo, J.-H., Moon, S. K. und Yi, S.-C. „Simulation of influences of layer thicknesses in an alkaline fuel cell“. In: *J. Appl. Electrochem.* 30.9 (2000), S. 1023–1031. DOI: 10.1023/A:1004046721157.
- [JY99] Jo, J.-H. und Yi, S.-C. „A computational simulation of an alkaline fuel cell“. In: *J. Power Sources* 84.1 (1999), S. 87–106. DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00309-2.
- [Kas+07] Kasap, S., Koughia, C., Ruda, H., Johanson, R., Kasap, S. und Capper, P. „Electrical Conduction in Metals and Semiconductors“. In: *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Hrsg. von Kasap, S. und Capper, P. Springer US, 2007. Kap. 2, S. 19–45. ISBN: 978-0-387-26059-4. DOI: 10.1007/978-0-387-29185-7\_2.
- [KB07] Kurt, C. und Bittner, J. „Sodium Hydroxide“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release*. Hrsg. von Bohnet, M., Bellussi, G., Bus, J., Cornils, B., Drauz, K., Greim, H., Herrmann, W. A., Jäckel, K.-P., Karst, U., Kleemann, A., Kreysa, G., Laird, T., Meier, W., Plass, L., Röper, M., Sawamoto, M., Scholtz, J., Schubert-Zsilavec, M., Sundmacher, K., Ulber, R., Yoda, N., Wietelmann, U. und Zass, E. Wiley-VCH, 2007. DOI: 10.1002/14356007.a24\_345.pub2.
- [KBS84] Kunz, H. R., Bregoli, L. J. und Szymanski, S. T. „A Homogeneous/Agglomerate Model for Molten Carbonate Fuel Cell Cathodes“. In: *J. Electrochem. Soc.* 131.12 (1984), S. 2815–2821. DOI: 10.1149/1.2115415.
- [Kri48] Krings, W. „Die Viskosität und die Dichte von Natronlaugen bis zu hohen Konzentrationen und bei höheren Temperaturen“. In: *Z. Anorg. Chem.* 255.4-5 (1948), S. 294–298. DOI: 10.1002/zaac.19482550408.

- [Kun+06] Kunz, U., Peuker, U., Turek, T. und Estenfelder, M. „Design of Heterogeneous Catalysts“. In: *Product Design and Engineering: Best Practices*. Hrsg. von Bröckel, U., Meier, W. und Wagner, G. Bd. 2. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. Kap. 9, S. 485–521. ISBN: 978-3-527-31529-1.
- [KW91] Kimble, M. C. und White, R. E. „A Mathematical Model of a Hydrogen/Oxygen Alkaline Fuel Cell“. In: *J. Electrochem. Soc.* 138.11 (1991), S. 3370–3382. DOI: 10.1149/1.2085416.
- [KW97] Krishna, R. und Wesselingh, J. A. „The Maxwell–Stefan approach to mass transfer“. In: *Chem. Eng. Sci.* 52.6 (1997), S. 861–911. DOI: 10.1016/S0009-2509(96)00458-7.
- [Li+94] Li, Q., Xiao, G., Hjuler, H. A., Berg, R. W. und Bjerrum, N. J. „Limiting Current of Oxygen Reduction on Gas-Diffusion Electrodes for Phosphoric Acid Fuel Cells“. In: *J. Electrochem. Soc.* 141.11 (1994), S. 3114–3119. DOI: 10.1149/1.2059286.
- [LL72] Liu, C.-t. und Lindsay, W. T. „Thermodynamics of sodium chloride solutions at high temperatures“. In: *J. Solution Chem.* 1.1 (1972), S. 45–69. DOI: 10.1007/BF00648416.
- [Mar63] Markin, V. S. „The properties of the interfacial boundary in one model of a porous body“. In: *Russ. Chem. Bull.* 12.9 (1963), S. 1551–1553. DOI: 10.1007/BF00844119.
- [Mou+08] Moussallem, I., Jörissen, J., Kunz, U., Pinnow, S. und Turek, T. „Chlor-alkali electrolysis with oxygen depolarized cathodes: history, present status and future prospects“. In: *J. Appl. Electrochem.* 38.9 (2008), S. 1177–1194. DOI: 10.1007/s10800-008-9556-9.
