

# **Prozessintensivierung elektrochemischer Reaktionssysteme mittels einer magnetisch stabilisierten Wirbelbettelektrode**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte  
DISSERTATION

von  
M. Sc. André Tschöpe  
aus Friedenweiler

Referent: Prof. Dr.-Ing. Matthias Franzreb

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Clemens Posten

Tag der mündlichen Prüfung: 17.06.2021



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -  
Nicht kommerziell - Keine Bearbeitungen 4.0 International Lizenz (CC BY-NC-ND 4.0 DE):  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.de>





# Danksagung

Zunächst gilt mein erster und besonderer Dank meinem hochgeschätzten Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Franzreb für die Möglichkeit dieses Projekt und die Dissertation in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen. Danke für die spannende Aufgabenstellung, für die uneingeschränkte Unterstützung in allen Phasen dieser Arbeit, für die wertvolle fachliche Anleitung und für die Freiheit, um mich auch über fachliche Kompetenzen hinaus weiterzuentwickeln und eigene Ideen zu verfolgen.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Clemens Posten für die Bereitschaft, das Korreferat für diese Arbeit zu übernehmen.

Dem Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS) danke ich herzlich für die finanzielle Unterstützung während meines Auslandsaufenthalts am Massachusetts Institute of Technology (MIT), Cambridge, USA.

Besonderer Dank gilt auch M. Sc. Stefan Heikenwälder, M. Sc. Simon Kühbauch, M. Sc. Maximilian Wyrwoll und M. Sc. Marvin Klaiber die durch ihre Abschlussarbeiten das Gelingen dieser Arbeit tatkräftig unterstützt haben.

Gleichsam bin ich der gesamten Arbeitsgruppe von Prof. Dr.-Ing Franzreb für die angenehme und konstruktive Arbeitsatmosphäre zu Dank verpflichtet. Besonders möchte ich mich bei M. Sc. Carsten-René Arlt, M. Sc. Huyen-Tram Tran, M. Sc. Magdalena Lenz und M. Sc. Robin Wagner für die fachlichen Anregungen und konstruktiven Diskussionen bedanken. Bei Dipl.-Ing. Frank Kirschhöfer möchte ich mich für die großzügige Unterstützung beim Umgang mit den Analysesystemen und bei Dipl.-Ing. Jonas Wohlgemuth für die Bereitstellung von 3D-Druckkapazitäten bedanken.

Annina Wagner möchte ich für die Stunden danken die sie mit Anregungen und Korrekturen verbracht hat.

Zuletzt möchte ich meinen Eltern danken die mich in allen Lebenslagen unterstützt haben. Ohne deren Unterstützung wäre es nicht zu dieser Arbeit gekommen.



# Zusammenfassung

Die Maximierung des Verhältnisses zwischen Elektrodenoberfläche und Lösungsvolumen ermöglicht hohe Umsatzraten in elektrochemischen Prozessen. Der Einsatz von Festbettelektroden und Wirbelbettelektroden aus feinen leitfähigen Partikeln bietet hohe spezifische Oberflächen und vergrößert die verfügbare Elektrodenoberfläche des Reaktionssystems. Für den Fall, dass in elektrochemischen Prozessen Feststoffsuspensionen verwendet werden, neigen Festbettelektroden jedoch zur Verblockung. Wirbelbettelektroden können dagegen in Anwesenheit von Feststoffsuspensionen eine Verblockung des Systems vermeiden, da die Feststoffpartikel das Wirbelbett frei passieren können. Des Weiteren zeigen Wirbelbettelektroden Vorteile in elektrochemischen Prozessen durch niedrige Druckverluste, eine verbesserte Wärmetransporteffizienz und die dadurch resultierende gleichmäßige Temperaturverteilung innerhalb des Reaktionssystems. Allerdings haben Wirbelbettelektroden Schwierigkeiten mit der Kontaktierung der Elektrodenpartikel untereinander sowie zwischen der Stromquelle und der Partikelelektrode. Ziel der vorliegenden Dissertation war es, erstmals ein Reaktorsystem zu entwickeln, welches ein magnetisch stabilisiertes Wirbelbett mit einer elektrochemischen Wirbelbettelektrode kombiniert, um die Bewegungen der Elektrodenpartikel zu kontrollieren und die Kontaktierung der Partikel zu verbessern. Das Reaktorsystem wurde für den Labormaßstab konzipiert und konnte an ein Pump- und online Detektionssystem angeschlossen werden, dass eine unabhängige Kontrolle der Volumenströme in zwei getrennten Elektrodenräumen ermöglichte. Das Magnetfeld zur Überlagerung der Wirbelbettelektrode sollte mit einer externen Elektroschule generiert werden. Die Charakterisierung des Reaktorsystems sollte eine umfassende Grundlagenuntersuchung sowie die Untersuchung der Toleranz gegenüber Feststoffsuspensionen innerhalb von Reaktionslösungen beinhalten.

Die Konzeptionierung des elektrochemischen Reaktorsystems wurde anhand der hydrodynamischen, elektrochemischen und magnetischen Eigenschaften der Elektrodenpartikel durchgeführt und fortlaufend optimiert. Dies führte schließlich zu einem elektrochemischen Reaktoraufbau, welcher aus zwei Elektrodenkammern bestand und die Elektrodenoberflächenvergrößerung für den elektrochemischen Reaktionsprozess in der Arbeitselektrodenkammer zuließ. Zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der Wirbelbettelektrode wurde ein zweites Reaktorsystem auf Grundlage des ersten Systems konzipiert. Die elektrochemischen Reaktorsysteme wurden umfassend charakterisiert. Die Stärke der erzeugten

Magnetfelder wurden mittels Simulation und Feldstärkemessungen bestimmt. Je nach Betriebsmodus konnte mit der Elekterspule eine magnetische Flussdichte von bis zu 30 mT innerhalb der Arbeitselektrodenkammer erzeugt werden, um die magnetischen Elektrodenpartikel zu beeinflussen. Die Elektrodenpartikel bestanden aus Magnetit, Aktivkohle sowie Carbon Black und hatten eine mittlere volumetrische Partikelgröße von 175  $\mu\text{m}$ .

Die umfangreiche Charakterisierung ergab, dass die magnetische Stabilisierung der Wirbelbettelektrode die Kontaktierung der Elektrodenpartikel stark verbessert und die Raum-Zeit Ausbeute des elektrochemischen Reaktionsprozesses optimiert. Der Grad der Verbesserung ist dabei von verschiedenen Parametern abhängig, wie der Stärke des Magnetfeldes, der Expansion des Wirbelbettes und den Elektrodenpartikeleigenschaften. In den experimentellen Versuchsreihen konnte gezeigt werden, dass durch die Anwendung eines Magnetfeldes mit einer moderaten Stärke von 20 mT die wirksame Elektrodenoberfläche des Reaktors um bis zu 400% vergrößert wurde. Hierdurch konnte bei einer Flussrate von 1 mL/min und einer Konzentration der Reaktionslösung von 3 mM eine nahezu vollständige Umsetzung des kontinuierlich zugeführte Reaktanten erreicht werden. Im Flussratenbereich von 2 bis 4 mL/min konnte durch die Erhöhung des Magnetfeldes von 20 auf 30 mT eine zusätzliche Erhöhung der elektrochemischen Umsetzung ermöglicht werden. Jedoch verdeutlichten die Ergebnisse auch, dass nur maximal 10% der geometrischen Gesamtelektrodenoberfläche an der elektrochemischen Umsetzung teilnimmt. Der aktive Bereich der Elektrodenoberfläche befand sich bei allen Versuchsdurchführungen in der Nähe der Kontaktierung durch die Stromquelle.

Einen weiteren Einblick in das Verhalten des Ladungstransportes bzw. des elektrischen Widerstandes der Wirbelbettelektrode ergaben die Leitfähigkeitsuntersuchungen. Hier zeigte sich, dass der magnetische Einfluss auf den elektrischen Gesamtwiderstand der Wirbelbettelektrode einen geringen Effekt hat und den Widerstand um nur einen Wert von bis zu 15% reduzieren kann. In der Nähe der Stromquelle konnte dagegen die magnetische Überlagerung der Wirbelbettelektrode den leitfähigen Partikel-Partikel Kontakt, welcher auf die Kettung der Elektrodenpartikel entlang der Magnetfeldlinien zurückzuführen ist, um 49% verbessern. Eine noch ausgeprägtere Wirkung zeigte der magnetische Einfluss auf die scheinbare elektrische Kapazität der Elektrodenpartikel in der Nähe der Stromquelle. Die elektrische Kapazität korreliert mit der Anzahl der Partikel, welche effektiv mit der Stromquelle kontaktiert sind und zeigt unter dem Einfluss eines Magnetfeldes eine Erhöhung von bis zu 400%.

Des Weiteren wurde in dieser Dissertation erstmals die Toleranz einer Wirbelbettelektrode gegenüber suspendierten, nichtleitenden Feststoffpartikeln untersucht. Ein möglicher Anwendungsfall kann sich in elektrobiotechnologischen Prozessen finden, da hier elektrochemische Reaktionen im Beisein hoher Zellkonzentrationen durchgeführt werden. Die Untersuchungen zeigten, dass die suspendierten Feststoffpartikel mit einer mittleren volumetrischen Partikelgröße von 8,5  $\mu\text{m}$  frei durch das Wirbelbett passieren konnten,

ohne eine Verblockung des Systems zu verursachen. Auf die elektrochemische Umsetzung zeigten die nichtleitenden Feststoffpartikel jedoch einen negativen Effekt. Auch die magnetische Überlagerung konnte den Grad der ursprünglichen elektrochemischen Umsetzung nicht wiederherstellen. So wurde bei einer Magnetfeldstärke von 20 mT, einer Flussrate von 1 mL/min und einer Konzentration der Reaktionslösung von 3 mM die elektrochemische Umsetzung in Anwesenheit einer Feststoffkonzentration von 1 g/L von 92% auf 56% reduziert. Bei höheren Feststoffkonzentrationen nahm der negative Effekt jedoch nur mäßig zu. Trotz des reduzierten Wirkungsgrades der Wirbelbettelektrode in Anwesenheit von nichtleitenden, suspendierten Feststoffen, konnte somit die elektrochemische Modellreaktion erfolgreich durchgeführt werden.

Das in dieser Arbeit entwickelte und charakterisierte Reaktorsystem besitzt gegenüber dem Stand der Technik einer konventionellen Wirbelbettelektrode verschiedene Vorteile. Durch die Kombination der Technik eines magnetisch stabilisierten Wirbelbettes mit einer elektrochemischen Wirbelbettelektrode kann die Fluidisierung der Wirbelbettelektrode kontrolliert und eine Verbesserung der Elektrodenpartikelkontaktierung ermöglicht werden. Letztendlich kann die magnetische Überlagerung der Wirbelbettelektrode zu einer Verbesserung der Raum-Zeit Ausbeute eines elektrochemischen Prozesses führen. Ferner konnte anhand der Ergebnisse gezeigt werden, dass magnetisch stabilisierte Wirbelbettelektroden eine vielversprechende Prozesstechnik für elektrochemische Reaktionen in Anwesenheit höherer Konzentrationen nichtleitender Feststoffe darstellen.



## Abstract

Maximizing the ratio of the electrode surface to solution volume enables high conversion rates in electrochemical processes. The application of fixed bed electrodes and fluidized bed electrodes consisting of fine conductive particles provides high specific surface areas and increases the effective electrode surface of the reaction system. However, if the reaction system is passed through with a solids-containing solution, fixed bed electrodes have a tendency to get blocked. In contrast, fluidized bed electrodes are able to avoid the blockage of the system in the presence of solid suspensions, since the solid particles can pass freely through the fluidized bed. Furthermore, fluidized bed electrodes show advantages in electrochemical processes due to low pressure drops, improved heat transport efficiency and the resulting uniform temperature distribution within the reaction system. However, fluidized bed electrodes have difficulties in the electrical contacting between the electrode particles as well as between the current source and the electrode particle. The aim of this work was to develop, for the first time, a reactor system combining a magnetically stabilized fluidized bed with an electrochemical fluidized bed electrode to control the movements of the electrode particles and to improve the contacting of the particles. The reactor system was designed for laboratory scale and could be connected to a pumping and online detection system, that allowed independent control of the volume flows in two separate electrode compartments. To generate the magnetic field, an external electric coil was used, which superimposed the fluidized bed electrode. The characterization of the reactor system was to provide a fundamental investigation as well as an investigation of the tolerance of fluidized bed electrodes to solid suspensions within reaction solutions.

The conceptual design of the electrochemical reactor system was based on the hydrodynamic, electrochemical and magnetic properties of the electrode particles and was continuously optimized. This finally resulted in an electrochemical reactor design, which consisted of two electrode chambers and allowed the electrode surface enlargement for the electrochemical reaction process in the working electrode chamber. A second reactor system was designed based on the first system to investigate the electrical conductivity of the fluidized bed electrode. The electrochemical reactor systems were thoroughly characterized. The strength of the magnetic fields generated were determined by simulation and field strength measurements. Depending on the operating mode, a magnetic flux density of up to 30 mT could be generated within the working electrode chamber by the

electric coil. The electrode particles consisted of magnetite, activated carbon as well as conductive carbon black and had a mean volumetric particle size of 175  $\mu\text{m}$ .

The characterization showed, that the magnetic stabilization of the fluidized bed electrode significantly improves the contacting of the electrode particles and optimizes the space-time yield of the electrochemical reaction process. The degree of improvement depends on various parameters, such as the strength of the magnetic field, the expansion of the fluidized bed and the electrode particle properties. In the experimental studies, it was shown that the application of a magnetic field with a moderate strength of 20 mT increased the effective electrode surface of the reaction system by up to 400%. This allowed an almost complete conversion of the continuously supplied reactant at a flow rate of 1 mL/min and a reaction solution concentration of 3 mM. In the flow rate range of 2 to 4 mL/min, an additional increase in the electrochemical conversion was made possible by increasing the magnetic field from 20 to 30 mT. However, the results also demonstrated that only a maximum of 10% of the total geometric electrode surface participated in the electrochemical conversion. In all experiments, the active area of the electrode surface was located in the proximity of the contacting by the current source.

A further insight in the behavior of the charge transport or the electrical resistance of the fluidized bed electrode was provided by the conductivity studies. Here, it was found, that the magnetic influence on the total electrical resistance of the fluidized bed electrode has a small effect and can reduce the resistance by only up to 15%. In contrast, in the proximity of the current source, the magnetic superposition of the fluidized bed electrode could improve the conductive particle-particle contact by 49%, which is caused by the chaining of the electrode particles along the magnetic field lines. An even more pronounced effect was demonstrated by the magnetic influence on the apparent electrical capacitance of the electrode particles near the current source. The electrical capacitance correlates with the number of particles effectively in contact with the current source and shows under the influence of a magnetic field an increase of up to 400%.

Furthermore, the tolerance of a fluidized bed electrode to suspended, non-conducting solid particles was investigated for the first time in this work. A possible application can be found in electrobiotechnological processes, where electrochemical reactions are carried out in the presence of high cell concentrations. The studies demonstrated, that the suspended solid particles with an average volumetric particle size of 8.5  $\mu\text{m}$  were able to pass freely through the fluidized bed without causing a blockage of the system. However, on the electrochemical conversion, the non-conductive solid particles showed a negative effect. Even the magnetic superposition could not restore the initial degree of the electrochemical conversion. Thus, at a magnetic field strength of 20 mT, a flow rate of 1 mL/min, a reaction solution concentration of 3 mM and in the presence of a solid concentration of 1 g/L, the electrochemical conversion was reduced from 92% to 56%. However, at higher solid concentrations, the negative effect increased only moderately.

Thus, despite the reduced efficiency of the fluidized bed electrode in the presence of non-conductive suspended solids, the electrochemical model reaction was successfully carried out.

The reactor system developed and characterized in this work has several advantages over the state of the art of a conventional fluidized bed electrode. By combining the technique of a magnetically stabilized fluidized bed with an electrochemical fluidized bed electrode, the fluidization of the fluidized bed electrode can be controlled and an improvement in electrode particle contacting can be achieved. Finally, the magnetic superposition of the fluidized bed electrode can improve the space-time yield of an electrochemical process. Furthermore, the results demonstrated that the magnetically stabilized fluidized bed electrodes are a promising process technique for electrochemical reactions in the presence of higher concentrations of non-conducting solids.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>I</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>III</b>
<b>Formelverzeichnis</b>	<b>VII</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>IX</b>
<b>1. Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretischer Hintergrund</b>	<b>3</b>
2.1. Grundlagen des Magnetismus . . . . .	3
2.1.1. Magnetische Kenngrößen . . . . .	3
2.1.2. Einteilung magnetischer Materialien . . . . .	5
2.1.3. Magnetisierungskurve . . . . .	6
2.1.4. Einfluss der Partikelform . . . . .	7
2.1.5. Magnetfelderzeugung mit Helmholtz-Spulen . . . . .	8
2.2. Grundlagen zu Wirbelschichten . . . . .	11
2.2.1. Allgemeines . . . . .	11
2.2.2. Minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit . . . . .	13
2.2.3. Austragsgeschwindigkeit . . . . .	15
2.2.4. Expansionsverhalten . . . . .	16
2.2.5. Stoffübergangsverhalten . . . . .	17
2.3. Magnetfeld unterstützte Fluidisierung . . . . .	19
2.3.1. Magnetisch stabilisierte Wirbelbetten (MSFB) . . . . .	21
2.3.2. Bettstruktur von magnetisch stabilisierten Wirbelbetten . . . . .	22
2.4. Grundlagen der Elektrochemie . . . . .	24
2.4.1. Aufbau einer elektrochemischen Zelle . . . . .	24
2.4.2. Chemischer Prozess: Elektrolyse . . . . .	25
2.4.3. Fundamental Gleichungen . . . . .	26
2.4.4. Elektroanalytische Methoden . . . . .	28
2.5. Elektrochemische Reaktoren . . . . .	32
2.5.1. Reaktorgrundtypen in der Elektrochemie . . . . .	32

2.5.2.	Separatoren . . . . .	33
2.5.3.	Elektroden . . . . .	34
2.5.4.	Wirbelbettreaktoren . . . . .	35
<b>3.</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>41</b>
3.1.	Messinstrumente und Geräte . . . . .	41
3.2.	Chemikalien . . . . .	42
3.3.	Software . . . . .	42
3.4.	Magnetische Elektrodenpartikel . . . . .	43
3.4.1.	Herstellungsmethode . . . . .	43
3.5.	Partikelcharakterisierung . . . . .	44
3.5.1.	Bestimmung der volumetrischen Partikelgrößenverteilung . . . . .	44
3.5.2.	Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften . . . . .	44
3.5.3.	Oberflächencharakterisierung mittels ESEM . . . . .	45
3.5.4.	Bestimmung der Leitfähigkeit einer trockenen Partikelschüttung . . . . .	45
3.6.	Elektrodenherstellung . . . . .	47
3.7.	Helmholtz-Spule . . . . .	48
3.7.1.	Experimentelle Charakterisierung . . . . .	48
3.7.2.	Magnetfeldsimulation . . . . .	48
3.8.	Strömungssimulation der Gegenelektrodenkammer . . . . .	50
3.9.	Experimenteller Aufbau . . . . .	51
3.9.1.	Charakterisierung des Reaktionssystems . . . . .	52
3.9.2.	Leitfähigkeitsbestimmung der Wirbelbettelektrode . . . . .	54
3.9.3.	Bestimmung der Wirbelbettexpansion . . . . .	55
3.9.4.	Einfluss suspendierter Feststoffe auf Wirbelbettelektroden . . . . .	56
3.10.	Reaktorexperimente . . . . .	59
3.10.1.	Charakterisierung des Reaktionssystems . . . . .	59
3.10.2.	Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der Wirbelbettelektrode . . . . .	61
3.10.3.	Einfluss suspendierter Feststoffpartikel auf Wirbelbettelektroden . . . . .	62
3.11.	Analysemethoden und mathematische Verfahren . . . . .	65
3.11.1.	Bestimmung der elektrochemischen Umsetzung: Redoxelektrode . . . . .	65
3.11.2.	Berechnung des theoretischen maximalen Stroms . . . . .	66
3.11.3.	Berechnung der effektiven Elektrodenoberfläche . . . . .	66
3.11.4.	Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten . . . . .	67
3.11.5.	Berechnung des spezifischen Widerstandes . . . . .	68
3.11.6.	Berechnung der Kapazität der R-CPE Elemente . . . . .	68
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>69</b>
4.1.	Aufbau des Reaktionssystems . . . . .	69
4.1.1.	Anforderungen an das System . . . . .	70

4.1.2.	Allgemeiner Aufbau . . . . .	72
4.1.3.	Elektrochemischer Wirbelbettreaktor . . . . .	74
4.1.4.	Fluidik der Gegenelektrodenkammer . . . . .	77
4.1.5.	Modul zur Magnetfelderzeugung . . . . .	79
4.1.6.	Spezialfall: Reaktor zur Leitfähigkeitsmessung . . . . .	82
4.2.	Elektrodenpartikel . . . . .	84
4.2.1.	Partikelgrößenverteilung . . . . .	85
4.2.2.	Magnetische Eigenschaften . . . . .	86
4.2.3.	Leitfähigkeit der trockenen Partikel . . . . .	86
4.3.	Charakterisierung des Reaktionssystems . . . . .	87
4.3.1.	Expansionsverhalten der Wirbelbettelektrode . . . . .	87
4.3.2.	Funktionalität des Elektrodensystems: Zyklische Voltammetrie . . . . .	89
4.3.3.	Funktionalität des Reaktionssystems: Chronoamperometrie . . . . .	91
4.3.4.	Einfluss der angewendeten Partikelmenge . . . . .	100
4.3.5.	Einfluss unterschiedlicher Magnetfeldstärken . . . . .	102
4.3.6.	Fazit . . . . .	103
4.4.	Elektrische Leitfähigkeit der Partikelelektrode . . . . .	105
4.4.1.	Chronoamperometrische Untersuchungen . . . . .	105
4.4.2.	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) . . . . .	108
4.4.3.	Fazit . . . . .	116
4.5.	Einfluss suspendierter Feststoffe auf Wirbelbettelektroden . . . . .	117
4.5.1.	Einfluss feststoffhaltiger Reaktionslösungen . . . . .	117
4.5.2.	Leitfähigkeit der Wirbelbettelektrode . . . . .	123
4.5.3.	Einfluss der Flussrate . . . . .	128
4.5.4.	Fazit . . . . .	130
<b>5.</b>	<b>Gesamtfazit und Ausblick</b>	<b>131</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>135</b>
	<b>Anhang</b>	<b>145</b>
A.	Konstruktionsskizzen wichtiger Komponenten . . . . .	145
A.1.	Partikelmesszelle . . . . .	145
A.2.	Redoxelektrodenzelle . . . . .	149
A.3.	Elektrochemischer Wirbelbettreaktor . . . . .	151
A.4.	Reaktor zur Leitfähigkeitsmessung . . . . .	158
B.	Charakterisierung des Reaktionssystems . . . . .	160
B.1.	Vergleich der Berechnungsarten der elektrochemischen Ausbeute . . . . .	160
B.2.	Einfluss der Partikelmasse . . . . .	161

C.	Elektrische Leitfähigkeit der Partikelelektrode . . . . .	162
C.1.	Beispiel: EIS-Messungen . . . . .	162
C.2.	Zusätzliche Parameter zur Berechnung der CPE-Elemente . . . . .	162
C.3.	Kapazitive Ladungsmenge der Elektrodenpartikel . . . . .	163

<b>Publikationen</b>		<b>165</b>
----------------------	--	------------

# Tabellenverzeichnis

2.1. Einteilung magnetischer Materialien . . . . .	5
2.2. Einteilung ferro- und ferrimagnetischer Stoffe nach deren Koerzitivfeldstärke	7
2.3. Korrelationen des Stoffübergangs in Wirbelschichten . . . . .	18
3.1. Messinstrumente und Geräte mit Hersteller . . . . .	41
3.2. Eingesetzte Chemikalien . . . . .	42
3.3. Auflistung der verwendeten Software . . . . .	42
3.4. Parameter der Helmholtz-Spule . . . . .	49
4.1. Liste des im Reaktorsystem verwendeten Zubehörs . . . . .	76
4.2. Zusatzliste des im Reaktorsystem verwendeten Zubehörs . . . . .	84
4.3. Berechnete Parameter des elektrischen Ersatzschaltbildes . . . . .	114
C.1. Zusätzliche Parameter zur Berechnung der CPE-Elemente . . . . .	162



# Abbildungsverzeichnis

2.1. Magnetisierungskurve eines ferromagnetischen Stoffes . . . . .	7
2.2. Beispiel: Helmholtz-Spule . . . . .	10
2.3. Eigenschaften einer Wirbelschicht . . . . .	11
2.4. Verschiedene Strömungszustände der Wirbelschichten . . . . .	12
2.5. Magnetfeldorientierung eines magnetisch unterstützten Wirbelbettes . . . . .	20
2.6. Magnetisch unterstützte Wirbelbetten: MSFB und MStrB . . . . .	20
2.7. MSFB Bettstrukturen nach Rosensweig . . . . .	23
2.8. Aufbau einer elektrochemischen Zelle . . . . .	24
2.9. Zykelvoltammogramm einer reversiblen Redoxreaktion . . . . .	30
2.10. Illustration eines Nyquist-Plot . . . . .	31
2.11. Reaktortypen in der Elektrochemie . . . . .	32
2.12. Typen von Partikelelektroden . . . . .	35
2.13. Schema des Ladungstransportes einer Wirbelbettelektrode . . . . .	37
2.14. Ladungstransporthauptmechanismen innerhalb einer Wirbelbettelektrode . . . . .	39
3.1. Partikelmesszelle zur Leitfähigkeitsmessung . . . . .	46
3.2. Allgemeiner experimenteller Aufbau des Reaktionssystems . . . . .	52
3.3. Aufbau des Reaktionssystems: Elektrochemische Reaktionsprozesse . . . . .	53
3.4. Aufbau der Redoxelektrodenzelle . . . . .	54
3.5. Aufbau des Reaktionssystems: Leitfähigkeitsbestimmung . . . . .	55
3.6. Aufbau des Reaktionssystems: Elektrochemische Reaktionsprozesse . . . . .	56
3.7. Aufbau der Reaktionssysteme: Feststoffhaltigen Reaktionslösungen . . . . .	57
3.8. Experimenteller Aufbau: Feststoffhaltige Feed-Lösungen . . . . .	58
3.9. Eigenschaften von Amberger Kaolin . . . . .	63
3.10. Kalibrationsgeraden zur Bestimmung der Kaliumferricyanid-Konzentration . . . . .	65
4.1. Konzept des elektrochemischen, magnetisch stabilisierten Wirbelbettreaktors . . . . .	70
4.2. Allgemeiner Aufbau des Reaktorsystems . . . . .	73
4.3. Schematischer Aufbau des elektrochemische Wirbelbettreaktors . . . . .	75
4.4. Strömungsraum der Gegenelektrodenkammer . . . . .	78
4.5. Simulation der Strömungsgeschwindigkeit im Gegenelektrodenraum . . . . .	78
4.6. Magnetfeld der Helmholtz-Spule . . . . .	80

4.7. Schematischer Aufbau des Wirbelbettreaktors zur Leitfähigkeitsbestimmung	83
4.8. Eigenschaften der Elektrodenpartikel . . . . .	84
4.9. Relative Expansion der fluidisierten Wirbelbettelektrode . . . . .	88
4.10. Zyklisches Voltammogramm mit und ohne Partikelelektrode . . . . .	90
4.11. Elektrochemische Charakterisierung des „leeren“ Reaktorsystems . . . . .	92
4.12. Ausbeute und effektive Elektrodenoberfläche der Wirbelbettelektrode . . . . .	95
4.13. Ausbeute und effektive Elektrodenoberfläche der MSFB-Elektrode . . . . .	98
4.14. Vergleich einer Wirbelbettelektrode und MSFB-Elektrode . . . . .	100
4.15. Einfluss unterschiedlicher Partikelmassen auf die Wirbelbettelektrode . . . . .	101
4.16. Effekt der Magnetfeldintensitätsvariation auf die Wirbelbettelektrode . . . . .	102
4.17. Ohmscher Widerstand innerhalb einer Wirbelbettelektrode . . . . .	106
4.18. EIS-Messungen der magnetisch überlagerten Wirbelbettelektrode . . . . .	109
4.19. Ladungstransport und elektrisches Ersatzschaltbild einer Wirbelbettelektrode	112
4.20. Partikelanordnung des Wirbelbettes mit und ohne Magnetfeldüberlagerung	115
4.21. Feststoffpartikeleinfluss: Ausbeute einer Wirbelbettelektrode . . . . .	118
4.22. Feststoffpartikeleinfluss: Ausbeute einer MSFB-Elektrode . . . . .	121
4.23. Ladungstransport einer mit Suspension durchströmten Wirbelbettelektrode	124
4.24. Feststoffpartikeleinfluss: Ohmscher Widerstand einer Wirbelbettelektrode	126
4.25. Feststoffpartikeleinfluss: Einfluss der Flussrate auf eine Wirbelbettelektrode	128
A.1. Konstruktionsskizze des Partikelmesszellenbodens . . . . .	145
A.2. Konstruktionsskizze des Partikelmesszellenzylinders . . . . .	146
A.3. Konstruktionsskizze des Dichtungsstopfens der Partikelmesszelle . . . . .	146
A.4. Konstruktionsskizze des Elektrodenstopfens der Partikelmesszelle . . . . .	147
A.5. Konstruktionsskizze des Elektrodenstopfen 2 der Partikelmesszelle . . . . .	147
A.6. Konstruktionsskizze des Stopfens zur Fixierung der Partikelmesszelle . . . . .	148
A.7. Konstruktionsskizze des Abstandshalters der Partikelmesszelle . . . . .	148
A.8. Konstruktionsskizze der Redoxelektrodenzelle . . . . .	149
A.9. Konstruktionsskizze des Redoxelektrodenstopfens . . . . .	150
A.10. Konstruktionsskizze des Wirbelbettreaktorbodens . . . . .	151
A.11. Konstruktionsskizze der inneren Zylinderkammer des Wirbelbettreaktors . . . . .	152
A.12. Konstruktionsskizze der äußeren Zylinderkammer des Wirbelbettreaktors . . . . .	153
A.13. Konstruktionsskizze des Wirbelbettreaktordeckels . . . . .	154
A.14. Konstruktionsskizze des Arbeitselektrodenstopfens . . . . .	155
A.15. Konstruktionsskizze des Dichtungsstopfens der Partikelmesszelle . . . . .	155
A.16. Konstruktionsskizze des Referenzelektrodenstopfens . . . . .	156
A.17. Konstruktionsskizze der Rohrmutter . . . . .	156
A.18. Konstruktionsskizze des Gegenelektrodenstopfens . . . . .	157
A.19. Konstruktionsskizze des Auslasses der Gegenelektrodenkammer . . . . .	157
A.20. Konstruktionsskizze der Fluidisierungskammer . . . . .	158

---

A.21. Konstruktionskizze des Deckels des Reaktors zur Leitfähigkeitsmessung . . . . .	159
A.22. Konstruktionskizze des Referenzelektrodenstopfens (Leitfähigkeitsmessung)	159
B.23. Vergleich der Berechnungsarten der elektrochemischen Ausbeute . . . . .	160
B.24. Partikelmasseneinfluss bei einem Potential von -0,6 V . . . . .	161
B.25. Partikelmasseneinfluss bei einem Potential von -0,2 V . . . . .	161
C.26. Beispiel: EIS-Messungen und angepasste Daten . . . . .	162
C.27. Kapazitive Ladungsmenge der Elektrodenpartikel . . . . .	163



# Formelverzeichnis

## Lateinische Formelzeichen

$a$	Aktivität [ $molL^{-1}$ ]	$I$	Stromstärke [ $A$ ]
$A$	Fläche [ $m^2$ ]	$j$	Stromdichte [ $Am^{-2}$ ]
$Ar$	Archimedes-Zahl [-]	$j_0$	Austauschstromdichte [ $Am^{-2}$ ]
$A_v$	Elektrodenoberfläche pro Reaktorvolumen [ $m^{-1}$ ]	$J$	Polarisation [ $T$ ]
$B$	Magnetische Flussdichte [ $T$ ]	$l_{Abstand}$	Elektrodenabstand [ $m$ ]
$c$	Konzentration [ $molL^{-1}$ ]	$L$	Länge [ $m$ ]
$c_0$	Anfangskonzentration [ $molL^{-1}$ ]	$M$	Magnetisierung [ $Am^{-1}$ ]
$c_w$	Widerstandsbeiwert [-]	$M_r$	Magnetische Remanenz [ $Am^2kg^{-1}$ ]
$C$	Kapazität [ $F$ ]	$M_s$	Sättigungsmagnetisierung [ $Am^2kg^{-1}$ ]
$d_p$	Partikeldurchmesser [ $m$ ]	$n$	Stoffmenge [ $mol$ ]
$\bar{d}_p$	Sauterdurchmesser [ $m$ ]	$N$	Windungszahl [-]
$d_D$	Spulendrahtdurchmesser [ $m$ ]	$\dot{N}$	Molarer Stoffstrom [ $mols^{-1}$ ]
$D$	Diffusionskoeffizient [ $m^2s^{-1}$ ]	$p$	Druck [ $Nm^{-2}$ ]
$D_m$	Demagnetisierungsfaktor [-]	$R$	Universelle Gaskonstante [ $Jmol^{-1}K^{-1}$ ]
$D_H$	Optimaler Spulenabstand [ $m$ ]	$R_W$	Elektrischer Widerstand [ $\Omega$ ]
$e_z$	Äquivalenzzahl der Elektroden [-]	$R_s$	Spulenradius [ $m$ ]
$E$	Elektrodenpotential [ $V$ ]	$R_a$	Außenradius [ $m$ ]
$E_0$	Standardelektrodenpotential [ $V$ ]	$Re$	Reynolds-Zahl [-]
$E_{eq}$	Gleichgewichtspotential [ $V$ ]	$R_i$	Innenradius [ $m$ ]
$\tilde{E}_G$	Magnetkennzahl [-]	$R_m$	Mittlerer Radius [ $m$ ]
$F$	Faraday-Konstante [ $Asmol^{-1}$ ]	$Sc$	Schmidt-Zahl [-]
$F_K$	Kraft [ $N$ ]	$Sh$	Sherwood-Zahl [-]
$F_A$	Auftriebskraft [ $N$ ]	$t$	Zeit [ $s$ ]
$F_G$	Gewichtskraft [ $N$ ]	$T$	Temperatur [ $K$ ]
$F_R$	Strömungswiderstand [ $N$ ]	$u$	Strömungsgeschwindigkeit [ $ms^{-1}$ ]
$F_{Wicklung}$	Füllfaktor der Spule [-]	$u_{mf}$	Minimale Fluidisierungsgeschwin- digkeit [ $ms^{-1}$ ]
$g$	Erdbeschleunigung [ $ms^{-2}$ ]	$u_s$	Sinkgeschwindigkeit [ $ms^{-1}$ ]
$\Delta G_0$	Änderung der Gibbs-Energie (Standardbedingung) [ $Jmol^{-1}$ ]	$U$	Spannung [ $V$ ]
$h$	Höhe [ $m$ ]	$V$	Volumen [ $m^3$ ]
$H$	Magnetische Feldstärke [ $Am^{-1}$ ]	$\dot{V}$	Volumenstrom [ $m^3s^{-1}$ ]
$H_0$	Äußeres Magnetfeld [ $Am^{-1}$ ]	$x$	Kartesische Koordinate
$H_c$	Koerzitivfeldstärke [ $Am^{-1}$ ]	$z$	Kartesische Koordinate
$H_d$	Demagnetisierungsfeld [ $Am^{-1}$ ]	$Z'$	Realer Widerstand [ $\Omega$ ]
$H_i$	Inneres Magnetfeld [ $Am^{-1}$ ]	$Z''$	Imaginärer Widerstand [ $\Omega$ ]
$H_s$	Sättigungsfeldstärke [ $Am^{-1}$ ]		

Griechische Formelzeichen

$\alpha_k$	Kathodischer Ladungstransferkoeffizient [-]
$\alpha_a$	Anodischer Ladungstransferkoeffizient [-]
$\beta$	Stoffübergangskoeffizient [ $ms^{-1}$ ]
$\delta$	Diffusionsschichtdicke [ $m$ ]
$\varepsilon$	Porosität [-]
$\varepsilon_{mf}$	Porosität am Lockerungspunkt [-]
$\eta$	Dynamische Viskosität [ $Nsm^{-2}$ ]
$\mu_0$	Magnetische Feldkonstante [ $NA^{-2}$ ]
$\mu_r$	Permeabilitätszahl [-]
$\nu$	Kinematische Viskosität [ $m^2s^{-1}$ ]
$\Theta$	Überspannung [ $V$ ]
$\rho_f$	Fluidichte [ $kgm^{-3}$ ]
$\rho_p$	Partikeldichte [ $kgm^{-3}$ ]
$\varsigma$	Spezifischer Widerstand [ $\Omega m$ ]
$\varphi_s$	Sphärizität [-]
$\chi$	Magnetische Suszeptibilität [-]
$\chi_i$	Intrinsische Suszeptibilität [-]
$\omega$	Frequenz [ $Hz$ ]

# Abkürzungsverzeichnis

<b>AD</b>	Außendurchmesser
<b>AGM</b>	Alternating-Gradient Magnetometer
<b>CCD</b>	Charge-Coupled Device
<b>eff.</b>	effektive
<b>EIS</b>	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
<b>ESEM</b>	Environmental Scanning Electron Microscope
<b>EPDM</b>	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
<b>FPLC</b>	Fast Protein Liquid Chromatography
<b>FPM</b>	Fluorkautschuk
<b>ID</b>	Innendurchmesser
<b>MSFB</b>	Magnetically Stabilized Fluidized-Bed
<b>MStrB</b>	Magnetically Stirred Bed
<b>NBR</b>	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk
<b>PEEK</b>	Polyetheretherketon
<b>PTFE</b>	Polytetrafluorethylen
<b>UV</b>	Ultraviolettstrahlung



# 1. Einleitung und Zielsetzung

Elektrochemische Prozesse finden an der Grenzfläche zwischen Elektrode und der sie umgebener Lösung statt. Um höhere elektrochemische Umsatzraten zu erreichen, muss das Verhältnis zwischen der aktiven Elektrodenoberfläche und dem Lösungsvolumen maximiert werden [1]. Feine partikelbasierte Elektroden können dieses Verhältnis vergrößern und die aktive Elektrodenoberfläche eines elektrochemischen Systems maximieren [1, 2]. Eine besondere Art einer Partikelelektrode ist dabei die Wirbelbettelektrode. Diese basiert auf feinen, fluidisierten Partikeln und vereint in elektrochemischen Prozessen die Vorteile einer großen spezifischen Oberfläche, eines niedrigen Druckverlustes und einer Toleranz gegenüber Feststoffsuspensionen [3, 4]. Neben diesen Vorteilen haben Wirbelbettelektroden in Bezug auf die Stoff- und Wärmetransporteffizienz, sowie der gleichmäßigen Temperaturverteilung innerhalb des Reaktionssystems große Aufmerksamkeit erhalten [5]. Jedoch zeigen elektrochemische Prozesse, in denen eine Wirbelbettelektrode verwendet wird, Schwierigkeiten in der kontrollierten Fluidisierung des Partikelbettes. Hierdurch wird die Kontaktierung der einzelnen Elektrodenpartikel untereinander sowie mit der Stromquelle der Partikelelektrode negativ beeinflusst [4, 6, 7, 8]. Die Kontaktierung der einzelnen Elektrodenpartikel ist dabei abhängig von dem Expansionszustand des Wirbelbettes, welcher unter anderem von der Strömungsgeschwindigkeit der Feed-Lösung beeinflusst wird. Letztendlich wird der Partikelkontakt der einzelnen Elektrodenpartikel untereinander mit steigender Strömungsgeschwindigkeit reduziert [4, 6, 9]. Des Weiteren beeinflusst der Expansionszustand des Wirbelbettes den elektrischen Widerstand des Partikelbettes. Steigt der Expansionszustand des Elektrodenbettes wird auch der elektrische Widerstand entlang der Länge des Elektrodenbettes erhöht. Hierdurch verstärkt sich innerhalb des Elektrodenbettes der Spannungsabfall und nur ein kleiner Anteil der Partikelelektrode kann an der elektrochemischen Umsetzung aktiv mitwirken [10, 11].

Eine Möglichkeit die Kontaktierung der einzelnen Elektrodenpartikel untereinander zu verbessern, kann mit der Verwendung einer gepackten Elektrode erreicht werden, einer

sogenannten Festbettelektrode. Festbettelektroden besitzen aber nicht alle Vorteile einer Wirbelbettelektrode und neigen bei der Durchströmung mit Feststoffsuspensionen zur Verblockung. Eine Toleranz gegenüber Feststoffsuspensionen kann besonders für elektrobiotechnologische Reaktoren interessant sein, in denen elektrochemische Reaktionen in Anwesenheit hoher Zellkonzentrationen durchgeführt werden.

Ein weiterer Themenbereich, welcher die kontrollierte Fluidisierung von Wirbelbetten thematisiert, ist die magnetisch unterstützte Fluidisierung von Wirbelbetten. Für den Fall einer magnetisch unterstützten Fluidisierung wird außerhalb des Wirbelbettreaktors eine Helmholtz-Spule platziert. Das Magnetfeld, welches von der Helmholtz-Spule generiert wird, beeinflusst dabei die magnetischen Partikel innerhalb des Reaktors. Je nach Art der magnetischen Beeinflussung können unterschiedliche Operationsmodi im Reaktor realisiert werden [12, 13, 14, 15, 16, 17]. In einem magnetisch stabilisierten Wirbelbettreaktor (MSFB) wird das Magnetfeld durch Gleichspannung erzeugt, wodurch ein zeitinvariantes Magnetfeld generiert wird. Hierdurch werden die unkontrollierten Bewegungen der einzelnen magnetischen Partikel stark unterdrückt und die Partikel richten sich entsprechend der magnetischen Feldlinien aus [12, 18, 19]. In einem sogenannten magnetically stirred bed (MStrB) wird dagegen das Magnetfeld durch eine Wechselspannung erzeugt, wodurch ein alternierendes zeitabhängiges Magnetfeld auftritt. Hier werden die unkontrollierten Bewegungen der einzelnen Partikel innerhalb des Reaktors verstärkt. In Abhängigkeit des Magnetfeldes, der Frequenz und der Flussrate kann dabei das Rotationsmoment der Partikel beeinflusst werden, sodass sich bei diesem Operationsmodus verbesserte Stoffübergangsraten von bis zu einem Faktor Vier, im Vergleich zu konventionellen Wirbelbetten, ergeben [12, 13, 17].

Ziel dieser Dissertation war es, erstmals ein Reaktorsystem zu entwickeln, welches ein magnetisch stabilisiertes Wirbelbett mit einer elektrochemischen Wirbelbettelektrode kombiniert, um die Bewegungen der Elektrodenpartikel zu kontrollieren und die Kontaktierung der Partikel miteinander sowie mit der Stromquelle zu verbessern. Letztendlich sollte die Verbesserung des Partikel-Partikel Kontaktes und des Partikel-Stromquelle Kontaktes eine Vergrößerung des aktiven Bereiches der Elektrodenoberfläche ermöglichen und darauffolgend die Raum-Zeit Ausbeute des elektrochemischen Prozesses optimieren. Aufgrund der Tatsache, dass dieser Ansatz eines elektrochemischen, magnetisch beeinflussten Wirbelbettreaktors neu ist, wurde eine umfassende Grundlagenuntersuchung durchgeführt. Hierfür wurde das elektrochemische Reaktorsystem anhand einer elektrochemischen Modellreaktion sowie einer Studie zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der Wirbelbettelektrode charakterisiert. Zudem sollte ein Anwendungsfall für das neue Reaktionssystem untersucht werden, welcher erstmals den Einfluss von suspendierten Feststoffpartikeln innerhalb einer Reaktionslösung auf die Wirbelbettelektrode beschreibt. Die Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens der Wirbelbettelektrode sollte die Anwendbarkeit des neuen Reaktorsystems für elektrochemische Prozesse prüfen.

## 2. Theoretischer Hintergrund

### 2.1. Grundlagen des Magnetismus

Alle Erscheinungen des magnetischen Feldes und seiner Auswirkung auf Materie wird über das physikalische Phänomen Magnetismus zusammengefasst. Dabei werden die Kräfte, welche von einem Magneten erzeugt werden, als magnetisches Feld bezeichnet. Die magnetischen Felder werden durch die magnetischen Momente der Elementarteilchen und durch die Migration von elektrischer Ladung generiert. Als typisches Beispiel kann der Dauermagnet bzw. ein stromdurchflossener Leiter genannt werden. Hierbei erscheinen magnetische Felder immer in Verbindung mit elektrischen Feldern. Die Gesamtheit der elektrischen und magnetischen Phänomene wird auf der Grundlage einer Feldtheorie durch die Maxwellschen Gleichungen beschrieben [20, 21, 22].