- [Mou+12] Moussallem, I., Pinnow, S., Wagner, N. und Turek, T. „Development of high-performance silver-based gas-diffusion electrodes for chlor-alkali electrolysis with oxygen depolarized cathodes“. In: *Chem. Eng. Process.* 52 (2012), S. 125–131. DOI: 10.1016/j.cep.2011.11.003.
- [Mou11] Moussallem, I. „Development of Gas Diffusion Electrodes for a New Energy Saving Chlor-Alkali Electrolysis Process“. Diss. TU Clausthal, 2011.

- [MPT09] Moussallem, I., Pinnow, S. und Turek, T. „Möglichkeiten zur Energierückgewinnung aus Wasserstoff bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse“. In: *Chem. Ing. Tech.* 81.4 (2009), S. 489–493. DOI: 10.1002/cite.200800172.
- [MVF09] Ma, Z., Venkataraman, R. und Farooque, M. „Fuel Cells – Molten Carbonate Fuel Cells | Modeling“. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Hrsg. von Garche, J. Amsterdam: Elsevier, 2009, S. 519–532. ISBN: 978-0-444-52745-5. DOI: 10.1016/B978-044452745-5.00272-0.
- [MW97] McNaught, A. D. und Wilkinson, A. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, the „Gold Book“. 2. Aufl. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997. ISBN: 0-9678550-9-8. DOI: 10.1351/goldbook.F02538.
- [NBT65] Newman, J., Bennion, D. und Tobias, C. W. „Mass Transfer in Concentrated Binary Electrolytes“. In: *Ber. Bunsenges.* 69 (1965), S. 608–612.
- [New67] Newman, J. „Transport Processes in Electrolytic Solutions“. In: *Adv. Electrochemical and Electrochemistry Eng.* 5 (1967), S. 87–135.
- [NS88] Novotný, P. und Söhnel, O. „Densities of binary aqueous solutions of 306 inorganic substances“. In: *J. Chem. Eng. Data* 33.1 (1988), S. 49–55. DOI: 10.1021/je00051a018.
- [NT62] Newman, J. S. und Tobias, C. W. „Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes“. In: *J. Electrochem. Soc.* 109.12 (1962), S. 1183–1191. DOI: 10.1149/1.2425269.
- [OBH05a] O’Brien, T. F., Bommaraju, T. V. und Hine, F. *Handbook of Chlor-Alkali Technology*. Volume I: Fundamentals. Springer Science+Business Media, Inc., 2005. ISBN: 978-0-306-48623-4. DOI: 10.1007/b113786.
- [OBH05b] O’Brien, T. F., Bommaraju, T. V. und Hine, F. *Handbook of Chlor-Alkali Technology*. Volume V: Corrosion, Environmental Issues, and Future Developments. Springer Science+Business Media, Inc., 2005. ISBN: 978-0-306-48623-4. DOI: 10.1007/b113786.

- [OJA97] Olsson, J., Jernqvist, Å. und Aly, G. „Thermophysical properties of aqueous NaOH–H<sub>2</sub>O solutions at high concentrations“. In: *Int. J. Thermophys.* 18.3 (1997), S. 779–793. DOI: 10.1007/BF02575133.
- [OS50] Othmer, D. F. und Silvis, S. J. „Correlating Viscosities. Caustic Soda Solutions“. In: *Ind. Eng. Chem.* 42.3 (1950), S. 527–528. DOI: 10.1021/ie50483a034.
- [Oxy00] Occidental Chemical Corporation. *OxyChem Caustic Soda Handbook*. 2000. URL: [http://www.oxy.com/Our\\_Businesses/chemicals/Documents/caustic\\_soda/caustic.pdf](http://www.oxy.com/Our_Businesses/chemicals/Documents/caustic_soda/caustic.pdf) (besucht am 23.09.2009).
- [Pan09a] Panero, S. „Electrochemical Theory | Kinetics“. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Hrsg. von Garche, J. Amsterdam: Elsevier, 2009, S. 14–22. ISBN: 978-0-444-52745-5. DOI: 10.1016/B978-044452745-5.00034-4.
- [Pan09b] Panero, S. „Electrochemical Theory | Thermodynamics“. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Hrsg. von Garche, J. Amsterdam: Elsevier, 2009, S. 1–7. ISBN: 978-0-444-52745-5. DOI: 10.1016/B978-044452745-5.00033-2.