#### 2.1.1. Magnetische Kenngrößen

Ein stromdurchflossener Leiter erzeugt ein Magnetfeld, wobei die Feldlinien dieses Magnetfeldes senkrecht zum Stromleiter liegen und eine Fläche konzentrischer Kreise bilden. Wird der Leiter mit einem äußeren Magnetfeld überlagert, wirkt eine Kraft  $F_K$  auf den Leiter. Hierbei ist das Magnetfeld orthogonal zu dessen Feldlinien angeordnet. Diese Kraft steht senkrecht zur Stromrichtung und wird durch Gleichung 2.1 beschrieben [20, 21, 22].

$$F_K = B \cdot I \cdot L \quad (2.1)$$

$B$  stellt die magnetische Flussdichte sowie die Induktion des Magnetfeldes dar und besitzt die Einheit Tesla. Die magnetische Flussdichte lässt sich aus der Kraft  $F_K$ , der Stromstärke  $I$  und der Länge des Leiters  $L$  bestimmen. Des Weiteren ist die magnetische Flussdichte  $B$  ein Vektor, welcher, analog zum Magnetfeld, die gleiche Richtung besitzt. Der Vektor der magnetischen Flussdichte steht dabei senkrecht zur Kraft- und

Stromrichtung. Eine weitere Größe zur Beschreibung des Magnetfeldes stellt die magnetische Feldstärke  $H$  dar. Die magnetische Feldstärke  $H$  lässt sich auf Grundlage des Durchflutungsgesetzes, 1. Maxwell'sche Gleichung der Magnetostatik, herleiten [22]. Innerhalb einer stromdurchflossenen Spule entspricht die magnetische Feldstärke  $H$  der Gleichung 2.2.

$$H = I \cdot \frac{N}{L} \quad (2.2)$$

Hierbei beschreibt  $I$  die Stromstärke,  $N$  die Anzahl der Windungen und  $L$  die Länge der Spule. Die magnetische Feldstärke  $H$  wird in der Einheit A/m angegeben und stellt, gleich der magnetischen Flussdichte, einen Vektor derselben Richtung dar. Ein Zusammenhang zwischen der magnetischen Flussdichte und magnetische Feldstärke besteht in der Form:

$$B = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot H \quad (2.3)$$

$$\mu_0 = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \frac{V \cdot s}{A \cdot m} \quad (2.4)$$

Dabei ist  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante und  $\mu_r$  die Permeabilitätszahl. Der Wert der magnetischen Feldkonstante  $\mu_0$  kann Gleichung 2.4 entnommen werden und entspricht der Permeabilität im Vakuum [22].  $\mu_r$  beschreibt dagegen den abschwächenden bzw. verstärkenden Einfluss von Materie in einer Spule. In manchen Fällen wird darauf verwiesen, dass die Permeabilität nicht immer als linear angesehen werden kann und nicht konstant ist. Hier wird die Schreibweise  $\mu_r = \mu(H)$  verwendet [20]. Bei Luft oder Vakuum innerhalb einer Spule wird die Permeabilitätszahl als Eins angenommen. Durch das Einbringen von Materie in ein magnetisches Feld, wird diese magnetisiert und es tritt eine Änderung der magnetischen Flussdichte innerhalb der Materie auf. Die Änderung der magnetische Flussdichte kann dabei als Polarisation  $J$ , siehe Gleichung 2.5, oder durch die Magnetisierung  $M$  eines Stoffes, siehe Gleichung 2.6, ausgedrückt werden [20, 21, 22].

$$B = \mu_0 \cdot H + J = \mu_0 \cdot (M + H) \quad (2.5)$$

Die Magnetisierung  $M$  ist die scheinbare Erhöhung der magnetischen Feldstärke, welche durch Einbringen eines Stoffes in das Magnetfeld erreicht wird [20].

$$M = H_{Materie} - H_{Vakuum} \quad (2.6)$$

Bei einer Vielzahl von Stoffen ist die magnetische Polarisation  $J$  oder auch Magnetisierung  $M$  proportional zur magnetischen Feldstärke. Hier gilt Gleichung 2.7. Eine Ausnahme

bilden die ferro- bzw. ferrimagnetischen Substanzen, bei denen die Polarisation nicht proportional und die Permeabilitätszahl eine Funktion der magnetischen Feldstärke  $H$  ist [20, 21, 22].

$$J = \chi \cdot \mu_0 \cdot H \quad (2.7)$$

Der eingeführte Proportionalitätsfaktor wird magnetische Suszeptibilität  $\chi$  genannt und ist eine dimensionslose Größe. Ein Zusammenhang zur Permeabilitätszahl lässt sich aus Gleichung 2.8 entnehmen.

$$\chi = \mu_r - 1 \quad (2.8)$$

In neuerer Literatur lassen sich für die magnetischen Feldstärke  $H$  und Flussdichte  $B$  andere Bezeichnungen finden, siehe Gerthsen [21] und Griffiths [23]. Hier wird  $H$  als magnetische Erregung oder H-Feld beschrieben und  $B$  als magnetisches Feld [21, 23].

### 2.1.2. Einteilung magnetischer Materialien

Magnetismus beruht auf der Bewegung elektrischer Ladungen. Innerhalb magnetischer Materialien kreisen Elektronen um Atomkerne. Auf makroskopischer Sicht können diese als magnetische Dipole behandelt werden. Aufgrund der zufälligen Orientierung der Atome, heben sich normalerweise die magnetischen Dipole auf. Durch die magnetische Überlagerung eines Materials, richten sich die magnetischen Dipole teilweise gleich aus. Hierdurch wird das Material magnetisch polarisiert beziehungsweise magnetisiert. Dabei werden paramagnetische Materialien parallel und diamagnetische Materialien entgegengesetzt der magnetischen Flussdichte  $B$  magnetisiert [23]. Die unterschiedlichen Magnetisierungsarten der magnetischen Materialien lassen sich, anhand der Größe ihrer Stoffkennwerte  $\chi$  und  $\mu_r$ , in die Gruppen dia-, para-, ferro- und ferrimagnetische Materialien einteilen (siehe Tabelle 2.1).

**Tabelle 2.1.:** Einteilung magnetischer Materialien nach [22]

Einteilung		
diamagnetische Materialien	$\mu_r < 1$	$\chi < 0$
paramagnetische Materialien	$\mu_r > 1$	$\chi > 0$
ferro- und ferrimagnetische Materialien	$\mu_r \gg 1$	

Die Werte der magnetischen Suszeptibilität sind für dia- und paramagnetische Stoffe im Vergleich zu ferri- und ferromagnetischen Stoffen sehr klein. Im technischen Sinne gelten diese Materialien als nicht magnetisch. Auch besitzen diese Stoffe eine konstante Suszeptibilität, wodurch die Magnetisierung proportional zur magnetischen Feldstärke  $H$  ist. Bei

diamagnetischen Materialien kommt es zu einer Schwächung des Magnetfeldes, während paramagnetische Stoffe eine Verstärkung erzeugen. Im Gegensatz dazu ist die Permeabilität von ferro- und ferrimagnetischen Stoffen eine Funktion der magnetischen Feldstärke und nicht konstant [20, 22]. Zudem haben ferromagnetische Stoffe einen stärker ausgeprägten Magnetismus. Dabei tritt vorwiegend bei den drei Materialien Eisen, Kobalt und Nickel Ferromagnetismus auf. Es gibt aber auch seltene Erden, z.B.: Gadolinium, die diese Eigenschaft besitzen. Bei ferro- bzw. ferrimagnetischen Stoffen sind die magnetischen Momente aller Atome in kleinen Bereichen, den sogenannten Weiss-Bezirken, parallel ausgerichtet. Hier sind die Wechselwirkungen zwischen den Atomen so stark, dass ohne magnetische Überlagerung des Materials dieser Effekt auftritt. Ohne Magnetfeld ist die Orientierung der Weiss-Bezirke willkürlich verteilt, wodurch das Material im Gesamten als nicht magnetisch scheint. Wird das Material von einem Magnetfeld überlagert, richten sich dagegen die magnetischen Momente aller Weiss-Bezirke nach dem Magnetfeld aus, bis sich beim Erreichen der Sättigungsfeldstärke  $H_s$  eine maximale Magnetisierung  $M_s$  einstellt. Im Gegensatz zu para- und diamagnetischen Materialien hängt die Magnetisierung von ferromagnetischen Materialien nicht nur von der magnetischen Feldstärke, sondern auch von der Form und Geschichte des Materials ab. Hierdurch bleibt ein ferromagnetisches Material nach der Entfernung des äußeren Magnetfeldes magnetisiert. Neben den ferromagnetischen Stoffen, bei denen eine parallele Ausrichtung der magnetischen Momente herrscht, gibt es zusätzlich die ferrimagnetischen Materialien. Anstatt der parallelen Ausrichtung, richten sich die magnetischen Momente von unterschiedlichen, kristallinen Teilgittern des Materials entgegengesetzt aus. Hierdurch kompensieren sich teilweise die magnetischen Momente [20, 22, 24].

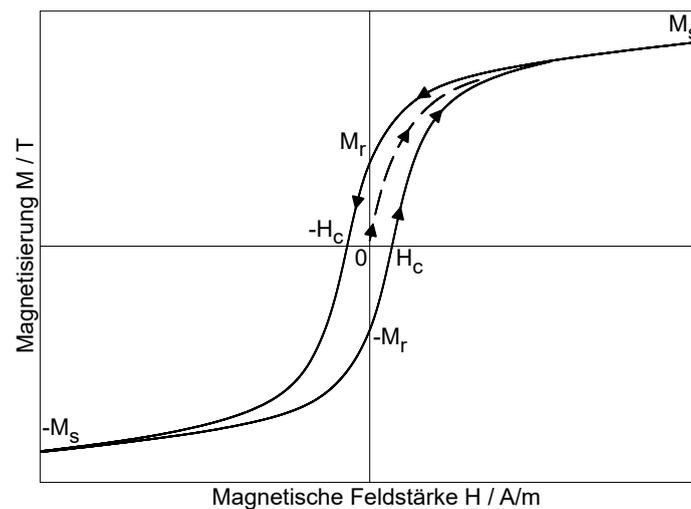
### 2.1.3. Magnetisierungskurve

Die magnetischen Eigenschaften eines Materials können mittels der Magnetisierungskurve beschrieben werden. Im Falle dia- bzw. paramagnetischen Materialien wird die Magnetisierungskurve als Gerade in einem B-H- oder M-H-Kennlinienfeld dargestellt. Diese Geraden verlaufen dabei durch den Koordinatenursprung und eine Restmagnetisierung des Materials tritt nicht auf. Im Gegensatz dazu besitzen ferro- und ferrimagnetische Materialien ein nicht lineares Verhalten, siehe Abbildung 2.1. Im unmagnetisierten Zustand wird durch die Erhöhung der magnetischen Feldstärke  $H$  das Material magnetisiert, welches in eine Sättigung übergeht und den Wert  $B_s$  oder  $M_s$  erreicht. Dabei behält das magnetisierte Material ohne äußeres Magnetfeld eine Restmagnetisierung  $B_r$  bzw.  $M_r$  bei. Die Restmagnetisierung begründet sich durch die ferro- bzw. ferrimagnetischen Eigenschaften des Materials. Diese Magnetisierung bei  $H = 0$  wird Remanenz genannt. Eine Entgegensetzung der Richtung des ursprünglichen Magnetfeldes ermöglicht dabei die Aufhebung der Magnetisierung. Die für diesen Effekt benötigte Feldstärke wird als Koerzitivfeldstärke  $H_c$  bezeichnet. Vielmehr werden mittels der Koerzitivfeldstärke  $H_c$

ferro- und ferrimagnetischen Materialien in hart- und weichmagnetische Stoffe eingeteilt. Dabei besitzt ein hartmagnetischer Stoff eine hohe Remanenz und im Vergleich ein weichmagnetischer Stoff eine geringe Remanenz. Diese Einteilung der ferro- und ferrimagnetischen Materialien kann Tabelle 2.2 entnommen werden [20, 22, 24].

**Tabelle 2.2.:** Einteilung ferro- und ferrimagnetischer Stoffe nach deren Koerzitivfeldstärke

Einteilung	Koerzitivfeldstärke $H_c$
hartmagnetisch	$> 10 \text{ kA/m}$
weichmagnetisch	$< 500 \text{ A/m}$
magnetisch halbhart	$> 0,5 \text{ kA/m}$ und $< 10 \text{ kA/m}$



**Abbildung 2.1.:** Magnetisierungskurve eines ferromagnetischen Stoffes ausgehend vom unmagnetisierten Zustand

#### 2.1.4. Einfluss der Partikelform

Die magnetischen Eigenschaften eines Materials werden nicht nur von dem äußeren Magnetfeld bestimmt, sondern auch von seinem vorherigen Zustand und der Form des Materials. Dabei hat die Form des magnetischen Materials einen starken Einfluss auf die Magnetisierung. Wird ein magnetischen Material mit einem äußeren Magnetfeld  $H_0$  überlagert, entspricht das innere Magnetfeld eines Körpers  $H_i$  nicht dem äußeren Magnetfeld. Die Magnetisierung eines ferromagnetischen Stoffes erzeugt innerhalb eines Körpers ein Magnetfeld, welches entgegengesetzt der Magnetisierung gerichtet ist. Mittels eines sogenannten Demagnetisierungsfaktors  $D_m$  kann dieses Magnetfeld  $H_d$  berechnet werden, siehe Gleichung 2.9 und 2.10. Das erzeugte Magnetfeld  $H_d$  ist hier proportional zur Magnetisierung  $M$  [24].

$$H_d = -D_m \cdot M \quad (2.9)$$

$$M = \chi \cdot H_0 \quad (2.10)$$

Der Demagnetisierungsfaktor  $D_m$  ist eine dimensionslose Proportionalitätskonstante. Diese ist von der Form des magnetischen Materials und der Magnetisierungsrichtung abhängig. Mittels Gleichung 2.11 wird das innere Magnetfeld eines Körpers beschrieben [24].

$$H_i = H_0 + H_d = H_0 - D_m \cdot M \quad (2.11)$$

Der Faktor  $D_m$  kann dabei im Bereich von  $0 < D_m < 1$  liegen. Über den Faktor  $D_m$  kann zudem die Magnetisierung  $M$  eines Körpers aus seinen reinen Materialeigenschaften berechnet werden. Zur Berechnung wird die intrinsische Suszeptibilität  $\chi_i$  und das äußere Magnetfeld  $H_0$  benötigt, siehe Gleichung 2.12 [24]. Die intrinsische Suszeptibilität  $\chi_i$  entspricht der Suszeptibilität eines Probekörpers, welcher keine Selbstentmagnetisierung besitzt. Die intrinsische Suszeptibilität  $\chi_i$  kann mittels Gleichung 2.13 beschrieben werden [24].

$$M = \frac{\chi_i}{1 + D_m \cdot \chi_i} \cdot H_0 \quad (2.12)$$

$$\chi = \frac{\chi_i}{1 + D_m \cdot \chi_i} \quad (2.13)$$

### 2.1.5. Magnetfelderzeugung mit Helmholtz-Spulen

Die Grundlage zur Berechnung von beliebigen zylindrischen Spulen stellt eine kreisförmige Leiterschleife dar. Dabei kann die magnetische Flussdichte eines stromdurchflossenen Kreisrings mit Hilfe des Biot-Savart-Gesetz berechnet werden. Helmholtz-Spulen bestehen aus zwei gleich großen, zylinderförmigen Elektrosolen, welche typischerweise in einem Abstand von ihrem mittleren Radius voneinander platziert sind. Die Berechnung der magnetischen Flussdichte in Höhe der Symmetrieachse einer Helmholtz-Spule, beruht dabei auf die gleichen Grundlagen zur Berechnung der magnetische Flussdichte  $B(z)$  auf der Symmetrieachse einer einlagigen Zylinderspule (siehe Gleichung 2.14) [25, 26, 27].

$$B(z) = \frac{\mu_0 \cdot N \cdot I}{2 \cdot L} \cdot \left( \frac{z + \frac{L}{2}}{\sqrt{R_s^2 + (z + \frac{L}{2})^2}} - \frac{z - \frac{L}{2}}{\sqrt{R_s^2 + (z - \frac{L}{2})^2}} \right) \quad (2.14)$$

Hierin steht  $N$  für die Anzahl der Wicklungen,  $L$  für die Länge und  $R_s$  für den Radius der einlagigen Spule. Die magnetische Flussdichte  $B(z)$  der Zylinderspule steht dabei in Abhängigkeit der Länge in z-Richtung des Koordinatensystems [25, 26, 27].

Die Berechnung einer mehrlagig gewickelten Helmholtz-Spule ist komplexer, da eine größere Anzahl von Parametern benötigt wird als für eine einlagige Zylinderspule. Eine

mehrlagig gewickelte Elekterspule benötigt die Kenntnis des Innenradius  $R_i$  und des Außenradius  $R_a$  der Drahtwicklung, welche in Abhängigkeit der Wicklungszahl  $N$  steht. Für die Auslegung einer mehrlagig gewickelten Helmholtz-Spule, kann bei bekanntem Innenradius  $R_i$ , Wicklungszahl  $N$  und Spulenlänge  $L$  der Außenradius  $R_a$  der Drahtwicklung berechnet werden. Ein weiterer Einflussfaktor stellt die Güte der Wicklungsqualität dar. Dabei beeinflusst die Wicklungsqualität die Höhe der Drahtwicklung und folglich den Außenradius. Typischerweise werden runde Drähte zur Wicklung der Spule verwendet, wodurch Hohlräume zwischen den anliegenden Drähten entstehen. Besteht eine optimal ausgeführte Wicklung, wird von einer sogenannten „orthozyklischen Wicklung“ gesprochen. Für den Fall, dass keine optimale Wicklung vorliegt, sind zwischen den anliegenden Drähten der Wicklung größere Hohlräume. In diesem Fall wird von einer „wilden Wicklung“ gesprochen. Die Wicklungsqualität der Spule kann mittels des Füllfaktors  $F_{Wicklung}$  beschrieben werden. Dabei beschreibt der Füllfaktor den Wicklungsquerschnitt einer Drahtwicklung nach dessen Güte. Letztendlich kann eine „orthozyklische Wicklung“ einen Füllfaktor von 0,907 (90,7 %) und eine „wilde Wicklung“ einen Wert von etwa 0,73 (73 %) erreichen. Des Weiteren kann mittels dem Füllfaktor der Außenradius einer mehrlagigen Helmholtz-Spule hergeleitet werden, indem die Wicklungshöhe und der Innenradius  $R_i$  miteinander addiert werden. Die Berechnung des Außenradius  $R_a$  kann nach Gleichung 2.15 erfolgen [22, 28].

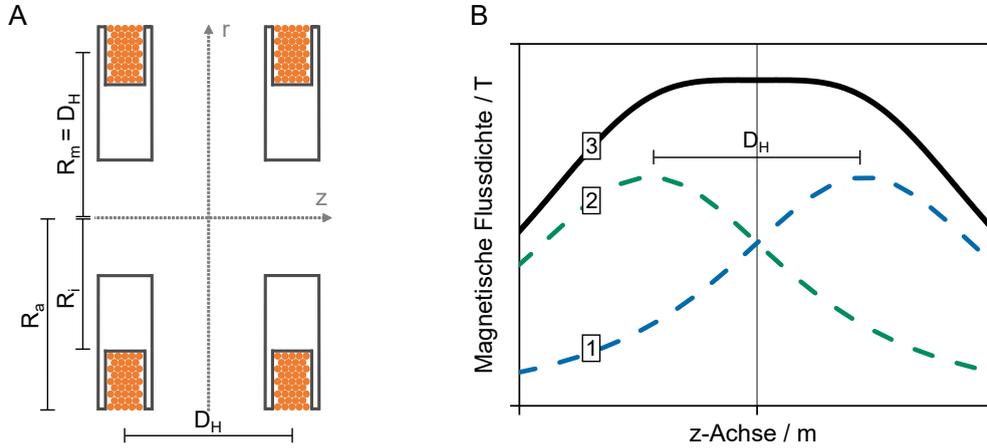
$$R_a = \frac{d_D^2 \cdot \pi \cdot n}{L \cdot F_{Wicklung} \cdot 4} + R_i \quad (2.15)$$

Das Magnetfeld eines Helmholtz-Spulenpaares wird durch die besondere Anordnung zwischen zweier Spulen erzeugt [29, 30]. Werden die Magnetfelder der einzelnen Spulen überlagert, entsteht ein homogenes Magnetfeld. Bei einzeln betrachteten Spulen wäre dieses Magnetfeld inhomogen [25, 26, 27]. Dabei muss der Abstand beider Spulen, in dem ein Optimum an Homogenität besteht, so gewählt werden, dass sich die Wendepunkte beider einzelnen Magnetfeld-Intensitätskurven schneiden. Dies ermöglicht, bei Nullsetzung der zweiten Ableitung der Magnetfeldkurve auf der Achse einer Einzelspule, die mathematische Bestimmung des optimalen Abstandes zweier Spulen (siehe Gleichung 2.16). Diese Beziehung zeigt, dass der optimale Abstand  $D_H$  gleich des mittleren Radius  $R_m$  der beiden Einzelspulen sein muss [31].

$$\frac{d^2 H}{dz^2} = 0 \quad (2.16)$$

Die Berechnung der magnetischen Flussdichte eines Helmholtz-Spulenpaares kann nach Gleichung 2.17 und 2.18 erfolgen. Hier ist der Koordinatenursprung auf der Symmetrieachse (auch z-Achse) des Helmholtz-Spulenpaares positioniert und die Einzelspulen sind um den Wert  $\pm \frac{D_H}{2}$  im Bezug zum Koordinatenursprung verschoben. Die magnetische

Flussdichte wird mittels der Addition der einzelnen Magnetfelder der Einzelspulen (siehe Gleichung 2.17) berechnet [27, 29, 30, 32, 33].



**Abbildung 2.2.:** Beispiel einer Helmholtz-Spule: A: Schnittansicht einer kreisförmigen Helmholtz-Spule:  $R_a$ : Außenradius der Spulenwicklung;  $R_i$ : Innenradius der Spulenwicklung;  $R_m$ : Mittlerer Radius einer Spulenwicklung;  $D_H$ : Optimaler Abstand der Einzelspulen; B: Magnetfeldkurven der Helmholtz-Spule: Die Einzelspulen haben einen optimalen Abstand  $D_H$  voneinander, um eine homogenes Gesamtmagnetfeld zu erzeugen. Der optimale Abstand  $D_H$  entspricht dem mittleren Radius  $R_m$  der Spulenwicklung; 1 und 2: Magnetfeldkurven der Einzelspule; 3: Gesamtmagnetfeldkurve

$$B(z) = \frac{\mu_0 \cdot n \cdot I}{2 \cdot L} \cdot \frac{1}{(R_a - R_i)} \cdot (g_1(z + \frac{D_H}{2}, L, R_a, R_i) - g_2(z - \frac{D_H}{2}, L, R_a, R_i)) \quad (2.17)$$

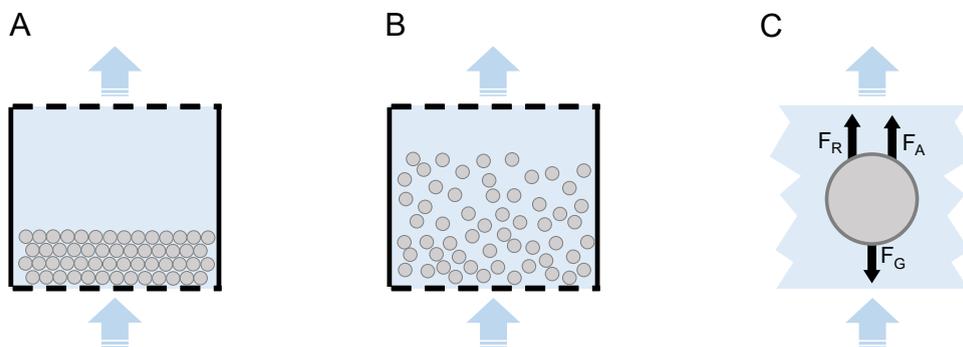
$$g_1(z + \frac{D_H}{2}, L, R_a, R_i) = (z + \frac{D_H}{2} + \frac{L}{2}) \cdot \ln\left(\frac{R_a + \sqrt{R_a^2 + (z + \frac{D_H}{2} + \frac{L}{2})^2}}{R_i + \sqrt{R_i^2 + (z + \frac{D_H}{2} + \frac{L}{2})^2}}\right)$$

$$g_2(z - \frac{D_H}{2}, L, R_a, R_i) = (z - \frac{D_H}{2} - \frac{L}{2}) \cdot \ln\left(\frac{R_a + \sqrt{R_a^2 + (z - \frac{D_H}{2} - \frac{L}{2})^2}}{R_i + \sqrt{R_i^2 + (z - \frac{D_H}{2} - \frac{L}{2})^2}}\right) \quad (2.18)$$

## 2.2. Grundlagen zu Wirbelschichten

### 2.2.1. Allgemeines

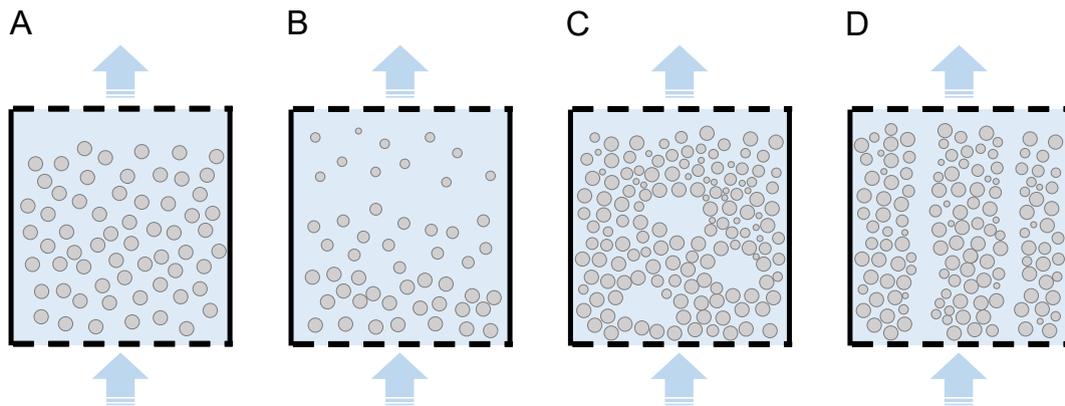
Partikelschüttungen, welche aus geordneten und ungeordneten Anordnungen von Einzelkörpern verschiedener Formen bestehen, sind technisch bedeutsam in Form von Fließ- oder auch Festbetten. Durch ein aufwärtsströmendes Fluid werden Fließbetten aufgewirbelt, sodass in einem Strömungssystem die Partikelschüttung in Schwebelage gehalten wird. Die in Schwebelage gehaltenen Partikel haben ihrerseits fluidähnliche Eigenschaften und haben die Möglichkeit, sich im aufgewirbelten Partikelbett zu bewegen. Fließbetten werden auch als Wirbelschichten beziehungsweise Wirbelbetten (engl. fluidized-beds) bezeichnet. Festbetten stellen dagegen Partikelschüttungen dar, welche nicht aufgewirbelt werden. Hier strömt das Fluid durch eine feste Partikelschüttung [34, 35]. Wirbelschichten können durch aufwärtsströmende Fluide oder Gase auf die ruhende Partikelschüttung erzeugt werden. In dieser Arbeit wird die Wirbelschicht durch ein aufwärtsströmendes Fluid erzeugt, daher wird nur auf die fluidseitige Verwirbelung der Partikel Bezug genommen.



**Abbildung 2.3.:** Eigenschaften einer Wirbelschicht: A: Die Anströmgeschwindigkeit auf die Partikelschüttung ist kleiner als die Minimalfluidisierungsgeschwindigkeit. Die Partikelschüttung ruht; B: Die Anströmgeschwindigkeit des Fluids auf die Partikelschüttung ist gleich oder größer als die Minimalfluidisierungsgeschwindigkeit. Die Einzelpartikel der Partikelschüttung fluidisieren und haben keinen permanenten Kontakt untereinander; C: Innerhalb einer Wirbelschicht herrscht ein Kräftegleichgewicht auf die Einzelpartikel. Im fluidisierten Zustand wirken die Gewichtskraft  $F_G$ , Auftriebskraft  $F_A$  und der Strömungswiderstand  $F_R$  auf den Einzelpartikel [36, 37]

Die Verwirbelung der Einzelpartikel hängt von der Anströmgeschwindigkeit des Fluids auf die Partikelschüttung ab. Dabei zeigen sich in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit unterschiedliche Betriebszustände und Eigenschaften der Wirbelschicht. Wenn die Strömungsgeschwindigkeit auf die Partikelschüttung unter der Minimalfluidisierungsgeschwindigkeit ist, findet keine Bewegung der Einzelpartikel statt, die Partikelschüttung ruht und die Struktur der Partikelpackung ändert sich nicht. Unter Erhöhung der Anströmgeschwindigkeit verändern sich die Kräfte, welche auf die Partikelschüttung übertragen werden und es beginnen sich Einzelpartikel innerhalb der Partikelschüttung zu bewegen. Erreicht die Anströmgeschwindigkeit die Minimalfluidisierungsgeschwindigkeit wird die Partikelschüttung aufgelockert und die Einzelpartikel sind in keinem permanenten Kontakt

mehr miteinander. Hier entsprechen die Kräfte, welche die Strömung auf die Einzelpartikel ausübt, der Gewichtskraft der fluidisierten Partikelschüttung. Ab diesem Zustandpunkt sind die Einzelpartikel im Fluid suspendiert. Dabei setzen sich die Kräfte, welche auf dem Partikel innerhalb einer fluidisierten Partikelschüttung wirken, aus der Gewichtskraft, der Auftriebskraft und dem Strömungswiderstand zusammen (siehe Abbildung 2.3) [34, 36].



**Abbildung 2.4.:** Verschiedene Strömungszustände der Wirbelschichten modifiziert nach [38, 39]: A: Homogene Wirbelschicht; B: Klassierende Wirbelschicht; C: Blasenbildene Wirbelschicht; D: Kanalbildene Wirbelschicht

Wenn die Strömungsgeschwindigkeit oberhalb der Minimalfluidisierungsgeschwindigkeit ist, bildet sich eine Wirbelschicht aus. Bei einer gleichmäßigen Verteilung der Partikel innerhalb der Wirbelschicht spricht man von einer *homogenen Wirbelschicht*, welche nur im Idealfall auftritt und Teilchen gleicher Beschaffenheit voraussetzt. Die Fluidisierung der Partikel ist aber von der Größe, Form und Dichte der Einzelpartikel abhängig und ist in den seltensten Fällen uniform. Häufig haben Partikelschüttungen unterschiedliche Partikelgrößen, wodurch sich größere Partikel im unteren Bereich der Wirbelschicht und kleinere Partikel im oberen Bereich der Wirbelschicht verteilen. Hier spricht man von einer *klassierenden Wirbelschicht*. Weitere häufige Erscheinungsformen sind auch *blasenbildene Wirbelschichten* und *kanalbildene Wirbelschichten*, welche bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten auftreten. Bei der *blasenbildenen Wirbelschicht* bilden sich feststofffreie Bereiche, die blasenförmig in der Wirbelschicht auftreten und bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten auch ganze Querschnittsbereiche füllen und innerhalb der Wirbelschicht zerplatzen sowie zusammensinken können. Bei der *kanalbildenen Wirbelschicht* entstehen dagegen Kanäle innerhalb der fluidisierten Partikelschüttung, wodurch es Bereiche gibt, in denen kein Flüssigkeitskontakt zu den Partikeln des Bettes besteht. Falls die Strömungsgeschwindigkeit die Sinkgeschwindigkeit der Einzelpartikel in der Wirbelschicht überschreitet, findet ein *pneumatischer Feststofftransport* statt. Hier beginnt die Austragsgeschwindigkeit der Einzelpartikel aus dem Strömungssystem, welche abhängig von der Partikelgröße ist. Eine Zusammenstellung der unterschiedlichen Strömungszustände ist in Abbildung 2.4 dargestellt. [38, 39]

### 2.2.2. Minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit

Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit  $u_{mf}$  beschreibt den Übergangszustand von der ruhenden Partikelschüttung zur fluidisierten Wirbelschicht. In diesem Übergangszustand wirken die durch die Strömung ausgeübten Kräfte der Gewichtskraft der Partikel entgegen und eine Lockerung der Partikel findet innerhalb der Partikelschüttung statt [34, 40]. Dieser Zustand wird auch als Lockerungspunkt bezeichnet [35, 41]. Die durch die Strömung verursachten Kräfte, welche der Gewichtskraft der Partikel entgegen wirken, lassen sich auch als Druckdifferenz  $\Delta p$  beschreiben. Am Lockerungspunkt ist der Druckverlust oder auch die Druckdifferenz  $\Delta p$  entlang der Partikelschüttung groß genug, um die gesamte Partikelmasse zu tragen und diese zu fluidisieren [36]. Relevant ist der Druckverlust für die experimentelle Bestimmung der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit  $u_{mf}$ . Aus der Impulsbilanz lässt sich der Druckverlust  $\Delta p$  in Form von Gleichung 2.19 und in Abhängigkeit der Höhe der Partikelschüttung  $h$ , der Porosität  $\varepsilon$ , der Dichte der Partikelschüttung  $\rho_p$  sowie des Fluids  $\rho_f$  und der Erdbeschleunigung  $g$  darstellen [34, 38, 40].

$$\Delta p = (1 - \varepsilon) \cdot (\rho_p - \rho_f) \cdot g \cdot h \quad (2.19)$$

Diese Beziehung lässt nur eine grobe Abschätzung des Druckverlustes zu und stellt keinen Zusammenhang zur minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit her [38]. Eine Möglichkeit, den Druckverlust  $\Delta p$  und die Strömungsgeschwindigkeit  $u_{mf}$  zu verknüpfen, bietet der Ansatz nach Ergun [42] (siehe Gleichung 2.20), welcher die Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit des Sauterdurchmessers  $\bar{d}_p$  und die Abweichung der Partikel von der Kugelform über die Sphärizität  $\varphi_s$  berücksichtigt [38, 40, 43, 44].

$$\frac{\Delta p}{h} = 150 \cdot \left[ \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \right] \cdot \left[ \frac{\eta \cdot u}{\bar{d}_p \cdot \varphi_s} \right] + 1,75 \cdot \left[ \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \right] \cdot \left[ \frac{\rho_f \cdot u^2}{\bar{d}_p \cdot \varphi_s} \right] \quad (2.20)$$

Hierin steht  $\eta$  für die dynamische Viskosität und  $u$  für die Strömungsgeschwindigkeit. Die Sphärizität kann dabei nach Gleichung 2.21 berechnet werden.

$$\varphi_s = \frac{\text{Kugeloberfläche gleichen Volumens}}{\text{Partikeloberfläche}} \quad (2.21)$$

Durch Gleichsetzen der Gleichung 2.19 und Gleichung 2.20 kann die Flussgeschwindigkeit am Lockerungspunkt  $u_{mf}$  der Partikelschüttung bestimmt werden und entspricht in dimensionsloser Form Gleichung 2.22 [40]. Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit  $u_{mf}$  lässt sich darauffolgend über Gleichung 2.23 in Abhängigkeit der Reynolds-Zahl für die Strömungsgeschwindigkeit am Lockerungspunkt  $Re_{mf}$ , des Sauterdurchmessers  $\bar{d}_p$

und der kinematischen Viskosität  $\nu$ , berechnen [41].

$$Re_{mf} = 42,9 \cdot \left( \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\varphi_s} \right) \cdot \sqrt{1 + 3,1 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\varphi_s^3 \cdot \varepsilon_{mf}^3}{(1 - \varepsilon_{mf})^2} \cdot Ar - 1} \quad (2.22)$$

$$Re_{mf} = \frac{u_{mf} \cdot \bar{d}_p}{\nu} \quad (2.23)$$

$$Ar = \left( \frac{g \cdot \bar{d}_p^3}{\nu^2} \right) \cdot \left( \frac{\rho_p}{\rho_f} - 1 \right) \quad (2.24)$$

Die Porosität der Partikelschüttung am Lockerungspunkt  $\varepsilon_{mf}$  muss zur Berechnung der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit  $u_{mf}$  bekannt sein. Allerdings lässt sich die Porosität der Partikelschüttung ungenau abschätzen und berechnen. Normalerweise wird die Porosität der gelockerten Partikelschüttung  $\varepsilon_{mf}$  experimentell bestimmt [40, 41].

Vereinfacht gilt für den Ansatz nach Ergun, im Falle einer laminaren Strömung und einer Partikelschüttung kleiner Teilchen, für  $Re_{mf}$  Gleichung 2.25.

$$Re_{mf} = \frac{1}{150} \cdot \frac{\varphi_s^2 \cdot \varepsilon_{mf}^3}{(1 - \varepsilon_{mf})^2} \cdot Ar \quad Re_{mf} \leq 10 \quad (2.25)$$

Für eine turbulente Strömung gilt dagegen, in vereinfachter Form, Gleichung 2.26.

$$Re_{mf} = \sqrt{\frac{\varphi_s \cdot \varepsilon_{mf}^3 \cdot Ar}{1,75}} \quad Re_{mf} > 10^3 \quad (2.26)$$

Eine einfache empirische Näherungsbeziehung, welche ohne Kenntnis der Porosität der Partikelschüttung am Lockerungspunkt  $\varepsilon_{mf}$  und der Sphärizität  $\varphi_s$  der Partikel auskommt, wurde von Wen und Yu [45] beschrieben (siehe Gleichung 2.27) [41, 44].

$$Re_{mf} = 33,7 \cdot \sqrt{1 + 3,593 \cdot 10^{-5} \cdot Ar - 1} \quad (2.27)$$

Die Gleichungen zur Bestimmung der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit sind nur für erste Abschätzungen geeignet. Eine experimentelle Bestimmung kann zu genaueren Ergebnissen führen [40, 41, 44].

### 2.2.3. Austragsgeschwindigkeit

Der praktische Verwendungsbereich von Wirbelschichten erstreckt sich zwischen der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit  $u_{mf}$  und der Sinkgeschwindigkeit  $u_s$  der Partikel. Übertrifft die Strömungsgeschwindigkeit die Sinkgeschwindigkeit der Partikel, findet ein Partikelaustrag aus der Wirbelschicht statt. Geht man von einer weitestgehend homogenen Partikelgrößenverteilung und kugelförmigen Partikeln aus, kann über die Sinkgeschwindigkeit  $u_s$  der Partikel die Austragsgeschwindigkeit abgeschätzt werden [46]. Aus dem Kräftegleichgewicht (siehe Abbildung 2.3) kann die Sinkgeschwindigkeit  $u_s$  eines Partikels im Lockerungszustand berechnet werden. Hier wirkt die Auftriebskraft  $F_A$  und der Strömungswiderstand  $F_R$  entgegen der Gewichtskraft  $F_G$  des Partikels (siehe Gleichung 2.28) [34].

$$F_G - F_A = (\rho_p - \rho_f) \frac{d_p^3 \cdot \pi}{6} \cdot g = F_R = c_w \cdot \frac{d_p^3 \cdot \pi}{4} \cdot \rho_f \cdot \frac{u_s^2}{2} \quad (2.28)$$

Der dimensionslose Widerstandsbeiwert  $c_w$  einer umströmten Kugel hängt dabei von der Reynolds-Zahl ab, welche die Strömung als laminar oder turbulent kategorisiert .

#### 2.2.3.1. Laminare Strömung

Für die meisten Fälle in der Verfahrenstechnik ist der Bereich der laminaren Strömung von Interesse. Im stationären Fall eines laminar umströmten kugelförmigen Partikels kann nach dem Stokesschen Gesetz der Widerstandswert  $c_w$  nach Gleichung 2.29 formuliert werden. Hierin ist das Stokessche Gesetz gültig für einen Reynoldszahlenbereich von  $0 < Re < 1$  [34, 47].

$$c_w = \frac{24}{Re} \quad Re < 1 \quad (2.29)$$

Durch Einsetzen der Gleichung 2.29 in Gleichung 2.28 ergibt sich darauffolgend für die Sinkgeschwindigkeit  $u_s$  Gleichung 2.30. Die Reynolds-Zahl kann dabei nach Gleichung 2.23 zur Berechnung der Sinkgeschwindigkeit  $u_s$  umgeformt werden.

$$u_s = \frac{g \cdot (\rho_p - \rho_f) \cdot d_p^2}{18 \cdot \eta} \quad (2.30)$$

Im Falle höherer Reynoldszahlen  $1 < Re < 10^4$  muss ein anderer Widerstandsbeiwert  $c_w$  zur Berechnung der Sinkgeschwindigkeit  $u_s$  verwendet werden. In diesem Reynoldszahlenbereich ist die vereinfachte Gleichung 2.29 zur Berechnung des  $c_w$ -Wertes nach Stokes nicht mehr gültig. Ein empirisches Gesetz für den Widerstandsbeiwert haben Brauer und Mitarbeiter in Experimenten hergeleitet und ist in Gleichung 2.31 dargestellt [34].

$$c_w = \frac{24}{Re} + \frac{5,48}{Re^{0,573}} + 0,36 \quad Re < 10^4 \quad (2.31)$$

### 2.2.3.2. Turbulente Strömung

Für den Reynoldszahlenbereich  $Re > 10^4$  kann nach Zimmels [47] Gleichung 2.32 zur Abschätzung der Sinkgeschwindigkeit  $u_s$  verwendet werden. Diese Gleichung ist für turbulente Strömungen gültig, sowie im Bereich von  $Re > 1$ , dem Übergangsbereich von laminarer zu turbulenter Strömung. Die Faktoren  $a_1$ ,  $a_2$ , und  $a_3$  der Gleichung 2.32 können dabei nach Gleichung 2.33 berechnet werden [47].

$$u_s = \left( \frac{-a_2 + \sqrt{a_2^2 + 4 \cdot a_1 \cdot a_3^{\frac{1}{2}}}}{2 \cdot a_1} \right)^2 \quad Re > 1 \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} a_1 &= 0,63 \cdot \sqrt{d_p \cdot \rho_f} \\ a_2 &= 4,8 \cdot \sqrt{\eta} \cdot \exp\left[\frac{5}{6} \cdot \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}\right] \\ a_3 &= \frac{4 \cdot (\rho_p - \rho_f) \cdot \eta \cdot g \cdot d_p^2}{3 \cdot (1 + (1 - \eta)^{\frac{1}{3}})} \end{aligned} \quad (2.33)$$

### 2.2.4. Expansionsverhalten

Bevor es zum Partikelaustrag kommt, kommt es innerhalb einer Wirbelschicht zwischen der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit  $u_{mf}$  und der Austragsgeschwindigkeit  $u_s$  zur Ausdehnung der Wirbelschicht. Unter Annahme einer homogenen Partikelgrößenverteilung kann die Expansion der Wirbelschicht mit der empirischen Gleichung 2.34 von Richardson und Zaki [48] abgeschätzt werden. Gleichung 2.34 kann über den gesamten Porositätsbereich und Reynoldszahlenbereich verwendet werden [47, 48, 49].

$$\frac{u}{u_s} = \frac{Re}{Re_s} = \varepsilon^n \quad (2.34)$$

Hier ist  $u$  die Anströmgeschwindigkeit auf die Wirbelschicht,  $u_s$  die Sinkgeschwindigkeit eines freien Einzelpartikels in einer Wirbelschicht und  $n$  eine Funktion der Reynoldszahl in Abhängigkeit der Sinkgeschwindigkeit  $u_s$ . Die dimensionslose Kennzahl  $n$  kann dabei nach Zimmel in Abhängigkeit des Reynoldszahlenbereiches berechnet werden (siehe Gleichung 2.35). Gleichung 2.35 stellt eine vereinfachte empirische Näherung dar, welche keine Randeffekte berücksichtigt [47].

$$\begin{aligned}
n &= 4,63 & Re_s < 0,2 \\
n &= 4,4 \cdot Re_s^{-0,03} & 0,2 < Re_s < 1 \\
n &= 4,4 \cdot Re_s^{-0,1} & 1 < Re_s < 500 \\
n &= 2,4 & 500 < Re_s
\end{aligned} \tag{2.35}$$

Richardson und Zaki [48] geben dagegen unter Berücksichtigung von Randeffekten in der Wirbelschicht erweiterte Gleichungen zur Berechnung des Exponenten  $n$  an. Des Weiteren wurde eine allgemeingültige Korrelation für den Reynoldszahlenbereich  $0,1 > Re > 1000$  von Rowe [50] entwickelt (siehe Gleichung 2.36), welche für einen weiten Reynoldszahlenbereich gilt.

$$n = 2,35 \cdot \left[ \frac{(2 + 0,175 \cdot Re_s^{0,75})}{1 + 0,175 \cdot Re_s^{0,75}} \right] \quad 0,1 > Re > 1000 \tag{2.36}$$

### 2.2.5. Stoffübergangsverhalten

Eine exakte hydrodynamische Lösung des Stofftransportes ist aufgrund der komplizierten Strömungsverhältnisse zwischen den Partikeln und der Partikelstöße in der Wirbelschicht schwer zu realisieren. Im Zusammenhang mit dem Stoffübergangskoeffizienten in Wirbelschichten verwendet man daher dimensionsanalytisch gewonnene Korrelationen aus der Literatur, deren Konstanten und Exponenten empirisch ermittelt wurden [51]. Unterschiedliche Korrelationen können in der Literatur von Koloini et al. [52, 53], Rahmat und Streat [54], Livingston und Noble [55] sowie Agarwal [56] gefunden werden (siehe Tabelle 2.3). Eine geeignete Korrelation konnte dagegen Pickett [57, 58] speziell für Wirbelbetten in der elektrochemischen Anwendung beschreiben. Die Gemeinsamkeit der unterschiedlichen Korrelationen basiert meist auf in Gleichung 2.37 dargestellten Form [52, 55].

$$Sh = A \cdot \varepsilon^a \cdot Re^b \cdot Sc^c \tag{2.37}$$

Üblicherweise korreliert die Sherwood-Zahl  $Sh$  mit der Porosität der Wirbelschicht  $\varepsilon$ , der Reynolds-Zahl  $Re$  und der Schmidt-Zahl  $Sc$ , wobei sich die einzelnen Korrelationen aus der Literatur im Faktor  $A$  und den Potenzen  $a$ ,  $b$ , und  $c$  unterscheiden. Durch die Kombination der Korrelationen aus Gleichung 2.37 mit den Beziehungen von der Reynolds-Zahl  $Re$ , Schmidt-Zahl  $Sc$  und Sherwood-Zahl  $Sh$ , welche in Gleichung 2.38 dargestellt sind, kann der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  bestimmt werden [51]. Hierin sind die Beziehungen aus Gleichungen 2.38 in Abhängigkeit des Partikeldurchmesser  $d_p$ , des Diffusionskoeffizienten  $D$ , der kinematischen Viskosität  $\nu$  und der Strömungsgeschwindigkeit  $u$  innerhalb der Fluidisierungskammer enthalten.

$$\begin{aligned}
 Sh &= \frac{\beta \cdot d_p}{D} \\
 Sc &= \frac{\nu}{D} \\
 Re &= \frac{u \cdot d_p}{\nu}
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

**Tabelle 2.3.:** Korrelationen des Stoffübergangs in Fest-Flüssig-Wirbelschichten nach [59]

Korrelation	Gültigkeitsbereich	Autor
$Sh = 0,7 \cdot \varepsilon^{-1} \cdot Re \cdot Sc^{\frac{1}{3}}$	$0,22 < Re < 1$	Koloini et al. [52]
$Sh = 0,8 \cdot \varepsilon^{-1} \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}}$	$5 < Re < 100$	Koloini et al. [52]
$Sh = 0,86 \cdot \varepsilon^{-1} \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}}$	$2 < Re < 25$	Rahman und Streat [54]
$Sh = 0,65 \cdot Re_s^{0,468} \cdot Sc^{\frac{1}{3}}$	$8,4 < Re_s < 56$ $0,7 < Re_s < 50$ $0,55 < \varepsilon < 1$	Livingston und Noble [55]
$Sh = 0,284 \cdot Ar^{\frac{1}{3}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}}$	$0,4 < \varepsilon < 1$	Agarwal [56]

Eine andere Beziehung des Stoffübergangs in Wirbelschichten zur elektrochemischen Anwendung hat Pickett [58] in einer weiteren Korrelation gezeigt (siehe Gleichung 2.39). Durch Auswertungen von Messungen von Fleischmann [60], in denen eine Sauerstoffreduktion an einer Wirbelbettelektrode mit silberbeschichteten Glaspartikeln durchgeführt wurde, konnte Pickett eine Korrelation für ein elektrochemisches System beschreiben. Dabei zeigt Gleichung 2.39 eine Gültigkeit für den Stokesbereich  $Re < 1$ . Außerhalb des Stokesbereiches von  $2 < Re < 7$  zeigt die Korrelation eine beschränkte Gültigkeit, da die Annahme, dass der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  proportional zur Strömungsgeschwindigkeit  $u^{\frac{1}{2}}$  ist, bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten ungenau wird [58].

$$Sh = 1,52 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^{0,5}}{\varepsilon} \cdot Sc^{0,33} \cdot Re^{0,5} \quad Re < 1 \tag{2.39}$$

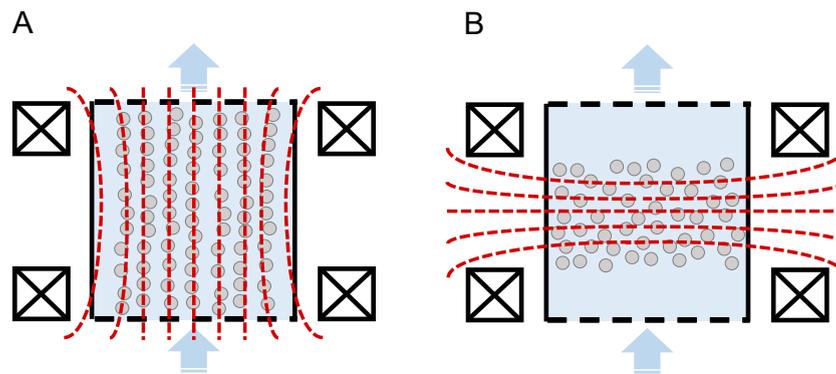
## 2.3. Magnetfeld unterstützte Fluidisierung

Die magnetisch unterstützte Fluidisierung (Magnetic Field Assisted Fluidization) von Wirbelschichten ist eine Kombination der klassischen Wirbelschichttechnik und der Überlagerung der Wirbelschicht mit einem Magnetfeld. Durch ein extern erzeugtes Magnetfeld werden bei einem magnetisch unterstützten Wirbelbett die Kräfte, welche auf das Wirbelbett ausgeübt werden, um einen weiteren Faktor erhöht. Hierdurch können die unkontrollierten Partikelbewegungen der magnetischen Partikel kontrolliert werden, um z.B. Instabilitäten des Partikelbettes während der Fluidisierung zu verhindern [15].

Erste Untersuchungen der magnetischen Überlagerung von Wirbelschichten wurden 1960 von Filippov und Mitarbeiter [61, 62, 63] durchgeführt. Kurze Zeit später untersuchten Nekrassov und Chekin [64, 65] den Einfluss eines alternierenden Magnetfeldes auf die Wirbelschicht, welches transversal zur Strömungsrichtung angeordnet war. Ivanov [66, 67, 68] dagegen konnte mit einem homogenen Magnetfeld, welches mittels einer Elektrospeule und Gleichspannung erzeugt wurde, die Blasenbildung innerhalb eines Wirbelbettes reduzieren und die Partikelbewegung stabilisieren. Ein Wirbelbett mit Magnetfeldüberlagerung, welches die Blasenbildung vermindert, wurde von Tuthill [69] erstmals als magnetisch stabilisiertes Wirbelbett (magnetically stabilized fluidized-bed) (MSFB) beschrieben. Trotz der zahlreichen Publikationen in diesem Themengebiet wurde erst Anfang 1980 durch Rosensweig [70, 71, 72] und Siegel [73, 74] ein signifikanter Fortschritt zum Verständnis der fundamentalen Mechanismen, welche das Verhalten der magnetisch stabilisierten Wirbelschicht beschreibt, erreicht. In diesen Arbeiten wurden systematisch unterschiedliche Parameter untersucht, wie zum Beispiel der Magnetfeldmodus (Magnetfelderzeugung mit Gleichspannung oder Wechselspannung), das Seitenverhältnis des Bettes und die Zugabe von nicht-magnetischen Partikeln zum magnetischen Wirbelbett [15, 17, 75]. Aber auch technische Anwendungsmöglichkeiten wurden untersucht und beschrieben [17]. Burns und Graves [76, 77] konnten erste erfolgreiche Anwendungsmöglichkeiten in der Biotechnologie 1985-1987 darstellen. In den darauffolgenden Jahren zeigten sich somit industrielle Anwendungsbereiche in der Bioseparation [77], in Bioreaktoren [78, 79] und in der Aerosolfiltration [80]. Eine ausführliche Zusammenstellung der Entwicklungen der letzten Jahrzehnte in der magnetisch unterstützten Fluidisierung von Wirbelbetten wurde von Hristov detailliert zusammengetragen [15, 17].

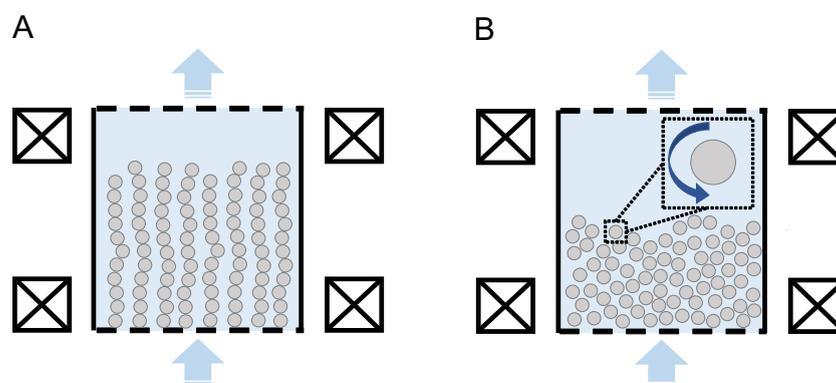
Wichtige Parameter, welche die magnetfeldunterstützte Fluidisierung des Wirbelbettes beeinflussen, sind neben den magnetischen Eigenschaften der Partikel, die räumliche und zeitliche Verteilung des Magnetfeldes, Typ des Magnetfeldes, Magnetfeldorientierung und der Modus der Magnetisierung. Die Magnetfelderzeugung lässt sich theoretisch mit Permanentmagneten sowie Elektrospeulen durchführen, wobei ein wichtiger Parameter die Homogenität des Magnetfeldes darstellt. Das System der Elektrospeule ist dabei nicht auf ein Design festgelegt, sondern die Speule zur Magnetfelderzeugung kann eine Zylinderspeule sowie Helmholtz-Speule sein oder auch aus mehreren Einzelspeulen bestehen [17].

Ein weiterer wichtiger Parameter, welcher die Fluidisierung eines Wirbelbettes signifikant beeinflusst, ist die Magnetfeldorientierung. Die zwei üblichsten Orientierungsmöglichkeiten des Magnetfeldes können axial oder transversal zur Strömungsrichtung sein (siehe Abbildung 2.5). In der axialen Anordnung sind die Magnetfeldlinien gleich der Strömungsrichtung angeordnet. Dagegen sind die Magnetfeldlinien in der transversalen Anordnung um einen Winkel von  $90^\circ$  gegenüber der Strömungsrichtung verschoben [15, 17].



**Abbildung 2.5.:** Magnetfeldorientierung eines magnetisch unterstützten Wirbelbettes: A: Axiale Magnetfeldorientierung; B: Transversale Magnetfeldorientierung

Aber auch Magnetfeldorientierungen zwischen der axialen und transversalen Anordnung sind möglich und wurden auch in der Literatur beschrieben [18, 75]. Der Modus der Magnetisierung, mit den Bezeichnungen „Magnetization-First“ und „Magnetization-Last“ beschreibt, ab welchem Zeitpunkt die Partikel innerhalb des Wirbelbettes magnetisiert werden. Bei dem „Magnetization-First“ Modus werden die Partikel vor der Fluidisierung und bei dem „Magnetization-Last“ Modus werden die Partikel nach der Fluidisierung magnetisiert.



**Abbildung 2.6.:** Magnetisch unterstützte Wirbelbetten: MSFB und MStrB: A: Magnetically stabilized fluidized-bed (MSFB): Durch das zeitinvariante konstante Magnetfeld, welches axial zur Strömungsrichtung angeordnet ist, bilden sich im Strömungssystem entlang der Magnetfeldlinien Partikelketten aus; B: Magnetically stirred bed (MStrB): Durch die periodische Änderung des Magnetfeldes bilden die magnetischen Partikel im Strömungssystem ein Drehmoment aus

Dabei können diese beiden unterschiedlichen Modi die Expansion des Wirbelbettes stark

beeinflussen [17, 18, 75]. Speziell bei Elektrosolen lassen sich je nach Spannungsart unterschiedliche Magnetfeldtypen erzeugen. Bei Gleichspannung wird ein konstantes zeitinvariantes Magnetfeld und bei Wechselspannung ein alternierendes zeitabhängiges Magnetfeld durch die Elektrosolen erzeugt. Dabei erfahren die magnetischen Partikel bei einem alternierenden zeitabhängigen Magnetfeld eine Art Rotationsmoment, wodurch der Stofftransport bei Reaktionsprozessen verbessert wird [12, 13, 17]. Diese Art von magnetischer Beeinflussung eines fluidisierten Wirbelbettes wird auch als magnetically stirred bed (MStrB) bezeichnet [17]. Da in dieser Arbeit das Magnetfeld axial zur Strömungsrichtung und mittels Gleichspannung erzeugt wurde, beschränkt sich die Vertiefung der Theorie auf diese Einstellung der magnetischen Beeinflussung, welche auch als magnetisch stabilisiertes Wirbelbett (MSFB) bezeichnet wird. Eine Illustration des Funktionsprinzips des MStrB und MSFB ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

### 2.3.1. Magnetisch stabilisierte Wirbelbetten (MSFB)

Magnetfeld unterstützte Wirbelbetten werden als magnetisch stabilisierte Wirbelbetten (Magnetically stabilized fluidized-beds) bezeichnet, wenn die Magnetfeldorientierung axial zur Strömungsrichtung ist und das Magnetfeld ein konstantes zeitinvariantes Verhalten ausweist. Bei Elektrosolen wird ein solches Magnetfeld mit Gleichspannung erzeugt. Betrieben wird ein magnetisch stabilisiertes Wirbelbett typischerweise mit magnetischen oder Mischungen aus magnetischen und unmagnetischen Partikeln. Bei einem ausreichend starken Magnetfeld bilden die magnetischen Partikel in einem magnetisch stabilisierten Wirbelbett kettenartige Strukturen aus, welche auch als kettenförmige Aggregate bezeichnet werden können [75]. Hier ordnen sich die magnetischen Partikel den Magnetfeldlinien entlang an. Je nach Magnetfeldstärke der Elektrosolen verändert sich dabei der Zustand des Wirbelbettes zu einer Art festen Struktur, welches ein Netzwerk im gesamten Wirbelbett bildet [18, 81, 82]. Dabei sind die Anziehungskräfte zwischen den magnetisierten Partikeln stark genug, um einen permanenten Kontakt zwischen den Partikeln sicherzustellen. Gleichzeitig haben die kettenförmigen Strukturen eine Art Elastizität, wodurch das magnetisch stabilisierte Wirbelbett gegen kleine Störungen stabilisiert ist und z.B. Blasenbildung verhindert [83, 84, 85]. Magnetisch stabilisierte Wirbelbetten kombinieren die Vorteile einer konventionellen Wirbelschicht und eines Festbettes und bringen gegenüber konventionellen Wirbelschichten die Vorteile einer geringeren Dispersion der Flüssigkeit und die Möglichkeit des Einsatzes höherer Strömungsgeschwindigkeiten [12, 13]. Hausmann [12] zeigte, dass die Strömungsgeschwindigkeit bei einem magnetisch stabilisierten Wirbelbett um einen Faktor von Vier gegenüber konventionellen Wirbelbetten erhöht werden kann, da durch die Bildung von Partikelketten der hydrodynamische Widerstand des fluidisierten Partikelbettes reduziert wird. Ein Nachteil der veränderten Bettstruktur stellt aber die verstärkte Tendenz der Ausbildung von Strömungskämen dar, wodurch sich die Wirbelschicht einer *kanalbildenden Wirbelschicht* ähnelt und der

homogene Flüssigkeitstransport durch das Wirbelbett verschlechtert wird [12, 13, 86].

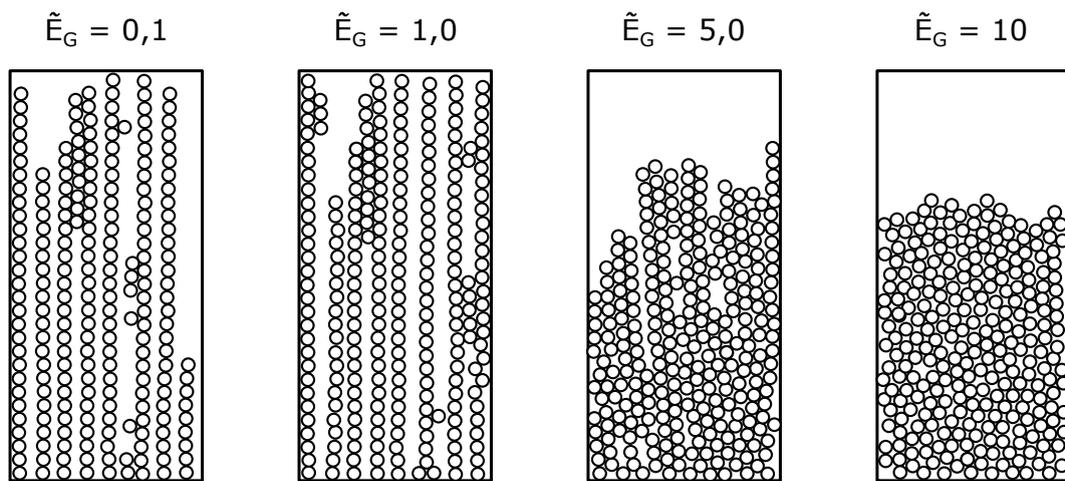
### 2.3.2. Bettstruktur von magnetisch stabilisierten Wirbelbetten

Die Struktur eines magnetisch stabilisierten Wirbelbettes hängt von den physikalischen Eigenschaften der Partikel und von den Prozessbedingungen des überlagerten Magnetfeldes ab. Wie schon im vorherigen Abschnitt erwähnt, wird das ausgedehnte Wirbelbett stark von der Verfahrensweise des Magnetfeldes beeinflusst. So ergeben sich unterschiedliche Porositäten bei einem magnetisch stabilisierten Wirbelbett, wenn das Partikelbett vor oder nach der Fluidisierung magnetisiert wird [17, 73, 75, 87, 88]. Im „Magnetization-First“ Modus fängt das Partikelbett erst bei einer Strömungsgeschwindigkeit über der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit des unmagnetisierten Partikelbettes an, zu expandieren. Dabei richten sich die magnetischen Partikel während der Expansion den Magnetfeldlinien entlang an [17, 18]. Dagegen sind im „Magnetization-Last“ Modus die Partikel im Wirbelbett zuerst frei beweglich und erst durch den magnetischen Einfluss werden die Partikel an den Magnetfeldlinien neu angeordnet, sodass sich kettenartige Partikelaggregate bilden [75]. Wie stark die Expansion des Wirbelbettes im „Magnetization-First“ oder „Magnetization-Last“ Modus beeinflusst wird, hängt zudem von der Magnetfeldstärke ab, welche die Formierung von Partikelaggregaten fördert. Ein ausreichend starkes Magnetfeld kann auch zu einem vollständigen Verlust der Beweglichkeit der Partikel führen und entsprechend die Fließfähigkeit des Wirbelbettes reduzieren [15, 89, 90].

Ein Strukturmodell, welches auf einer theoretischen Simulation von magnetisch stabilisierten Wirbelbetten beruht, wurde von Rosensweig et al. [72] vorgestellt. Mit einem vereinfachten Modell konnte Rosensweig eine zweidimensionale Bettstruktur simulieren und in Abhängigkeit einer dimensionslosen Magnetkennzahl (siehe Gleichung 2.40) die Struktur des Bettes darstellen sowie die Porosität berechnen. Aufgrund der Zweidimensionalität des Modelles ist die simulierte Bettstruktur aber nicht mit der Struktur von realen Systemen vergleichbar [59, 72].

$$\tilde{E}_G = \frac{24 \cdot \rho \cdot g \cdot d_p}{\mu_0 \cdot M^2} \quad (2.40)$$

Das Modell von Rosensweig et al. basiert auf der Grundlage, dass bei einer stabilen Bettstruktur die Summe der magnetischen und potentiellen Energie der Partikel minimal wird. Jedoch wird in diesem Modell die kinetische Energie, welche durch die Strömung erzeugt wird, vernachlässigt. Das verhältnismäßig einfache Modell ermöglicht die Struktur zweidimensionaler magnetisch stabilisierter Wirbelbetten anhand einer neu eingeführten Magnetkennzahl  $\tilde{E}_G$  zu korrelieren. Dabei konnten Rosensweig et al. zeigen, dass mit zunehmender Magnetisierung der Partikel der Leerraumvolumenanteil der Fluidisierungskammer steigt (siehe Abbildung 2.7) [49, 59, 72].



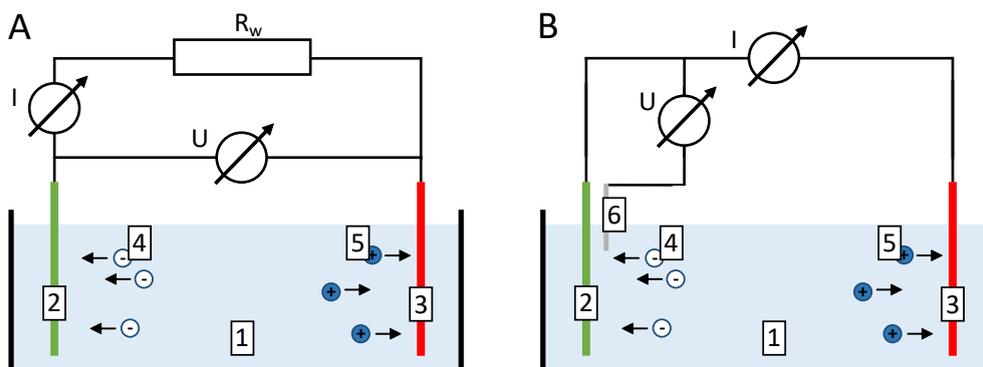
**Abbildung 2.7.:** Bettstrukturen von magnetisch stabilisierten Wirbelbetten in Abhängigkeit von  $\tilde{E}_G$ -Werten nach Rosensweig et al. [59, 72]

## 2.4. Grundlagen der Elektrochemie

Die Grundlagen der Elektrochemie gehen auf Studien von Michael Faraday, Luigi Galvani und Alessandro Volta zurück. Schon im 18. bzw. 19. Jahrhundert konnten diese Studien den Teilbereich der physikalischen Chemie ergründen. Bis heute besitzen die ergründeten Gesetzmäßigkeiten Gültigkeit und sind die Grundlagen zur Beschreibung vieler elektrochemischer Vorgänge [91].

### 2.4.1. Aufbau einer elektrochemischen Zelle

In einer elektrochemischen Zelle bzw. einem elektrochemischen Reaktor kann die Untersuchung elektrochemischer Prozesse oder die Umwandlung chemischer Stoffe mittels elektrischer Energie erfolgen. Eine elektrochemische Zelle besteht dabei mindestens aus zwei Elektroden, welche in einen Elektrolyten getaucht sind. Des Weiteren unterscheidet man in der Elektrochemie zwischen einer galvanischen Zelle und einer Elektrolysezelle. In einer galvanischen Zelle laufen elektrochemische Reaktionen spontan ab und es wird elektrische Energie erzeugt. Gegensätzlich dazu bewirkt elektrische Energie in einer Elektrolysezelle den Prozess einer elektrochemischen Reaktion [92, 93].



**Abbildung 2.8.:** Aufbau einer elektrochemischen Zelle nach [92]: A: Zweielektrodenaufbau; B: Dreielektrodenaufbau; 1: Elektrolyt; 2: Anode; 3: Kathode; 4: Anion; 5: Kation; 6: Referenzelektrode

Zu den Mess- und Regelgrößen in einer elektrochemischen Zelle gehört die Spannung  $U$ , der Strom  $I$  und der Widerstand des gesamten elektrischen Systems  $R_W$  (siehe Abbildung 2.8A). Der Widerstand des Systems wird zwischen den Elektroden gemessen und ist im einfachsten Fall der Elektrolytwiderstand [92]. In vielen elektrochemischen Systemen kann der Elektrolytwiderstand nach dem Ohmschen Gesetz beschrieben werden (siehe Gleichung 2.41). Diese Annahme gilt, sofern Temperatur und Konzentration während der Messung als konstant angenommen werden können [94].

$$U = R_W \cdot I \quad (2.41)$$

In realen Systemen setzt sich der Spannungsverlust aus verschiedenen Widerstandsanteilen zusammen. Hier wirkt der Reaktionswiderstand an Anode und Kathode, der Elektrolytwiderstand, der Widerstand der Elektrodenkontakte sowie des elektronischen Leiterkreises und der Widerstand der sich aus den Limitierungen des Stofftransportes an den Elektroden ergibt [92].

#### 2.4.1.1. Dreielektrodenaufbau

In einer elektrochemischen Zelle mit zwei Elektroden wird die Spannung bzw. der Strom zwischen zwei Elektroden geregelt bzw. gemessen. Das Potential einer Einzelelektrode lässt sich bei diesem Elektrodenaufbau nicht bestimmen und regeln. Um das stromabhängige Potential einer Einzelelektrode zu bestimmen, muss der Einfluss der Gegenelektrode sowie des Elektrolyten eliminiert werden. Mit einem sogenannten Dreielektrodenaufbau kann ein bestimmtes Potential an einer Einzelelektrode eingestellt werden. In dem Dreielektrodenaufbau fließt der Strom durch die elektrochemische Zelle über einen Leiterkreis zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode. Dabei wird der durch den Leiterkreis fließende Strom mit einem in Serie geschalteten Amperometer gemessen. In unmittelbarer Nähe der Arbeitselektrode wird eine dritte Elektrode platziert, die Referenzelektrode. Das Potential der Referenzelektrode ist bekannt und ändert sich während des Prozesses nicht. Zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode wird die eingestellte Spannung gemessen und als Potential der Arbeitselektrode angegeben. Die Messung findet dabei mit einem hochohmigen Voltmeter statt, wodurch die Messung annähernd stromlos erfolgt. In realen elektrochemischen Zellen kann der Widerstand zwischen Referenz- und Arbeitselektrode nicht gänzlich eliminiert werden und es kommt aufgrund der begrenzten ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten zu einem Potentialabfall [92]. Der Aufbau der Dreielektrodenanordnung ist in Abbildung 2.8B schematisch dargestellt.

#### 2.4.2. Chemischer Prozess: Elektrolyse

Durch die Zufuhr von elektrischer Energie kann bei einer Elektrolyse eine chemische Reaktion erzwungen werden. Dabei wird unter dem Einfluss einer äußeren elektrischen Spannung in einer Elektrolysezelle elektrische Energie in chemische umgewandelt [93, 95]. Die Elektroden, welche in dem Elektrolyten eingetaucht sind, werden nach ihrem Pol entweder als Kathode oder Anode bezeichnet. Bei einer Elektrolyse ist die Kathode negativ und die Anode positiv geladen. Entspricht die Spannung zwischen den beiden Elektroden der Zersetzungsspannung, entsteht im Falle einer Wasserelektrolyse Wasserstoff an der Kathode und Sauerstoff an der Anode. Die Zersetzungsspannung entspricht unter diesen Bedingungen der minimalen Differenz der Elektrodenpotentiale der Halbzellen, welche sich in der Elektrolysezelle befinden. Das Elektrodenpotential einer Halbzelle kann durch einfache Spannungsmessungen unter Verwendung einer Referenzelektrode bestimmt werden [92, 95]. Eine weitere Möglichkeit die Halbzellenpotentiale abzuschätzen, bieten

tabellierte Standardpotentiale aus der Literatur [96]. Typischerweise ist die experimentelle Elektrolysespannung höher als die theoretisch bestimmte Spannung, da bei realen Bedingungen kinetische Hemmungen an der Elektrode auftreten. Die Differenz zwischen der theoretischen und experimentellen Elektrolysespannung wird auch als Überspannung bezeichnet [95]. Die Überspannung ist dabei von dem Elektrodenmaterial, der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode, der Temperatur, dem Konzentrationsgradienten der Reaktanten an der Elektrodenoberfläche und der Stromdichte abhängig [97].

#### 2.4.2.1. Redoxreaktion

Die Zufuhr von elektrischer Energie in ein elektrochemisches System erzwingt einen Elektronentransfer von einem auf den anderen Reaktionspartner. Hier kommt es zu einer sogenannten Redoxreaktion. Die Abgabe von Elektronen wird hierbei als Oxidation und die Aufnahme von Elektronen als Reduktion bezeichnet. Der Elektronenübergang kann bei einer Redoxreaktion als Stromsignal gemessen werden [98]. Als Reaktionsgleichung kann die Oxidation mit Gleichung 2.42 und die Reduktion mit Gleichung 2.43 beschrieben werden.



#### 2.4.3. Fundamental Gleichungen

In dieser Arbeit wurden zur Abschätzung der stofflichen elektrochemischen Umsetzung und zur Modellierung des elektrochemischen Reaktionssystems verschiedene Grundgleichung der Elektrochemie verwendet. In diesem Abschnitt werden das Faradaysche Gesetz, die Nernst-Gleichung und die Butler-Volmer-Gleichung behandelt und in Detail beschrieben.

##### 2.4.3.1. Faradaysche Gesetz

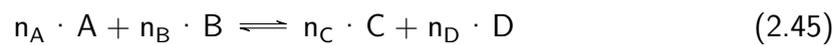
Das erste und zweite Faradaysche Gesetz ermöglicht bei einer Elektrolyse die elektrochemische Stoffumsetzung durch den Stromfluss abzuschätzen. Dabei ist die umgesetzte Stoffmenge proportional zum Stromfluss. Für eine verlässliche Bestimmung der stofflichen Umsetzung müssen aber die oxidierten bzw. reduzierten Stoffe quantitativ bestimmt werden, da das Faradaysche Gesetz das Vorkommen von Nebenreaktionen nicht mit einbezieht. Das Faradaysche Gesetz ist in Gleichung 2.44 dargestellt [95, 99].

$$I = \dot{N} \cdot e_z \cdot F \quad (2.44)$$

Hierbei bezeichnet  $I$  den Strom der Elektrolyse,  $\dot{N}$  den Stoffstrom,  $e_z$  die Äquivalenzzahl der benötigten Elektronen der Redoxreaktion und  $F$  die Faraday-Konstante. Bei allen Reaktionen entspricht die Äquivalenzzahl, welche für die Anzahl der aufgenommenen bzw. abgegebenen Elektronen steht, der Änderung der Oxidationszahl der Ionen [95].

### 2.4.3.2. Nernst-Gleichung

Die Nernst-Gleichung beschreibt bei einer elektrochemischen Gleichgewichtsreaktion die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials für Elektrolysereaktionen [95]. Für die Herleitung der Nernst-Gleichung wurde davon ausgegangen, dass für eine Redoxreaktion Gleichung 2.45 aufgestellt werden kann [100].



Hierin steht  $n$  für die Stoffmenge der Edukte  $A$  bzw.  $B$  und der Produkte  $C$  bzw.  $D$ . Aus Gleichung 2.45 kann in Abhängigkeit der Stoffmenge und des stöchiometrischen Umsatzes sowie der Änderung der freien Enthalpie Gleichung 2.46 hergeleitet werden.

$$E = -\frac{\Delta G^0}{e_z \cdot F} - \frac{R \cdot T}{e_z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_C^{n_C} \cdot a_D^{n_D}}{a_A^{n_A} \cdot a_B^{n_B}} \quad (2.46)$$

Dabei beschreibt  $E$  das Elektrodenpotential,  $\Delta G^0$  die Änderung der Gibbs-Energie beim Ablauf der Reaktion unter Standardbedingungen,  $n$  die Stoffmenge,  $F$  die Faradaykonstante,  $R$  die universelle Gaskonstante,  $e_z$  für die Anzahl der umgesetzten Elektronen und  $a_A$ ,  $a_B$ ,  $a_C$  sowie  $a_D$  für die Aktivitäten der jeweiligen Spezies. Gleichung 2.46 lässt sich schließlich zur Nernst-Gleichung (siehe Gleichung 2.47) vereinfachen, welche 1889 nach Walther Nernst benannt wurde. In der vereinfachten Form der Nernst-Gleichung lässt sich eine neue Variable  $E_0$  finden, welche für die reversible Zellspannung des Standardzustandes aller Spezies steht [95, 100].

$$E = E_0 - \frac{R \cdot T}{e_z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_C^{n_C} \cdot a_D^{n_D}}{a_A^{n_A} \cdot a_B^{n_B}} \quad (2.47)$$

### 2.4.3.3. Butler-Volmer-Gleichung

Die Butler-Volmer Gleichung (siehe Gleichung 2.48) stellt eine der fundamentalen Gleichungen in der Kinetik elektrochemischer Reaktionen dar. Dabei beschreibt die Gleichung die Reaktionskinetik in der Nähe des Gleichgewichtspotentials  $E_{eq}$  und verknüpft die kathodischen und anodischen Teilstromdichten mit der Gesamtstromdichte und der Überspannung [92, 101, 102].

$$j = j_0 \cdot \left[ \exp\left[\frac{\alpha_a \cdot e_z \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E_{eq})\right] - \exp\left[\frac{\alpha_k \cdot e_z \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E_{eq})\right] \right] \quad (2.48)$$

In der Butler-Volmer-Gleichung steht der Parameter  $j$  für die Stromdichte,  $j_0$  für die Austauschstromdichte,  $E$  für das Elektrodenpotential,  $E_{eq}$  für das Gleichgewichtspotential,  $T$  für die Temperatur,  $R$  für die universelle Gaskonstante,  $e_z$  für die Anzahl der übertragenen Elektronen,  $F$  für die Faradaykonstante und  $\alpha_k$  bzw.  $\alpha_a$  für den kathodischen bzw. anodischen Ladungstransferkoeffizienten. Die Durchtrittsüberspannung  $E - E_{eq}$  kann auch vereinfacht als Überspannung  $\Theta$  ausgedrückt werden [101, 102]. Diese Form der Butler-Volmer-Gleichung ist dabei nur gültig falls die Elektrodenreaktion durch den Ladungstransfer an der Elektrode kontrolliert wird. Bei realen Bedingungen ist dagegen oft der Stofftransport an der Elektrode gehemmt. Dafür muss ein zusätzlicher Term zur Butler-Volmer-Gleichung hinzugefügt werden, welcher die Gleichung in Abhängigkeit der Konzentration beschreibt (siehe Gleichung 2.49) [92, 101, 102].

$$j = j_0 \cdot [C_R \cdot \exp\left[\frac{\alpha_a \cdot e_z \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E_{eq})\right] - C_O \cdot \exp\left[\frac{\alpha_k \cdot e_z \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E_{eq})\right]] \quad (2.49)$$

$$\begin{aligned} C_R &= \frac{c_1}{c_{0,1}} \\ C_O &= \frac{c_2}{c_{0,2}} \end{aligned} \quad (2.50)$$

Hierin steht  $c_1$  bzw.  $c_2$  für die Konzentration der oxidierten bzw. reduzierten Spezies an der Elektrodenoberfläche. Die Parameter  $c_{0,1}$  bzw.  $c_{0,2}$  stellen dabei die Anfangskonzentration der oxidierten bzw. reduzierten Spezies dar.

#### 2.4.4. Elektroanalytische Methoden

In dieser Arbeit wurden zur Charakterisierung des elektrochemischen Reaktionssystems unterschiedliche elektroanalytische Methoden verwendet. Die Methode der Chronoamperometrie ermöglichte die Messung bei gegebenem Potential der funktionalen Beziehung zwischen Strom und Zeit und ließ eine direkte Abschätzung der stofflichen Umsetzung zu. Für die Untersuchung der Elektrodeneigenschaften konnte dagegen die zyklische Voltammetrie und die elektrochemische Impedanz Spektroskopie verwendet werden. Die genannten Methoden werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

##### 2.4.4.1. Chronoamperometrie

Die Chronoamperometrie zählt zu den elektroanalytischen Methoden, in welcher nach einem Potentialsprung der Stromfluss gegenüber der Zeit aufgezeichnet wird. Wird das Oxidationspotential bzw. Reduktionspotential an der Elektrode erreicht, findet eine elektrochemische Umsetzung der redoxaktiven Spezies statt. Das Anlegen des Potentials führt

an der Elektrodenoberfläche zu einem Ladungstransfer und die redoxaktive Spezies wird in unmittelbarer Nähe der Elektrodenoberfläche umgesetzt. In zeitlicher Abhängigkeit sinkt dabei die Konzentration der verfügbaren Redoxspezies in der Nähe der Elektrodenoberfläche und die ausgebildete Diffusionsschicht wächst in die Lösung hinein. Hierdurch sinkt der elektrochemische Umsatz und der Stromfluss. Die Strom-Zeit Kurve der Chronoamperometrie beschreibt quantitativ die Cottrell-Gleichung (siehe Gleichung 2.51) [97].

$$I \cdot \sqrt{t} = \frac{e_z \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{D} \cdot c_0}{\sqrt{\pi}} \quad (2.51)$$

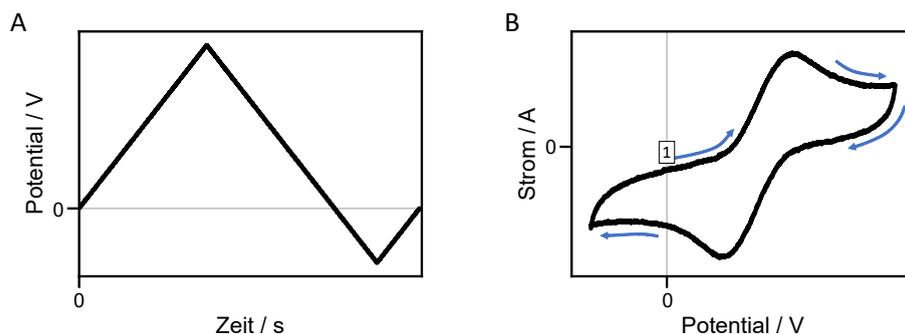
Darin ist  $I$  die Stromstärke,  $t$  die Zeit,  $e_z$  die Anzahl der beteiligten Elektronen,  $F$  die Faradaykonstante,  $A$  die Elektrodenoberfläche,  $D$  der Diffusionskoeffizient und  $c_0$  die Anfangskonzentration der Redoxspezies. Die Methode der Chronoamperometrie lässt keine Schlussfolgerungen über den Mechanismus der Elektrodenreaktion zu. Zudem ist es unmöglich, Produkte und Zwischenprodukte der elektrochemischen Reaktion direkt nachzuweisen. Über die Chronoamperometrie kann aber die verfügbare Elektrodenoberfläche sowie der Diffusionskoeffizienten abgeschätzt werden, wenn die Konzentration bekannt ist [100].

#### 2.4.4.2. Zyklische Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie ist ein analytisches Verfahren, welches zur Untersuchung von reversiblen potentialabhängigen Phasengrenzflächenreaktionen verwendet werden kann [103, 104]. Aufgrund des dreieckförmigen Spannungsverlaufs gegenüber der Zeit, wird die Messmethode auch als Dreieckspannungsmethode bezeichnet [100]. Die zyklische Voltammetrie ist eine beliebte Messmethode zur Studie von neuen elektrochemischen Reaktionssystemen, welche die Möglichkeit bietet, auch komplizierte mehrstufige Reaktionen zu analysieren. Des Weiteren kann mittels der Messmethode die elektrochemische Aktivität von Elektrodenmaterialien charakterisiert werden. Jedoch besteht bei einer rauen oder porösen Elektrodenoberfläche die Möglichkeit, dass durch undefinierte Diffusionspfade die Messsignale verzerrt werden [97].

In Abbildung 2.9 ist ein Zyklovoltammogramm einer reversiblen Redoxreaktion schematisch dargestellt. Die Form, Höhe und Position der Strommaximaverläufe sind dabei abhängig von der Reaktionskinetik, dem Elektrodenmaterial, dem Elektrolyten und dem Potentialvorschub. Liegt, wie in Abbildung 2.9 ein Redoxsystem vor, kann die Nernst-Gleichung auf das entsprechende System angewendet werden. Ausgehend von der Nernst-Gleichung kann der Stromverlauf des abgebildeten Zyklovoltammogramms folgendermaßen erklärt werden. Wird zunächst bei äquivalenten Konzentrationen der reduzierenden und oxidierenden Spezies ein Startpotential angelegt, fließen typischerweise keine oder nur geringe Ströme und eine Oxidation oder Reduktion findet nicht statt. Wird ausgehend vom Startpotential das Potential erhöht, findet beim Erreichen des Oxidationspotentials eine

Oxidation statt und es entsteht an der Elektrodenoberfläche ein Konzentrationsgradient bzw. eine Diffusionsschicht. Hierdurch kommt es zu einem fallenden elektrochemischen Umsatz und der resultierende Strom sinkt nach einem erreichten Maximum. Für Werte die kleiner als das Startpotential sind, wird dagegen beim Erreichen des Reduktionspotential eine elektrochemische Reduktion induziert. Dabei verhält sich die Erklärung des Kurvenverlaufs der Reduktion gleich dem Kurvenverlauf der Oxidation [105, 106].



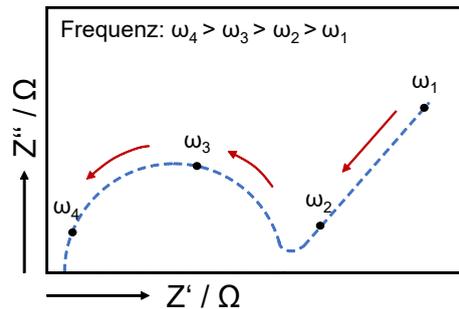
**Abbildung 2.9.:** Zykelvoltammogramm einer reversiblen Redoxreaktion: A: Spannungsverlauf; B: Zykelvoltammogramm; 1: Potentialstartpunkt

#### 2.4.4.3. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine elektrochemische Charakterisierungsmethode, welche für jedes elektrochemische System angewendet werden kann und die Abhängigkeit der Impedanz zur Frequenz untersucht. Während einer EIS-Messung wird ein alternierendes Potentialsignal bzw. Stromsignal in Abhängigkeit unterschiedlicher Frequenzen an ein elektrochemisches System angelegt, während das Antwortsignal als Strom bzw. Potential aufgezeichnet wird. Die Amplitude des sinusförmigen Signals wird typischerweise klein gehalten. Das Antwortsignal unterscheidet sich dabei von dem Eingangssignal, in Form der gemessenen Amplitude sowie in der Phasenverschiebung des sinusförmigen Strom- bzw. Potentialsignals. Das Antwortsignal kann Schlussfolgerungen über die chemischen und physikalischen Prozesse des elektrochemischen Systems liefern [107, 108, 109]. Dabei ermöglicht die elektrochemische Impedanz Spektroskopie, mehr Informationen über das untersuchte System zu erhalten, als durch herkömmliche Widerstandsmessungen möglich wären [109].

Die Impedanzmessungen werden meistens über einen breiten Frequenzbereich untersucht, um Informationen über verschiedene physikalische sowie chemische Phänomene, welche bei unterschiedlichen Frequenzen auftreten, zu erhalten. Dabei ermöglicht die Anwendung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie die Untersuchung des frequenzabhängigen Verhaltens von elektrischen Doppelschichten und elektrochemischen Reaktionen. Im Allgemeinen können auch Rückschlüsse auf geschwindigkeitsbestimmende Prozesse im elektrochemischen System getroffen werden, wie z.B. Diffusion sowie Elektronentransfer [107, 108, 109]. Durch das sinusförmige Eingangssignal wird in Abhängigkeit der

Frequenz der „imaginäre“ und „reale“ Teil des Widerstandes gemessen und üblicherweise in einem sogenannten Nyquist-Plot oder Bode-Plot dargestellt [109]. Die dargestellten Messergebnisse in dem Nyquist-Plot stellen dabei die unterschiedlichen Messpunkte dar, welche durch die Variation der Frequenz ermittelt wurden. Typischerweise wird die Frequenz in regelmäßigen Abständen, absteigend vom höchsten bzw. aufsteigend vom niedrigsten Frequenzwert, gemessen (siehe Abbildung 2.10).



**Abbildung 2.10.:** Illustration eines Nyquist-Plot: Auftragung des „imaginären“ Teil  $Z''(\omega)$  gegenüber dem „realen“ Teil  $Z'(\omega)$  der komplexen Impedanz

Die Impedanz des elektrochemischen Systems kann in zwei Komponenten aufgeteilt werden, dem „realen“ und „imaginären“ Teil. Der „reale“ Teil der Impedanz hat gegenüber dem Eingangssignal keine Phasenverschiebung und zeigt ein Ohmsches Widerstandsverhalten. Der „imaginäre“ Teil der Impedanz zeigt dagegen eine Phasenverschiebung von  $90^\circ$ . In einem Nyquist-Plot wird der negative „imaginäre“ Teil gegenüber dem „realen“ Teil der Impedanz dargestellt [110, 111].