- [PCT11] Pinnow, S., Chavan, N. und Turek, T. „Thin-film flooded agglomerate model for silver-based oxygen depolarized cathodes“. In: *J. Appl. Electrochem.* 41.9 (2011), S. 1053–1064. DOI: 10.1007/s10800-011-0311-2.
- [PHK96] Peters, R., Helwig, R. und Keller, J. U. „A solvation model for vapor–liquid equilibria in the system H<sub>2</sub>O–NaOH from 10 to 85 wt%“. In: *Int. J. Thermophys.* 17.1 (1996), S. 99–109. DOI: 10.1007/BF01448213.
- [Pol14] Polcyn, G. D. „Charakterisierung und Modellierung der Sauerstoffreduktion an Sauerstoff-Verzehr-Kathoden für die Chlor-Alkali-Elektrolyse anhand Abschaltmessung“. Diss. TU Dortmund, 2014.
- [PP97] Petrenko, S. V. und Pitzer, K. S. „Thermodynamics of Aqueous NaOH over the Complete Composition Range and to 523 K and 400 MPa“. In: *J. Phys. Chem. B* 101.18 (1997), S. 3589–3595. DOI: 10.1021/jp963707+.

- [PPO00] Poling, B. E., Prausnitz, J. M. und O'Connell, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*. 5. Aufl. New York: McGraw-Hill, 2000. ISBN: 978-0071189712. DOI: 10.1036/0070116822.
- [RB66] Rockett John, A. und Brown, R. „Theory of the Performance of Porous Fuel Cell Electrodes“. In: *J. Electrochem. Soc.* 113.3 (1966), S. 207–213. DOI: 10.1149/1.2423915.
- [RS07] Rehfeldt, S. und Stichlmair, J. „Measurement and calculation of multicomponent diffusion coefficients in liquids“. In: *Fluid Phase Equilibr* 256.1-2 (2007), S. 99–104. DOI: 10.1016/j.fluid.2006.10.008.
- [Sch+11] Schmittinger, P., Florkiewicz, T., Curlin, L. C., Lüke, B., Scannell, R., Navin, T., Zelfel, E. und Bartsch, R. „Chlorine“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release*. Hrsg. von Bohnet, M., Bellussi, G., Bus, J., Cornils, B., Drauz, K., Greim, H., Herrmann, W. A., Jäckel, K.-P., Karst, U., Kleemann, A., Kreysa, G., Laird, T., Meier, W., Plass, L., Röper, M., Sawamoto, M., Scholtz, J., Schubert-Zsilavec, M., Sundmacher, K., Ulber, R., Yoda, N., Wietelmann, U. und Zass, E. Wiley-VCH, 2011. DOI: 10.1002/14356007.a06\_399.pub3.
- [Sch03] Schmidt, V. M. *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozeßoptimierung*. 1. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. ISBN: 978-3-527-29958-4.
- [Sep+86a] Sepa, D. B., Vojnovic, M. V., Vracar, L. M. und Damjanovic, A. „Apparent enthalpies of activation of electrodic oxygen reduction at platinum in different current density regions—I. Acid solution“. In: *Electrochim. Acta* 31.1 (1986), S. 91–96. DOI: 10.1016/0013-4686(86)80067-6.
- [Sep+86b] Sepa, D. B., Vojnovic, M. V., Vracar, L. M. und Damjanovic, A. „Apparent enthalpies of activation of electrodic oxygen reduction at platinum in different current density regions—II. Alkaline solution“. In: *Electrochim. Acta* 31.1 (1986), S. 97–101. DOI: 10.1016/0013-4686(86)80068-8.
- [SG06] Schlichting, H. und Gersten, K. *Grenzschicht-Theorie*. 10. Aufl. Heidelberg: Springer, 2006. ISBN: 978-3-540-32985-5. DOI: 10.1007/3-540-32985-4.

- [SH67] Srinivasan, S. und Hurwitz, H. D. „Theory of a thin film model of porous gas-diffusion electrodes“. In: *Electrochim. Acta* 12.5 (1967), S. 495–512. DOI: 10.1016/0013-4686(67)80019-7.
- [SHB67] Srinivasan, S., Hurwitz, H. D. und Bockris, J. O. „Fundamental Equations of Electrochemical Kinetics at Porous Gas-Diffusion Electrodes“. In: *J. Chem. Phys.* 46.8 (1967), S. 3108–3122. DOI: 10.1063/1.1841182.