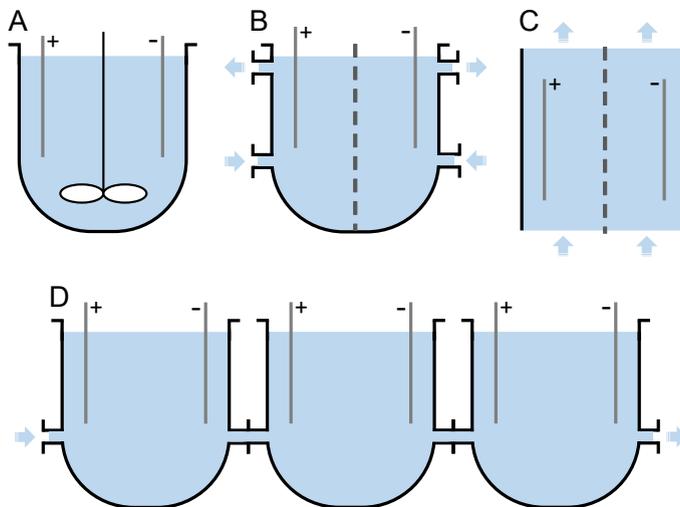
Die physikalischen und chemischen Phänomene an der Elektrode können für die Impedanzspektroskopie anhand von elektrischen Ersatzschaltbildern modelliert werden. Hierfür wird eine einfache Anordnung linearer elektrischer Schaltungselemente verwendet, welche in Kombination das gleiche Impedanzverhalten wie das untersuchte System aufweist. Die Eignung der Schaltungselemente wird anhand der Übereinstimmung des Impedanzverlaufs des modellierten elektrischen Ersatzschaltbildes im Vergleich des Impedanzverlaufs des untersuchten Systems überprüft. Dabei helfen die elektrischen Ersatzschaltbilder, die physikalisch-chemischen Mechanismen des untersuchten Reaktionssystems besser zu verstehen. Die meisten Elemente, die für die Beschreibung der untersuchten Impedanz verwendet werden, sind elektrische Schaltungselemente, wie Widerstände, Kondensatoren und Spulen [110, 111].

## 2.5. Elektrochemische Reaktoren

Die wichtigsten aktiven Komponenten eines elektrochemischen Reaktors sind der Elektrolyt, die Elektroden und der Separator. Eine eingehende Behandlung dieser Komponenten wird in den folgenden Abschnitten dargestellt [92].

### 2.5.1. Reaktorgrundtypen in der Elektrochemie

Betrachtet man die Konstruktion der Reaktionsräume und Produktströme als Ganzes, kann in der Elektrochemie zwischen vier Reaktorgrundtypen unterschieden werden, welche auch aus der chemischen Verfahrenstechnik bekannt sind. Dabei können viele bekannte elektrochemischen Prozesse, je nach Betriebsweise und Zellenkonstruktion, diesen vier Reaktortypen zugeordnet werden. Die vier Reaktorgrundtypen werden in diskontinuierlicher sowie kontinuierlicher ideal durchmischter elektrochemischer Reaktor, elektrochemischer Durchflussreaktor und elektrochemische Reaktorkaskade unterschieden (siehe Abbildung 2.11) [38, 51, 92].



**Abbildung 2.11.:** Reaktortypen in der Elektrochemie nach [51] A: Diskontinuierlicher ideal durchmischter Reaktor; B: Kontinuierlicher ideal durchmischter Reaktor; C: Durchflussreaktor; D: Reaktorkaskade

In einem diskontinuierlichen ideal durchmischten elektrochemischen Reaktor, auch stationärer Rührkessel genannt, erfolgt die Durchmischung der Reaktionslösung durch einen Rührer, durch Gasentwicklung, durch den Elektrolytkreislauf oder durch andere Umwälzungsmöglichkeiten. Die Durchmischung der Reaktionslösung soll möglichst homogene Konzentrationsverhältnisse ermöglichen. Je nach Intensität der Durchmischung können Konzentrationsunterschiede zwischen dem Elektrolyten und der Elektrodenoberfläche auftreten, wodurch der Stofftransport zur Elektrodenoberfläche hin negativ beeinflusst wird. Die Vorlage der Reaktionspartner erfolgt zu Beginn des Betriebes innerhalb der Elektrolytlösung oder auch als Elektrodenmaterial. Die Produkte, welche durch die Umsetzung entstehen, bleiben im Elektrolyten oder auf der Elektrodenoberfläche. Im Falle

einer Gasentwicklung innerhalb des diskontinuierlichen Prozesses, spricht man von einem halbkontinuierlichen Prozess [38, 92].

In einem kontinuierlichen ideal durchmischten elektrochemischen Reaktor werden die Reaktionspartner, sowie die Reaktionsprodukte, kontinuierlich zu- und abgeführt. Bei einem stationären Betriebszustand wird von zeitlich unveränderten Eintrittskonzentrationen, Durchsätzen und einer konstanten Stromversorgung ausgegangen. Der elektrochemische Umsatz ist zudem abhängig von der Verweilzeit der Reaktionspartner im Reaktionsraum [38]. Die Vermischungsverhältnisse in einem elektrochemischen Durchflussreaktor entsprechen bei einer idealen Betrachtungsweise einem Rohrreaktor mit Pfropfenströmung. Hier werden, gleich dem kontinuierlichen ideal durchmischten elektrochemischen Reaktor, die Reaktionspartner und Reaktionsprodukte kontinuierlich zu- und abgeführt. In der Elektrochemie sind die Durchflussreaktoren in der Regel rechteckig mit gegenüberliegenden Elektrodenpaaren. Dabei ist die Erfassung der realen Strömungsbedingungen durch geringe Elektrodenabstände, Gasentwicklung oder durchbrochene Elektroden schwierig. Auch kann der Elektrodenraum je nach Bedarf durch einen Separator getrennt werden [38, 92].

Die Reaktorkaskade besteht aus mehreren ideal durchmischten Reaktoren, welche in Reihe geschaltet sind. Hier wird die Möglichkeit ausgenutzt, mit unterschiedlichen Stromdichten und Elektrodenpotentialen, die Stromausbeuten in den Reaktionssystemen selektiv günstig zu beeinflussen [38].

### 2.5.2. Separatoren

Eine Besonderheit von allen elektrochemischen Reaktorgrundtypen stellt, im Vergleich zu den konventionellen chemischen Reaktortypen, die Gestaltung des Reaktionsraumes mit einem optionalen Separator dar. Theoretisch lässt sich zwischen zwei Grundbauweisen unterscheiden. Die Arbeits- und Gegenelektrode können in einem Reaktionsraum oder zwei voneinander getrennten Reaktionsräumen lokalisiert sein, wobei die Trennung der Reaktionsräume mit einem sogenannten Separator erfolgt. Hierdurch findet nur ein Elektronentransfer zwischen den beiden Reaktionsräumen statt und kein konvektiver Stoffaustausch. Die Trennung der chemischen Milieus der Arbeits- und Gegenelektrode steigert zudem die Selektivität der elektrochemischen Prozesse und reduziert das Auftreten von unerwünschten Sekundärreaktionen, welche auch die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens beeinflussen [38, 51, 92].

Separatoren werden üblicherweise in poröse Separatoren und Membranen unterschieden. Poröse Separatoren oder auch mechanische Diaphragmen stellen Trennsysteme mit einer bestimmten Porosität dar, welche aus nicht leitenden Materialien bestehen. Hierdurch wird zwischen den beiden Elektrodenräumen die Konvektion und Diffusion von geladenen und ungeladenen chemischen Verbindungen gehemmt [92]. Um den Stromkreislauf nicht zu unterbrechen, muss die poröse Elektrode über eine ionische Leitfähigkeit verfügen.

Alternativ lassen sich auch Membranen verwenden, um die Elektrodenräume voneinander zu separieren. Dabei bestehen Membranen meist aus polymeren Festelektrolyten, welche als Ionenaustauschermembranen fungieren. Dabei zeichnen sich Membranen durch ihre hohe ionische Leitfähigkeit aus und ermöglichen die Migration von Anionen bzw. Kationen [92].

### 2.5.3. Elektroden

Die aktiven Bestandteile eines elektrochemischen Reaktors sind die Elektroden [92]. An der Grenzfläche zwischen Elektrode und umgebender Lösung laufen elektrochemische Prozesse ab, welche durch Stoff- und Wärmetransportschritte zwischen Elektrolyt und Elektrode beeinflusst sowie limitiert werden. Durch eine konstruktive Lösung kann die Limitierung des Stofftransportes minimiert werden. Bei gasentwickelnden Elektrodenprozessen können die Gasphasenanteile im Elektrolyten durch eine geeignete Konstruktion der Elektroden reduziert werden, wodurch z.B. unerwünschte Spannungsabfälle an der Elektrode verhindert werden. Letztendlich ist das Design der Elektroden ein wichtiger Aspekt, welcher den elektrochemischen Prozess nachhaltig beeinflusst [38, 51]. Eine Anpassung der Elektroden an die Elektrodenreaktion und den Elektrolyten ist für den elektrochemischen Prozess essentiell [38, 51, 92].

Für technische Prozesse müssen Elektroden verschiedene Anforderungen erfüllen. Ein wichtiger Aspekt stellt die Überspannung dar, welche für primäre elektrochemische Reaktionen gering und für unerwünschte Nebenreaktionen hoch sein sollte. Auch eine hohe elektrische Leitfähigkeit, eine große aktive Elektrodenoberfläche und chemische sowie elektrochemische Stabilität ist von Vorteil. Für die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses stellt zudem die Verfügbarkeit und die Kosten einen weiteren wichtigen Teilaspekt dar, welche die Auswahl des Elektrodenmaterials beeinflusst [92].

#### 2.5.3.1. Dreidimensionale Elektroden

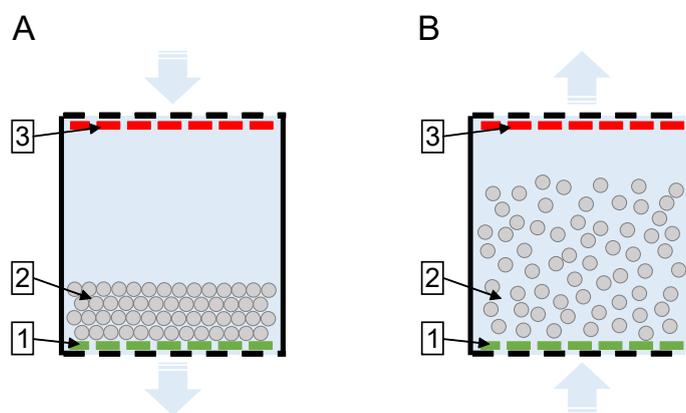
Für einen möglichst großen elektrochemischen Umsatz beabsichtigt man in der technischen Elektrochemie, die aktive Elektrodenoberfläche im Verhältnis zum Reaktorvolumen zu vergrößern, sodass die Stromdichte im Bezug auf die geometrische Elektrodenoberfläche optimiert wird. Eine mögliche Lösung besteht darin, die Oberfläche einer zweidimensionalen Elektrode zu vergrößern. Dies kann durch Aufrauen einer glatten Elektrodenoberfläche geschehen, sodass sich poröse Strukturen bilden. Dabei gibt die Porosität an, in welchem Verhältnis die innere Oberfläche zum Volumen des Elektrodenkörpers steht. Dreidimensionale Elektroden beschränken sich nicht nur auf poröse Elektroden, sondern werden in der technischen Elektrochemie in drei Typen, den porösen Elektroden, Festbettelektroden oder Partikelelektroden und Gasdiffusionselektroden, unterteilt [92].

Ein Vorteil dreidimensionaler Elektroden gegenüber zweidimensionaler Elektroden besteht darin, dass die verwendete Konzentration der Reaktionslösungen um viele Größenord-

nungen geringer sein kann, da die spezifische Elektrodenoberfläche typischerweise um mehrere Faktoren größer ist. Im Bezug auf die geometrische Elektrodenoberfläche kann dabei die Stromdichte effektive Werte erreichen, wodurch dreidimensionale Elektroden im Bereich der elektrochemischen Umwelttechnik von Nutzen sein können [92]. Im Bereich der Abwasserbehandlung sind normalerweise die Konzentrationen der Schwermetalle gering und hier zeigen dreidimensionale Elektroden eine gute Anwendbarkeit [92].

### 2.5.3.2. Partikelelektroden

Partikelelektroden bestehen meist aus einer leitenden Partikelschüttung, welche die Elektrode darstellt. Idealerweise bestehen die Partikel der Partikelschüttung aus kugelförmigen Partikeln, welche sich im Partikelgrößenbereich von Mikrometern bis Millimetern erstrecken. Dabei kann die Partikelelektrode nur als Elektrode dienen, wenn diese Kontakt zu einer Stromquelle hat. Typischerweise wird bei einer Partikelelektrode eine Stromquelle aus einem festen Stoff verwendet, welche die Partikel innerhalb des Reaktionssystems elektrisch laden. Eine Besonderheit von Partikelelektroden stellt die strömungsabhängige Bewegung der Partikel dar. Je nach Strömungsrichtung und Intensität kann die Partikelschüttung als Festbett oder Wirbelbett genutzt werden. Eine beispielhafter Aufbau eines Reaktionssystems einer Wirbelbettelektrode und Festbettelektrode ist in Abbildung 2.12 dargestellt [92].



**Abbildung 2.12.:** Typen von Partikelelektroden: A: Festbettelektrode; B: Wirbelbettelektrode; 1: Stromquelle; Arbeitselektrode; 2: Leitfähige Elektrodenpartikel; 3: Gegenelektrode

### 2.5.4. Wirbelbettreaktoren

Wirbelbettreaktoren in der Elektrochemie verwenden sogenannte Wirbelbettelektroden, um die aktive Elektrodenoberfläche zu vergrößern und die elektrochemischen Umsatzraten zu steigern. Dabei maximieren Partikelelektroden das Verhältnis von Partikeloberfläche zu Partikelvolumen [1, 2]. Wirbelbettelektroden bestehen meist aus feinen Partikeln, welche idealerweise kugelförmigen sind, und zeichnen sich im elektrochemischen Prozess durch große spezifische Oberflächen, niedrige Druckverluste und Toleranzen gegenüber Feststoffsuspensionen aus [3, 4]. Neben diesen Vorteilen haben Wirbelbettelektroden auch

große Aufmerksamkeit erhalten in Bezug auf die gute Stoff- und Wärmetransporteffizienz, sowie der gleichmäßigen Temperaturverteilung innerhalb des Reaktionssystems [5]. Bei einer homogenen Wirbelschicht zeigen zudem Wirbelbettelektroden eine gleichmäßige Verteilung der Elektrolytkonzentration [8]. In Bezug auf die technische Anwendung bieten Wirbelbettelektroden auch Vorteile für verschiedene Prozessbedingungen. Im Fall eines elektrochemischen Prozesses mit feststoffhaltigen Reaktionslösungen können Verblockungen des Elektrodenbettes durch die Verwendung einer Wirbelbettelektrode verhindert werden. Aber auch in elektrochemischen Prozessen mit starker Gasentwicklung können Wirbelbettelektroden Vorteile aufweisen. Während der Gasentwicklung in Festbettelektroden können an der Elektrodenoberfläche Bereiche entstehen, welche inaktiv sind. Innerhalb des Festbettes kann es dazu kommen, dass die Gasblasen nicht aus dem Elektrodenbett entweichen können und ein Teil der Elektrodenoberfläche kann nicht mehr an der elektrochemischen Umsetzung teilnehmen. Bei einer Wirbelbettelektrode können dagegen die Gasblasen durch das Partikelbett entweichen und eine Inaktivierung der Elektrodenoberfläche findet nicht statt [112].

Neben den genannten möglichen Vorteilen zeigen Wirbelbettelektroden große Herausforderungen bezüglich der kontrollierten Fluidisierung und der Kontaktierung des Elektrodenbettes. Bis jetzt haben alle Prozesse, in denen Wirbelbettelektroden verwendet wurden, Schwierigkeiten mit der Kontaktierung der einzelnen Partikel untereinander sowie mit der Stromquelle [4, 6, 7, 8]. Dabei hängt die Kontaktierung der Elektrodenpartikel von dem Expansionszustand des Wirbelbettes ab, sodass mit steigender Strömungsgeschwindigkeit das Wirbelbett stärker expandiert und resultierend daraus die Partikelkontaktierung reduziert wird [4, 6, 9]. Infolgedessen nimmt auch mit einer stärkeren Bettexpansion der elektrische Widerstand der Wirbelbettelektrode über die Bettlänge zu, wodurch ein stärkerer Spannungsabfall innerhalb der Partikelelektrode zustande kommt. Für den elektrochemischen Reaktionsprozess kann dadurch nur ein Teil der Elektrodenoberfläche an dem elektrochemischen Umsetzungsprozess teilnehmen [6, 10, 11].

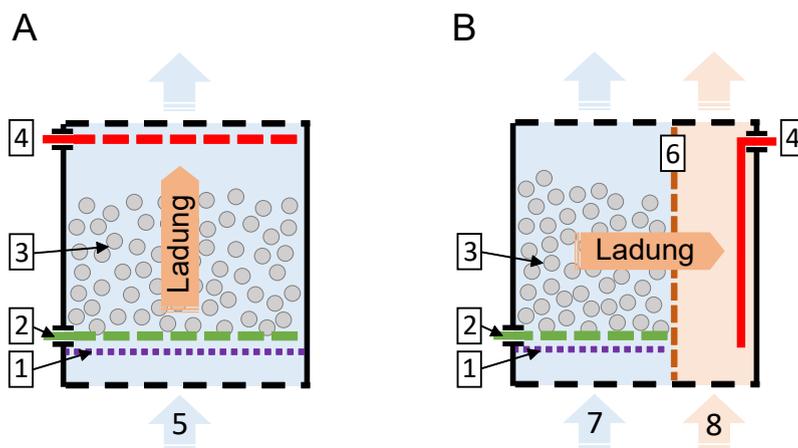
1968 bis 1970 wurden Wirbelbettelektroden erstmal in der Literatur beschrieben [3, 4, 113, 114]. Hier fanden erste Untersuchungen an Wirbelbettelektroden unter Anwendung von elektrochemischen Redoxprozessen gelöster Substanzen statt [3, 4, 114]. Die Elektrodenpartikel, welche für die beschriebenen Prozesse verwendet wurden, bestanden aus Kupfer, kupferbeschichteten Glaskugeln sowie aus Aktivkohle mit unterschiedlichen Partikelgrößen im Bereich von 70 bis 1000  $\mu\text{m}$ . Weitere anfängliche Studien über Wirbelbettelektroden wurden von Backhurst et al. [114, 115, 116, 117], Sabacky [6, 118, 119] und Goodridge et al. [120] durchgeführt. Dabei beschränkten sich Sabacky und Goodridge auf die Erforschung der theoretischen Grundlagen von Wirbelbettelektroden. Kurze Zeit später wurden Studien zur Abscheidung von Kupfer an Wirbelbettelektroden beschrieben, welche Partikel aus Kupfer oder kupferbeschichtete Partikel mit einer Partikelgröße von 450 bis 520  $\mu\text{m}$  verwendeten [2, 9, 121]. Die Abscheidung von Metallen beschränkt

sich dabei nicht nur auf Kupfer, sondern wurden in den darauffolgenden Jahren für Zink, Silber, Nickel und Kobalt untersucht [122, 123, 124, 125, 126, 127, 128].

Bis heute wurden eine Vielzahl von Anwendungen für Wirbelbettelektroden in der wissenschaftlichen Literatur beschrieben. Beispiele lassen sich in der Metallurgie [2, 9, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128] Energiespeicherung und Umwandlung [128, 129, 130, 131], Umweltschutz [128, 132, 133] und Wasseraufreinigung [128, 134, 135] finden. Neueste Anwendungsbereiche wurden zudem für mikrobielle Elektrolysezellen [136] und auch für die kapazitive Deionisierung (CDI) [137] beschrieben.

#### 2.5.4.1. Aufbau der Reaktionskammer

Für eine geeignete technische Ausführung eines Wirbelbettreaktors mit Wirbelbettelektrode gibt es eine Vielzahl an denkbaren Konstruktionsmöglichkeiten der Reaktionskammer. Dabei leiten sich die Konstruktionsmöglichkeiten aus einer Kombination verschiedener Merkmale ab. Typischerweise hat ein elektrochemischer Wirbelbettreaktor eine Arbeits- und Gegenelektrode, welche unterschiedliche Elektrodenformen haben können. Das Partikelbett kann dabei zur Elektrodenoberflächenerweiterung an der Arbeitselektrode, oder aber an der Arbeits- und Gegenelektrode eingesetzt werden. Um eine homogene Strömung durch die Fluidisierungskammer zu erzeugen, wird vor der Kammer ein Distributor platziert. Ein optionaler Separator ermöglicht die Trennung der Reaktionskammer in zwei Einzelkammern, der Arbeitselektrodenkammer und Gegenelektrodenkammer. Anhand des Ladungs- und Stoffstroms lassen sich die möglichen Konstruktionsvarianten in zwei Hauptvarianten einteilen, der geteilten und ungeteilten Reaktionskammer [51].



**Abbildung 2.13.:** Schema des Ladungstransportes einer Wirbelbettelektrode nach [51]; A: Ungeteilte Elektrodenkammer: Der Stoff- und Ladungstransport verläuft parallel; B: Geteilte Elektrodenkammer: Der Ladungstransport verläuft transversal zum Stofftransport; 1: Distributor zur homogenen Verteilung der Strömung; 2: Arbeitselektrode: Stromquelle der Partikelelektrode; 3: Partikelelektrode; 4: Gegenelektrode; 5: Eingang der Reaktionslösung; 6: Separator; 7: Eingang der Reaktionslösung für die Arbeitselektrodenkammer; 8: Eingang der Reaktionslösung für die Gegenelektrodenkammer

In der ungeteilten Reaktionskammer verläuft der Ladungs- und Stoffstrom parallel und

die Arbeits- und Gegenelektrode sind typischerweise in einem Elektrodenraum lokalisiert. In der geteilten Elektrodenkammer verläuft der Ladungsstrom zum Stoffstrom transversal und die Arbeitselektrode sowie Gegenelektrode können in einer oder zwei voneinander getrennten Elektrodenkammern lokalisiert sein [51]. Eine schematische Darstellung dieser zwei Hauptvarianten ist in Abbildung 2.13 illustriert.

In der geteilten Elektrodenkammer können die Stoffströme im Gleichstrom oder im Gegenstrom geführt werden. Theoretisch ist auch nur ein Stoffstrom möglich, welcher zuerst in die Arbeitselektrodenkammer geführt und danach in die Gegenelektrodenkammer geleitet wird.

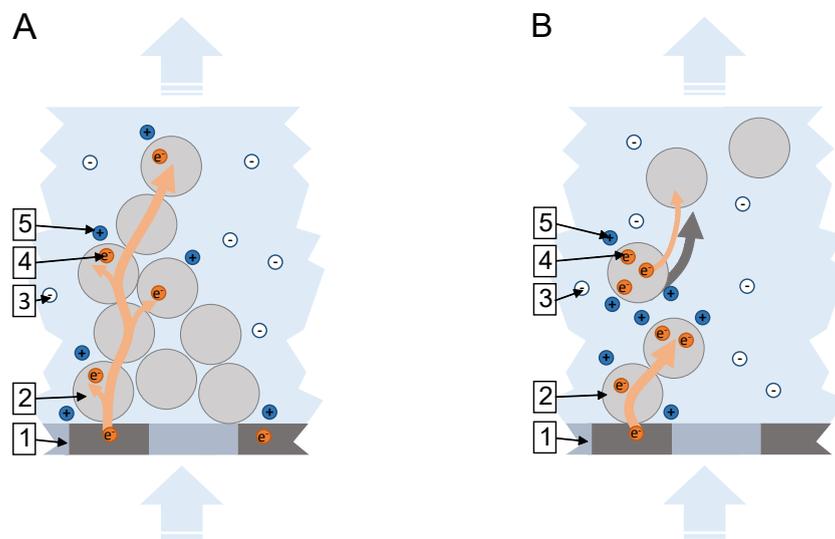
#### 2.5.4.2. Potentialverteilung und Ladungstransport

Die Stromverteilung und Leitfähigkeit einer Wirbelbettelektrode war bereits Gegenstand verschiedener Studien [4, 6, 7, 10, 11, 76, 114]. Hauptsächlich basieren diese Studien auf dem Modell einer porösen Elektrode von Newman und Tobias [138], welches die Wirbelbettelektrode als ein System zweier pseudo-kontinuierlicher Phasen mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten beschreibt. Folgernd aus diesem Ansatz, besteht die Wirbelbettelektrode aus einer Phase der Elektrodenpartikel und einer Phase der Elektrolytlösung, in welcher die Elektrodenpartikel fluidisiert sind [1, 139]. Aufbauend auf dem Modell von Newman und Tobias konnte Fleischmann [10] erstmals ein mathematisches Modell vorstellen, welches die Potentialverteilung einer Wirbelbettelektrode beschreibt. Aber auch Goodridge [140], Plimley [141] sowie Sabacky und Evans [6] stellten mathematische Modelle vor, welche sich hauptsächlich in den Annahmen der Ladungstransportmechanismen unterscheiden.

Alle diese Untersuchungen zeigen den wichtigen Einflussfaktor der elektrischen Leitfähigkeit der dispersen Phase des Wirbelbettes, welche die Potentialverteilung innerhalb des Bettes beeinflusst. Des Weiteren werden die elektrischen Ladungstransportmechanismen von der Fluidisierung und Expansion des Wirbelbettes beeinflusst. Für den Ladungstransport innerhalb einer Wirbelbettelektrode sind laut Fleischmann und Sabacky hauptsächlich der „convective mechanism“ und „conductive mechanism“ verantwortlich [6, 10]. Nach Sabacky [6] wird der Ladungstransport im Wirbelbett vorwiegend durch den direkten Kontakt der einzelnen Partikel mit der Stromquelle, sowie mit den Partikeln welche mit der Stromquelle Kontakt haben, erzeugt. Der „conductive mechanism“ stellt somit den Ladungstransport innerhalb des Elektrodenbettes durch zufällig geformte Partikelketten dar. Fleischmann [10] dagegen beschreibt, dass der kapazitive Ladungseffekt, der „convective mechanism“, den Haupteinfluss auf den Ladungstransport innerhalb einer Wirbelbettelektrode hat. Dieser Mechanismus beschreibt, dass durch den zufälligen Kontakt der Elektrodenpartikel mit der Stromquelle die elektrische Doppelschicht der Elektrodenpartikel aufgeladen wird [6, 10]. Durch die Bewegung des aufgeladenen Elektrodenpartikels zu einem anderen Bereich im Elektrodenbett kann im Kontakt mit anderen Partikeln

diese Ladung geteilt werden [10]. Des Weiteren können die geladenen Elektrodenpartikel, wenn die Potentialdifferenz zwischen dem geladenen Partikel und der umgebenen Reaktionslösung groß genug ist, sich durch eine elektrochemische Reaktion entladen. In Abbildung 2.14 sind die zwei Hauptmechanismen schematisch dargestellt.

Neben den zwei dargestellten Ladungstransportmechanismen innerhalb des Wirbelbettes beschreibt Sabacky [6] zwei weitere Mechanismen, welche den Ladungstransport beeinflussen können, aber einen geringeren Einfluss aufweisen. Zum einen beschreibt Sabacky, dass sich unter dem Einfluss des elektrischen Feldes ein einfacher ionischer Leitungsweg bilden kann, welcher durch die Bewegung der Ionen entsteht. Zum anderen kann dieser ionische Leitungsweg gekoppelt werden mit den kurzen Leitungswegen, welche durch die Elektrodenpartikel erfolgen. Sabacky benennt diesen Mechanismus als „short-circuit mechanism“. Der „short-circuit mechanism“ wurde in Studien von Eardley und Handley [142, 143] beschrieben [6].



**Abbildung 2.14.:** Ladungstransporthauptmechanismen innerhalb einer Wirbelbettelektrode [6]: A: „conductive mechanism“: Ladungstransport zwischen anliegenden Partikeln; B: „convective mechanism“: Ladungstransport zwischen kapazitiv und nicht kapazitiv aufgeladenen Partikeln, welche nicht unmittelbar Kontakt miteinander haben; 1: Stromquelle; 2: Leitfähige Elektrodenpartikel; 3: Anion; 4: Elektron; 5: Kation

Elektrodenpartikel innerhalb von Wirbelbettelektroden befinden sich ständig in Bewegung und sind in keinem stationären ruhenden Zustand. Bis jetzt wurden noch nicht viele dynamische Analysen, welche den Ladungstransport innerhalb einer Wirbelbettelektrode untersuchen, durchgeführt [1, 139, 144]. Eine Möglichkeit, die elektrischen Eigenschaften der Elektrode und des Elektrolyten zu untersuchen, kann durch die Anwendung der Elektrochemischen Impedanz Spektroskopie (EIS) erfolgen [107]. Die ersten Widerstandsmessungen bzw. Leitfähigkeitsmessungen, welche mit der Elektrochemischen Impedanz Spektroskopie durchgeführt wurden, wurden von Huh und Evans beschrieben [145, 146]. Huh und Evans konnten dabei einen Einfluss der Bettexpansion auf den Widerstand

des Elektrodenbettes darstellen, sie fanden aber keinen Einfluss in Abhängigkeit der Frequenz. Gabrielli et al. [1, 139] konnte dagegen einen frequenzabhängigen Einfluss auf die Leitfähigkeit sowie den Widerstand identifizieren. Hierdurch konnte Gabrielli bei unterschiedlichen Expansionszuständen des Wirbelbettes den Partikel-Partikel Kontakt, den Lösungswiderstand und die elektrische Doppelschicht der Partikel untersuchen und ein erstes Modell beschreiben, welches den Ladungstransport einer Wirbelbettelektrode mit nicht porösen Partikeln darstellt [1, 139].

#### 2.5.4.3. Effektive Elektrodenoberfläche

Fleischmann et al. stellten Gleichung 2.52 vor, um die effektive Elektrodenoberfläche einer Wirbelbettelektrode zu berechnen [10, 58, 60]. Die Gleichung ermöglicht die differentielle Änderung der Konzentration der reagierenden Spezies  $dc$  über die differentielle Länge des Reaktors  $dx$  zu berechnen. Durch den maximalen Massentransport geht die Konzentration der reagierenden Spezies an der Elektrodenoberfläche annähernd gegen Null, sodass der Konzentrationsgradient des stagnierenden Nernst-Films, welcher die Partikel umgibt, maximal ist [57, 58].

$$\frac{u \cdot dc}{dx} = -\varepsilon \cdot \frac{D \cdot A_v \cdot c}{\delta} \quad (2.52)$$

Hierin steht  $u$  für die Strömungsgeschwindigkeit,  $dx$  für die differentielle Länge in Richtung der Strömungsrichtung,  $A_v$  für die Elektrodenoberfläche pro Reaktorvolumen und  $\varepsilon$  für die Bettporosität [10]. Das Verhältnis zwischen dem Diffusionskoeffizienten  $D$  und der Diffusionsschichtdicke  $\delta$  kann durch den Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  ersetzt werden [58].

## 3. Material und Methoden

### 3.1. Messinstrumente und Geräte

In Tabelle 3.1 ist eine Auflistung der verwendeten Messinstrumente und Geräte dargestellt, welche zur Durchführung dieser Arbeit verwendet wurden.

**Tabelle 3.1.:** Übersicht der verwendeten Messinstrumente und Geräte mit Hersteller

Messinstrumente und Zubehör:	Hersteller:
Äkta purifier 100	GE Healthcare
Alternating Gradient Magnetometer (AGM) MicroMag 2900	Princeton Measurements
C-MAG HS 7 Control	IKA
Environmental Scanning Electron Microscope XL30 ESEM-FEG	Philips
EyeTech Particle Size and Shape Analyzer	Ankersmid
Feldstärkemessgerät FH 31	Magnet-Physik Dr. Steingroever
Gleichspannungsgenerator RND 320-KA3005D	Distrelec Group AG
IKAMAG RCT	IKA
Lauda RC 6-Thermostat	Lauda Dr. R Wobser
Objet EDEN 260 VS	Stratasys
Pipetten Research, diverse Größen	Eppendorf
Redoxelektrode Orbisint CPS12-OPA2GSA	Endess + Hauser
Reinstwasseranlage MilliQ-Plus	Merck Millipore
Speedmixer DAC400.1 VAX-P	Hauschild
Superloop 150 mL	GE Healthcare
Vibramax 100	Heidolph

### 3.2. Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien waren von Analysequalität und wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Das in allen Experimenten eingesetzte Wasser war Reinstwasser, welches mit einem MilliQ-Plus System von Merck Millipore aufbereitet wurde.

**Tabelle 3.2.:** Eingesetzte Chemikalien mit Bezugsquelle

Chemikalie:	Hersteller:
Amberger Kaolin	Gebrüder Dorfner GmbH & Co. Kaolin- und Kristallquarzsand-Werke KG
Kaliumchlorid	Merck Millipore
Kaliumferricyanid-Trihydrat	Merck Millipore
Kaliumferrocyanid	Merck Millipore
Natriumchlorid	Merck Millipore
Oxalsäure	VWR
Platinum Bath JE18	Jentner Plating
VeroClear	Stratasys

Elektrodenpartikelherstellung:	
Chemikalie:	Hersteller:
Aktivkohle YP-50F	Kuraray Europe GmbH
Ammoniumhydroxid-Lösung	Roth
Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat	Sigma-Aldrich
Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat	Sigma-Aldrich
Leitruß Super C65	Imerys Graphite & Carbon Switzerland Ltd.
Natrium Carboxymethylcellulose	Sigma-Aldrich
Styrol-Butadien-Kautschuk	Targray

### 3.3. Software

In Tabelle 3.3 ist eine Auflistung der verwendeten Software zur Konstruktion von 3D-Druckbauteilen, zur Simulation und Berechnung von Magnetfeldern, zur Auswertung der elektrochemischen Impedanz Spektroskopie und zur Steuerung des FPLC-Systems (Fast Protein Liquid Chromatography-System) sowie des Potentiostaten dargestellt.

**Tabelle 3.3.:** Auflistung der verwendeten Software

Name:	Hersteller:
Autodesk Inventor Professional 2016	Autodesk
Autodesk Inventor Professional 2020	Autodesk
COMSOL Multiphysics (Version 5.5)	COMSOL AB
Gamry Echem Analyst	Gamry
Gamry Framework	Gamry
Unicorn 5.3	GE Healthcare

## 3.4. Magnetische Elektrodenpartikel

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten magnetischen Elektrodenpartikel wurden vom Fraunhofer Institut für Silicatforschung (ISC) in Würzburg hergestellt. Die magnetischen Elektrodenpartikel wurden zur Vergrößerung der Elektrodenoberfläche der Arbeitselektrode verwendet. Die Charakterisierung und eingehenden Untersuchung der Eigenschaften der Elektrodenpartikel wird in Abschnitt 4.2 diskutiert und erläutert. Die für diese Arbeit angewendeten Elektrodenpartikel bestanden aus Aktivkohle, Carbon Black und Magnetit. Details zur Synthese der magnetischen Partikel finden sich in der Veröffentlichung von Mandel [147].

### 3.4.1. Herstellungsmethode

Zur Herstellung der Elektrodenpartikel wurden zunächst 21,6 g Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat und 7,95 g Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat in 1 L deionisiertem Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wurden 60 mL einer wässrigen Ammoniumhydroxid-Lösung ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 28-30 Gew%) der Lösung zugegeben. Dabei bildete sich unmittelbar ein schwarzer ausgefällter Stoff, welcher aus Magnetitkristallen bestand. Der ausgefällte Stoff wurde direkt nach einer Minute mittels einem Magneten aus der Lösung separiert und 3-mal mit deionisiertem Wasser gewaschen. Die separierte Magnetitkristallsubstanz wurde zur weiteren Verwendung getrocknet. Zur weiteren Erzeugung der Verbundpartikel wurden 1,33 g Na-CMC (Natrium Carboxymethylcellulose) in 33,33 g Wasser gelöst. Dies erfolgte mit dem Vibramax 100 von Heidolph (Schwabach, Deutschland) bei 750 rpm. Danach wurden 4,83 g des Carbon Black und 10 g der Aktivkohle hinzugefügt und in einem Speedmixer DAC400.1 VAX-P von Hauschild (Hamm, Deutschland) für 1 Minute bei 800 rpm und 8 min bei 2000 rpm gelöst. Nach der Prozedur wurde die Lösung in einem Eisbad für 2 min gekühlt. Darauf folgend wurden 7,5 g der getrockneten Magnetitpartikel zur Lösung hinzugegeben und in einem Speedmixer für 1 min bei 800 rpm und 8 min bei 2000 rpm vermischt. Danach wurde die Lösung für 2 min in einem Eisbad gekühlt. Zuletzt wurden noch 8,89 g Styrol-Butadien-Kautschuk der Lösung hinzugegeben und mit einem Speedmixer für 5 min bei 800 rpm vermischt. Danach wurde die Lösung wieder für 2 min in einem Eisbad gekühlt. Die Mischung wurde daraufhin bei einer Temperatur von 110 °C getrocknet. Die getrocknete Substanz wurde mittels einem Mörser zerkleinert und entsprechend nach der Größe getrennt. Um einen Partikelgrößenbereich von 100 bis 200  $\mu\text{m}$  zu erhalten, wurden die kleineren Partikel mit einem 100  $\mu\text{m}$  und die größeren Partikel mit einem 200  $\mu\text{m}$  Sieb von einander getrennt.

### 3.5. Partikelcharakterisierung

Die im Reaktorsystem verwendeten Elektrodenpartikel wurden bezüglich ausgewählter systemrelevanter Parameter charakterisiert. Neben der volumetrischen Partikelgrößenverteilung und der Elektrodenpartikelform wurden auch die magnetischen Eigenschaften der Elektrodenpartikel untersucht. Die volumetrische Partikelgrößenverteilung ermöglichte dabei die Bestimmung relevanter Parameter, welche zur Abschätzung des Expansionsverhaltens benötigt wurden. Zusätzlich wurde die Leitfähigkeit der trockenen Elektrodenpartikelschüttung mit einer selbst konzipierten Partikelmesszelle bestimmt.

#### 3.5.1. Bestimmung der volumetrischen Partikelgrößenverteilung

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der Elektrodenpartikel wurde ein optisches Analysegerät (CIS 100-S, Galai, Migdal Haemek, Israel) verwendet. In diesem Analysegerät wird die Partikelgröße mittels eines schnell rotierenden Helium-Neon-Laserstrahls gemessen, der bei 660 nm betrieben wird. Der Laserstrahl kreuzt dabei eine Küvette und projiziert einen Kreis auf einen CCD-Detektor. Partikel, welche innerhalb der Küvette suspendiert sind, blockieren die Projektion für kurze Zeit, sobald diese vom rotierendem Laserstrahl getroffen werden. Hierdurch kann der CCD-Detektor die Verweilzeit der einzelnen Partikel im Laserstrahl messen. Aus der Rotationsgeschwindigkeit des Lasers und der Verweilzeit der einzelnen Partikel kann der Partikeldurchmesser berechnet werden. Die Messgrenze des Partikelgrößenmessgeräts liegt bei einer Partikelgröße von 0,5 bis 1000  $\mu\text{m}$  [148, 149].

Für die Messung der Partikelgrößenverteilung der Elektrodenpartikel wurde eine Spatelspitze des Elektrodenmaterials mit Reinstwasser verdünnt und in eine 1 mL Küvette überführt. Um eine homogene Verteilung der Partikel innerhalb der Küvette zu erreichen, wurden während der Messung die Partikel manuell mit einer Pipette resuspendiert. Anhand dreier Einzelmessungen mit einer Dauer von jeweils 60 s konnte die volumetrische Partikelgrößenverteilung sowie der mittlere Partikeldurchmesser bestimmt werden.

#### 3.5.2. Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften der Elektrodenpartikel wurden mit einem Alternating-Gradient Magnetometer (AGM) (Micromag 2900, Princeton Measurements, Princeton, USA) gemessen. Bei diesem Analysegerät wird eine definierte Probenmenge magnetisiert und von einem alternierenden Magnetfeld überlagert. Während der Messung wird eine Probe, welche über ein freies Pendel mit einem piezoelektrischen Element verbunden ist, in einem statischen Magnet aufmagnetisiert. Dabei wird gleichzeitig die Probe von einem alternierenden graduellen Magnetfeld überlagert. Durch die Erzeugung eines Feldgradienten kann auf die Probe ein magnetisches Moment ausgeübt werden, wodurch die Probe eine Auslenkung erfährt. Die Auslenkung wird dabei auf ein piezoelektrisches Element

übertragen, welches ein Spannungssignal erzeugt. Das Spannungssignal ist dabei proportional zur wirkenden Kraft und dem magnetischen Moment der Probe. Über die Software kann dann nach Eingabe des Probengewichts der Verlauf der spezifischen Magnetisierung in Abhängigkeit der äußeren Magnetfeldstärke ausgegeben werden. Zusätzlich, lassen sich die Sättigungsmagnetisierung und die magnetische Remanenz der Probe ermitteln [150].

Zur Bestimmung der magnetische Eigenschaften der Elektrodenpartikel wurden trockene Partikel mit einer Gesamtmasse von ca. 1 bis 2 mg in eine Glaskapillare mit einem Durchmesser von 1 mm verpresst und die Enden der vollständig gefüllten Kapillare verklebt. Die verklebte Probe wurde daraufhin an das freie Pendel des AGM mittels einer kleinen Menge Vaseline fixiert.

### **3.5.3. Oberflächencharakterisierung mittels ESEM**

Die Untersuchung der Oberflächenstruktur, Form und Größe der verwendeten Elektrodenpartikel wurde mit einem Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) (XL 30-FEG, Philips, Amsterdam, Niederlande) durchgeführt. Das Funktionsprinzip des ESEM entspricht dabei dem Prinzip eines Rasterelektronenmikroskops. Hier wird die Probe mit einem feinen Elektronenstrahl beschossen, wodurch Wechselwirkungen mit der Probenoberfläche und dem Elektronenstrahl entstehen. Diese Wechselwirkungen resultieren in Sekundärelektronen, welche auf der Probenoberfläche entstehen und zu einem Detektor hin beschleunigt werden. Typischerweise rastert der Elektronenstrahl die Probe ab, sodass ein umfassendes Bild vom Probenmaterial generiert werden kann. Die vom Detektor aufgefängenen Sekundärelektronen können dabei in ein digitales Bild umgewandelt werden. Mit Hilfe dieses Verfahrens können die untersuchten Proben um einen Faktor von 50 bis 1.000.000 vergrößert werden [151]. Die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls betrug 20 kV bei einem Arbeitsabstand von 10 mm. Die Proben wurden vor der Analyse mit einer leitfähigen Schicht aus Platin und Gold bedampft, um eine Aufladung der Probenoberfläche durch den Elektronenstrahl zu vermeiden.

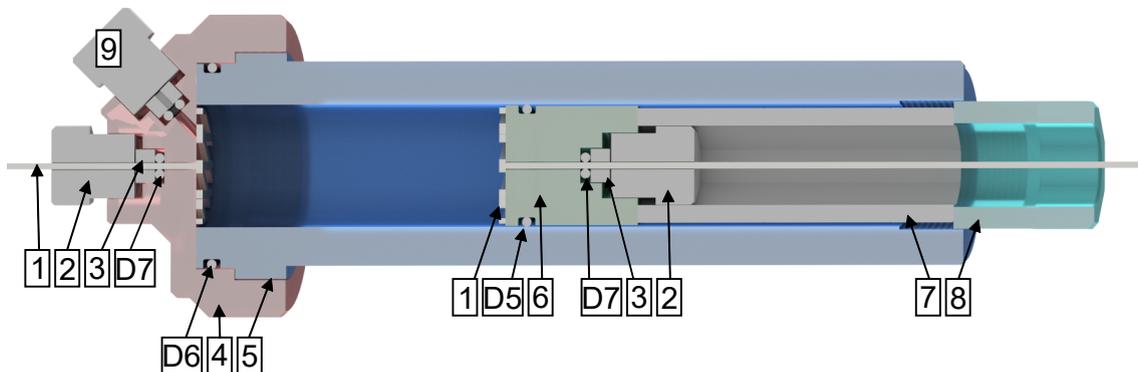
### **3.5.4. Bestimmung der Leitfähigkeit einer trockenen Partikelschüttung**

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrodenpartikel wurde mit einer selbst konzipierten Partikelmesszelle durchgeführt, mit welcher der elektrische Widerstand der Partikel zwischen zwei gegenüberliegenden Elektroden gemessen werden konnte. Hierfür wurden die trockenen Elektrodenpartikel in die selbst konzipierte Partikelmesszelle gefüllt und zwischen den beiden Elektroden leicht angepresst. Der Abstand und die Anpressung konnte dabei mit Abstandshaltern und einem Stopfen, welcher ein Gewinde hatte, reproduzierbar eingestellt werden. Für die Bestimmung des elektrischen Widerstandes wurden in die Partikelmesszelle unterschiedliche Partikelmassen gefüllt, sodass bei unterschiedlichen Elektrodenabständen der Widerstand des Partikelbettes bestimmt werden konnte.

Die elektrische Messung wurde mit dem Potentiostaten Interface 5000 von Gamry (Warminster, USA) durchgeführt. Zur Bestimmung des Widerstandes wurde die Stromantwort bei einem konstanten Potential von 10, 100 und 1000 mV aufgezeichnet. Mittels dem Ohmschen Gesetz (siehe Gleichung 2.41) konnte daraufhin aus der Stromantwort und dem eingestellten konstanten Potential der elektrische Widerstand des Partikelbettes berechnet werden. Der spezifische Widerstand (siehe Gleichung 3.11) der Partikelschüttung konnte aus dem ermittelten elektrischen Widerstand sowie aus dem Abstand der Elektroden berechnet werden.

#### 3.5.4.1. Aufbau der Partikelmesszelle

Die selbst konzipierte Partikelmesszelle bestand aus drei Hauptkomponenten, dem Partikelmesszellenboden, den Partikelmesszylinder und dem Elektrodenstopfen. Innerhalb des Partikelmesszellenbodens wurde eine kreisrunde Elektrode fest mit einem Stopfen verbaut. Die Elektrode bestand aus einem Draht mit einem Durchmesser von 1 mm und einem kreisrunden Streckmetall mit einem Durchmesser von 18 mm. Der Draht der Elektrode wurde an das Zentrum der Streckmetallscheibe geschweißt. In dem Partikelmesszylinder, welcher einen inneren Durchmesser von 19 mm hatte, wurden die zu untersuchenden Partikel gefüllt. Eine zweite, nicht fest fixierte Elektrode, ermöglichte die leichte Anpressung der beiden Elektroden an das Partikelbett. Dabei hatten beide Elektroden die gleichen Dimensionen. Die zweite Elektrode wurde an einem Elektrodenstopfen fixiert und konnte innerhalb des Partikelmesszylinders frei bewegt werden. Durch variable Abstandshalter und einen Fixierstopfen konnten die zwei Elektroden leicht und reproduzierbar an das Partikelbett angepresst werden. Für den Fall der Leitfähigkeitsmessung einer Partikelschüttung in wässriger Lösung wurde ein Auslass in den Partikelmesszellenboden konstruiert. Hiermit konnte die Flüssigkeit aus der Partikelmesszelle entfernt werden.



**Abbildung 3.1.:** Partikelmesszelle zur Leitfähigkeitsmessung eines trockenen Partikelfestbettes: 1: Elektrode; 2: Elektrodenstopfen; 3: Dichtungsstopfen; 4: Partikelmesszellenboden; 5: Partikelmesszylinder; 6: Elektrodenstopfen 2; 7: Abstandshalter; 8: Stopfen zur Fixierung der Messzelle; 9: Auslass der Partikelmesszelle (gleicher Aufbau wie Komponente 2 und 3); D5-D7: Kommerzielle Dichtungsringe (siehe Tabelle 4.1)

### 3.6. Elektrodenherstellung

Die für diese Arbeit verwendete Gegen- und Arbeitselektrode wurde für die selbst konzipierten Wirbelbettreaktoren entworfen und angepasst. Beide Elektroden bestanden dabei aus einem Titan Streckmetall und einem Titandraht mit einer Dicke von 1 mm. Der Titandraht wurde als elektrische Verbindung zwischen dem Potentiostaten und der Arbeits- bzw. Gegenelektrode an das Streckmetall geschweißt. Eine detailliertere Beschreibung der Elektrodendimensionen kann Abschnitt 4.1 entnommen werden.

Alle verwendeten Elektroden wurde vor der Inbetriebnahme zur elektrochemischen Anwendung mit Platin beschichtet. Vor der Beschichtung wurde zuerst die Oxidationsschicht auf der Elektrodenoberfläche entfernt. Hierfür wurde die Elektrode in ein Glasgefäß mit einer 2 M Oxalsäure-Lösung platziert. Die Oxalsäure-Lösung wurde mit einem C-MAG HS 7 control von der Firma IKA (Staufen im Breisgau, Deutschland) auf 80°C erhitzt. Nach 30 min wurde die Titanelektrode aus der Oxalsäure-Lösung entnommen und mit Reinstwasser gereinigt.

Zur Platinbeschichtung der gereinigten Titanelektrode wurde ein Platinbad JE18 von der Firma Jentner Plating Technology GmbH (Pforzheim, Deutschland) mit einer Platinkonzentration von 2 g/L verwendet. Für die Beschichtung wurde ein sogenannter Zweielektrodenaufbau angewendet, mit dem das Potential zwischen Arbeits- und Gegenelektrode eingestellt werden konnte. Als Gegenelektrode wurde eine reine Platinelektrode eingesetzt, welche eine Höhe sowie Breite von jeweils 15 mm hatte. Zudem hatte die reine Platinelektrode eine Dicke von 1 mm. Für den Beschichtungsprozess wurde zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode eine konstante Spannung von -5 V für 600 s eingestellt. Danach wurde die Spannung auf -3 V reduziert und für 300 s gehalten. Nach der Prozedur wurde die platierte Elektrode aus dem Platinbad entnommen und mit Reinstwasser gereinigt. Das Potential zwischen Arbeits- und Gegenelektrode wurde mit dem Potentiostaten Interface 5000 von der Firma Gamry (Warminster, USA) eingestellt.

### 3.7. Helmholtz-Spule

Wesentlicher Bestandteil des magnetisch stabilisierten Wirbelbettreaktors war die magnetische Beeinflussung der Elektrodenpartikel innerhalb des elektrochemischen Reaktionssystems. Zur Charakterisierung der Helmholtz-Spule, welche das homogene Magnetfeld innerhalb der Reaktionssysteme erzeugte, wurde die Stärke des erzeugten Magnetfeldes experimentell sowie mittels Simulation untersucht. Im Folgenden wird die Methodik zur Charakterisierung des Magnetfeldes erläutert. Eine detaillierte Beschreibung der Helmholtz-Spule kann Abschnitt 4.1.5 entnommen werden.

#### 3.7.1. Experimentelle Charakterisierung

Zur experimentellen Charakterisierung des generierten Magnetfeldes der Helmholtz-Spule wurde die magnetische Flussdichte mit einem Feldstärkemessgerät FH 31 der Firma Magnet-Physik Dr. Steingroever ermittelt. An das Feldstärkemessgerät wurde eine axiale Hall-Sonde montiert, welche die Erfassung eines gleichgerichteten Magnetfeldes ermöglicht. Dabei beruht die Funktionsweise einer Hall-Sonde auf dem sogenannten Hall-Effekt. Wird die axiale Hall-Sonde in ein gleichgerichtetes Magnetfeld platziert und mit einem Steuerstrom durchflossen, kommt es zu einer Auslenkung der elektrischen Ladungsträger innerhalb der Sonde. Aufgrund der Auslenkung kommt es senkrecht zur Stromrichtung zu einer sogenannten Hall-Spannung. Die Hall-Spannung ist dabei proportional zur wirkenden magnetischen Feldstärke und ermöglicht die Bestimmung der magnetischen Flussdichte des zu untersuchenden Magnetfeldes [24].

Zur Bestimmung der magnetischen Flussdichte der Helmholtz-Spule im Gleichspannungsbetrieb wurden die Einzelspulen jeweils an einem Gleichspannungsgenerator (RND 320-KA3005D, Distrelec Group AG, Nänikon, Schweiz) angeschlossen. Mit dem Gleichspannungsgenerator wurden unterschiedlich starke Magnetfelder bei den Stromstärken von 2, 3, 4 und 6 A erzeugt und innerhalb der Symmetrieachse der Helmholtz-Spule vermessen. Die Messungen fanden entlang der gesamten Spulenlänge statt. Um den Langzeitbetrieb der Spulen zu gewährleisten, wurden die Spulen über den gesamten Charakterisierungsprozess mit einem Lauda RC 6-Thermostat von der Firma Lauda Dr. R Wobser wassergekühlt.

#### 3.7.2. Magnetfeldsimulation

Zur Überprüfung der Feldstärkemessung wurde das Magnetfeld zusätzlich mit Hilfe eines mathematischen Ansatzes berechnet. Anhand der Gleichung 2.17, welche im Abschnitt 2.1.5 in Detail beschrieben wird, konnte die magnetische Flussdichte innerhalb der Symmetrieachse der Helmholtz-Spule berechnet werden. Dabei hängt die Berechnung der magnetischen Flussdichte von unterschiedlichen Parametern ab, welche in Tabelle 3.4 dargestellt sind. Der Außenradius der Einzelspule in Tabelle 3.4 wurde mittels der Anzahl der Spulenwicklung, der Länge der Einzelspule, dem Innenradius der Spulenwicklung, dem

Drahtdurchmesser der Spule und dem Spulenfüllfaktor berechnet. Die Berechnung des Außenradius beruht dabei auf Gleichung 2.15.

**Tabelle 3.4.:** Parameter der Helmholtz-Spule

Parameter:	Wert:
Spulenwicklungen	370
Länge der Einzelspule	32 mm
Abstand der Einzelspulen	71 mm
Drahtdurchmesser	1 mm
Spulenfüllfaktor	0,73
Innenradius der Spulenwicklung	67,5 mm
Außenradius der Spulenwicklung	79,9 mm
Mittlerer Radius der Spulenwicklung	73,7 mm

Gleichung 2.17 ermöglicht eine schnelle und einfache Berechnung der der magnetischen Flussdichte entlang der Symmetrieachse der Helmholtz-Spule. Die Berechnung der magnetischen Flussdichte außerhalb der Symmetrieachse ist weitaus komplexer und kann mittels Gleichung 2.17 nicht berechnet werden. Hierfür wurde die Multiphysik-Simulationssoftware COMSOL Multiphysics (Version 5.5) verwendet. Das Ziel der Berechnung der magnetischen Flussdichte außerhalb der Symmetrieachse der Helmholtz-Spule war, eine Vorhersage des Magnetfeldsverlaufes innerhalb der Reaktionskammer treffen zu können. Dabei war ein wesentlicher Bestandteil die Beurteilung der Homogenität des Magnetfeldes innerhalb der Reaktionskammer des Wirbelbettreaktors. Die Simulation des Magnetfeldes stützte sich dabei auf die Physik *Magnetischer Felder* und wurde im stationären Zustand berechnet. Dabei ist das Magnetfeldmodul der Software COMSOL abhängig von dem Ampèreschen Gesetz.

Um die generierte magnetische Flussdichte der Helmholtz-Spule in COMSOL zu bestimmen, wurde die geometrische Struktur des Spulenkörpers in einem CAD-Programm (Inventor Professional 2016) definiert. Darauffolgend wurde die geometrische Struktur der Spulenwicklung erzeugt und im CAD-Programm mit der geometrischen Struktur des Spulenkörpers zusammengefügt. Der Import der zusammengefügten Konstruktion fand in COMSOL im Dateiformat \*.ipt-Bauteil statt. Die Eingangsparameter für die Simulation sind in Tabelle 3.4 aufgeführt. Die Magnetfeldsimulation wurde als Beispiel für eine Gleichstromstärke von 4 A durchgeführt.

### 3.8. Strömungssimulation der Gegenelektrodenkammer

Der selbst konzipierte elektrochemische Wirbelbettreaktor zur Charakterisierung des elektrochemischen Umsatzes (siehe Abbildung 4.1.2) hatte zwei Elektrodenkammern, welche mit einer Ionenaustauschermembran getrennt wurden. Dabei wurde die Gegenelektrodenkammer aus zwei konzentrischen Zylindern geformt. Um eine gleichmäßige Zufuhr der Reaktionslösung innerhalb der Reaktionskammer zu gewährleisten, wurden vier Einströmöffnungen innerhalb der Kammer installiert. Damit an allen vier Einströmöffnungen die Reaktionslösung gleichmäßig eingeströmt wird, musste eine Anpassung der Geometrie der Strömungskanäle erfolgen. Das Ziel der Strömungssimulation war eine iterative Anpassung der Durchmesser der Einströmöffnungen und deren Strömungskanäle anhand der simulierten Strömungsgeschwindigkeit. Die Strömungssimulation wurde mit der Multiphysik-Simulationssoftware COMSOL Multiphysics (Version 5.4) durchgeführt. Die Simulation stützt sich dabei auf das Physik-Softwaremodul *Laminare Strömung*. Als Vereinfachung wurde für die Simulation angenommen, dass die Reaktionslösung die Eigenschaften des Mediums Wasser besitzt und inkompressibel ist.

Die Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit beruht auf den Navier-Stokes Gleichungen, welche die Bewegung eines Fluids beschreibt. Für den Fall der beschriebenen Bedingungen eines inkompressiblen Fluids gilt die Impulsgleichung 3.1 und die Kontinuitätsgleichung 3.2 [152].

$$\rho \left( \frac{\partial u}{\partial t} + u \cdot \nabla u \right) = -\nabla p + \eta \nabla^2 u + F_{Vol} \quad (3.1)$$

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (3.2)$$

Hierin steht  $\rho$  für die Dichte des Fluids,  $u$  für die Strömungsgeschwindigkeit,  $p$  für den Druck,  $\eta$  für die dynamische Viskosität des Fluids und  $F_{Vol}$  für die Volumenkraft bezogen auf das Einheitsvolumen. Anhand der Navier-Stokes Gleichungen können für eine inkompressible Strömung zwei differentielle Gleichungssysteme aufgestellt werden, welche die Größen  $u$  und  $p$  in Abhängigkeit des Ortes und der Zeit  $t$  beschreiben [152].

Um die Strömungssimulation in COMSOL zu erstellen, wurde die geometrische Struktur des Strömungsraums der Gegenelektrodenkammer erstellt. Die Konstruktion der Geometrie erfolgte in einem CAD-Programm (Inventor Professional 2016). Der Import der erstellten Geometrie fand in COMSOL im Dateiformat \*.ipt-Bauteil statt. Zur Simulation der Strömungsgeschwindigkeit wurde am Einlass der Gegenelektrodenkammer eine Einströmgeschwindigkeit von 0,0106 m/s bzw. eine Flussrate von 1 mL/min eingestellt.

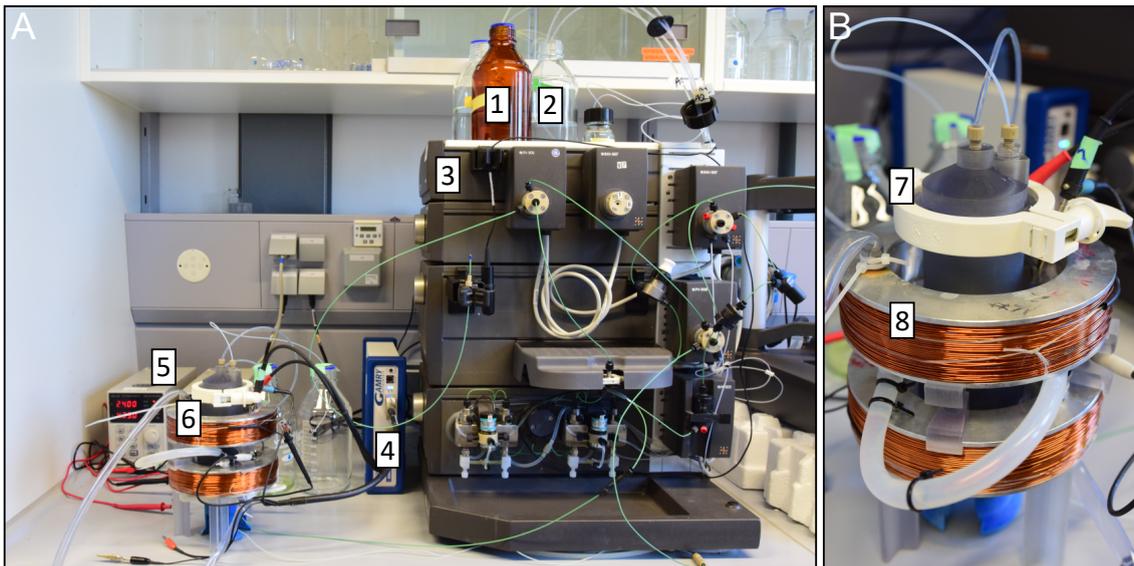
### 3.9. Experimenteller Aufbau

Je nach Versuchsdurchführung unterschied sich der experimentelle Aufbau des gesamten Reaktionssystems. Zur Untersuchung der elektrochemischen Reaktionsprozesse, der Leitfähigkeit der Wirbelbettelektrode sowie für die Expansion der Wirbelbettelektrode wurden unterschiedliche Wirbelbettreaktorsysteme verwendet. Eine detaillierte Erläuterung des Reaktionssystems zur Untersuchung der elektrochemischen Reaktionsprozesse und der elektrischen Leitfähigkeit ist in Abschnitt 4.1 beschrieben. Um die Expansion der Wirbelbettelektrode untersuchen zu können, wurde ein spezielles Design entwickelt, welches die Bestimmung der Höhe der Wirbelbettelektrode ermöglicht. Der für die Untersuchung der Expansion genutzte Wirbelbettreaktor ist in Abschnitt 3.9.3 beschrieben.

Für alle Versuchsdurchführungen wurde der selbst konzipierte Wirbelbettreaktor an ein FPLC-System (Fast Protein Liquid Chromatography) (Äkta purifier 100, GE Healthcare, Buckinghamshire, UK) angeschlossen. Hierdurch konnten die Flussraten zweier Reaktionsräume individuell kontrolliert und eingestellt werden. Des Weiteren ermöglichte das FPLC-System die Online-Messung der Leitfähigkeit, des UV-Signals und des pH-Wertes der Reaktionslösung mittels der Software Unicorn 5.3 (GE Healthcare, UK). Die elektrochemischen Analysemethoden bzw. Reaktionsprozesse wurden mittels dem Potentiostaten Interface 5000 von Gamry (Warminster, USA) kontrolliert. Zudem ermöglichte der Potentiostat die Versorgung der Arbeitselektrode mit einem vordefinierten Potential in Bezug zur Referenzelektrode.

Zur magnetischen Stabilisierung der Wirbelbettelektrode wurde um den Wirbelbettreaktor eine Helmholtz-Spule platziert, sodass das generierte Magnetfeld der Spule die magnetischen Elektrodenpartikel innerhalb der Arbeitselektrodenkammer beeinflussen konnte. Die Magnetfeldorientierung war für alle Versuchsdurchführung entlang der Strömungsrichtung angeordnet. Eine Beschreibung und Charakterisierung des verwendeten Spulensystems findet sich in Abschnitt 4.1.5. Die zwei Einzelspulen wurden jeweils an eine Gleichspannungsquelle (RND 320-KA3005D, Distrelec Group AG, Nänikon, Schweiz) angeschlossen, welche einen maximalen Strom von 8 A bereitstellen konnte. Dadurch konnte mit den Gleichspannungsquellen und der Helmholtz-Spule ein gleichgerichtetes konstantes Magnetfeld von bis zu 30 mT erzeugt werden.

Abbildung 3.2 zeigt ein Foto des experimentellen Aufbaus des Wirbelreaktorsystems zur Untersuchung der elektrochemischen Reaktionsprozesse. Das Reaktorsystem besitzt eine konvektive Trennung der Arbeits- und Gegenelektrode, die mit einer Ionenaustauschermembran ermöglicht wurde.

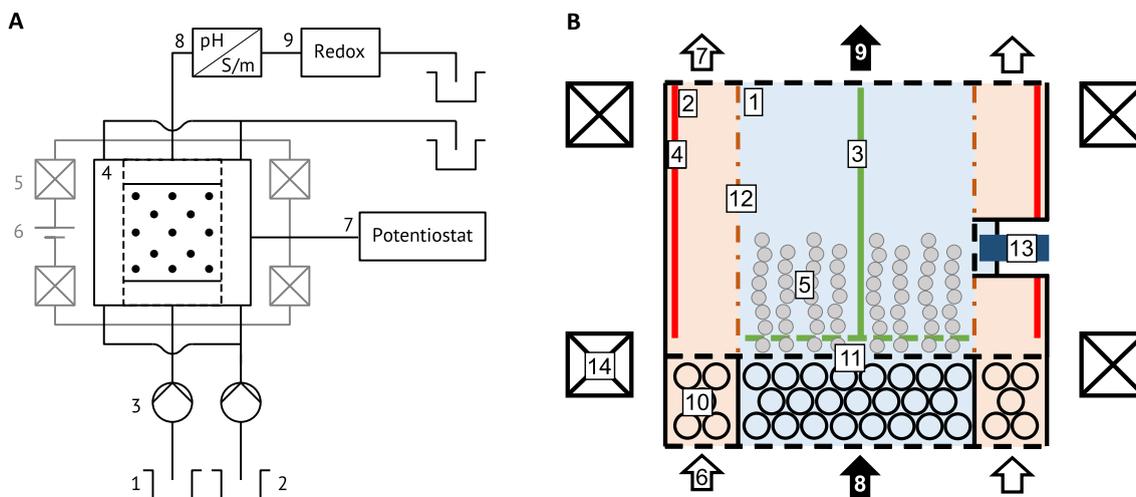


**Abbildung 3.2.:** Allgemeiner experimenteller Aufbau zur Untersuchung elektrochemischer Reaktionsprozesse in einem magnetfeldüberlagerten Wirbelbettreaktor: Die Arbeits- und Gegenelektrode wurde mittels einer Ionenaustauschermembran konvektiv getrennt, sodass unterschiedliche chemische Milieus im Arbeits- und Gegenelektrodenraum eingestellt werden konnten; A: Allgemeiner experimenteller Aufbau; B: Elektrochemischer Wirbelbettreaktor mit wassergekühlten Helmholtz-Spulen: Im Arbeitselektrodenraum wurde mittels der Partikelelektrode die Arbeitselektrodenoberfläche vergrößert; 1: Reservoir der Reaktionslösung des Arbeitselektrodenraums; 2: Reservoir der Reaktionslösung des Gegenelektrodenraums; 3: FPLC-System (Äkta purifier 100, GE Healthcare, Buckinghamshire, UK); 4: Potentiostat (Interface 5000, Gamry, Warminster, USA); 5: Gleichspannungsquelle für die Helmholtz-Spule (RND 320-KA3005D, Distrelec Group AG, Nänikon, Schweiz); 6: Elektrochemischer Wirbelbettreaktor mit wassergekühlter Spule; 7: Elektrochemischer Wirbelbettreaktor mit Arbeits- und Gegenelektrodenraum: Die beiden Reaktionsräume wurden mittels einer Ionenaustauschermembran voneinander getrennt; 8: Wassergekühlte Helmholtz-Spule

### 3.9.1. Charakterisierung des Reaktionssystems

Zur Untersuchung der elektrochemischen Umsetzungsprozesse in einem Wirbelbettelektrodenensystem wurde ein elektrochemischer Wirbelbettreaktor mit zwei Elektrodenkammern konzipiert, welcher die Elektrodenkammern mit einer Ionenaustauschermembran voneinander trennt. Hierdurch konnte die elektrochemischen Umsetzung innerhalb der Arbeitselektrodenkammer unabhängig von dem Einfluss der Gegenelektrode untersucht und charakterisiert werden (siehe Abbildung 3.3B). In diesem Reaktionsaufbau wurden die Elektrodenkammern an je einer Pumpe des FPLC-Systems angeschlossen, womit eine unabhängige Steuerung der Flussrate innerhalb der Elektrodenkammern ermöglicht wurde. In der Arbeitselektrodenkammer, in welcher die Vergrößerung der Elektrodenoberfläche mittels den Elektrodenpartikeln erfolgte, fand die Hauptreaktion zur Charakterisierung des Reaktionssystems statt. Die Charakterisierung der elektrochemischen Umsetzung wurde anhand von UV-, Leitfähigkeits- und pH-Messungen durchgeführt, welche während des Reaktionsprozesses mittels der Software Unicorn 5.3 (GE Healthcare, UK) aufgezeichnet wurden. Des Weiteren wurde zur Bestimmung der elektrochemischen Umsetzung

in der Arbeitselektrodenkammer eine Redoxelektrode (siehe Abbildung 3.4) verwendet, welche in einer selbst konzipierten Zelle das Redoxpotential des Durchflusses messen konnte. Ein schematisch dargestellter Aufbau des Systems sowie des elektrochemischen Wirbelbettreaktors ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

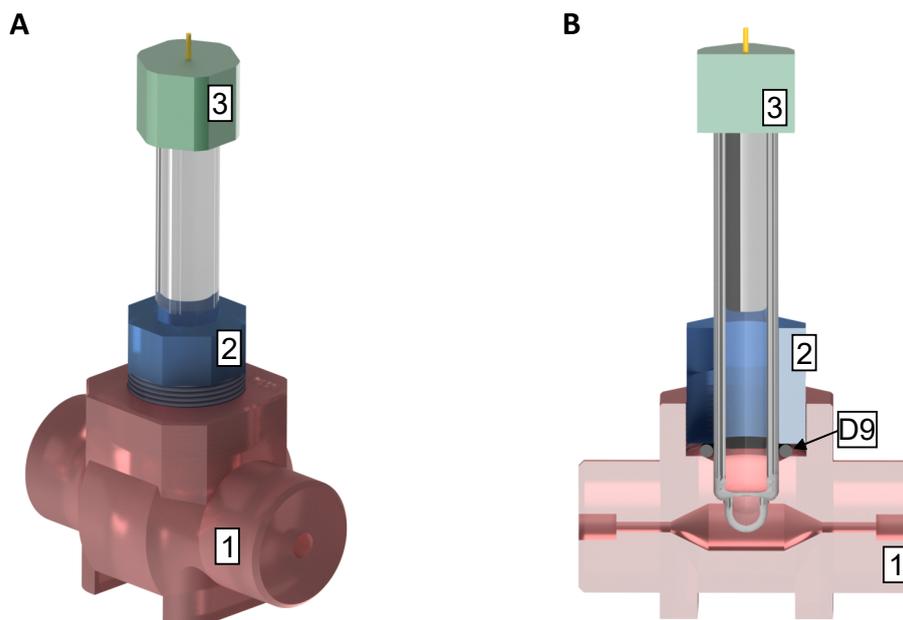


**Abbildung 3.3.:** Aufbau des Reaktionssystems für elektrochemische Reaktionsprozesse: A: Prinzipskizze des experimentellen Aufbaus: 1: Reservoir der Reaktionslösung der Arbeitselektrodenkammer; 2: Reservoir der Reaktionslösung der Gegenelektrodenkammer; 3: Pulsationsfreie Doppelkolben-Pumpsysteme für die Elektrodenkammern: FPLC-System (Äkta purifier 100, GE Healthcare, Buckinghamshire, UK); 4: Elektrochemischer Reaktor, welcher in der Arbeitselektrodenkammer eine Wirbelbettelektrode verwendet; 5: Helmholtz-Spule: Die Elektrospeule wurde um den Wirbelbettreaktor platziert, um die Wirbelbettelektrode magnetisch zu stabilisieren; 6: Gleichspannungsquelle für die Helmholtz-Spule (RND 320-KA3005D, Distrelec Group AG, Nänikon, Schweiz); 7: Potentiostat (Interface 5000, Gamry, Warminster, USA); 8: Einheit zur Messung der Leitfähigkeit, des UV-Wertes und des pH-Wertes; 9: Einheit zur Messung des Redoxpotentials; B: Prinzipskizze des Wirbelbettreaktoraufbaus zur elektrochemischen Charakterisierung: 1: Arbeitselektrodenkammer; 2: Gegenelektrodenkammer; 3: Stromquelle: stationäre Arbeitselektrode; 4: Gegenelektrode; 5: Magnetische Elektrodenpartikel; 6: Einströmungsrichtung der Gegenelektrodenkammer; 7: Ausströmungsrichtung der Gegenelektrodenkammer; 8: Einströmungsrichtung der Arbeitselektrodenkammer; 9: Ausströmungsrichtung der Arbeitselektrodenkammer; 10: Glaskugelbett; 11: Filter zum Rückhalt der Elektrodenpartikel; 12: Kationenaustauschermembran; 13: Referenzelektrode; 14: Helmholtz-Spule zur Erzeugung des Magnetfeldes

### 3.9.1.1. Redoxelektrodenzelle

Das FPLC-System verfügte über keine Möglichkeit eine Redoxelektrode in das bestehende System einzubetten und anzusteuern. Um die elektrochemische Umsetzung des Reaktionssystems charakterisieren zu können, wurde daher eine Redoxelektrodenzelle selbst konzipiert, in welcher eine Redoxelektrode eingebaut werden konnte und die es ermöglichte im Durchfluss zu messen (siehe Abbildung 3.4). Die Redoxelektrodenzelle wurde mittels 3D-Druckverfahren (Objet Eden260VS, Stratsys, MN, USA) gefertigt und bestand aus zwei Bestandteilen, der Redoxelektrodenzelle und dem Redoxelektrodenstopfen. Mittels 1/16 Zoll Kapillaren (0,75 mm ID) und 1/4 Zoll 28 UNF-Fittingen aus PTFE

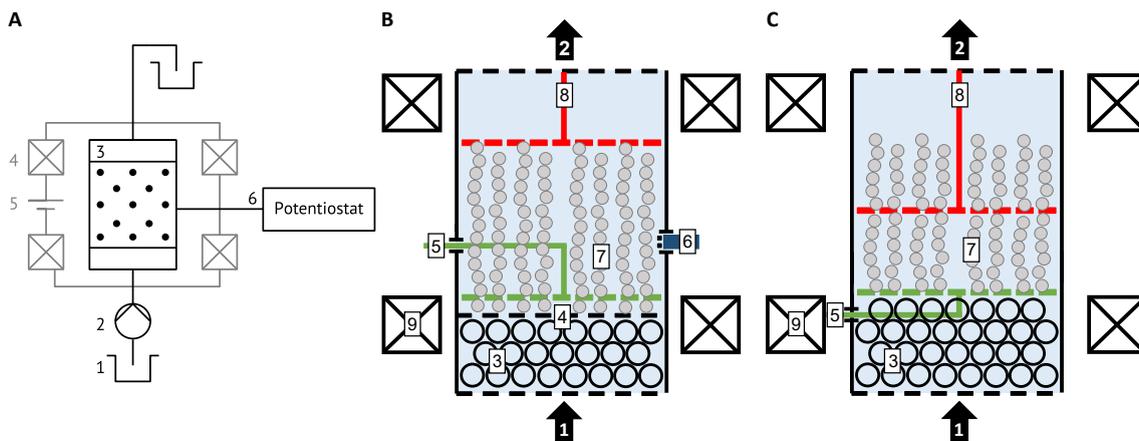
konnte die Redoxelektrodenzelle an das FPLC-System angeschlossen werden. Die Redoxelektrode (Orbisint CPS12-OPA2GSA, Endess + Hauser, Reinach, Schweiz) wurde dabei mit einem kommerziellen Dichtungsring (12 x 3 mm) und dem Redoxelektrodenstopfen flüssigkeitsdicht verschlossen. Das Redoxpotential der Redoxelektrode wurde mit einem Labor-pH-Meter 766 der Firma Knick (Berlin, Deutschland) erfasst. Eine schematische Darstellung der selbst konzipierten Redoxelektrodenzelle ist in Abbildung 3.4 dargestellt.



**Abbildung 3.4.:** Aufbau der Redoxelektrodenzelle: A: 3D-Modell der Redoxelektrodenzelle; B: 3D-Schnittdarstellung der Redoxelektrodenzelle; 1: Redoxelektrodenzelle; 2: Redoxelektrodenstopfen; 3: Redoxelektrode; D9: Kommerzieller Dichtungsring; Innendurchmesser: 12 mm; Schnurstärke: 3 mm

### 3.9.2. Leitfähigkeitsbestimmung der Wirbelbettelektrode

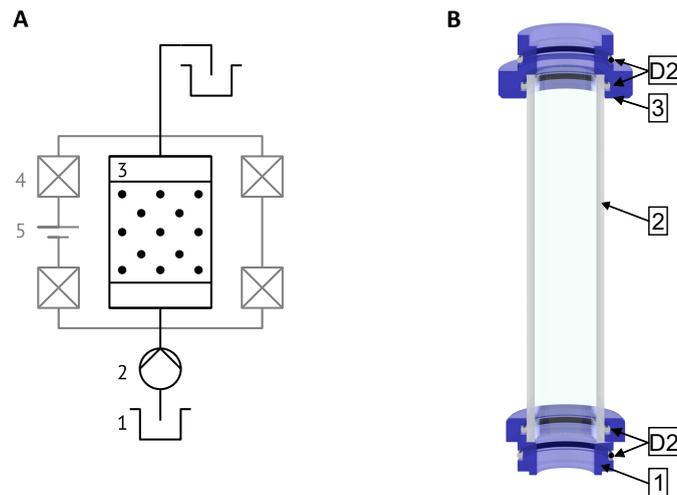
Die elektrodynamischen Untersuchungen und Leitfähigkeitsmessungen der Wirbelbettelektrode wurde mit einem neu konzipierten Wirbelbettreaktor, der eine einzige Elektrodenkammer hatte, durchgeführt. Dabei unterschied sich, je nach Versuchsreihe, der Aufbau der Elektrodenkonfiguration des Wirbelbettreaktorsystems. Für die chronoamperometrischen Untersuchungen wurde ein sogenannter Zweielektrodenaufbau (siehe Abbildung 3.5C) verwendet. Für die elektrodynamischen Untersuchungen mit der elektrochemischen Impedanz Spektroskopie (EIS) wurde ein Dreielektrodenaufbau (siehe Abbildung 3.5B) verwendet, in dem zusätzlich eine Referenzelektrode angeschlossen wurde. Für beide Elektrodenkonfigurationen wurde der gleiche Aufbau des Reaktionssystems eingesetzt. Auch in diesem experimentellen Aufbau wurde die Elektrodenkammer an eine Pumpe des FPLC-Systems angeschlossen. Die chronoamperometrischen Messungen bzw. EIS-Messungen wurden mit dem Potentiostat Interface 5000 der Firma Gamry durchgeführt. Eine schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus ist in Abbildung 3.5A illustriert.



**Abbildung 3.5.:** Aufbau des Reaktionssystems für elektrodynamische Untersuchungen und zur Leitfähigkeitsbestimmung der Wirbelbettelektrode: A: Prinzipskizze des experimentellen Aufbaus: 1: Reservoir der Elektrolyt-Lösung der Elektrodenkammer; 2: Pulsationsfreies Doppelkolben-Pumpensystem für die Elektrodenkammer: FPLC-System (Äkta purifier 100, GE Healthcare, Buckinghamshire, UK); 3: Elektrochemischer Reaktor, welcher in der Elektrodenkammer eine Wirbelbettelektrode verwendet; 4: Helmholtz-Spule: Die Elektrospeule wurde um den Wirbelbettreaktor platziert, um die Wirbelbettelektrode magnetisch zu stabilisieren; 5: Gleichspannungsquelle für die Helmholtz-Spule (RND 320-KA3005D, Distrelec Group AG, Nänikon, Schweiz); 6: Potentiostat (Interface 5000, Gamry, Warminster, USA); B: Prinzipskizze des Wirbelbettreaktoraufbaus zur elektrodynamischen Untersuchung der Wirbelbettelektrode; C: Prinzipskizze des Wirbelbettreaktoraufbaus zur chronoamperometrischen Untersuchung der Wirbelbettelektrode; B-C: 1: Einströmungsrichtung; 2: Ausströmungsrichtung; 3: Glaskugelbett; 4: Filter zum Rückhalt der Elektrodenpartikel; 5: Stromquelle: stationäre Arbeitselektrode; 6: Referenzelektrode; 7: Magnetische Elektrodenpartikel; 8: Gegenelektrode; 9: Helmholtz-Spule zur Erzeugung des Magnetfeldes

### 3.9.3. Bestimmung der Wirbelbettexpansion

Zur Bestimmung der Wirbelbettexpansion wurde ein modifiziertes Wirbelbettreaktorsystem eingesetzt, welches auf dem Wirbelbettreaktor zur elektrochemischen Charakterisierung basiert (siehe Abbildung 4.1.3). Um die Höhe des expandierten Wirbelbettes bestimmen zu können, wurde die äußere und innere Zylinderkammer entfernt und mit einem Plexiglaszylinder ersetzt. Der Plexiglaszylinder, welcher eine Höhe von 10 cm hatte, wurde mit zwei Adaptern an den Reaktorboden bzw. Reaktordeckel angeschlossen und ermöglichte die optische Bestimmung der Wirbelbetthöhe (siehe Abbildung 3.6B). Damit die ermittelte Wirbelbettexpansionshöhe vergleichbar mit dem Wirbelbettreaktorsystem zur elektrochemischen Charakterisierung war, wurden für den Plexiglaszylinder die gleichen Dimensionen wie für die innere Zylinderkammer des Wirbelbettreaktorsystems gewählt. Zur Fluidisierung der Wirbelbettelektrode wurde der Wirbelbettreaktor an ein FPLC-System angeschlossen, mit welcher unterschiedliche Flussraten eingestellt werden konnten. Eine schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus ist in Abbildung 3.6A illustriert.

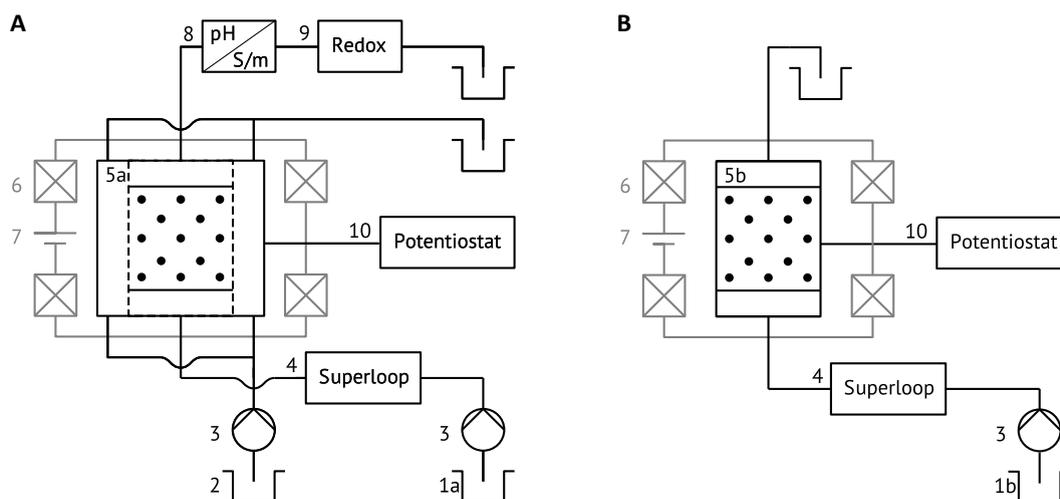


**Abbildung 3.6.:** A: Aufbau des Reaktionssystems für elektrochemische Reaktionsprozesse: A: Prinzipskizze des experimentellen Aufbaus: 1: Reservoir der Elektrolyt-Lösung der Elektrodenkammer; 2: Pulsationsfreies Doppelkolben-Pumpensystem für die Elektrodenkammer: FPLC-System (Äkta purifier 100, GE Healthcare, Buckinghamshire, UK); 3: Wirbelbettreaktor zur Bestimmung der Wirbelbetthöhe; 4: Helmholtz-Spule; 5: Gleichspannungsquelle für die Helmholtz-Spule (RND 320-KA3005D, Distrelec Group AG, Nänikon, Schweiz); B: Prinzipskizze der Fluidisierungskammer des Wirbelbettreaktors; 1: Adapter zum Anschluss des Plexiglaszylinders mit dem Reaktorboden; 2: Plexiglaszylinder (Höhe: 10 cm); 3: Adapter zum Anschluss des Plexiglaszylinders mit dem Reaktordeckel; D2: Kommerzieller Dichtungsring (siehe Tabelle 4.1)

### 3.9.4. Einfluss suspendierter Feststoffe auf Wirbelbettelektroden

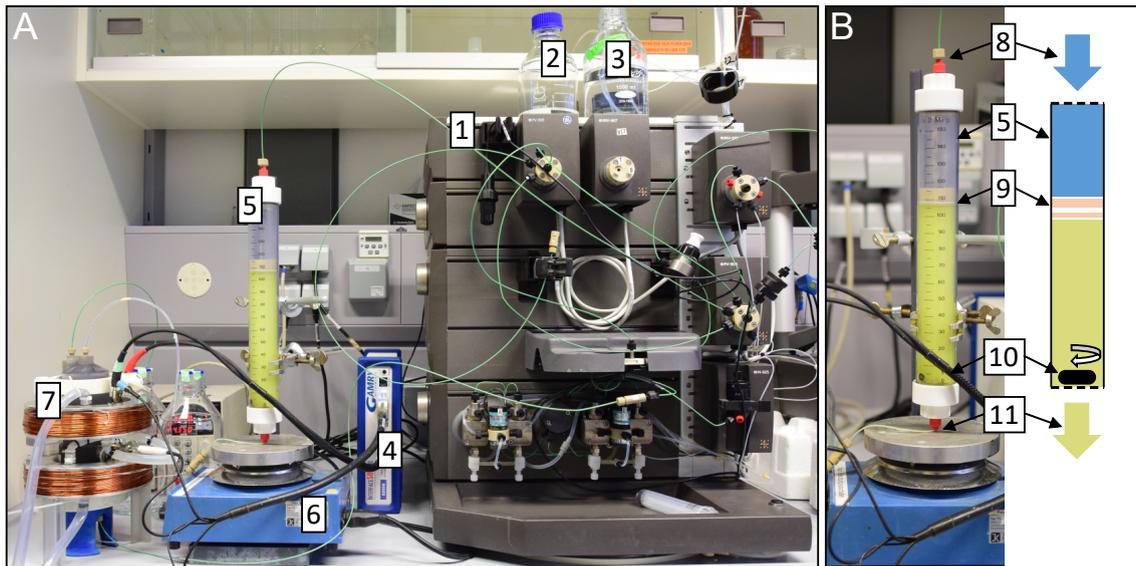
Die Untersuchung des Einflusses nichtleitender, suspendierter Feststoffpartikel auf das elektrochemische System einer Wirbelbettelektrode wurde mit den zwei selbst konzipierten Wirbelbettreaktorsystemen durchgeführt. Zur Untersuchung des elektrochemischen Umsetzungsprozesses wurde der elektrochemische Wirbelbettreaktor aus Abschnitt 3.9.1 verwendet, in welchem eine räumliche Trennung der Arbeits- und Gegenelektrode stattfand (siehe Abbildung 3.3B). Die elektrische Leitfähigkeit wurde mit dem Wirbelbettreaktorsystem aus Abschnitt 3.9.2 untersucht. Dieses Wirbelbettreaktorsystem bestand aus einer Reaktionskammer und ermöglichte die Messung des elektrischen Widerstandes zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode (siehe Abbildung 3.5B).

Der experimentelle Aufbau zur Bestimmung der elektrochemischen Umsetzung bzw. der Leitfähigkeit unterschied sich bis auf die Verwendung eines Superloops (Superloop 150 mL, GE Healthcare, Buckinghamshire, UK) nicht von den dargestellten Aufbauten in Abschnitt 3.9.1 bzw. Abschnitt 3.9.2. Der Superloop ermöglicht die Verwendung von suspendierten Feststoffpartikeln innerhalb von Feed-Lösungen, ohne dass es zu einem Kontakt der Feststoffpartikel mit den Kolbenpumpen des FPLC-Systems (Äkta Purifier 100, GE Healthcare, Buckinghamshire, UK) kommt. Der schematische experimentelle Aufbau zur Bestimmung der elektrochemischen Umsetzung bzw. der elektrischen Leitfähigkeit der Wirbelbettelektrode ist in Abbildung 3.7 dargestellt.