- [Shi09] Shin, C. B. „Batteries | Modeling“. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Hrsg. von Garche, J. Amsterdam: Elsevier, 2009, S. 510–521. ISBN: 978-0-444-52745-5. DOI: 10.1016/B978-044452745-5.00038-1.
- [Sod+06] Soderberg, J. N., Co, A. C., Sirk, A. H. C. und Birss, V. I. „Impact of Porous Electrode Properties on the Electrochemical Transfer Coefficient“. In: *J. Phys. Chem. B* 110.21 (2006), S. 10401–10410. DOI: 10.1021/jp060372f.
- [Sol04] Solvay Chemicals International SA. *Liquid Caustic Soda – Viscosity*. 2004. URL: [http://www.solvaycausticsoda.com/docroot/caustic/static\\_files/attachments/pch\\_1110\\_0006\\_w\\_en\\_w.pdf](http://www.solvaycausticsoda.com/docroot/caustic/static_files/attachments/pch_1110_0006_w_en_w.pdf) (besucht am 23.09.2009).
- [Sug+03] Sugiyama, M., Saiki, K., Sakata, A., Aikawa, H. und Furuya, N. „Accelerated degradation testing of gas diffusion electrodes for the chlor-alkali process“. In: *J. Appl. Electrochem.* 33.10 (2003), S. 929–932. DOI: 10.1023/A:1025899204203.
- [Tra09a] Trasatti, S. „Electrochemical Theory | Electrokinetics“. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Hrsg. von Garche, J. Amsterdam: Elsevier, 2009, S. 23–31. ISBN: 978-0-444-52745-5. DOI: 10.1016/B978-044452745-5.00021-6.
- [Tro00] Tromans, D. „Modeling oxygen solubility in water and electrolyte solutions“. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 39.3 (2000), S. 805–812. DOI: 10.1021/ie990577t.
- [Tro01] Tromans, D. „Modelling oxygen solubility in bleaching solutions“. In: *Can. J. Chem. Eng.* 79.1 (2001), S. 156–160. DOI: 10.1002/cjce.5450790124.

- [Tro98a] Tromans, D. „Oxygen solubility modeling in inorganic solutions: concentration, temperature and pressure effects“. In: *Hydrometallurgy* 50.3 (1998), S. 279–296. DOI: 10.1016/S0304-386X(98)00060-7.
- [Tro98b] Tromans, D. „Temperature and pressure dependent solubility of oxygen in water: a thermodynamic analysis“. In: *Hydrometallurgy* 48.3 (1998), S. 327–342. DOI: 10.1016/S0304-386X(98)00007-3.
- [Uhd09] Uhde GmbH. *Chlor-alkali electrolysis plants. Superior membrane process*. 22. Jan. 2009. URL: [http://www.uhde.biz/cgi-bin/byteserver.pl/archive/upload/uhde\\_brochures\\_pdf\\_en\\_10\\_00.pdf](http://www.uhde.biz/cgi-bin/byteserver.pl/archive/upload/uhde_brochures_pdf_en_10_00.pdf) (besucht am 15.01.2011).
- [Umw10] Umweltbundesamt. *Entwicklung der spezifischen Kohlendioxid-Emissionen des deutschen Strommix 1990–2008 und erste Schätzung 2009*. März 2010. URL: <http://www.umweltbundesamt.de/energie/archiv/co2-strommix.pdf> (besucht am 15.02.2011).
- [VDI06] Verein deutscher Ingenieure. *VDI-Wärmeatlas. Berechnungsunterlagen für Druckverlust, Wärme- und Stoffübergang*. Hrsg. von Verein deutscher Ingenieure und VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC). 10. Aufl. Heidelberg: Springer, 2006. ISBN: 978-3-540-32218-4. DOI: 10.1007/978-3-540-32218-4.
- [Vet61] Vetter, K. J. *Elektrochemische Kinetik*. Berlin: Springer Verlag, 1961.
- [vSte+99a] Van der Stegen, J. H. G., van der Veen, A. J., Weerdenburg, H., Hogendoorn, J. A. und Versteeg, G. F. „Application of the Maxwell–Stefan theory to the transport in ion-selective membranes used in the chloralkali electrolysis process“. In: *Chem. Eng. Sci.* 54.13-14 (1999), S. 2501–2511. DOI: 10.1016/S0009-2509(98)00465-5.