**Abbildung 3.7.:** Aufbau der Reaktionssysteme zur Untersuchung einer feststoffhaltigen Reaktionslösungen mit nichtleitenden, suspendierten Feststoffpartikeln: A: Aufbau des Reaktionssystems zur elektrochemischen Charakterisierung; B: Aufbau des Reaktionssystems zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Wirbelbettelektrode; 1a und 1b: Wasserreservoir für den Superloop; 2: Reservoir der Reaktionslösung der Gegenelektrodenkammer; 3: Pulsationsfreie Doppelkolben-Pumpensysteme für die Elektrodenkammern: FPLC-System (Äkta purifier 100, GE Healthcare, Buckinghamshire, UK); 4: Superloop: Reservoir der Reaktionslösung der Arbeitselektrodenkammer bzw. Elektrolytlösung der Reaktionskammer; 5a: Elektrochemischer Reaktor, welcher in der Arbeitselektrodenkammer eine Wirbelbettelektrode verwendet; 5b: Elektrochemischer Wirbelbetteaktor zur Bestimmung der Leitfähigkeit; 6: Helmholtz-Spule: Die Elektrospeule wurde um den Wirbelbetteaktor platziert, um die Wirbelbettelektrode magnetisch zu stabilisieren; 7: Gleichspannungsquelle für die Helmholtz-Spule (RND 320-KA3005D, Distrelec Group AG, Nänikon, Schweiz); 8: Einheit zur Messung der Leitfähigkeit, des UV-Wertes und des pH-Wertes; 9: Einheit zur Messung des Redoxpotentials; 10: Potentiostat (Interface 5000, Gamry, Warminster, USA)

Der Superloop besteht aus einem Glaszylinder und einem Kolben, welcher die Trennung zweier Lösungen ermöglicht. Das FPLC-System fördert in den Superloop eine Lösung, welche für die Kolbenpumpen des Systems unbedenklich ist. In den experimentellen Durchführungen wurde Wasser in den Superloop gefördert. Durch die Förderung des Wassers in den Superloop bewegt sich der Kolben innerhalb des Glaszylinders in Strömungsrichtung. Durch die Bewegung des Kolbens kommt es zum Austrag der feststoffhaltigen Feed-Lösung, welche in den Wirbelbetteaktor gefördert wird. Da die suspendierten Feststoffpartikel innerhalb der Feed-Lösung sedimentierten, wurde die Feed-Lösung während der experimentellen Durchführung gerührt. Hierdurch konnte eine gleichmäßige Verteilung der Feststoffpartikel innerhalb der Feed-Lösung ermöglicht werden. Zum Rühren der Lösung wurde ein magnetischer Rührfisch in den Superloop platziert und mit einem Magnetrührer (IKAMAG RCT, IKA, Staufen im Breisgau, Deutschland) bei einer Drehzahl von 800 rpm gerührt. Der experimentelle Aufbau des Superloops ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

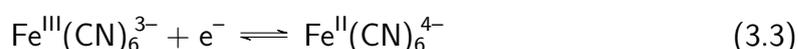


**Abbildung 3.8.:** Experimenteller Aufbau zur Untersuchung des Einflusses von suspendierten Feststoffen auf die Wirbelbettelektrode: Experimenteller Aufbau des Wirbelbettreaktorsystems mit zwei Elektrodenkammern; A: Gesamtüberblick des experimentellen Aufbaus; B: Aufbau des Superloops; 1: FPLC-System (Äkta purifier 100, GE Healthcare, Buckinghamshire, UK); 2: Feed-Lösung des Gegenelektrodenraums; 3: Wasserreservoir; 4: Potentiostat (Interface 5000, Gamry, Warminster, USA); 5: Superloop (Superloop 150 mL, GE Healthcare, Buckinghamshire, UK); 6: Magnetrührer (IKAMAG RCT, IKA, Staufen im Breisgau, Deutschland); 7: Elektrochemischer Wirbelbettreaktor mit wassergekühlter Helmholtz-Spule; 8: Einlass des Superloops (Wasser); 9: Superloop-Kolben; 10: Magnetischer Rührfisch; 11: Auslass des Superloops (Feed-Lösung mit suspendierten, nichtleitenden Feststoffpartikeln)

## 3.10. Reaktorexperimente

### 3.10.1. Charakterisierung des Reaktionssystems

Zur erstmaligen Charakterisierung des elektrochemischen Reaktionssystems wurde das Verhalten der Expansion der Wirbelbettelektrode innerhalb der Reaktionskammer bei unterschiedlichen Magnetfeldmodi untersucht. Das elektrochemische Verhalten der Wirbelbettelektrode wurde dagegen mittels zyklischer Voltammetrie und chronoamperometrischen Studien beschrieben. Die chronoamperometrischen Studien ermöglichten die Vorhersage der elektrochemischen Umsatzraten des neuartigen elektrochemischen Reaktionssystems bei vordefinierten Parametern. Dazu wurde eine Modellredoxreaktion ausgewählt, welche im Reaktionssystem einfach zu steuern ist und eine Analyse der elektrochemischen Umsetzung unmittelbar ermöglicht. Als Modellredoxreaktion zur Untersuchung der elektrochemischen Umsatzraten wurde die Oxidation von Kaliumferrocyanid bzw. die Reduktion von Kaliumferricyanid angewendet (siehe Gleichung 3.3).



In dieser Versuchsreihe wurde zur Untersuchung der Wirbelbettexpansion der experimentelle Aufbau aus Abschnitt 3.9.3 verwendet. Die elektrochemische Charakterisierung des Reaktionssystems ermöglichte dagegen der experimentelle Aufbau aus Abschnitt 3.9.1. Zudem wurde in dieser Versuchsreihe das Wirbelbettreaktorsystem verwendet, in welcher der Gegen- und Arbeitselektrodenraum mittels einer Kationenaustauschermembran voneinander getrennt wurde (siehe Abschnitt 4.1.3).

#### 3.10.1.1. Bestimmung der Wirbelbettexpansion

Um die Höhe des Wirbelbettes bei unterschiedlichen Partikelmassen und Flussraten zu bestimmen, wurde die äußere und innere Zylinderkammer des Wirbelbettreaktors mit einem transparenten Plexiglaszylinder ersetzt (siehe Abschnitt 3.9.3). Der Zylinder hatte die gleichen Dimensionen wie die Arbeitselektrodenkammer des Wirbelbettreaktors. Die experimentelle Untersuchung der Expansionszustände mit den Elektrodenpartikelmassen von 3, 4 und 5 g wurde im Flussratenbereich von 0 bis 4 mL/min im Flussratenintervall von 0,25 mL/min durchgeführt. Zu Beginn der Versuchsdurchführung wurden die Elektrodenpartikel erst in Reinstwasser suspendiert und danach in den Reaktor überführt. Als Strömungsmittel zur Fluidisierung der Elektrodenpartikel wurde Reinstwasser gewählt. Während der Prozedur zur Bestimmung der Expansionshöhe der Wirbelbettelektrode wurde die Flussrate schrittweise von 0 mL/min bis zur Zielflussrate erhöht. Nachdem eine Flussrate von 4 mL/min erreicht wurde, wurde die Flussrate gestoppt, sodass die fluidisierten Partikel wieder sedimentieren konnten. Um den prozentualen Expansionszustand der expandierten Elektrode zu bestimmen, wurde die Höhe des expandierten Wirbelbettes

und die Höhe des Anfangszustandes des Wirbelbettes gemessen. Die prozentuale Expansion des Wirbelbettes konnte aus der Berechnung des Quotienten der zwei ermittelten Wirbelbetthöhen bestimmt werden. Des Weiteren wurde die Versuchsreihe mit und ohne dem Einfluss einer magnetischen Überlagerung der Wirbelbettelektrode von 20 mT durchgeführt. Für den Fall, dass das Wirbelbett magnetisch stabilisiert wurde, gab es zwei Operationsmodi. In dem ersten Anwendungsfall, dem „Magnetization-First“ Modus, wurde das Magnetfeld für die Fluidisierung der Wirbelbettelektrode angeschaltet. In dem zweiten Anwendungsfall, dem „Magnetization-Last“ Modus, wurde die Partikelelektrode erst nach der Fluidisierung magnetisch überlagert.

#### **3.10.1.2. Zyklisch-Voltammetrische Studien**

Zur Überprüfung der Funktionalität und Kompatibilität des Elektrodensystems gegenüber der ausgewählten Modellreaktion wurde die zyklische Voltammetrie angewendet. Die zyklische Voltammetrie ermöglicht die Untersuchung von reversiblen potentialabhängigen Phasengrenzflächenreaktionen an der Elektrodenoberfläche. Anhand des Strom-Spannungsverlaufs des zyklischen Voltammogramms kann der effektive Spannungsbereich der Reduktion sowie Oxidation abschätzt werden. Zur Vorbereitung der zyklischen Voltammetrie wurde zuerst eine Reaktionslösung erstellt, welche aus 3 mM Kaliumferricyanid, 3 mM Kaliumferrocyanid und 1 M KCl bestand. Die Reaktionslösung wurde unmittelbar nach der Erstellung mit Stickstoff begast, um den gelösten Sauerstoff aus der Reaktionslösung zu entfernen. Zur experimentellen Durchführung wurde die erstellte Reaktionslösung jeweils bei einer Flussrate von 1 mL/min durch den Arbeits- und Gegenelektrodenraum geströmt. Der untersuchte Potentialbereich der zyklischen Voltammetrie erstreckte sich von -0,2 bis 0,6 V. Zudem wurde der Startwert bei einem Potential von 0 V angesetzt. Die Vorschubgeschwindigkeit des Potentials war für alle Versuchsdurchführungen 100 mV/s. Das angelegte Potential wurde zwischen Arbeits- und Referenzelektrode eingestellt. Um den Einfluss der Partikelelektrode zu untersuchen, wurden die Versuchsdurchführungen bei einer Elektrodenpartikelmasse von 0 und 3 g durchgeführt. Der Einfluss der magnetischen Überlagerung der Partikelelektrode wurde bei einer Magnetfeldstärke von 0 und 20 mT untersucht. Zur magnetischen Überlagerung der Wirbelbettelektrode wurde der „Magnetization-Last“ Modus angewendet.

#### **3.10.1.3. Chronoamperometrische Studien**

Zur Untersuchung der elektrochemischen Umsatzraten und Berechnung der effektiven Elektrodenoberfläche der Wirbelbettelektrode wurden die chronoamperometrischen Studien angewendet. Zur Vorbereitung der experimentellen Durchführung wurden zwei Reaktionslösungen erstellt, welche für den Arbeits- und Gegenelektrodenraum vorgesehen waren. Für den Arbeitselektrodenraum wurde eine 3 mM Kaliumferricyanid-Lösung mit 1 M KCl vorbereitet, sodass im Arbeitselektrodenraum eine Reduktion während des

Reaktionsprozesses initiiert werden konnte. Für den Gegenelektrodenraum wurde eine 3 mM Kaliumferrocyanid-Lösung mit 1 M KCl erstellt. Beide Reaktionslösungen wurden unmittelbar nach der Herstellung mit Stickstoff begast, um den gelösten Sauerstoff in den Reaktionslösungen zu entfernen. Zudem reduzierte die hohe Elektrolytkonzentration die Sauerstofflöslichkeit in den Reaktionslösungen [153]. Die Reaktionslösungen wurden während den Versuchsdurchführungen bei einer konstanten Flussrate durch die Reaktionsräume geströmt. Dabei wurde für beide Reaktionsräume jeweils die gleiche Flussrate eingestellt. Zur elektrochemischen Umsetzung wurde ein konstantes Potential von -0,2, -0,4, -0,6 und -0,8 V zwischen Arbeits- und Referenzelektrode angelegt. Dabei wurden die resultierenden Ströme während der Versuchsdurchführung aufgezeichnet bis sich ein Gleichgewichtszustand einstellte. Alle Versuchsdurchführungen wurden bei einer Flussrate von 1, 2, 3 und 4 mL/min sowie bei einer Elektrodenpartikelmasse von 0, 3, 4 und 5 g durchgeführt. Um den Einfluss der magnetischen Überlagerung der Wirbelbettelektrode zu untersuchen, wurden zusätzlich alle Versuche bei einem konstanten Magnetfeld von 20 mT evaluiert.

Neben den beschriebenen Versuchsdurchführungen wurde auch der Magnetfeldstärkeinfluss während der elektrochemischen Umsetzung untersucht. Hierfür wurde für die experimentellen Durchführungen ein konstantes Potential von -0,8 V zwischen Arbeits- und Referenzelektrode eingestellt. Während den Versuchsdurchführungen wurde die Magnetfeldstärke von 0 bis 30 mT variiert und der resultierende Strom aufgezeichnet. Auch diese Versuchsreihe wurde bei den Flussraten 1, 2, 3 und 4 mL/min durchgeführt.

### **3.10.2. Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der Wirbelbettelektrode**

Zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der Wirbelbettelektrode wurde der Systemaufbau aus Abschnitt 3.9.2 eingesetzt. Des Weiteren wurde zur Leitfähigkeitsmessung ein neues Reaktorsystem konzipiert, in welcher keine räumliche Trennung der Arbeits- und Gegenelektrode stattfand (siehe Abschnitt 4.1.6). Zur Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit der Wirbelbettelektrode wurden chronoamperometrische Messungen und Studien mittels der elektrochemische Impedanzspektroskopie durchgeführt. Im nachfolgendem Text wird die Durchführung der genannten Messungen erläutert. Die Studien wurden für alle Versuchsdurchführungen in Anwesenheit einer 1 M NaCl-Lösung durchgeführt, welche durch die Reaktionskammer geströmt wurde. Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der Wirbelbettelektrode wurden bei den Flussraten 1 und 2 mL/min durchgeführt. Die magnetische Überlagerung der Wirbelbettelektrode erfolgte im „Magnetization-Last“ Modus.

#### **3.10.2.1. Chronoamperometrische Studien**

Die chronoamperometrischen Studien ermöglichten die Messung des ohmschen Widerstandes zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode, sodass aus den ermittelten Werten

der spezifische Widerstand der Wirbelbettelektrode berechnet werden konnte. Zwischen den beiden Elektroden wurde während der experimentellen Durchführung ein konstantes Potential von -0,4 bzw. -0,6 V eingestellt und das resultierende Stromsignal bis zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes aufgezeichnet. In dieser Studie wurde der sogenannte Zweielektrodenaufbau angewendet. Darauffolgend konnte der korrespondierende spezifische Widerstand aus dem Ohmschen Gesetz sowie aus Gleichung 3.11 berechnet werden. Der ausgewählte Potentialbereich konnte zudem sicherstellen, dass das angelegte Potential kleiner als das Zersetzungspotential des Elektrolyten war.

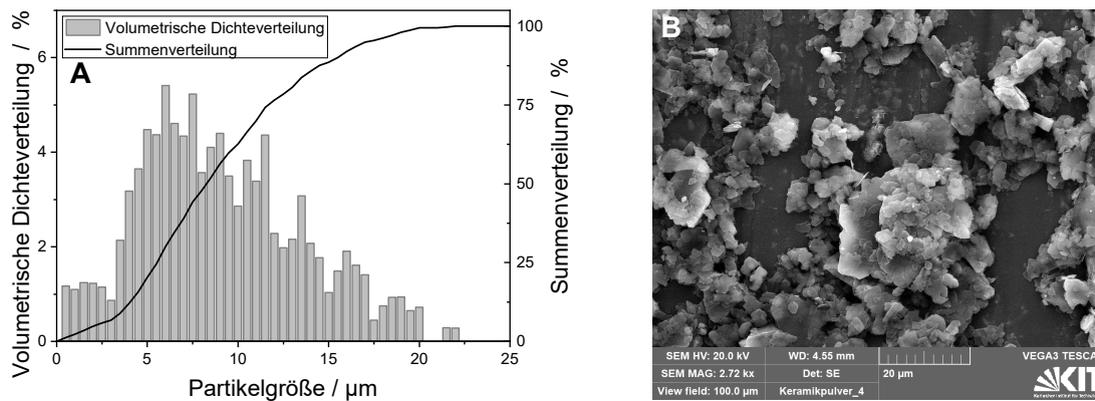
Für die Widerstandsmessungen konnte die Gegenelektrode frei innerhalb der Reaktionskammer bewegt und fixiert werden. Der resultierende Strom wurde für unterschiedliche Abstände zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode aufgezeichnet. Für die Versuchsdurchführungen lag der Abstandsbereich typischerweise zwischen 4 und 15 mm. Zudem sollte erwähnt werden, dass im Falle eines idealen ohmschen Verhaltens ein linearer Zusammenhang zwischen dem Abstand der Elektroden und dem ermittelten Strom zu erwarten ist. Um den Einfluss der magnetischen Stabilisierung auf die Wirbelbettelektrode zu untersuchen, wurden zudem alle experimentellen Durchführungen mit und ohne magnetischer Überlagerung einer Magnetfeldstärke von 20 mT durchgeführt.

#### **3.10.2.2. Elektrochemische Impedanz Spektroskopie (EIS) Studien**

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wurde in dem sogenannten Dreielektrodenaufbau durchgeführt und ermöglichte die elektrodynamische Untersuchung der Wirbelbettelektrode in einem breiten Frequenzbereich. Der untersuchte Frequenzbereich lag zwischen 10 kHz bis 9 mHz und die AC-Amplitude betrug für alle experimentellen Durchführungen 10 mV. Die experimentellen Daten wurden mittels der Software Gamry Echem Analyst von Gamry (Warminster, USA) bearbeitet und angepasst.

#### **3.10.3. Einfluss suspendierter Feststoffpartikel auf Wirbelbettelektroden**

In den vorhergegangenen Abschnitten wurde der experimentelle Aufbau zur Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens von Wirbelbettelektroden beschrieben, welche mit einer einfachen Feed-Lösung durchströmt wurden. In diesem Abschnitt wird die experimentelle Durchführung zur Untersuchung von Wirbelbettelektroden erläutert, in welcher die Fluidisierung und Durchströmung der Wirbelbettelektrode mit einer feststoffhaltigen Feed-Lösung ermöglicht wurde. Dabei wurde der Einfluss der suspendierten, nichtleitenden Feststoffpartikel auf die elektrochemische Umsetzung sowie auf die Leitfähigkeit der Wirbelbettelektrode evaluiert. Als Feststoffpartikel wurde die Substanz Amberger Kaolin verwendet, ein nichtleitender und inerte Stoff mit einer mittleren volumetrischen Partikelgröße von 8,5  $\mu\text{m}$ . Die Partikelgrößenverteilung sowie eine elektronenmikroskopische Aufnahme von Amberger Kaolin ist in Abbildung 3.9 dargestellt.



**Abbildung 3.9.:** Eigenschaften von Amberger Kaolin: A: Volumetrische Partikelgrößenverteilung von Amberger Kaolin: Auftragung der volumetrischen Dichteverteilung bzw. Summenverteilung gegenüber der Partikelgröße. Basierend auf der volumetrischen Dichteverteilung zeigen die Kaolin-Partikel eine mittlere Partikelgröße von  $d_{50} = 8,5 \mu\text{m}$ . Des Weiteren zeigen die Partikel eine breite Streuung der volumetrischen Partikelgrößenverteilung von  $d_{10} = 3,8 \mu\text{m}$  bis  $d_{90} = 15,5 \mu\text{m}$ ; B: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Kaolin Partikel: Vergrößerungsfaktor: 2720

### 3.10.3.1. Untersuchung der elektrochemischen Umsetzung

Zur Untersuchung der elektrochemischen Umsetzung wurden chronoamperometrische Studien angewendet. Der elektrochemische Wirbelbettreaktor hatte für diese Versuchsdurchführung zwei Reaktionskammern, welche mittels einer Ionenaustauschermembran voneinander getrennt waren (siehe Abschnitt 4.1.3). Zur Durchführung der chronoamperometrischen Studien wurde für den Arbeits- und Gegenelektrodenraum zwei Reaktionslösungen hergestellt. Für den Arbeitselektrodenraum wurde eine 3 mM Kaliumferricyanid-Lösung mit 1 M KCl vorbereitet, sodass im Arbeitselektrodenraum eine Reduktion während des Reaktionsprozesses initiiert werden konnte. Zur Untersuchung des Verhaltens einer feststoffhaltigen Reaktionslösung auf die Wirbelbettelektrode wurde zudem Amberger Kaolin in unterschiedlichen Konzentrationen von 1, 20 und 40 g/L der Reaktionslösung hinzugefügt. Für den Gegenelektrodenraum wurde eine 3 mM Kaliumferrocyanid-Lösung mit 1 M KCl erstellt. Beide Reaktionslösungen wurden unmittelbar nach der Herstellung mit Stickstoff begast, um den gelösten Sauerstoff in den Reaktionslösungen zu entfernen [153].

Zur Versuchsdurchführung wurden die Reaktionslösungen jeweils bei einer Flussrate von 1 bzw. 2 mL/min durch den Wirbelbettreaktor geströmt. Die elektrochemische Umsetzung wurde bei den Potentialen von -0,2, -0,4, -0,6 und -0,8 V untersucht. Das Potential wurde zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode eingestellt. Der magnetische Einfluss auf die elektrochemische Umsetzung wurde bei einem Magnetfeld von 0 und 20 mT untersucht. Die magnetische Überlagerung der Wirbelbettelektrode erfolgte im „Magnetization-Last“ Modus.

### 3.10.3.2. Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der Wirbelbettelektrode

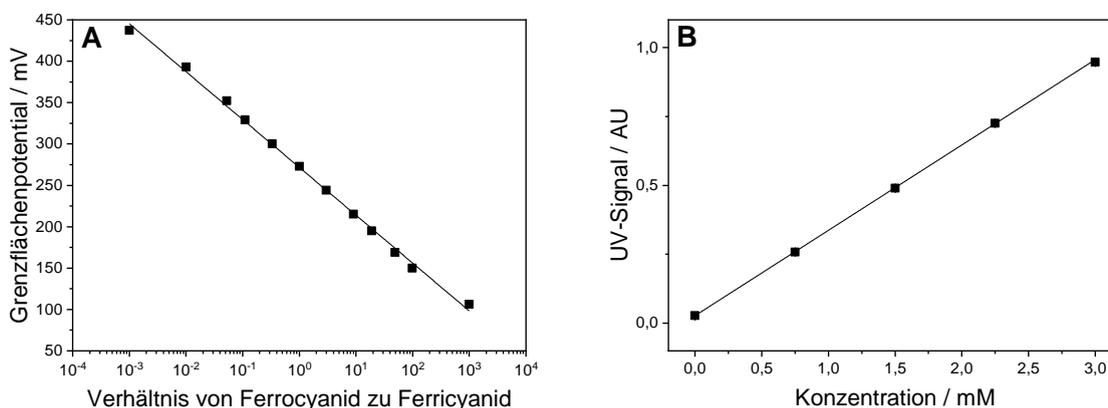
Zur Untersuchung des Einflusses einer feststoffhaltigen Feed-Lösung auf die elektrische Leitfähigkeit der Wirbelbettelektrode wurden chronoamperometrische Studien angewendet. Der Wirbelbettreaktor hatte für diese Versuchsdurchführungen eine Reaktionskammer, in welcher die Arbeits- und Gegenelektrode lokalisiert waren (siehe Abschnitt 4.1.6). Zur Durchführung der chronoamperometrischen Studien wurde vor den Versuchsdurchführungen eine Reaktionslösung erstellt, welche aus einer 1 M NaCl-Lösung bestand und je nach Versuchsbedingungen eine Kaolin-Konzentration von 0, 1, 20 und 40 g/L hatte. Die Reaktionslösung wurde unmittelbar nach der Herstellung mit Stickstoff begast, um den gelösten Sauerstoff innerhalb der Reaktionslösung zu entfernen [153].

Für die experimentelle Durchführung wurde die Feed-Lösung mit einer Flussrate von 1 mL/min durch das Reaktionssystem geströmt. Zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode wurde ein konstantes Potential von -0,4 bzw. -0,6 V eingestellt. Über das resultierende Stromsignal wurde der Ohmsche Widerstand der Wirbelbettelektrode berechnet. Des Weiteren konnte der spezifische Widerstand aus den ermittelten Ergebnissen berechnet werden (siehe Gleichung 3.11). Für die Widerstandsmessungen konnte die Gegenelektrode frei innerhalb der Reaktionskammer bewegt und fixiert werden. Der Abstandsbereich der beiden Elektroden lag für alle Versuchsdurchführungen zwischen 4 und 11 mm. Um den Einfluss der magnetischen Stabilisierung auf die Wirbelbettelektrode zu untersuchen, wurden zudem alle experimentellen Durchführungen mit und ohne magnetischer Überlagerung einer Magnetfeldstärke von 20 mT durchgeführt. Die magnetische Überlagerung der Wirbelbettelektrode erfolgte im „Magnetization-Last“ Modus.

## 3.11. Analysemethoden und mathematische Verfahren

### 3.11.1. Bestimmung der elektrochemischen Umsetzung: Redoxelektrode

Neben der Berechnung der elektrochemischen Umsatzraten über den ermittelten Stromfluss wurden die elektrochemischen Umsätze mit einer weiteren Methode überprüft. Die Bestimmung der elektrochemischen Umsetzung von Kaliumferricyanid zu Kaliumferrocyanid wurde mit Hilfe einer Redoxelektrode (Orbisint CPS12-OPA2GSA, Endess + Hauser, Reinach, Schweiz) unmittelbar während der Versuchsdurchführung durchgeführt. Dabei wurde für die Charakterisierung des elektrochemischen Reaktionssystems das Redoxpotential für alle Versuchsdurchführungen gemessen. Zur Bestimmung elektrochemischer Umsetzung wurde eine Kalibriergerade erstellt, wodurch das gemessene Redoxpotential einem Konzentrationsverhältnis der zwei Substanzen zugeordnet werden konnte. Die logarithmische Darstellungsweise des Verhältnisses von Kaliumferricyanid zu Kaliumferrocyanid im Bezug zum gemessenen Redoxpotential ermöglichte die Erstellung einer Kalibriergeraden. In den experimentellen Durchführungen konnte hierdurch das Redoxpotential dem korrespondierenden Verhältnis der zwei Substanzen zugeordnet werden [154]. Zur Überprüfung der Validität der Konzentrationsbestimmung über das Redoxpotential wurden die Potentialmessungen mittels UV-Messungen verifiziert. Die UV-Messungen wurden bei einer Wellenlänge von 422 nm durchgeführt. Durch die UV-Messungen konnte die Extinktion von Kaliumferricyanid bestimmt und mittels einer Kalibriergeraden der Konzentration zugeordnet werden [155].



**Abbildung 3.10.:** A: Kalibrierung der Abhängigkeit zwischen dem Grenzflächenpotential (Redoxpotential) und dem Konzentrationsverhältnis von Kaliumferricyanid und Kaliumferrocyanid. Das Grenzflächenpotential zeigt eine Linearität für die Konzentrationsverhältnisse von  $10^{-3}$  bis  $10^3$ . Eine 1 M KCl-Lösung wurde als Leitsalz verwendet; B: Kalibrierung der Abhängigkeit zwischen der Konzentration von Kaliumferricyanid und dem gemessenen UV-Signal (422 nm). Der Graph zeigt, dass das UV-Signal eine lineare Abhängigkeit bis zu einer Kaliumferricyanid-Konzentration von 3 mM hat. Durch die elektrochemische Reduktion der 3 mM Anfangskonzentration von Kaliumferricyanid zu Kaliumferrocyanid, wurde die Kalibrierung in Anwesenheit von Kaliumferrocyanid gemessen. Hier repräsentieren 3 mM die Anfangskonzentration und 0 mM die komplette elektrochemische Umsetzung von Kaliumferricyanid. Entsprechend der elektrochemischen Umsetzung wurde Kaliumferrocyanid hinzugefügt. Des Weiteren wurde die UV-Messung in Anwesenheit einer 1 M KCl-Lösung gemessen

### 3.11.2. Berechnung des theoretischen maximalen Stroms

Um den theoretischen Maximalstrom zu berechnen, welcher mit einer vollständigen elektrochemischen Umsetzung des Eduktes korrespondiert, wurde das Gesetz von Faraday angewendet [156]. Ein Vergleich des experimentell ermittelten Stroms und des maximal möglichen Stroms ermöglicht zudem eine Abschätzung der prozentualen elektrochemischen Umsetzung. Der maximale Strom wurde dabei aus dem Stoffstrom, der Faraday-konstanten und der Äquivalenzzahl der benötigten Elektronen berechnet (siehe Gleichung 2.44). Der Stoffstrom  $\dot{N}$  kann dabei in Abhängigkeit des Volumenstroms  $\dot{V}$  und der molaren Konzentration  $c$  ausgedrückt werden (siehe Gleichung 3.4).

$$\dot{N} = \dot{V} \cdot c \quad (3.4)$$

Der Einfluss von Nebenreaktionen wird über das Gesetz von Faraday nicht berücksichtigt und muss bei der Abschätzung der elektrochemischen Umsetzung beachtet werden.

### 3.11.3. Berechnung der effektiven Elektrodenoberfläche

Zur Berechnung der effektiven Elektrodenoberfläche einer Wirbelbettelektrode stellte Fleischmann et al. [10, 58, 60] Gleichung 2.52 vor (siehe Abschnitt 2.5.4.3). Dabei ist Gleichung 2.52 abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit  $u$ , der differentiellen Änderung der Konzentration der reagierenden Spezies  $dc$  über die differentielle Länge des Reaktors  $dx$ , der Elektrodenoberfläche pro Reaktorvolumen  $A_v$  und der Bettporosität  $\varepsilon$  [10]. Das Verhältnis zwischen dem Diffusionskoeffizienten  $D$  und der Diffusionsschichtdicke  $\delta$  kann dabei mit dem Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  ersetzt werden (siehe Gleichung 3.5) [58].

$$\beta = \frac{D}{\delta} \quad (3.5)$$

Wird Gleichung 2.52 entlang der Wirbelbettlänge integriert, kann Gleichung 3.6 bestimmt werden.

$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{-\varepsilon \cdot A_v \cdot \beta \cdot x}{u} \quad (3.6)$$

Hierin steht  $c_0$  für die Eingangskonzentration des Eduktes und  $c$  für die Restkonzentration des Eduktes nach der elektrochemischen Umsetzung. Die Elektrodenoberfläche pro Reaktorvolumen  $A_v$  kann in Abhängigkeit der gegebenen Reaktorbedingungen nach Gleichung 3.7 umgeschrieben werden.

$$\frac{A_v \cdot x}{u} = \frac{A_v \cdot x \cdot A}{u \cdot A} = \frac{A_v \cdot V}{\dot{V}} = \frac{A}{\dot{V}} \quad (3.7)$$

Durch Einsetzen der Gleichung 3.7 in Gleichung 3.6 ergibt sich Gleichung 3.8, welche zur Berechnung der effektiven Elektrodenoberfläche  $A$  verwendet werden kann.

$$A = -\frac{\dot{V}}{\varepsilon \cdot \beta} \cdot \ln \frac{c}{c_0} \quad (3.8)$$

Das Konzentrationsverhältnis zwischen der Eingangs-  $c_0$  und Ausgangskonzentration  $c$  korrespondiert dabei mit der prozentualen elektrochemischen Umsetzung des Eduktes. Um die effektive Elektrodenoberfläche des Reaktionssystems zu berechnen, wurde das Konzentrationsverhältnis im Bezug zu dem ermittelten Strom gesetzt. Nach dem Gesetz von Faraday kann anhand der Eingangskonzentration des Eduktes der maximal mögliche Strom während der elektrochemischen Umsetzung berechnet werden. Hierdurch kann die prozentuale elektrochemische Umsetzung aus dem Verhältnis der Differenz  $I_{max} - I$  und des maximal möglichen Stroms  $I_{max}$  ermittelt werden (siehe Gleichung 3.9).

$$\frac{c}{c_0} = \frac{I_{max} - I}{I_{max}} \quad (3.9)$$

#### 3.11.4. Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten

Die Berechnung der effektiven Elektrodenoberfläche der Wirbelbettelektrode steht in Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten. Eine Abschätzung des Stoffübergangskoeffizienten kann über die Sherwood-Zahl  $Sh$ , den Diffusionskoeffizienten  $D$  und den Partikeldurchmesser  $d_p$  eines einzelnen fluidisierten Partikels erfolgen [13]. Für den Anwendungsfall dieser Arbeit beschreibt die dimensionslose Sherwood-Zahl  $Sh$  den flüssigkeitsseitigen Stoffübergang (siehe Gleichung 3.10).

$$\beta = \frac{Sh \cdot D}{d_p} \quad (3.10)$$

Zur Bestimmung der Sherwood-Zahl  $Sh$  wurde eine Korrelation von Pickett [58] angewendet (siehe Gleichung 2.39), welche den Stoffübergang innerhalb einer Wirbelbettelektrode beschreibt. Dabei wird die Sherwood-Zahl  $Sh$  als eine Funktion der Porosität der Wirbelbettelektrode  $\varepsilon$ , der Schmidt-Zahl  $Sc$  und der Reynolds-Zahl  $Re$  beschrieben. Die Definitionen der Reynold-Zahl und der Schmidt-Zahl kann der Gleichung 2.38 entnommen werden. Des Weiteren wurden die Gültigkeitsbereiche der Gleichung 2.39 in Abschnitt 2.2.5 beschrieben.

In dieser Arbeit wurden Reynolds-Zahlen von 0,02 bis 0,08 im Flussratenbereich von 1 bis 4 mL/min berechnet. Die Bettporosität des Wirbelbettes stand dabei in Abhängigkeit der Flussrate. Im Flussratenbereich von 1 bis 4 mL/min konnten Bettporositätswerte von 0,49 bis 0,6 bestimmt werden. Für die Schmidt-Zahl wurde ein Wert von 1270 berechnet.

### 3.11.5. Berechnung des spezifischen Widerstandes

Die Berechnung des spezifischen Widerstandes  $\varsigma$  der Wirbelbettelektrode konnte anhand des Ohmschen Gesetzes (siehe Gleichung 2.41), dem Abstand der Arbeits- und Gegenelektrode  $l_{Abstand}$  und dem Querschnitt des Wirbelbettes  $A$  erfolgen [157]. Über das Ohmsche Gesetz konnte der Widerstand  $R_W$  des Systems durch das aufgezeichnete Stromsignal und der konstant eingestellten Spannung berechnet werden. Die Berechnung des spezifischen Widerstandes erfolgte mit Hilfe der Gleichung 3.11.

$$\varsigma = R_W \cdot \frac{A}{l_{Abstand}} \quad (3.11)$$

### 3.11.6. Berechnung der Kapazität der R-CPE Elemente

In einem R-CPE Element (Constant Phase Element (CPE) mit parallelem Widerstand  $R_W$ ) kann die reale Kapazität  $C$  aus  $\Psi$ ,  $Y_0$  und  $R_W$  (siehe Gleichung 3.12) berechnet werden. Die Variable  $\Psi$  kann dabei einen Wert von 0 bis 1 haben. Bei einem Wert von  $\Psi = 1$  hat ein CPE Element die Eigenschaften eines idealen Kondensators. Der Wert  $Y_0$  ist dabei ein Parameter, welcher zur Berechnung der Kapazität verwendet wird [108, 158, 159].

$$C = \frac{(Y_0 \cdot R_W)^{\frac{1}{\Psi}}}{R_W} \quad (3.12)$$

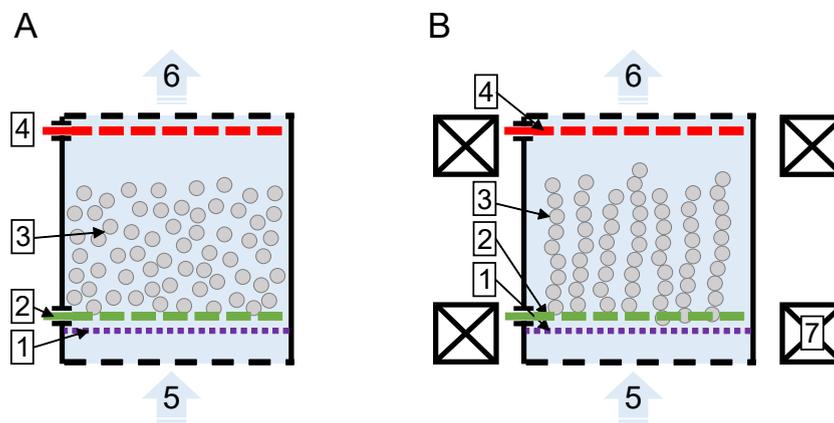
## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Aufbau des Reaktionssystems

Zentraler Bestandteil dieser Arbeit war die Konstruktion und Kozeptionierung eines magnetisch stabilisierten Wirbelbettreaktors zur elektrochemischen Anwendung. In diesem elektrochemischen Reaktionssystem werden leitfähige Partikel als Elektrode verwendet, um das Verhältnis zwischen Elektrodenoberfläche und umgebener Lösung zu maximieren. Hierdurch können größere elektrochemische Umsetzungsraten innerhalb eines elektrochemischen Prozesses erreicht werden. Werden die Elektrodenpartikel während des Prozesses fluidisiert, verschlechtert sich die Kontaktierung der Elektrodenpartikel untereinander sowie mit der Stromquelle des Systems, welche die Elektrodenpartikel elektrisch auflädt. Wird die fluidisierte Wirbelbettelektrode mit einem externen Magnetfeld überlagert, kann zum Ausgleich die Kontaktierung der einzelnen Elektrodenpartikel wieder verbessert werden. Falls die Elektrodenpartikel magnetische Eigenschaften besitzen, richten sich die Partikel den Magnetfeldlinien entlang an und bilden, ähnlich eines magnetisch stabilisierten Wirbelbettes, Partikelketten aus. Hierdurch wird, obwohl es zur Fluidisierung der Elektrodenpartikel kommt, die Kontaktierung der Elektrodenpartikel im Reaktionssystem verbessert, sodass ein größerer Anteil der Elektrodenoberfläche an der elektrochemischen Umsetzung teilnehmen kann. Das beschriebene Konzept ist die Grundidee des magnetisch stabilisierten Wirbelbettreaktors zur elektrochemischen Anwendung und wird in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt.

Die Realisierung des beschriebenen Konzeptes erfordert geeignete Elektrodenpartikel, welche magnetische Eigenschaften besitzen und zur elektrochemischen Anwendung verwendet werden können. In diesem Abschnitt wird zunächst auf die Anforderungen des Reaktionssystems eingegangen und darauffolgend der allgemeine Aufbau des magnetisch stabilisierten Wirbelbettreaktors zur elektrochemischen Anwendung vorgestellt. Anschließend wird im Detail der Aufbau des elektrochemischen Wirbelbettreaktors, die Fluidik der

Gegenelektrodenkammer und das System zur Magnetfelderzeugung beschrieben. Die Fluidik der Elektrodenkammer und das Magnetfeld wurden mit der Software COMSOL Multiphysics 5.5 berechnet und überprüft.



**Abbildung 4.1.:** Konzept des magnetisch stabilisierten Wirbelbettreaktors zur elektrochemischen Anwendung: A: Ohne magnetische Überlagerung der magnetischen Elektrodenpartikel; B: Mit magnetischer Überlagerung der magnetischen Elektrodenpartikel: Die Elektrodenpartikel lagern sich entlang der Magnetfeldlinien an, sodass die Kontaktierung der Elektrodenpartikel untereinander verbessert wird; 1: Filter zum Rückhalt der Elektrodenpartikel; 2: Arbeitselektrode (Stromquelle der Elektrodenpartikel); 3: Elektrodenpartikel; 4: Gegenelektrode; 5: Einströmrichtung des Reaktors; 6: Ausströmrichtung des Reaktors; 7: Elektropule

#### 4.1.1. Anforderungen an das System

Zur Auslegung und Konstruktion des magnetisch stabilisierten Wirbelbettreaktors wurden zuerst Eckdaten zum gewünschten Durchsatz und den voraussichtlichen Partikeleigenschaften festgelegt und darauf aufbauend ein erstes Design erstellt. Wichtige Parameter waren dabei das magnetisch unbeeinflusste sowie beeinflusste Fluidisierungsverhalten des Partikelbettes. Hieraus konnten weitere Anforderungen abgeleitet werden, wie z.B. die Reaktordimensionen sowie die Stärke des Magnetfeldes.

Zur möglichst homogenen Fluidisierung der Partikelschüttung sollte die Fluidisierungskammer eine zylindrische Form haben, in welcher ein kontinuierlicher Flüssigkeitszustrom die Expansion der Partikelschüttung ermöglicht. In der Elektrochemie wird eine solcher Reaktorgrundtyp als elektrochemischer Durchflussreaktor beschrieben. In diesem Reaktortypus wird kontinuierlich die Reaktionslösung bzw. der Elektrolyt dem Reaktionssystem zugeführt. Durch die konstante Strömungsgeschwindigkeit des Zustroms kann dabei eine Expansion der Partikelschüttung erreicht werden [8]. Neben den strömungsmechanischen Eigenschaften sind die elektrochemischen Eigenschaften ein weiterer wichtiger Bestandteil der Reaktionskammer. Die Fluidisierungskammer bzw. die Reaktionskammer kann unter elektrochemischen Gesichtspunkten geteilt oder ungeteilt sein. Im ungeteilten Zustand ist die Arbeits- und Gegenelektrode in einem Reaktionsraum lokalisiert. In einer geteilten Reaktionskammer befindet sich dagegen die Arbeits- und Gegenelektrode in zwei

separaten Reaktionsräumen. Dabei wird typischerweise die Trennung der Reaktionsräume mit einem sogenannten Separator ermöglicht, welcher einen konvektiven Flüssigkeitsaustausch zwischen den beiden Reaktionskammern verhindert. In der Literatur wurden schon viele Konstruktionsmöglichkeiten eines elektrochemischen Wirbelbettreaktors beschrieben. Eine Zusammenstellung möglicher Designvarianten haben Kozdobin und Kreysa erläutert [8, 51]. Die räumliche Trennung der Arbeits- und Gegenelektrode ermöglicht zudem das Reaktionssystem unter kontrollierten Bedingungen zu charakterisieren und das Auftreten von Nebenreaktionen zu minimieren, sodass eine elektrochemische Beurteilung in Bezug auf die Anwendbarkeit erleichtert wird. Letztendlich sollte die Reaktionskammer eine zylindrische Form haben und eine Trennung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode ermöglichen. Die Trennung der beiden Elektrodenkammern sollte mittels eines Separators erfolgen und die zylindrische Form der Arbeitselektrodenkammer möglichst nicht beeinflussen, sodass eine gleichmäßige Fluidisierung der Partikelelektrode realisiert werden kann.

Ein weiterer Parameter, welcher die Fluidisierung innerhalb der Reaktionskammer beeinflusst, sind die Eigenschaften der Elektrodenpartikel. Für das magnetisch stabilisierte Wirbelbettreaktorsystem müssen die Elektrodenpartikel magnetische Eigenschaften besitzen und für die elektrochemische Anwendung geeignet sein. Dabei beschränkt sich größtenteils die Auswahl zur Realisierung der magnetischen Eigenschaften auf Eisen, Kobalt und Nickel. Ein Nachteil dieser Elemente ist, dass die Reinform keine inerten Eigenschaften besitzt und anfällig für Sekundärreaktionen in elektrochemischen Prozessen ist. Inerte und magnetische Eigenschaften besitzt dagegen Magnetit, ein Eisenoxid, welches in oxidierter Form vorliegt und eine sehr stabile Verbindung zwischen Eisen und Sauerstoff aufweist. Als leitfähiges Elektrodenmaterial der Elektrodenpartikel sollte Aktivkohle oder Graphit verwendet werden, da diese beiden Stoffe inerte Eigenschaften besitzen und für den elektrochemischen Einsatz erprobt sind. Zur anfänglichen Abschätzung der Eigenschaften des Partikelgemisches wurde eine Partikelgröße von ca. 100 bis 300  $\mu\text{m}$  angenommen. Ein Gemisch aus Magnetit und Aktivkohle bzw. Graphit kann dabei eine Dichte von 600 bis 5000  $\text{kg}/\text{m}^3$  haben. Unter der Annahme, dass das Partikelgemisch aus 70% Aktivkohle bzw. Graphit und 30% Magnetit besteht, würde sich eine Partikeldichte von etwa 2000  $\text{kg}/\text{m}^3$  ergeben.

Der Wirbelbettreaktor sollte für die elektrochemische Anwendung im Labormaßstab mittels 3D-Druckverfahren (Objet Eden260VS, Stratsys, MN, USA) gefertigt werden. Für die Reaktionskammer des Wirbelbettreaktors wurde ein Durchmesser von 15 mm und eine Höhe von 10 cm veranschlagt, wodurch die Arbeitselektrodenkammer ein Reaktorvolumen von ungefähr 18 mL besitzt. Wird von einer mittleren Partikelgröße von 150  $\mu\text{m}$  ausgegangen, kann unter Berücksichtigung der Reynolds-Zahl sowie aus den veranschlagten Parametern die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit (siehe Gleichung 2.25) und die Partikelbettexpansion (siehe Gleichung 2.34) berechnet werden. Für die minimale Fluidisie-

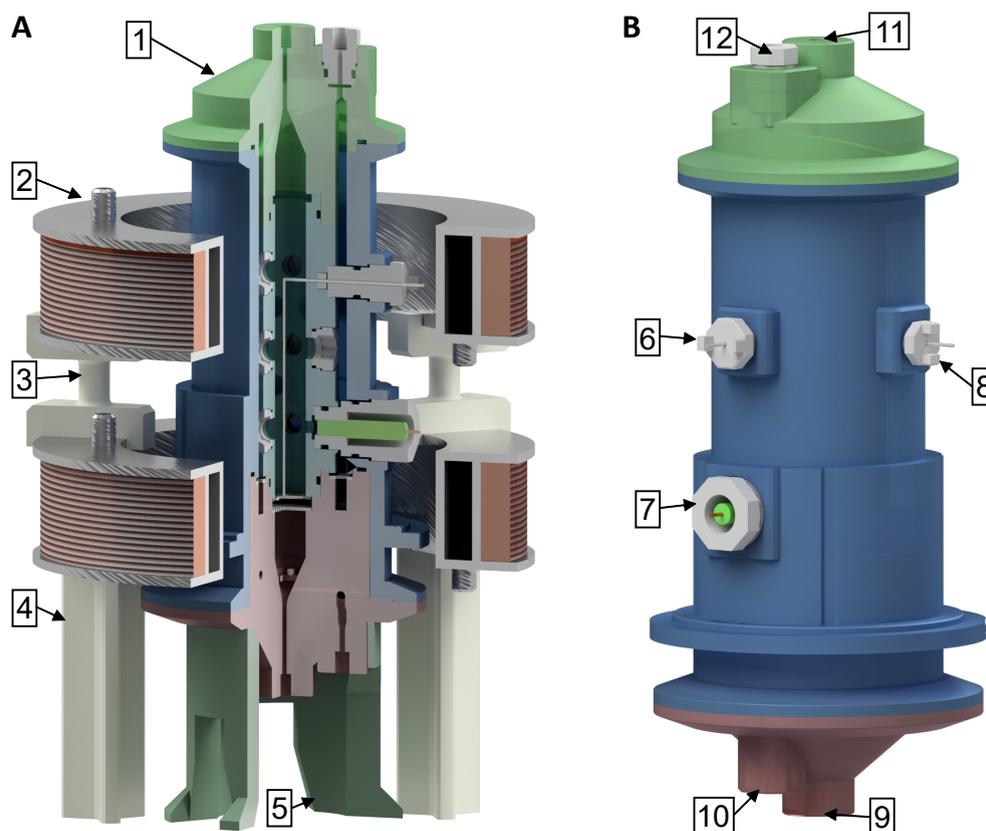
nungsgeschwindigkeit ergibt sich hieraus eine Strömungsgeschwindigkeit von  $2,4 \cdot 10^{-4}$  m/s bzw. eine Flussrate von 2,5 mL/min. Wird dabei die Strömungsgeschwindigkeit auf  $4,8 \cdot 10^{-4}$  m/s bzw. eine Flussrate von 5 mL/min erhöht, wäre unter den diskutierten Bedingungen eine Bettexpansion von 30% möglich. Wenn im Anwendungsfall die ruhende Partikelschüttung die Reaktionskammer um 50% füllt, wäre bei einer Flussrate von 5 mL/min eine Bettexpansion von 30% möglich. Zudem würde eine Bettexpansion von 30% nicht zu einem Partikelaustrag aus der Reaktionskammer mit einer Höhe von 10 cm führen. Hierdurch kann sichergestellt werden, dass die Charakterisierung des elektrochemischen Reaktionssystems mit den veranschlagten Parametern im Flussratenbereich von 1 bis 5 mL/min möglich wäre. Des Weiteren kann im genannten Flussratenbereich der Einfluss unterschiedlicher Expansionszustände des Wirbelbettes in Bezug auf die Partikelkontaktierung bzw. auf die elektrochemische Umsetzung untersucht werden.

Das Magnetfeld, welches die Elektrodenpartikel innerhalb der Reaktionskammer beeinflussen soll, sollte mittels einer Helmholtz-Spule erzeugt werden. Um ein möglichst homogenes Magnetfeld zu generieren, muss der Abstand der Helmholtz-Spulen gleich dem Radius der Einzelspulen sein. Die Maße der Einzelspulen sollten an die Dimensionen des Reaktorsystems angepasst werden, sodass in der Reaktionskammer ein möglichst homogenes Magnetfeld erzeugt wird. Die Helmholtz-Spule sollte zudem ein Magnetfeld von bis zu 30 mT erzeugen, um die ferromagnetischen Partikel innerhalb der Reaktionskammer beeinflussen zu können. Als Ausgangspunkt für die Stärke des Magnetfeldes dienten die Studien von Hausmann et al. [12, 13]. Hier zeigte Hausmann, dass eine Magnetfeldstärke von 7,5 mT ausreicht, um ferromagnetische Ionenaustauscherpartikel magnetisch zu beeinflussen. In dieser Arbeit sollte der Effekt der Magnetfeldstärke auf die Elektrodenpartikel bzw. auf die elektrochemische Umsetzung untersucht werden. Hierbei sollte auch die Intensität des Magnetfeldes variiert werden, um einen Effekt auf die elektrochemische Umsetzungsrate zu beobachten.

#### 4.1.2. Allgemeiner Aufbau

Im Prinzip besteht das selbst konzipierte Reaktorsystem aus dem elektrochemischen Wirbelbettreaktor und dem System zur Magnetfelderzeugung (siehe Abbildung 4.2). Der elektrochemische Wirbelbettreaktor wurde größtenteils im 3D-Druckverfahren aus dem Fotopolymer VeroClear auf Epoxy-Acrylatbasis von einem Objekt Eden260VS von Stratasys mittels PolyJet-Technologie produziert. Des Weiteren wurden für die Helmholtz-Spule und den Wirbelbettreaktor Halterungen mittels 3D-Druckverfahren gefertigt, sodass für jede Versuchsdurchführung der Abstand der Elektrospulen, die Positionierung der Elektrospulen und die Positionierung des Wirbelbettreaktors fest definiert war. Das Gehäuse der Helmholtz-Spule wurde aus Aluminium gefertigt und die Spulenwicklung wurde mit einem Kupferdraht erzeugt. Die Reaktionskammer des elektrochemischen Wirbelbettreaktors bestand aus zwei Elektrodenkammern, der Arbeitselektrodenkammer und Gegenelektro-

denkammer, welche durch einen Separator konvektiv voneinander getrennt wurden. Die zwei Elektrodenkammern konnten an ein FPLC-System (Fast Protein Liquid Chromotography) angeschlossen werden, um die Strömungsgeschwindigkeit der Reaktionslösungen unabhängig für beide Elektrodenkammern zu steuern. Die elektrochemische Anwendung wurde mit dem Potentiostat Interface 5000 von Gamry (Warminster, USA) gesteuert. Hierfür konnte die Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode des Wirbelbettreaktors an den Potentiostaten angeschlossen werden. Die Einzelspulen der Helmholtzspule wurden an einer Gleichspannungsquelle angeschlossen, um das Magnetfeld durch einen konstant eingestellten Strom zu generieren. Um den Langzeitbetrieb des Spulenpaares zu ermöglichen, wurden die Elektrosolen wassergekühlt.



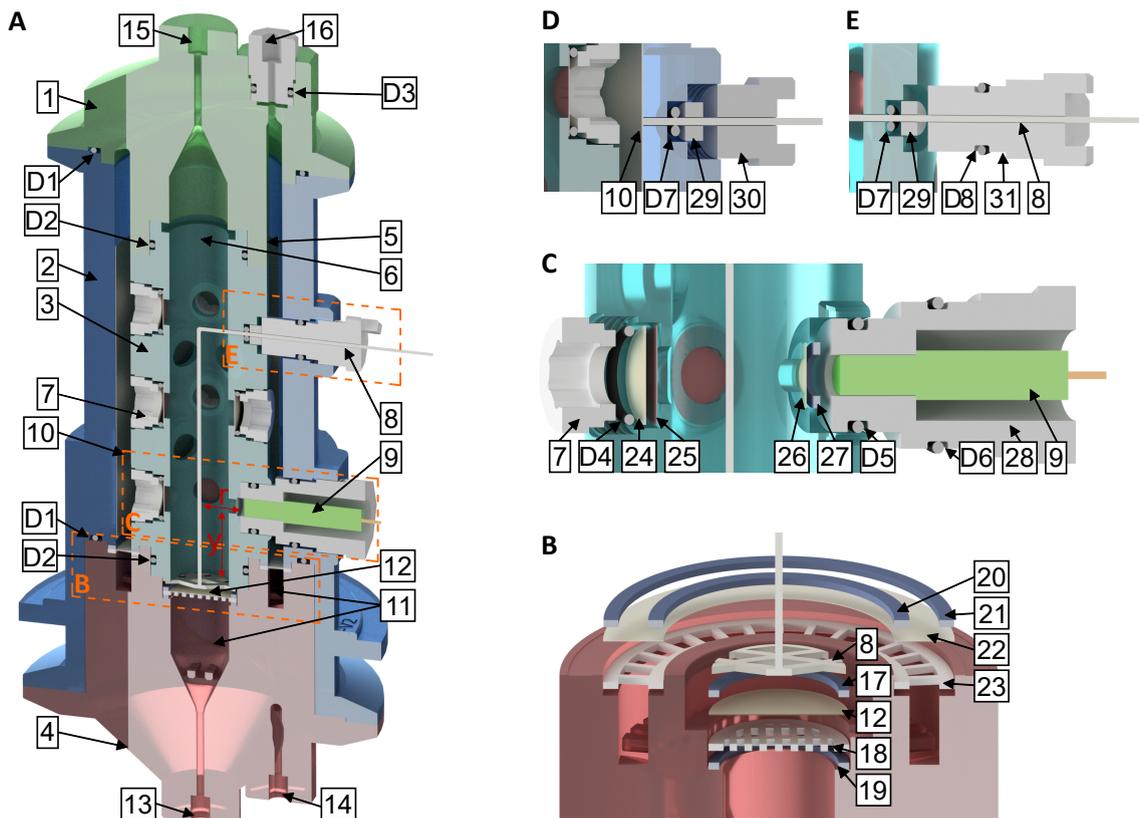
**Abbildung 4.2.:** Allgemeiner Aufbau des Reaktorsystems: 1: Elektrochemischer Wirbelbettreaktor; 2: Einzelspule des Helmholtz-Spulenpaares; 3: Abstandshalter zwischen den Elektrosolen, um die Einzelspulen in einem Abstand von 35 mm zu platzieren; 4: Helmholtz-Spulenhalterung aus drei Einzelhalterung mit einer Höhe von je 86 mm; 5: Halterung des Wirbelbettreaktors; 6: Arbeitselektrode; 7: Referenzelektrode; 8: Gegenelektrode; 9: Einlass der Arbeitselektrodenkammer; 10: Einlass der Gegenelektrodenkammer; 11: Auslass der Arbeitselektrodenkammer; 12: Auslass der Gegenelektrodenkammer

### 4.1.3. Elektrochemischer Wirbelbettreaktor

Der magnetisch stabilisierte Wirbelbettreaktor zur elektrochemischen Anwendung wurde anwendungsbezogen laufend angepasst und sukzessiv optimiert. Der Reaktor wurde mittels 3D-Druckverfahren gefertigt. In Testdrucken konnte gezeigt werden, dass aufgrund der hohen Detailgenauigkeit des verwendeten Druckers, die Gewinde direkt druckbar waren und das unter Verwendung von Standard O-Ringen bzw. Standardfittingen flüssigkeitsdichte Verbindungen erreicht werden. Der Wirbelbettreaktor besteht aus vier Hauptkomponenten und mehreren Einzelstopfen, welche zusammengesetzt und mit handelsüblichen Dichtungsringen abgedichtet werden können. Die Hauptkomponenten werden über zwei genormte Tri-Klemmen (Bio-Clamp) miteinander verbunden und mittels radialen und axialen Dichtungen abgedichtet. Mit den Tri-Klemmen wurden Klemmverbindungen, mit den Durchmessern 77,5 mm und 91 mm, verbunden. Der Wirbelbettreaktor wurde mit 1/16 Zoll Kapillaren (0,75 mm ID) und 1/4 Zoll 28 UNF-Fittingen aus PTFE an das FPLC-System angeschlossen. Eine schematische Darstellung des Wirbelbettreaktors kann der Abbildung 4.3 und eine tabellarische Auflistung des verwendeten Zubehörs sowie der verwendeten Dichtungsringe kann Tabelle 4.1 entnommen werden.

Die Reaktionskammer des konzipierten elektrochemischen Wirbelbettreaktors besteht aus zwei konzentrischen Zylindern, der äußeren und inneren Zylinderkammer, in denen unterschiedliche chemische Milieus für den Arbeits- sowie Gegenelektrodenraum gewählt werden können. Die innere Elektrodenkammer (Arbeitselektrodenkammer) ist dabei von der äußeren Gegenelektrodenkammer mittels einer Kationenaustauschermembran getrennt. Zu diesem Zweck wurden 16 runde Öffnungen mit einem Durchmesser von 7 mm in die Zylinderwand der inneren Zylinderkammer konstruiert, sodass die Membranen mittels einer Art Rohrmutter fixiert werden können und die fluiddynamischen Eigenschaften der inneren Zylinderkammer nicht gestört werden (siehe Abbildung 4.3C). Die Kationenaustauschermembran (Durchmesser: 12 mm) wurde mit einem PTFE Filter (Durchmesser: 12 mm) stabilisiert und mit Hilfe eines Dichtungsringes (9 × 2 mm) und der Rohrmutter eingeklemmt. Die Kationenaustauschermembran stellte die ionische Verbindung zwischen den beiden Elektrodenkammern sicher und verhinderte einen konvektiven Flüssigkeitsaustausch.

Die innere Arbeitselektrodenkammer diente als Fluidisierungskammer der Wirbelbettelektrode. Zu diesem Zweck wurde eine stationäre Arbeitselektrode aus platinierter Titan in die innere Zylinderkammer (Arbeitselektrodenkammer) installiert. Die stationäre Arbeitselektrode bestand dabei aus einem Streckmetall mit einem Durchmesser von 18 mm und einem Draht mit einer Dicke von 1 mm. Der 1 mm dicke Draht wurde an das Zentrum des Streckmetalls geschweißt, um eine Verbindung der stationären Arbeitselektrode zur Stromquelle zu ermöglichen. Die Abdichtung des Drahtes am Ausgang der inneren Zylinderkammer wurde mittels eines Stopfensystems ermöglicht, um einen Stoffaustausch mit der Gegenelektrodenkammer zu verhindern (siehe Abbildung 4.3E).



**Abbildung 4.3.:** Schematischer Aufbau des elektrochemischen Wirbelbettreaktors: **A:** Gesamtdarstellung des elektrochemischen Wirbelbettreaktors; **B:** Darstellung des Wirbelbettreaktorbodens; **C:** Aufbau des Referenzelektrodenstopfens und des Membranstopfens; **D:** Aufbau des Gegenelektrodenstopfens (Rückseite der Gesamtdarstellung); **E:** Aufbau des Arbeitselektrodenstopfens; **A:** 1: Reaktordeckel; 2: Äußere Zylinderkammer; 3: Innere Zylinderkammer; 4: Reaktorboden; 5: Gegenelektrodenkammer; 6: Arbeitskammer; 7: Rohrmutter; 8: Arbeitselektrode: Die Arbeitselektrode bestand aus einem Streckmetall mit dem einem Durchmesser von 18 mm und aus einem Draht mit einer Dicke von 1 mm; 9: Referenzelektrode: Die Referenzelektrode wurde mit einem radialen Abstand  $r$  von 10,5 mm zum Draht der Arbeitselektrode und mit einer Höhe  $y$  von 20 mm zum Maschenblech der Arbeitselektrode platziert; 10: Gegenelektrode; 11: Glaskugelbett; 12: Filter zum Rückhalt der Elektrodenpartikel (Maschenweite: 6  $\mu\text{m}$ ; Durchmesser: 19 mm); 13: Einlass der Arbeitskammer; 14: Einlass der Gegenelektrodenkammer; 15: Auslass der Arbeitskammer; 16: Auslass der Gegenelektrodenkammer; **B:** 17 und 19: Flacher Silikonring (AD: 19 mm; ID: 17 mm; Höhe: 1 mm); 18: Stützstruktur für den Filter (Höhe 1 mm); 20: Flacher Silikonring (AD: 33 mm; ID: 31 mm; Höhe: 1 mm); 21: Flacher Silikonring (AD: 47 mm; ID: 45 mm; Höhe: 1 mm); 22: Filter (Maschenweite: 6  $\mu\text{m}$ ; AD: 47 mm; ID: 31 mm); 23: Stützstruktur für den Filter (Höhe 1 mm); **C:** 24: Filter (Maschenweite: 6  $\mu\text{m}$ ; Durchmesser: 12 mm); 25: Kationenaustauschermembran (Durchmesser: 12 mm); 26: Filter (Maschenweite: 6  $\mu\text{m}$ ; Durchmesser: 8 mm); 27: PTFE Dichtungsring M5; 28: Referenzelektrodenstopfen; **D:** 29: Dichtungsstopfen; 30: Gegenelektrodenstopfen; **E:** 31: Arbeitselektrodenstopfen; D1 - D8: Kommerzielle Dichtungsringe

**Tabelle 4.1.:** Liste des im Reaktorsystem verwendeten Zubehörs

Zubehör des Wirbelbettreaktors:		
Bauteil	Hersteller / Bezugsquelle	
PEEK-Schlauch, 1/16 Zoll x 0,75 mm ID	CS-Chromatography	
Fitting 1/4 Zoll-28 UNF, Flachboden (PEEK)	CS-Chromatography	
Ferrule 1/16 Zoll, P-200, PEEK	CS-Chromatography	
Bio-Clamp NG300WHT	Watson-Marlow	
Bio-Clamp NG250WHT	Watson-Marlow	
Silikonmatte 40 Shore A (Stärke 1 mm)	Exact Plastics GmbH	
Titanmaschenblech (4,5 mm x 12,5 mm)	Electronic Thingks	
Titandraht (1 mm x 5 m)	Electronic Thingks	
Referenzelektrode (RE-3VT)	C3 Prozess- und Analysetechnik	
Kationenaustauschermembran (fumasep FKE-30)	Fumatech	

Dichtungsringe:		
Bezeichnung	Bauteil	Bezugsquelle
D1	O-Ring, 51 x 2 mm, NBR (70A)	Landefeld
D2	O-Ring, 21 x 2 mm, NBR (70A)	Landefeld
D3	O-Ring, 6 x 2 mm, EPDM (70A)	Landefeld
D4	O-Ring, 9 x 2 mm, EPDM (70A)	Landefeld
D5	O-Ring, 9 x 2 mm, EPDM (70A)	Landefeld
D6	O-Ring, 14 x 2 mm, NBR (70A)	Landefeld
D7	O-Ring, 1 x 2 mm, FPM (80A)	Landefeld
D8	O-Ring, 5 x 2 mm, EPDM (70A)	Landefeld

Die stationäre Arbeitselektrode mit einer Oberfläche von 4 cm<sup>2</sup> konnte am Boden der inneren Zylinderkammer fixiert werden, sodass die stationäre Arbeitselektrode gleiche Bedingungen für alle Versuchsdurchführungen hatte (siehe Abbildung 4.3A und B). Um die Elektrodenpartikel innerhalb der Arbeitselektrodenkammer zu halten, wurde ein PTFE Filter mit einer Maschengröße von 6 µm am Eingang der Reaktionskammer installiert (siehe Abbildung 4.3B). Optional konnte, im Falle eines Partikelaustrages aus der Reaktionskammer, ein Filter am Ausgang der Kammer platziert werden. Für alle Versuchsdurchführungen wurde eine Ag-AgCl Referenzelektrode in die innere Zylinderkammer installiert, welche einen radialen Abstand zum Draht der stationären Arbeitselektrode von 10,5 mm hatte. Der Abstand zur platinieren Komponente des Streckmetalls der stationären Arbeitselektrode war 20 mm. Für den Fall, dass die Arbeitselektrodenoberfläche mit Hilfe von Elektrodenpartikeln vergrößert wurde, hatte die Referenzelektrode einen nahezu direkten Kontakt zum Partikelbett. Für jede untersuchte Partikelmasse hatte die Referenzelektrode einen radialen Abstand zum Partikelbett von 3 mm. Der elektrische Kontakt zwischen Arbeits- und Referenzelektrode wurde mittels eines PTFE Filters mit einer Maschengröße von 6 µm verhindert (siehe Abbildung 4.3C). Die Öffnung der Referenzelektrode zur inneren Zylinderkammer hatte einen Durchmesser von 4 mm.

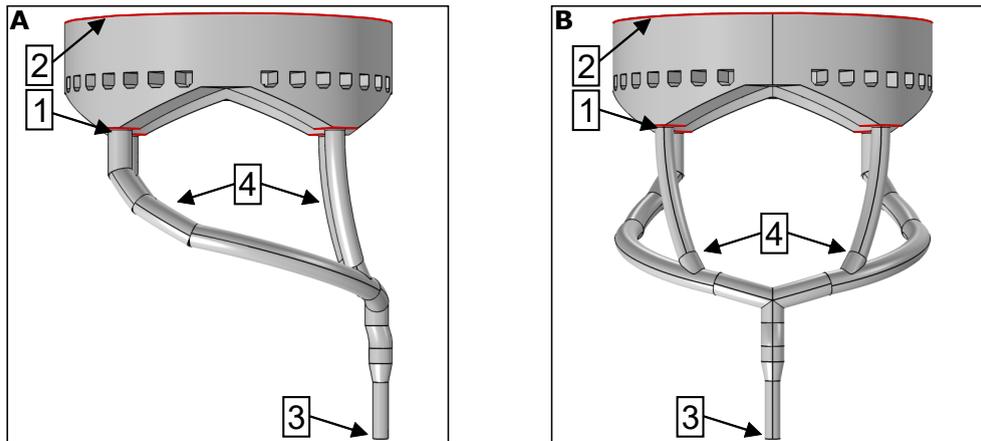
In der äußeren Zylinderkammer (Gegenelektrodenkammer) wurde eine platinierter Tita-elektrode aus Streckmetall platziert, welche als Gegenelektrode des Reaktionssystems

verwendet wurde. Die Gegenelektrode hatte eine 20fach größere Elektrodenoberfläche als die stationäre Arbeitselektrode. Zur Verbindung der Gegenelektrode an die Stromquelle wurde ein Draht mit einer Dicke von 1 mm an das Streckmetall geschweißt. Die Abdichtung des Drahtes der Gegenelektrode wurde mit einem Stopfensystem ermöglicht, welches aus einem Dichtungsring (1 x 2 mm) und zwei gedruckten Einzelstopfen bestand (siehe Abbildung 4.3D). Zur homogenen Strömungsverteilung innerhalb der Gegenelektrodenkammer wurden vier gleichmäßig verteilte Einlässe in den Boden des Reaktionssystem konstruiert. Eine detaillierte Darstellung der Fluidik der Gegenelektrodenkammer wird im nachfolgenden Abschnitt beschrieben. Das Leervolumen der Gegenelektrodenkammer betrug 75 mL.

Zur besseren Strömungsverteilung innerhalb der Gegen- und Arbeitselektrodenkammer wurde ein Bett aus Glaskugeln (Durchmesser 2 mm) am Eingang der beiden Reaktionskammern platziert. Hierdurch sollte das Totvolumen und die Strömungsverteilung des Reaktionssystems verbessert werden. Die verwendeten Filter und Membranen des elektrochemischen Wirbelbettreaktors wurden individuell, mittels Stanzeisen, gefertigt.

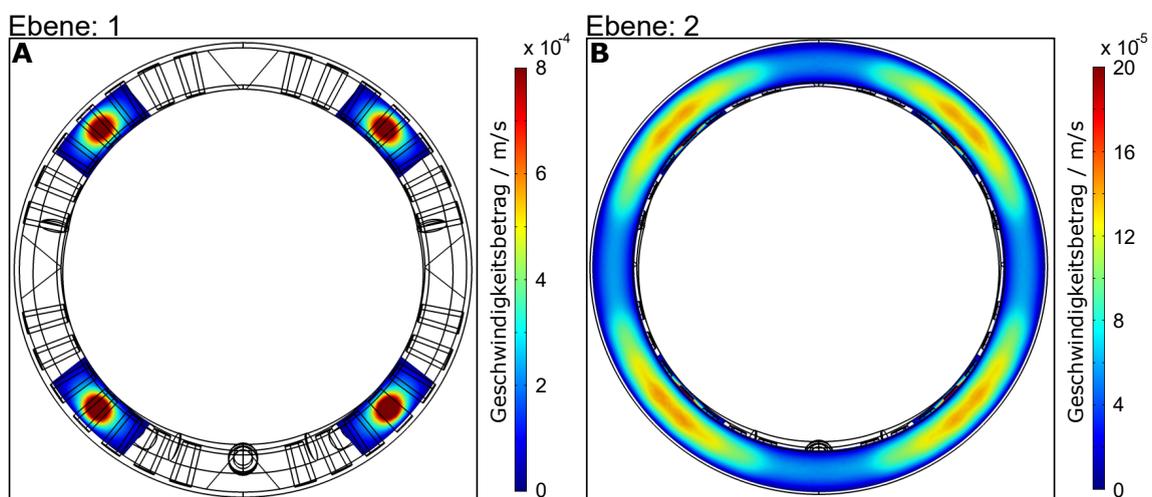
#### 4.1.4. Fluidik der Gegenelektrodenkammer

Die gleichmäßige Durchströmung der Gegenelektrodenkammer ist weitaus komplexer als in der Arbeitselektrodenkammer. Vereinfacht kann die Arbeitselektrodenkammer als ein Zylinder angesehen werden, in welchem innerhalb dessen ein parabolisches Strömungsprofil vorliegt. Die Gegenelektrodenkammer wird dagegen aus zwei konzentrischen Zylindern geformt und umschließt die Arbeitselektrodenkammer (siehe Abbildung 4.4). Um eine gleichmäßige Durchströmung der Gegenelektrodenkammer zu ermöglichen, wurden vier gleichmäßig verteilte Einströmöffnungen am Anfang des Gegenelektrodenraumes platziert. Dabei sind die vier Einströmöffnungen (Ebene 1: Abbildung 4.4) durch vier Strömungskanäle verbunden, welche in einem einzelnen Strömungskanal münden. Zur Vereinfachung der konstruktiven Lösung wurden die einzelnen Strömungskanäle symmetrisch konstruiert, sodass jeweils zwei Kanäle gleich dimensioniert waren. Um eine gleichmäßige Durchströmung des Gegenelektrodenraumes zu ermöglichen, wurde die Strömungsgeschwindigkeit der vier Einströmöffnungen (Ebene 1: Abbildung 4.4) mittels der Software COMSOL Multiphysics 5.5 überprüft. Durch die iterative Anpassung des Durchmessers eines Strömungskanalpaares konnte für alle Einströmöffnungen ähnliche Strömungsprofile simuliert werden. Des Weiteren wurde die Strömungsgeschwindigkeit auf einer weiteren Ebene simuliert (Ebene 2: Abbildung 4.4), welche einen Abstand von 11 mm im Bezug auf Ebene 1 hatte. Hierdurch sollte das Strömungsprofil am Anfang der Reaktionskammer des Gegenelektrodenraumes evaluiert werden. Zur Simulation der Strömungsgeschwindigkeit wurde am Einlass des Gegenelektrodenraumes eine Strömungsgeschwindigkeit bzw. einer Flussrate von 0,0106 m/s bzw. 1 mL/min verwendet. Die Ergebnisse der simulierten Strömungsgeschwindigkeiten der Ebene 1 und 2 sind in Abbildung 4.5 A und B dargestellt.



**Abbildung 4.4.:** Strömungsraum der Gegenelektrodenkammer: A: Seitenansicht; B: Draufsicht; Auf Höhe der Ebene 1 und 2 wurde der Geschwindigkeitsbetrag der Strömungsgeschwindigkeit simuliert; 1: Ebene 1; 2: Ebene 2; 3: Einlass des Gegenelektrodenraums; 4: Strömungskanal

Abbildung 4.5A zeigt das Geschwindigkeitsprofil der vier Einströmöffnungen auf Höhe der Ebene 1. Durch die Anpassung des Durchmessers der symmetrischen Einzelkanäle, konnte für alle vier Öffnungen eine durchschnittliche maximale Strömungsgeschwindigkeit von  $0,00125 \text{ m/s}$  berechnet werden. Die Abweichung in Bezug auf die Strömungsgeschwindigkeit war bei allen Einströmöffnungen kleiner als  $0,00005 \text{ m/s}$ . Die maximale Strömungsgeschwindigkeit wurde in der Mitte der Einströmöffnung bestimmt, da die Einzelkanäle einen parabolischen Strömungsverlauf zeigten.



**Abbildung 4.5.:** Simulation der Strömungsgeschwindigkeit im Gegenelektrodenraum auf Höhe der Ebene 1 und 2 (siehe Abbildung 4.4); Strömungsgeschwindigkeit am Einlass des Gegenelektrodenraums:  $0,0106 \text{ m/s}$  bzw. Flussrate:  $1 \text{ mL/min}$

Abbildung 4.5B zeigt dagegen das Geschwindigkeitsprofil am Anfang der Reaktionskammer des Gegenelektrodenraumes auf Höhe der Ebene 2. Ebene 2 befindet sich dabei in einem Abstand von  $11 \text{ mm}$  über Ebene 1. Abbildung 4.5B zeigt, dass durch die konstruktive Lösung der vier Einströmöffnungen die gesamte Reaktionskammer gleichmä-

Big durchströmt wird. Bedingt durch die konstruktive Lösung ergeben sich zudem vier Flussgeschwindigkeitsmaxima innerhalb der Gegenelektrodenkammer. Letztendlich ermöglicht der konstruktive Aufbau die Reaktionslösung innerhalb der Gegenelektrodenkammer gleichmäßig zuzuführen. Des Weiteren sollte erwähnt werden, dass zwischen Ebene 1 und Ebene 2 in den experimentellen Durchführungen ein Bett aus Glaskugeln platziert wird, wodurch eine noch gleichmäßigere Strömungsverteilung in den experimentellen Versuchsdurchführungen erreicht wird, als durch die simulierten Geschwindigkeitsprofile vorhergesagt.

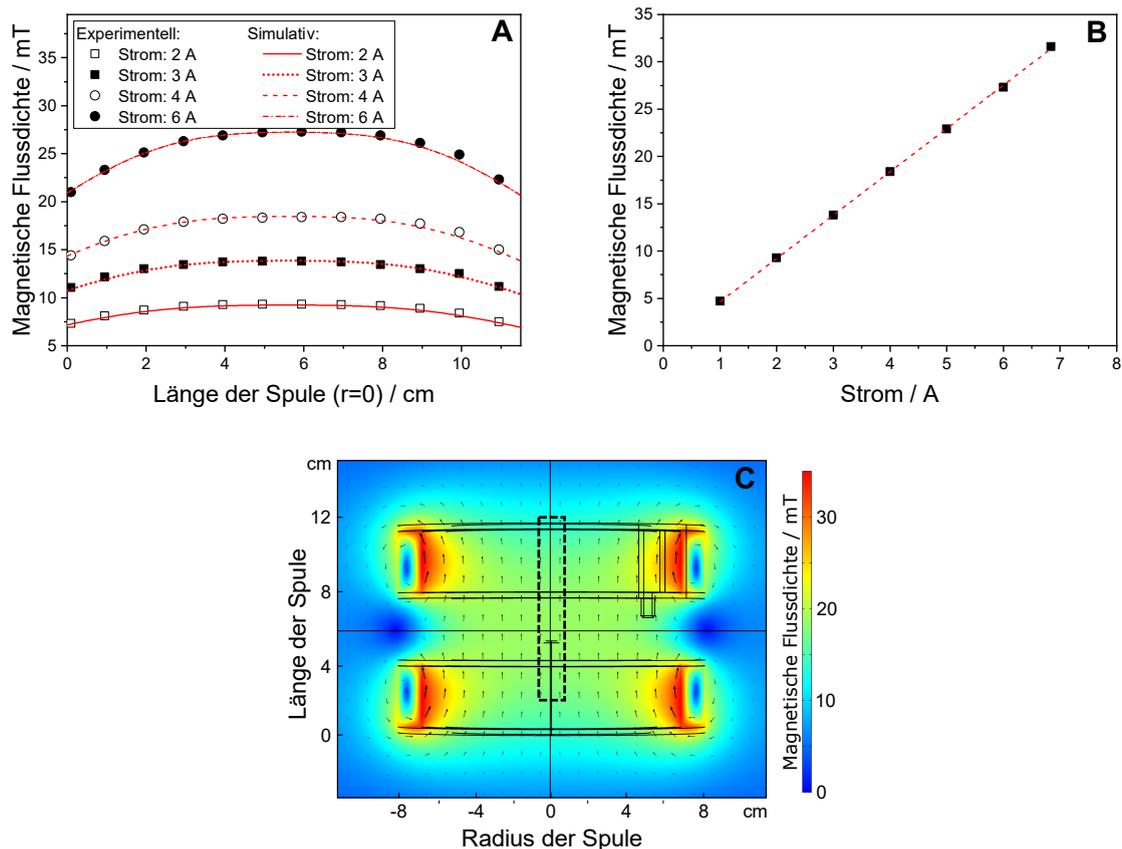
#### **4.1.5. Modul zur Magnetfelderzeugung**

Um die magnetischen Partikel innerhalb der Reaktionskammer mit Hilfe eines Magnetfeldes zu stabilisieren, wurden zwei Elektromagneten bzw. eine sogenannte Helmholtz-Spule verwendet. Die Helmholtz-Spule wurde radial um das Reaktionssystem platziert. Der Wicklungsbereich der zwei identischen Spulen hatte einen Innendurchmesser von 135 mm und einen Außendurchmesser von 160 mm und wurde mit 370 Windungen aus Kupferdraht (Durchmesser: 1 mm) erzeugt. Zudem war die Wicklung der zwei Elektrosolen unregelmäßig, sodass eine sogenannte „Wilde Wicklung“ vorlag. Die Spulenkörper der Einzelsolen bestanden aus Aluminium und beinhalteten eine Kühlkammer mit einem Innendurchmesser von 110 mm und einem Außendurchmesser von 129 mm. Die zwei Einzelsolen wurden mit Hilfe von drei 3D-gedruckten Halterungen in einem definierten Abstand von 35 mm gehalten, sodass der Abstand der Mitte der beiden Einzelsolen dem mittleren Radius der Kupferwicklung (73 mm) entsprach. Des Weiteren wurde zur Positionierung der Helmholtz-Spule drei 3D-gedruckte Stützen hergestellt, welche die Helmholtz-Spule in einer Höhe von 83 mm platzierte. Hierdurch befand sich der Anfang der Helmholtz-Spule nicht auf gleicher Höhe des Anfanges der Reaktionskammer. Der Anfang der Helmholtz-Spule war unterhalb der Reaktionskammer der Arbeitselektrodenkammer, in einem Abstand von 20 mm, platziert.

##### **4.1.5.1. Charakterisierung der Helmholtz-Spule**

Die Charakterisierung des elektromagnetischen Feldes der Helmholtz-Spule wurde zur Überprüfung der Homogenität des erzeugten Magnetfeldes und zur Bestimmung der Stromstärken durchgeführt, welche zu den gewünschten Magnetfeldstärken führen. Die Homogenität des Magnetfeldes sollte dabei innerhalb der Reaktionskammer des Arbeitselektrodenraumes erfasst werden, welche einen Durchmesser von 15 mm und eine Höhe von 10 cm hat. Das Magnetfeld der Spule wurde mit zwei Gleichspannungsquellen erzeugt, welche einen konstanten Strom bereitstellten und die Spannung variabel anpassten. Die Ergebnisse der Charakterisierung des elektromagnetischen Feldes sind in Abbildung 4.6 dargestellt.

In Abbildung 4.6A ist der Verlauf der Magnetfeldstärke für verschiedene Stromstärken im Rotationszentrum des Spulenkörpers und entlang der Helmholtz-Spulenlänge dargestellt. Sowohl durch die Messung der magnetischen Flussdichte als auch durch die Berechnung (siehe Gleichung 2.17) konnte gezeigt werden, dass das Magnetfeld der Spule bei einem konstanten Strom und entlang der Spulenlänge von 110 mm ein Maximum und zwei Minima besitzt. Dabei ist das lokale Maximum im Mittelpunkt und die zwei Minima am äußeren Rand des Spulenpaares lokalisiert. Für den Fall, dass zur Magnetfelderzeugung eine Stromstärke von 2 A verwendet wird, kann im Mittelpunkt und am äußeren Rand des Spulenpaares eine magnetische Flussdichte von 9,3 und 7,3 mT ermittelt werden. Für eine Stromstärke von 6 A kann dagegen ein magnetischer Flussdichtewert von 27,3 und 22 mT gemessen werden.



**Abbildung 4.6.:** Magnetfeld der Helmholtz-Spule: A: Magnetische Flussdichte bei einer Stromstärke von 2, 3, 4 und 6 A entlang der Länge der Spule bei einem Radius von 0 cm. Gegenüberstellung der berechneten und experimentell bestimmten magnetischen Flussdichte; B: Linearer Zusammenhang zwischen Stromstärke und magnetischer Flussdichte bei einem Radius von 0 cm. Die magnetische Flussdichte wurde in der Mitte der beiden Einzelspulen experimentell bestimmt. Die Geradengleichung zur Berechnung der magnetischen Flussdichte in Abhängigkeit der Stromstärke hat eine Form von  $y = 4,58 \cdot x$ . Dabei steht  $y$  für die magnetische Flussdichte in mT und  $x$  für die Stromstärke in A; C: Simuliertes Magnetfeld mit der Software COMSOL Multiphysics 5.5 bei einer Stromstärke von 4 A. Das eingezeichnete Rechteck entspricht der Position der Reaktionskammer der Arbeitselektrodenkammer

Dabei zeigt sich, dass das Magnetfeld entlang der Länge der Spule nicht konstant ist und

je nach Stärke des Magnetfeldes eine größere Abweichung aufweist. Bei einer Stromstärke von 2 bzw. 6 A zeigt sich entlang der Spule eine Abweichung von 2 bzw. 5,3 mT. Um dem Effekt der Magnetfeldänderung entlang der Länge der Helmholtz-Spule entgegen zu wirken, fängt die Reaktionskammer der Arbeitselektrodenkammer bei einer Spulenlänge von ungefähr 20 mm an. Bei einer Stromstärke von 2 bzw. 6 A kann bei einer Spulenlänge von 20 mm eine magnetische Flussdichte von 8,7 bzw. 25,1 mT ermittelt werden. Diese Werte zeigen, dass vom Anfang der Reaktionskammer bis zum Mittelpunkt des Spulenpaares die Änderung der Magnetfeldstärke reduziert wird und das Magnetfeld innerhalb der Reaktionskammer einen weitestgehend konstanten Wert bis zu einer Spulenlänge von 8 cm annimmt. Für die Magnetfeldstärken, welche mit einer Stromstärke von 2, 3, und 4 A erzeugt werden, reduziert sich dadurch die Magnetfeldänderung auf unter 1 mT. Ein weiterer interessanter Aspekt ist die radiale Magnetfeldverteilung innerhalb der Reaktionskammer. Die Reaktionskammer hat einen Durchmesser von 15 mm und liegt im Zentrum der Helmholtz-Spule. Um zeigen zu können, dass sich innerhalb der Reaktionskammer die Magnetfeldstärke in Abhängigkeit des Radius nicht ändert, wurde mit der Software COMSOL Multiphysik 5.5 die Magnetfeldstärkeverteilung bei einer Stromstärke von 4 A berechnet (siehe Abbildung 4.6C). Dabei zeigt die Abbildung 4.6C, dass die Magnetfeldänderung in Abhängigkeit des Radius innerhalb der Reaktionskammer vernachlässigbar gering und kleiner als 0,01 mT ist. Letztendlich kann für den beschriebenen Spulenlängenbereich ein nahezu konstantes Magnetfeld mittels dem Spulensystem erzeugt werden, welches für 70% der Reaktionskammer zutrifft.

Um die Stromstärke einem definierten Magnetfeldstärkewert zuordnen zu können, wurde experimentell die magnetische Flussdichte in Abhängigkeit des Stroms ermittelt (siehe Abbildung 4.6B). Die Messung der magnetischen Flussdichte erfolgte im Mittelpunkt sowie im Rotationszentrum des Spulenpaares und wurde für die Stromstärken 1 bis 6,8 A bestimmt. Abbildung 4.6B zeigt das lineare Verhältnis der Stromstärke zur magnetischen Flussdichte und ermöglicht die Aufstellung einer Gleichung erster Ordnung, welche die Berechnung der erforderlichen magnetischen Flussdichte für das Spulensystem ermöglicht (siehe Gleichung 4.1). Hierin steht  $y$  für die magnetische Flussdichte in mT und  $x$  für die Stromstärke in A. Des Weiteren zeigt sich im untersuchten Stromstärkebereich, dass bei einer maximalen Stromstärke von 6,8 A eine magnetische Flussdichte von 31,6 mT erzeugt werden kann. Höhere Stromstärken konnten mit der verwendeten Gleichspannungsquelle nicht erzeugt werden. Hierdurch lässt sich mit dem Spulensystem, für die Untersuchung des magnetischen Einflusses auf die Elektrodenpartikel innerhalb der Reaktionskammer, Magnetfeldstärken von 0 bis 30 mT generieren.

$$y = 4,58 \cdot x \quad (4.1)$$

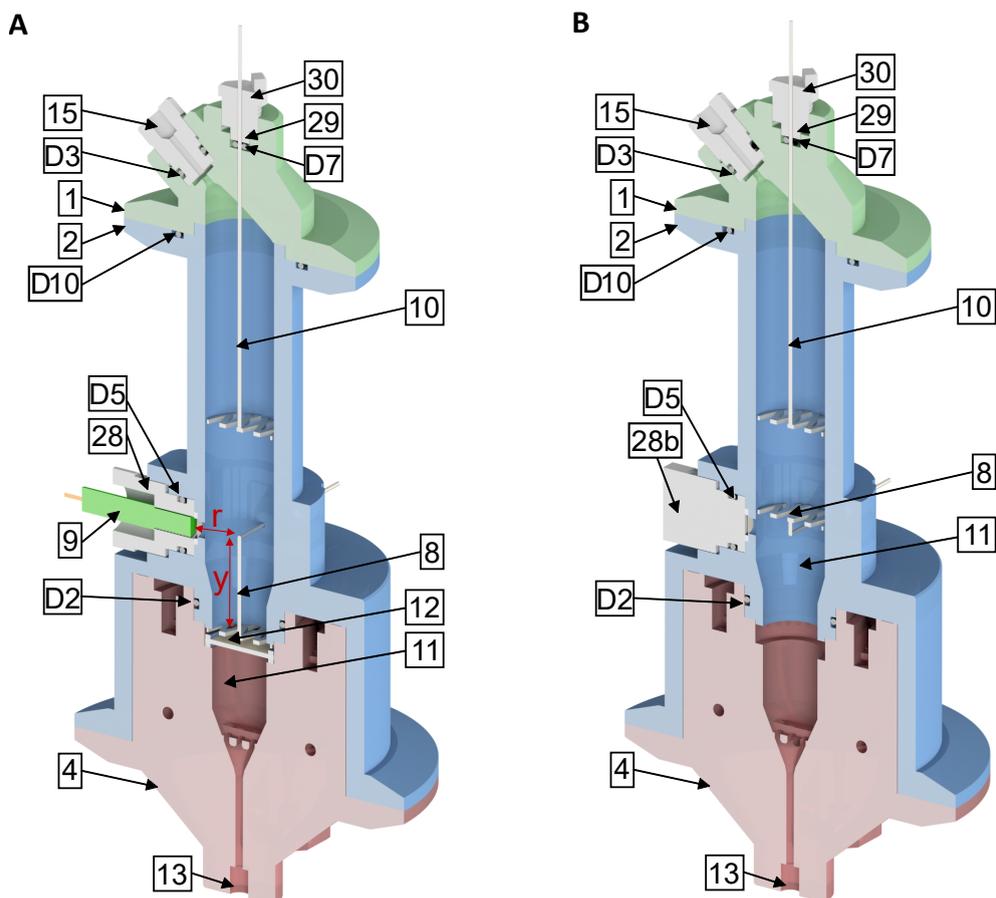
#### 4.1.6. Spezialfall: Reaktor zur Leitfähigkeitsmessung

Der elektrochemische Umsetzungsprozess wird maßgeblich von der Leitfähigkeit der Wirbelbettelektrode beeinflusst. Zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der Wirbelbettelektrode wurde ein neues Reaktorsystem konzipiert, welches die Bestimmung der Leitfähigkeit und elektrodynamische Messmethoden, unter Anwendung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie, ermöglicht (siehe Abbildung 4.7). Dabei unterscheidet sich der neu konzipierte Wirbelbettreaktor in dem Aufbau der Elektrodenkammer und der Gegenelektrode. Des Weiteren wurden konstruktive Elemente des Wirbelbettreaktors zur elektrochemischen Charakterisierung übernommen, sodass sich der allgemeine Aufbau des Wirbelbettreaktors zur Leitfähigkeitsmessung größtenteils nicht unterscheidet (siehe Abbildung 4.3).

Der entscheidende Unterschied des Wirbelbettreaktors zur Leitfähigkeitsbestimmung liegt in dem Aufbau der Reaktionskammer bzw. Fluidisierungskammer. Die Reaktionskammer besteht aus einer Kammer, in welcher die Arbeits- und Gegenelektrode lokalisiert ist. Die Reaktionskammer hat dabei eine Länge von 10 cm und einen Durchmesser von 19 mm, welcher sich am Boden der Reaktionskammer auf einen Durchmesser von 15 mm verjüngt. Die Arbeits- und Gegenelektrode haben dabei die gleichen Dimensionen und bestehen aus platinierter Titan mit einer Elektrodenoberfläche von  $4 \text{ cm}^2$ . Hier entsprechen die beiden verwendeten Elektroden der Dimension und Bauweise der Arbeitselektrode des Wirbelbettreaktors in Abschnitt 4.1.3. Die Position der Gegenelektrode konnte innerhalb der Reaktionskammer frei variiert werden, während die Arbeitselektrode an einer festen Position fixiert wurde. Zur besseren Strömungsverteilung wurde ein Festbett aus Glaskugeln vor der Arbeitselektrode installiert.