- [vSte+99b] Van der Stegen, J. H. G., Weerdenburg, H., van der Veen, A. J., Hogendoorn, J. A. und Versteeg, G. F. „Application of the Pitzer model for the estimation of activity coefficients of electrolytes in ion selective membranes“. In: *Fluid Phase Equilibr.* 157.2 (1999), S. 181–196. DOI: 10.1016/S0378-3812(99)00044-8.

- [Wag09] Wagner, N. „Bestimmung der Leitfähigkeit verschiedener SVKs vom Institut für Chemische Verfahrenstechnik der TU Clausthal“. Interner Bericht im BMBF-Projekt. Stuttgart, 8. Okt. 2009.
- [Wal11] Walsweer, T. „Effizient zum grünen Gas. Neues Chlorproduktionsverfahren bei Bayer“. In: *Chem. Tech.* 3 (2011), S. 54–56. URL: <http://www.chemietechnik.de/texte/anzeigen/114393/Anlagenbau/Planung/Effizient-zum-gruenen-Gas/Chlorproduktion-Sauerstoffverzehrkathoden-Elektrolyse+Bayer-Technology-Services-GmbH>.
- [Wil63b] Will, F. G. „Electrochemical Oxidation of Hydrogen on Partially Immersed Platinum Electrodes. II. Theoretical Treatment“. In: *J. Electrochem. Soc.* 110.2 (1963), S. 152–160. DOI: 10.1149/1.2425693.
- [WK97a] Wang, X.-L. und Koda, S. „Scale-up and Modeling of Oxygen Diffusion Electrodes for Chlorine-Alkali Electrolysis I. Analysis of Hydrostatic Force Balance and its Effect on Electrode Performance“. In: *Denki Kagaku* 65.12 (1997), S. 1002–1013.
- [WK97b] Wang, X.-L. und Koda, S. „Scale-up and Modeling of Oxygen Diffusion Electrodes for Chlorine-Alkali Electrolysis II. Effects of the Structural Parameters on the Electrode Performance Based on the Thin-Film and Flooded-Agglomerate Model“. In: *Denki Kagaku* 65.12 (1997), S. 1014–1025.
- [Wor10] World Chlorine Council. *World Chlorine Council – What is the WCC?* 2010. URL: <http://www.worldchlorine.org/about/index.html> (besucht am 01.12.2010).
- [WP02] Wagner, W. und Pruß, A. „The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use“. In: *J. Phys. Chem. Rev. Data* 31.2 (2002), S. 387–535. DOI: 10.1063/1.1461829.
- [WVK95] Wesselingh, J. A., Vonk, P. und Kraaijeveld, G. „Exploring the Maxwell–Stefan Description of Ion-Exchange“. In: *Chem. Eng. J.* 57.2 (1995), S. 75–89. DOI: 10.1016/0923-0467(94)02932-6.

- [YB92] Yang, S.-C. und Björnbom, P. „Modeling and simulation of the operation of an AFC cathode by using concentrated electrolyte solution transport theory“. In: *Electrochim. Acta* 37.10 (1992), S. 1831–1843. DOI: 10.1016/0013-4686(92)85087-2.
- [YCS90] Yang, S. C., Cutlip, M. B. und Stonehart, P. „Simulation and optimization of porous gas-diffusion electrodes used in hydrogen/oxygen phosphoric acid fuel cells—I. Application of cathode model simulation and optimization to PAFC cathode development“. In: *Electrochim. Acta* 35.5 (1990), S. 869–878. DOI: 10.1016/0013-4686(90)90083-C.
- [YS84] Yuh, C. Y. und Selman, J. R. „Polarization of the Molten Carbonate Fuel Cell Anode and Cathode“. In: *J. Electrochem. Soc.* 131.9 (1984), S. 2062–2069. DOI: 10.1149/1.2116020.
- [ZFB09] Zhang, C., Fan, F.-R. F. und Bard, A. J. „Electrochemistry of Oxygen in Concentrated NaOH Solutions: Solubility, Diffusion Coefficients, and Superoxide Formation“. In: *J. Am. Chem. Soc.* 131.1 (2009), S. 177–181. DOI: 10.1021/ja8064254.
- [ZY09] Zhao, T. S. und Yang, W. W. „Fuel Cells – Direct Alcohol Fuel Cells | Modeling“. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Hrsg. von Garche, J. Amsterdam: Elsevier, 2009, S. 436–445. ISBN: 978-0-444-52745-5. DOI: 10.1016/B978-0-44452745-5.00830-3.