Die Arbeitselektrode wurde je nach Art des Experimentes positioniert (siehe Abbildung 4.7). Für die elektrochemischen Impedanzmessungen (EIS) wurde die Arbeitselektrode am Boden der Reaktionskammer eingeklemmt. Des Weiteren wurde ein Dreielektrodenaufbau mit einer Ag-AgCl Referenzelektrode eingesetzt, welche einen radialen Abstand von 13 mm zum Draht der stationären Arbeitselektrode hatte. Der Abstand des Streckmetalls der stationären Arbeitselektrode zur Referenzelektrode betrug 24 mm. Für den Fall, dass die Elektrodenpartikel innerhalb des Reaktionssystems gefüllt wurden, betrug der Abstand des Partikelbettes zur Referenzelektrode 3 mm. Die Kenntnis der Abstände ist dabei wichtig, um systematische Fehler der Impedanzmessungen abzuschätzen, welche aus dem Spannungsabfall zwischen Referenz- und Arbeitselektrode resultieren. Für die chronoamperometrischen Messungen wurde keine Referenzelektrode verwendet. Hier wurde die stationäre Arbeitselektrode so platziert, sodass der Titandraht, welcher als Stromzufuhr diente, sich nicht im Bereich des Partikelbettes vorfand. Ziel dieses Aufbaues war es, die Leitfähigkeit des Partikelbettes zwischen zwei gleichgroßen Elektroden zu messen [160].

In dem neuen Reaktionssystem wurde die Fluidisierungskammer und der Deckel des Reaktionssystems neu konzipiert. Zur Verbindung der Fluidisierungskammer und des Deckels wurde eine neue Tri-Klemme (Bio-Clamp) und ein neuer Dichtungsring verwendet. Eine Aufstellung der neuen Komponenten kann Tabelle 4.2 entnommen werden.



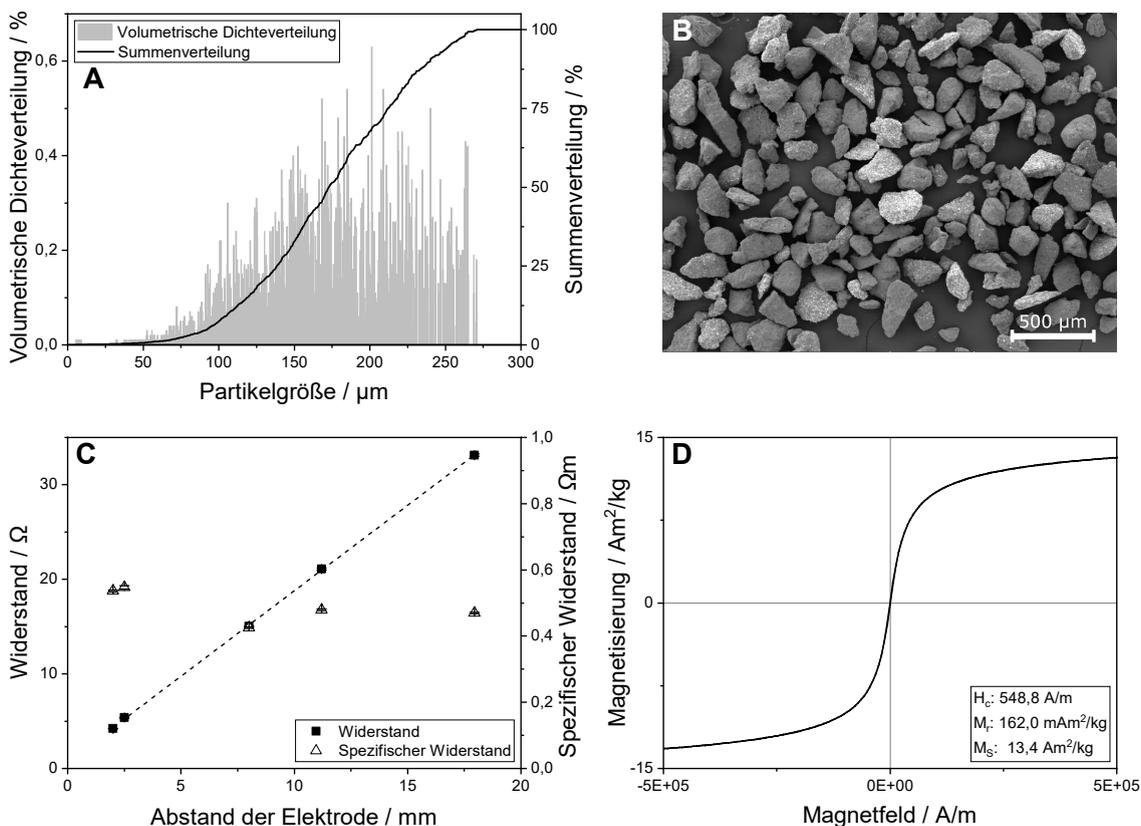
**Abbildung 4.7.:** Schematischer Aufbau des Wirbelbettreaktors zur Leitfähigkeitsbestimmung: A: Darstellung des elektrochemischen Wirbelbettreaktors für die elektrochemische Impedanzspektroskopie: Zur Durchführung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wurde ein Dreielektrodenaufbau eingesetzt; B: Darstellung des elektrochemischen Wirbelbettreaktors zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Wirbelbettelektrode: Die Leitfähigkeitsmessung der Wirbelbettelektrode wurde zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode durchgeführt, wodurch ein Zweielektrodenaufbau angewendet wurde; 1: Reaktordeckel; 2: Fluidisierungskammer 4: Reaktorboden; 8: Arbeitselektrode: Die Arbeitselektrode bestand aus einem Streckmetall mit einem Durchmesser von 18 mm und aus einem Draht mit einer Dicke von 1 mm; 9: Referenzelektrode: Die Referenzelektrode wurde mit einem radialen Abstand  $r$  von 13 mm zum Draht der Arbeitselektrode und mit einer Höhe  $y$  von 24 mm zum Maschenblech der Arbeitselektrode platziert; 10: Bewegliche Gegenelektrode: Der Abstand der Gegenelektrode zur Arbeitselektrode konnte frei eingestellt werden; 11: Glaskugelbett; 12: Filter zum Rückhalt der Elektrodenpartikel (Maschenweite: 6  $\mu\text{m}$ ; D: 19 mm); 13: Strömungseinlass; 15: Strömungsauslass; 28: Referenzelektrodenstopfen; 28b: Geschlossener Referenzelektrodenstopfen; 29: Dichtungsstopfen; 30: Gegenelektrodenstopfen; D2 - D8: Kommerzielle Dichtungsringe (siehe Tabelle 4.1); D10: O-Ring, 32 x 2 mm, NBR (70A)

**Tabelle 4.2.:** Zusatzliste des im Reaktorsystem verwendeten Zubehörs

Bezeichnung	Bauteil	Hersteller / Bezugsquelle
	Bio-Clamp NG200WHT	Watson-Marlow
D10	O-Ring, 32 x 2 mm, NBR (70A)	Landefeld

## 4.2. Elektrodenpartikel

Die magnetischen Elektrodenpartikel wurden vom Fraunhofer Institut für Silicatforschung (ISC) in Würzburg nach den beschriebenen Anforderungen in Abschnitt 4.1.1 hergestellt.



**Abbildung 4.8.:** Eigenschaften der Elektrodenpartikel: A: Volumetrische Partikelgrößenverteilung der Elektrodenpartikel: Auftragung der volumetrischen Dichteverteilung bzw. Summenverteilung gegen die Partikelgröße. Basierend auf der volumetrischen Dichteverteilung zeigen die Elektrodenpartikel eine mittlere Partikelgröße von  $d_{50} = 175 \mu\text{m}$ . Des Weiteren zeigen die Partikel eine breite Streuung der volumetrischen Partikelgrößenverteilung von  $d_{10} = 106 \mu\text{m}$  bis  $d_{90} = 240 \mu\text{m}$ ; B: Elektronenmikroskopische Aufnahme der magnetischen Elektrodenpartikel: Vergrößerungsfaktor: 100; C: Spezifischer Widerstand der trockenen Elektrodenpartikel. Unterschiedliche Massen der Elektrodenpartikel wurden gemessen, sodass der Widerstand zwischen Arbeits- und Gegenelektrode in einem Abstandsbereich von 2 bis 18 mm untersucht wurde. Die Elektrodenpartikel zeigen ein reines Ohmsches Verhalten mit einem spezifischen Widerstand von  $0,5 \Omega\text{m}$ ; D: Magnetisierungskurve der magnetischen Elektrodenpartikel: Die Abbildung zeigt, dass die Elektrodenpartikel eine Sättigungsmagnetisierung von  $13,4 \text{ Am}^2/\text{kg}$  und eine niedrige Remanenz von  $0,16 \text{ Am}^2/\text{kg}$  aufweisen. Mit einer Koerzitivfeldstärke von  $548,8 \text{ A/m}$  können die Elektrodenpartikel als magnetisch halbhart eingeteilt werden, wobei die Grenze zu weichmagnetischen Einteilung bei  $500 \text{ A/m}$  liegt

Die magnetischen Elektrodenpartikel bestanden aus Aktivkohle, Carbon Black, Magnetit sowie etwas Bindemittel und hatten die Bezeichnung EW17. Um die Eignung der Elektrodenpartikel zur Anwendung als Wirbelbettelektrode zu beurteilen, wurden die Partikeleigenschaften charakterisiert. Hierfür wurde die Form, die volumetrische Partikelgrößenverteilung, elektrische Leitfähigkeit sowie die magnetischen Eigenschaften der Elektrodenpartikel untersucht. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse kann Abbildung 4.8 entnommen werden.

#### 4.2.1. Partikelgrößenverteilung

Die volumetrische Partikelgrößenverteilung der Elektrodenpartikel EW17 wurde untersucht, um die Fluidisierungseigenschaften der Partikel als Wirbelbettelektrode abschätzen zu können. Je nach Größe, Verteilung und Form der Partikel wird die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit beeinflusst, welche überschritten werden muss, um die Elektrodenpartikel zu fluidisieren. Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit kann unter Betrachtung der Reynolds-Zahl nach Gleichung 2.25 berechnet werden. Des Weiteren wurde für die Dichte der Elektrodenpartikel ein Wert von ungefähr  $1500 \text{ kg/m}^3$  bestimmt. Abbildung 4.8A zeigt die volumetrische Partikelgrößenverteilung der verwendeten Elektrodenpartikel, welche eine mittlere Partikelgröße von  $d_{50} = 175 \text{ }\mu\text{m}$  aufweisen. Des Weiteren zeigen die Elektrodenpartikel eine breite Streuung der Partikelgrößenverteilung von  $d_{10} = 106 \text{ }\mu\text{m}$  bis  $d_{90} = 240 \text{ }\mu\text{m}$ . Dies weist darauf hin, dass das Wirbelbett Eigenschaften einer *klassierenden Wirbelschicht* hat. Schätzt man die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der mittleren Partikelgröße ab, zeigt sich, dass eine Strömungsgeschwindigkeit von  $1,66 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$  bzw. eine Flussrate von  $1,76 \text{ mL/min}$  benötigt wird, um die Elektrodenpartikel zu fluidisieren. Durch die breite Partikelgrößenverteilung der Elektrodenpartikel von  $106$  bis  $240 \text{ }\mu\text{m}$  wird zudem ersichtlich, dass die kleinsten  $d_{10}$  bzw. größten  $d_{90}$  Partikel eine Abweichung von  $70 \text{ }\mu\text{m}$  zur mittleren volumetrischen Partikelgröße haben. Hierdurch werden während des Expansionsprozesses  $50\%$  der Partikel vor bzw. nach einer Flussrate von  $1,76 \text{ mL/min}$  fluidisiert. Somit werden die kleinsten Partikel  $d_{10}$  unmittelbar bei einer Strömungsgeschwindigkeit größer als  $6 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$  bzw. einer Flussrate von  $0,65 \text{ mL/min}$  fluidisiert. Die größten Partikel  $d_{90}$  mit einer Partikelgröße von  $240 \text{ }\mu\text{m}$  fluidisieren dagegen bei einer Strömungsgeschwindigkeit von  $3,1 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$  bzw. bei einer Flussrate von  $3,3 \text{ mL/min}$ . Die berechneten minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeiten wurden unter der Annahme ermittelt, dass die Elektrodenpartikel eine sphärische Form haben. Betrachtet man die Abbildung 4.8B zeigt sich dagegen ein anderes Bild. Die magnetischen Elektrodenpartikel haben eine weitestgehende nicht sphärische Form und ähneln Bruchstücken. Zur Abschätzung der Fluidisierungseigenschaften muss auch die Form der Partikel in Betracht gezogen werden, wobei eine unregelmäßige Form eine genaue Berechnung der Parameter erschwert und ideale Fluidisierungseigenschaften verhindert. Letztendlich kann aber mit der beschriebenen Abschätzung der Bereich

der Betriebsparameter für die experimentelle Untersuchung der Fluidisierung ermittelt werden, welcher sich von 0,5 bis 4 mL/min erstreckt. Eine experimentelle Untersuchung wird zudem benötigt, um für die Elektrodenpartikel das exakte Fluidisierungsverhalten zu beschreiben.

#### 4.2.2. Magnetische Eigenschaften

Um die Elektrodenpartikel innerhalb der Reaktionskammer mittels eines überlagerten Magnetfeldes beeinflussen zu können, müssen die Elektrodenpartikel magnetische Eigenschaften besitzen. Durch die Verwendung von Magnetit als Partikelkomponente, konnten für die Elektrodenpartikeln ferrimagnetische Partikeleigenschaften erzielt werden. In Abbildung 4.8D ist die Magnetisierungskurve der Elektrodenpartikel EW17 dargestellt. Hier konnte für die Elektrodenpartikel eine Sättigungsmagnetisierung ( $M_S$ ) von 13,4 Am<sup>2</sup>/kg, eine Remanenz von 160 mA/m<sup>2</sup>/kg und eine Koerzitivfeldstärke ( $H_C$ ) von 550 A/m ermittelt werden. Nach der Koerzitivfeldstärke befinden sich die Partikel an der Grenze zwischen weichmagnetischen und magnetisch halbharten Eigenschaften. Gleichzeitig besitzen die Partikel eine niedrige Remanenz von 160 mA/m<sup>2</sup>/kg. Für den Fall, dass die Elektrodenpartikel unter dem Einfluss der verwendeten Magnetfeldstärken standen, ist ihre Restmagnetisierung nach Ausschalten des äußeren Magnetfeldes vernachlässigbar gering. Für die Verwendung der Elektrodenpartikel als Wirbelbettelektrode kann eine niedrige magnetische Remanenz von Vorteil sein, da die Elektrodenpartikel sich während der Fluidisierung nicht magnetisch durch ihre Restmagnetisierung beeinflussen. Hierdurch kann eine ungestörte Fluidisierung der Partikel angenommen werden, auch wenn diese unter dem Einfluss eines Magnetfeldes standen.

#### 4.2.3. Leitfähigkeit der trockenen Partikel

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Leitfähigkeit der Elektrodenpartikel. Die Leitfähigkeit eines Elektrodenmaterials beeinflusst den Potentialabfall innerhalb einer Elektrode und kann dazu führen, dass nur ein kleiner Anteil des Elektrodenmaterials an dem elektrochemischen Prozess teilnimmt. Zur Messung der Leitfähigkeit wurde der Widerstand der Elektrodenpartikel zwischen zwei Elektroden sowie in unterschiedlichen Abständen gemessen. Hierfür wurden die Elektrodenpartikel zwischen zwei Elektroden leicht gepresst und bei einer konstanten Spannung der resultierende Strom aufgezeichnet. Durch das Ohmsche Gesetz, den Elektrodenabstand und den Querschnitt des Elektrodenbettes konnte der spezifische Widerstand berechnet werden. Abbildung 4.8C zeigt, dass die Elektrodenpartikel ein rein Ohmsches Verhalten und einen spezifischen Widerstand von 0,5 Ωm besitzen. Wird der spezifische Widerstand der Elektrodenpartikel mit reiner Aktivkohle aus der Literatur verglichen, verdeutlicht sich zudem, dass der spezifische Widerstand der Elektrodenpartikel um mehrere Größenordnungen schlechter ist. Für eine reine Aktivkohleschüttung kann in der Literatur ein spezifischer Widerstand von ungefähr

0,02  $\Omega\text{m}$  ermittelt werden [161]. Auch hier wurde die Partikelschüttung leicht gepresst. Inwiefern sich die ermittelte Leitfähigkeit der Elektrodenpartikel auf die elektrochemischen Umsetzungsraten des elektrochemischen Reaktionsprozesses auswirkt, muss für eine Wirbelbettelektrode experimentell bestimmt werden.

### 4.3. Charakterisierung des Reaktionssystems

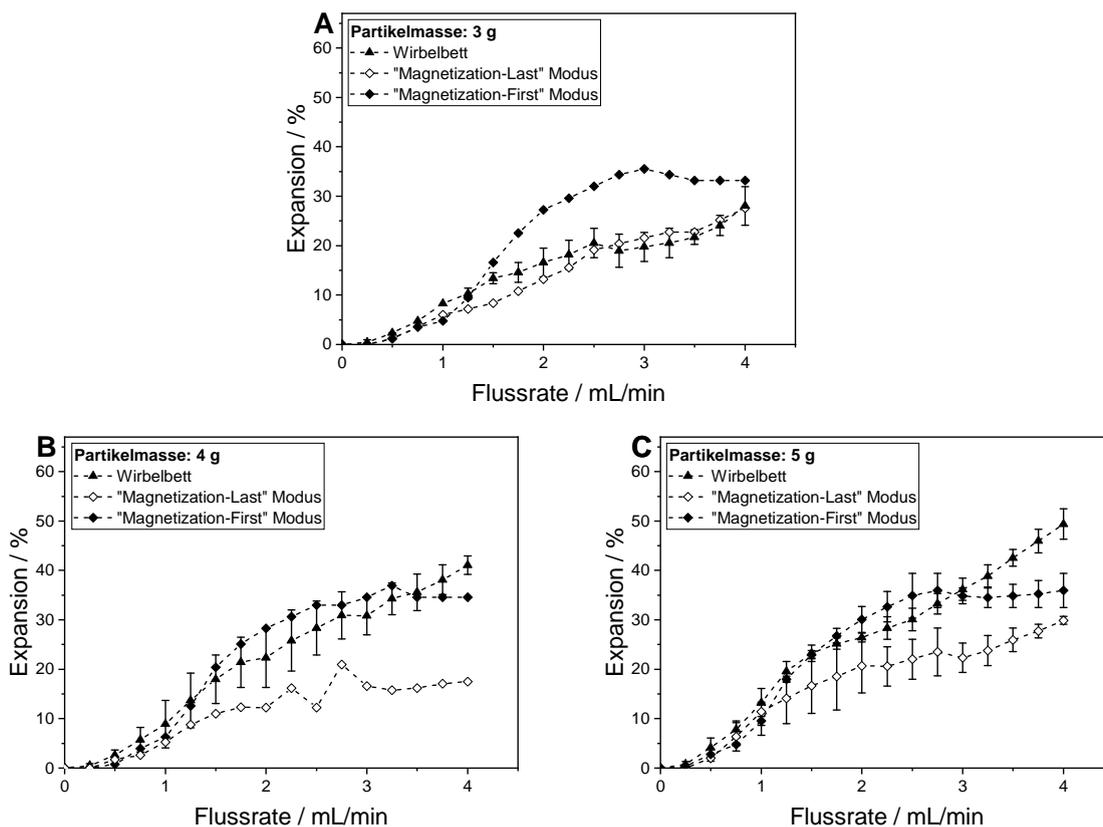
In diesem Abschnitt wird der Einfluss der magnetischen Stabilisierung der Wirbelbettelektrode auf die elektrochemische Umsetzung und auf den Partikel-Partikel bzw. Partikel-Elektroden Kontakt innerhalb der Wirbelbettelektrode dargestellt. Zur erstmaligen Charakterisierung des Reaktionssystems wurden zudem unterschiedliche Parameter variiert, um ein Verständnis über die grundlegenden Mechanismen des neuartigen Reaktionssystems zu erlangen. Dabei wurde, neben der Untersuchung des Verhaltens einer magnetisch stabilisierten Wirbelbettelektrode, auch das Verhalten einer regulären Wirbelbettelektrode untersucht, sodass ein Vergleich zwischen den beiden Systemen erfolgen konnte. Teile dieser Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht [112] und sind, auf Grundlage der Publikation, frei übersetzt.

#### 4.3.1. Expansionsverhalten der Wirbelbettelektrode

Ein wichtiger Parameter des magnetisch überlagerten Wirbelbettreaktors zur elektrochemischen Anwendung ist das Fluidisierungsverhalten der Wirbelbettelektrode. Dabei hängt das Fluidisierungsverhalten stark von der Partikelgrößenverteilung der Wirbelbettelektrode ab, welche (wie in Abschnitt 4.2 dargestellt) eine volumetrische Partikelgrößenverteilung von ungefähr 106 bis 293  $\mu\text{m}$  hat. Unterschiedlichen Partikelgrößen innerhalb der Wirbelbettelektrode fluidisieren bei unterschiedlichen Flussraten, wodurch keine *homogene Wirbelschicht* zu erwarten ist [162]. Auch unterschiedliche Partikelmassen zeigen innerhalb eines Wirbelbettes unterschiedliche Ausdehnungsverhalten. Um den Einfluss der Partikelmasse zu charakterisieren, wurden Partikelmassen von 3, 4 und 5 g als Wirbelbettelektrode untersucht. Das Volumen der sedimentierten Gesamtpartikelmasse von 3, 4 und 5 g entsprach dabei 45, 57 und 69% des Gesamtvolumens der Arbeitselektrodenkammer. Das Ausdehnungsverhalten der Wirbelbettelektrode wurde in einem Flussratenbereich von 1 bis 4 mL/min charakterisiert.

Zu Beginn der Charakterisierung des Fluidisierungsverhaltens der Wirbelbettelektrode wurde das Expansionsverhalten des Wirbelbettes ohne magnetische Unterstützung und mit unterschiedlichen Partikelmassen untersucht, da kein ideales Expansionsverhalten mit den eingesetzten Elektrodenpartikeln zu erwarten war. Grundsätzlich zeigte eine höhere Flussrate einen stetigen Anstieg der Expansion. Neben diesem Vorgang, zeigte auch eine größere Partikelmasse eine stärkere relative Expansion des beobachteten Wirbelbettes (siehe Abbildung 4.9). Hierbei ist zu erwähnen, dass die Expansion der unterschiedlichen

Partikelmassen durch die Ausgangsbethhöhe normalisiert wurde, um einen Vergleich zu ermöglichen. Bei einer Flussrate von 1 mL/min und einer Partikelmasse von 3 g, konnte eine Expansion von 8% beobachtet werden. Die eingesetzten Partikelmassen von 4 und 5 g zeigten dagegen eine Expansion des Wirbelbettes von 9 und 13%. Unter der Verwendung höherer Flussraten, z.B. 4 mL/min, konnte der beschriebene Effekt verstärkt werden, sodass die eingesetzten Partikelmassen von 3, 4 und 5 g Expansionen von 28, 41 und 49% erzielten. Dabei verdeutlicht das beschriebene Expansionsverhalten das nicht ideale Fluidisierungsverhalten der Elektrodenpartikel. Eine mögliche Erklärung dieses grundsätzlichen Verhaltens beruht auf dem Verständnis einer *klassierenden Wirbelschicht*. Dabei haben größere Partikelmassen auch eine größere Menge an feineren Partikeln, welche während des Fluidisierungsprozesses in den oberen Bereich des Wirbelbettes klassieren.



**Abbildung 4.9.:** Relative Expansion der fluidisierten Wirbelbettelektrode in Abhängigkeit der Flussrate in ml/min und des Magnetfeldes. Die relative Expansion der Partikel ohne magnetische Beeinflussung wird durch die schwarzen Dreiecke illustriert. Die Quadrate in den Abbildungen stellen den Expansionszustand des Wirbelbettes unter dem Einfluss eines Magnetfeldes dar. In Abhängigkeit des Operationsmodus wurde das Magnetfeld vor der Fluidisierung („Magnetization-First“ Modus) oder nach der Fluidisierung („Magnetization-Last“ Modus) eingestellt; Eingesetzte Partikelmasse: A: 3 g; B: 4 g; C: 5 g

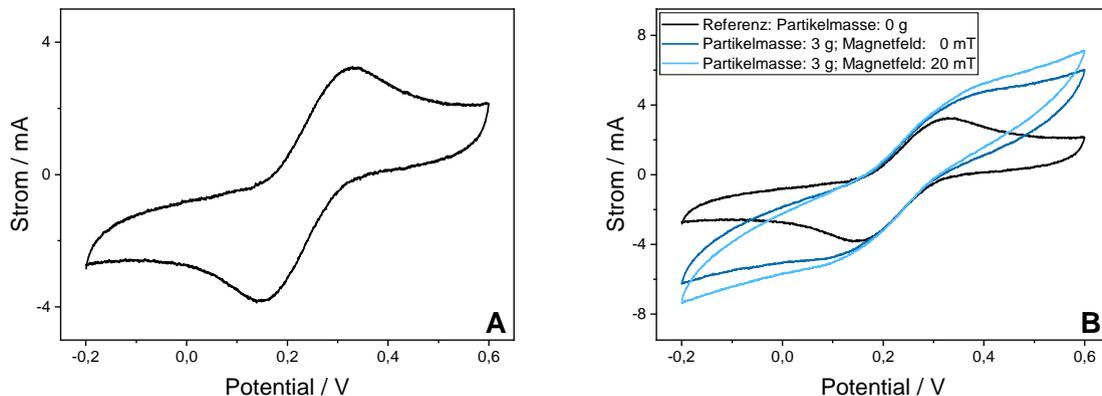
Für die Untersuchung des magnetischen Einflusses auf die Bettexpansion in einem magnetisch stabilisiertem Wirbelbett können zwei mögliche Operationsmodi angewendet werden. In dem ersten Modus, dem „Magnetization-First“ Modus, werden die magnetischen Elek-

tropfenpartikel erst unter dem Einfluss eines Magnetfeldes gesetzt und erst danach wird die Bettexpansion mittels einer vordefinierten Strömung eingestellt. In dem zweiten Modus, dem „Magnetization-Last“ Modus, werden die Partikel zuerst mit einer vordefinierten Strömung fluidisiert, sodass die magnetische Überlagerung des Partikelbettes erst nach der Expansion stattfindet. Vergleicht man diese beiden Operationsmodi miteinander, zeigt sich, dass mit dem „Magnetization-First“ Modus eine höhere Expansion erreicht werden kann. Auch im Vergleich zum Expansionsverhalten ohne Magnetfeldeinfluss zeigt der „Magnetization-First“ Modus eine stellenweise höhere Expansion. In einem magnetisch stabilisierten Wirbelbett neigen die magnetischen Elektrodenpartikel dazu, sich entlang der Magnetfeldlinien anzuordnen und somit kettenartige Strukturen auszubilden. Durch das überlagerte Magnetfeld entfalten sich die Partikel während der Expansion entlang der Magnetfeldlinien, bis alle Partikel in Ketten angeordnet sind [19, 75]. Im „Magnetization-First“ Modus zeigt sich das beschriebene Verhalten bis zu einer Bettexpansion von 35% (ungefähre Flussrate: 2,5 mL/min). Bei Betrachtung des gesamten untersuchten Flussratenbereichs lässt sich zudem feststellen, dass eine weitere Erhöhung der Flussrate nicht in einer höheren Bettexpansion resultiert. Interessanterweise zeigt der „Magnetization-Last“ Modus nicht das gleiche Expansionsverhalten des „Magnetization-First“ Modus im moderaten Flussratenbereich zwischen 1 und 3 mL/min. Vermutlich wird hier im expandierten Zustand eine geordnete Formation der Kettenbildung behindert. Im Allgemeinen zeigt aber der „Magnetization-Last“ Modus die geringste Bettexpansion im untersuchten Flussratenbereich sowie für alle untersuchten Partikelmassen. Da die Wirbelbettelektrode im fluidisierten Zustand eine möglichst hohe Packungsdichte haben sollte, wurde der „Magnetization-Last“ Modus für die experimentelle Durchführung aller Versuche gewählt. Mit einer geringeren Expansion des Wirbelbettes kann eine möglichst hohe Packungsdichte erwartet werden und somit auch bessere elektrochemische Eigenschaften im Bezug zur Kontaktierung der einzelnen Elektrodenpartikel untereinander [17, 81].

#### 4.3.2. Funktionalität des Elektrodensystems: Zyklische Voltammetrie

Zur Überprüfung der Funktionalität und Kompatibilität des Elektrodensystems gegenüber der ausgewählten Modellreaktion wurde die zyklische Voltammetrie eingesetzt. Die zyklische Voltammetrie ermöglicht die Untersuchung von reversiblen potentialabhängigen Phasengrenzflächenreaktionen an der Elektrodenoberfläche. Anhand des Strom-Spannungsverlaufs des zyklischen Voltammogramms lässt sich der effektive Spannungsbereich der Reduktion sowie Oxidation abschätzen und ermöglicht die Überprüfung der Phasengrenzflächenreaktion. Die Reduktion bzw. Oxidation von Kaliumferri-/ Kaliumferrocyanid-Ionen ist ein bekanntes System, welches in der Elektrochemie aufgrund des einfachen Elektronentransfers und der schnellen Reaktionszeit in einer Vielzahl von Anwendungen verwendet wird [163, 164]. In dieser Arbeit sollte zuerst überprüft werden, ob die platinierete stationäre Arbeitselektrode mit der Modellreaktion kompatibel ist. Der zweite

Aspekt, der überprüft werden sollte, war die Kompatibilität des partikulären Elektroden-systems mit der Modellreaktion. Des Weiteren sollte gezeigt werden, dass die magnetische Überlagerung des Wirbelbettes eine Änderung im Strom-Spannungsverlauf erzeugt. Hierfür wurde die Arbeitselektrodenkammer mit einem äquimolaren Gemisch, bestehend aus einer 3 mM Kaliumferricyanid, 3 mM Kaliumferrocyanid sowie 1 M KCl Lösung, durchströmt. Die Flussrate betrug für alle Versuche 1 mL/min und die Vorschubgeschwindigkeit des eingestellten Potentials war 100 mV/s.



**Abbildung 4.10.:** Elektrochemische Charakterisierung des Elektroden-systems mittels zyklischer Voltammetrie. Die zyklische Voltammetrie wurde in Anwesenheit eines äquimolaren Gemisches von Kaliumferri- bzw. Kaliumferrocyanid zur Untersuchung der Phasengrenzflächenreaktion durchgeführt; A: Zyklisches Voltammogramm der stationären Arbeitselektrode; B: Vergleich der unterschiedlichen zyklischen Voltammogramme mit und ohne Partikelelektrode. Die Partikelelektrode, mit einer Masse von 3 g, wurde mit und ohne Überlagerung eines Magnetfeldes von 20 mT betrieben. Feed-Lösung der Arbeits- und Gegenelektrodenkammer: 3 mM Kaliumferricyanid; 3 mM Kaliumferrocyanid; 1 M KCl-Lösung; Flussrate: 1 mL/min; Vorschubgeschwindigkeit des Potentials: 100 mV/s

Abbildung 4.10A zeigt einen typischen Strom-Spannungsverlauf eines Kaliumferri-/ Kaliumferrocyanid Redoxsystems an einer platinieren Elektrodenoberfläche. Das Potential wurde gegenüber einer Ag-AgCl Referenzelektrode eingestellt. Im untersuchten Spannungsbereich der Abbildung 4.10A lassen sich zwei Reaktionen nachweisen. Im positiven Strombereich wird die Spezies Kaliumferrocyanid oxidiert und im negativen Strombereich die Spezies Kaliumferricyanid reduziert. Der Beginn der Oxidation von Kaliumferrocyanid kann ab einem Potential von 0,2 V ermittelt werden. Im weiteren Strom-Spannungsverlauf zeigt sich zudem, dass der Strom mit dem Anstieg des Potentials oberhalb von 0,2 V, bis zum Erreichen eines Maximums bei 3,5 mA und 0,33 V, steigt. Danach sinkt der ermittelte Strom wieder. Der beschriebene Strom-Spannungsverlauf lässt sich anhand der Ausbildung eines Konzentrationsgradienten an der Elektrodenoberfläche erklären. Wenn das Oxidationspotential des Reaktanten erreicht wird, kommt es zu einer Oxidation und die Spezies in der Nähe der Elektrodenoberfläche wird umgewandelt. Während des Reaktionsprozesses reduziert sich die verfügbare Menge des Reaktanten an der Elektrodenoberfläche und der resultierende Strom der elektrochemischen Umsetzung verringert sich. Für die Spezies Ka-

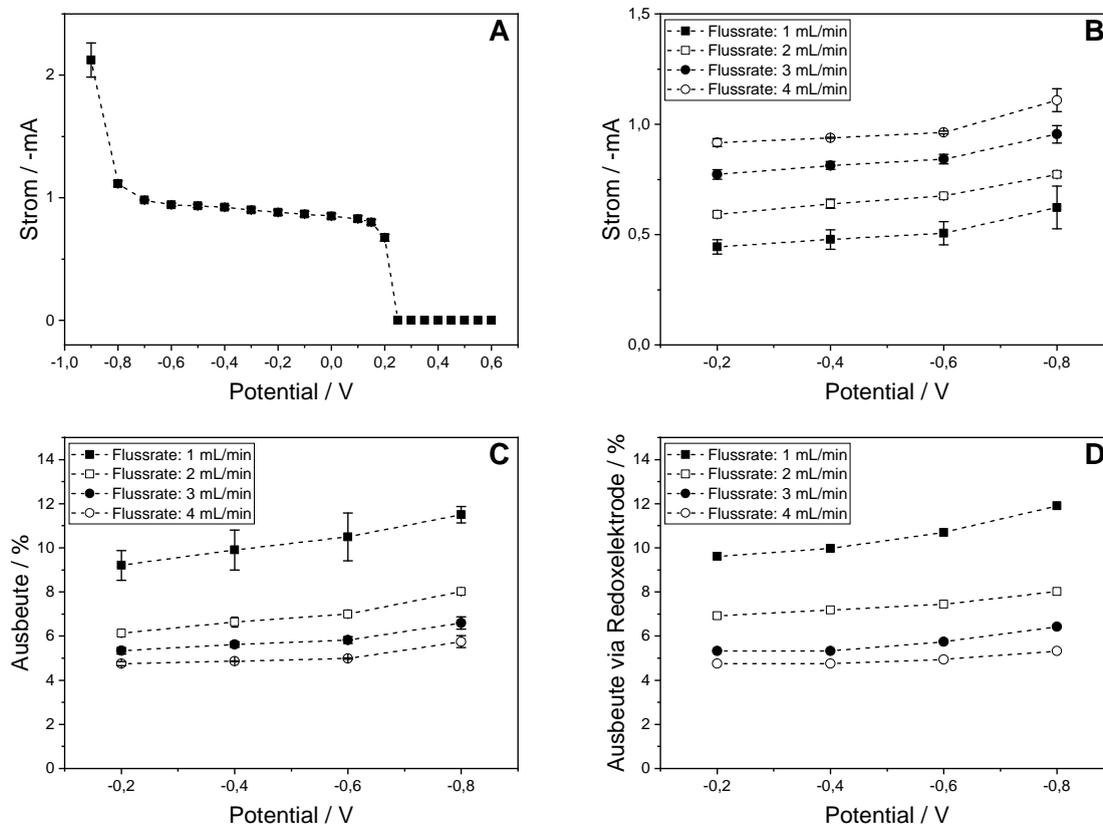
liumferricyanid wird das Reduktionspotential ab einem Spannungswert von 0,3 V erreicht. Die Erklärung des Strom-Spannungsverlaufs der Reduktion im negativen Strombereich verhält sich analog zum Oxidationsverlauf. Letztendlich kann anhand Abbildung 4.10A gezeigt werden, dass das verwendete Elektrodensystem, welches als Kontaktierung und Stromquelle für die Elektrodenpartikel dienen soll, für die Modellreaktion kompatibel ist. Abbildung 4.10B zeigt einen Vergleich der unterschiedlichen zyklischen Voltammogramme unter Anwendung einer Wirbelbettelektrode mit und ohne magnetischer Überlagerung von 20 mT. Zusätzlich dazu, wurde als Referenz das zyklische Voltammogramm aus Abbildung 4.10A hinzugefügt, welches den Strom-Spannungsverlauf der Redoxspezies an einer platinieren Elektrodenoberfläche, ohne den Einfluss einer Partikelelektrode, darstellt. Im Allgemeinen zeigt sich, dass die zusätzlichen Elektrodenpartikel, welche zur Elektrodenoberflächenvergrößerung verwendet wurden, eine Änderung der Intensität des Strom-Spannungsverlaufs verursachen. Des Weiteren bleiben die Potentiale, an denen die Reduktion bzw. Oxidation beginnt, gleich. Für den Oxidationsbereich bzw. Reduktionsbereich werden die resultierenden Ströme größer bzw. kleiner, wodurch sich eine allgemeine Erhöhung des Strombetrages ergibt. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass die Elektrodenpartikel die Elektrodenoberfläche effektiv vergrößern, sodass ein höherer elektrochemischer Umsatz ermöglicht wird. Dabei korreliert der höhere elektrochemische Umsatz mit einem größeren resultierenden Strombetrag aus Oxidation bzw. Reduktion. Betrachtet man die Ergebnisse, des Versuchs bei dem die Wirbelbettelektrode mit einem Magnetfeld der Stärke von 20 mT überlagert wird, zeigt sich eine ausgeprägtere Steigerung des Strombetrages während der Oxidation bzw. Reduktion. Hier liegt die Vermutung nahe, dass das Magnetfeld die Kontaktierung der magnetischen Elektrodenpartikel verbessert, sodass eine größere effektive Elektrodenoberfläche an der elektrochemischen Umsetzung teilnehmen kann. Um welchen Grad sich die elektrochemische Umsetzung mittels Elektrodenpartikel und magnetischer Überlagerung verbessert, lässt sich anhand der zyklischen Voltammetrie nicht aussagen. Hierfür müssen andere analytische Methoden verwendet werden, wie z.B. die Chronoamperometrie, welche in den nachfolgenden Abschnitten zur Charakterisierung des elektrochemischen Reaktionssystems verwendet wurde.

### 4.3.3. Funktionalität des Reaktionssystems: Chronoamperometrie

#### 4.3.3.1. Ohne Einfluss der Partikelelektrode

Zur Überprüfung der Funktionalität des elektrochemischen Reaktionssystems wurden Experimente zur Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens des Leerreaktors durchgeführt (siehe Abbildung 4.11). In diesen Studien fand die Untersuchung der stationären Arbeitselektrode statt, welche als Stromquelle für die Elektrodenpartikel in späteren Experimenten diente. Zuerst wurde die hydrodynamische Trennung der beiden Elektrodenkammern, die Arbeits- und Gegenelektrodenkammer, überprüft. Hierfür wurde das

Elektrodenpotential variiert und die Stromantwort gemessen, während die Arbeitselektrodenkammer mit einer 3 mM Kaliumferricyanid Lösung und die Gegenelektrodenkammer mit einer 3 mM Kaliumferrocyanid Lösung durchströmt wurde.



**Abbildung 4.11.:** Elektrochemische Charakterisierung des „leeren“ Reaktorsystems: Zur Charakterisierung des elektrochemischen Reaktionssystems wurde nur die stationäre Stromquelle der Arbeitselektrodenkammer für die elektrochemische Umsetzung verwendet. A: Untersuchung der Membranintegrität sowie Dichtigkeit der Arbeitselektrodenkammer bei einer Flussrate von 4 mL/min. Die ermittelten Ströme resultieren aus der Reduktion von Kaliumferricyanid bis zu einem angelegten Potential von 0,2 V gegenüber der Ag-AgCl Referenzelektrode. In dem Potentialbereich zwischen 0,25 und 0,8 V fällt der resultierende Strom auf einen Wert annähernd null, da kein oxidierbarer Reaktant in der Arbeitselektrodenkammer vorliegt. B-D: Elektrochemische Umsetzung von Kaliumferricyanid in der Arbeitselektrodenkammer bei unterschiedlichen Flussraten von 1, 2, 3 und 4 mL/min und den Potentialen von -0,2, -0,4, -0,6 und -0,8 V; C: Berechnete Ausbeute der elektrochemischen Umsetzung, welche auf den ermittelten Strom basiert; D: Berechnete Ausbeute der elektrochemischen Umsetzung, welche auf den gemessenen Redoxpotentialen des Effluents basiert; A-D: Feed-Lösung: Arbeitselektrodenkammer: 3 mM Kaliumferricyanid; Gegenelektrodenkammer: 3 mM Kaliumferrocyanid; Elektrolyt: 1 M KCl-Lösung

Wenn die Einstellung des Potentials zwischen Arbeits- und Referenzelektrode größer als das Ruhepotential von 0,25 V ist, sollte in dem Fall des untersuchten Systems keine elektrochemische Reaktion in der Reaktionskammer stattfinden. Das untersuchte Reaktionssystem wurde mit der oxidierten Form der reagierenden Spezies durchströmt, wodurch keine Oxidationsreaktion stattfinden kann. Im Gegensatz dazu, wird bei einem Potential

unterhalb des Ruhepotentials eine Reduktionsreaktion an der Arbeitselektrode induziert und Kaliumferricyanid wird zu Kaliumferrocyanid umgewandelt. Das beschriebene Reduktionsverhalten der Redoxspezies in der Arbeitselektrodenkammer, zeigt sich bis zu einem Potential von  $-0,8\text{ V}$  in Abbildung 4.11A. Ab einem Potential von  $-0,8\text{ V}$  tritt vermutlich eine weitere Redoxreaktion auf, welche die elektrochemische Umsetzung der Wasserspezies mit einbezieht. Falls keine adäquate Trennung der beiden Elektrodenkammern besteht, z. B. durch eine mangelhafte Dichtung oder eine zerborstene Membran, würden sich die Reaktionslösungen der beiden Elektrodenkammern vermischen und ein positives Potential zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode würde ebenfalls eine Redoxreaktion verursachen. Um eine Vermischung der Reaktionslösungen der zwei Elektrodenkammern auszuschließen, wurde vor jedem Experiment die hydrodynamische Trennung verifiziert.

Das elektrochemische Verhalten des Reaktionssystems wurde in diesem Abschnitt ohne Elektrodenoberflächenerweiterung untersucht. Hierfür wurde nur die stationäre platiniierte Titanelektrode als Arbeitselektrode eingesetzt. Die Untersuchung der elektrochemischen Umsetzung wurde bei verschiedenen Elektrodenpotentialen und Flussraten durchgeführt. Die Reduktion der  $3\text{ mM}$  Kaliumferricyanid Lösung innerhalb der Arbeitselektrodenkammer wurde bei den Potentialen  $-0,2$ ,  $-0,4$ ,  $-0,6$  und  $-0,8\text{ V}$  sowie innerhalb des Flussratenbereiches von  $1$  bis  $4\text{ mL/min}$  untersucht (siehe Abbildung 4.11B). Dabei zeigen die Ergebnisse im untersuchten Potentialbereich, dass die ermittelten Ströme aus der Redoxreaktion des Kaliumferri-/ Kaliumferrocyanid Systems resultieren. Eine Ausnahme kann bei dem untersuchten Potential  $-0,8\text{ V}$  ermittelt werden. Hier findet eine beginnende Wasserelektrolyse statt, wodurch die Auswertung der elektrochemischen Umsetzung anhand des resultierenden Stroms nicht vollständig möglich ist. Im untersuchten Flussratenbereich kann bei allen Versuchsdurchführungen ein annähernd konstanter Strom bestimmt werden, welcher einen leichten Anstieg mit steigendem Potentialbetrag von  $-0,2$  bis  $-0,6\text{ V}$  verzeichnet. Berücksichtigt man die untersuchten Flussraten zeigt sich, dass auch mit steigender Flussrate der resultierende Strom steigt. Zum Beispiel, kann bei einem Potential von  $-0,6\text{ V}$  und einer Flussrate von  $1$  bzw.  $4\text{ mL/min}$  ein Anstieg des Stroms von  $-0,45\text{ mA}$  auf ca.  $-0,9\text{ mA}$  ermittelt werden. In diesem Fall erklärt sich der Anstieg des resultierenden Stroms anhand des Stofftransports durch den Nernst Film. Durch die höhere Fließgeschwindigkeit des Fluids wird die Dicke des stagnierenden Nernst Films an der Elektrodenoberfläche reduziert, wodurch der Konzentrationsgradient zwischen der umgebenen Lösung und der Elektrodenoberfläche erhöht wird. Gleichzeitig verbessert sich mit der Erhöhung des Konzentrationsgradienten der diffusive Stofftransport [14], welcher zu höheren elektrochemischen Umsatzraten an der Elektrode führt. Einhergehend mit der höheren elektrochemischen Umsetzung steigt auch der resultierende Strom.

Ein weiterer wichtiger Aspekt, welcher die Funktionalität des elektrochemischen Reaktorsystems beurteilt, ist der Grad der elektrochemischen Umsetzung der Redoxspezies. Eine einfache Abschätzung mittels des Faradayschen Gesetz (siehe Gleichung 2.44) erlaubt

die Berechnung der prozentualen elektrochemischen Umsetzung. Hierfür wird angenommen, dass keine Nebenreaktionen während der elektrochemischen Umsetzung stattfinden und der maximale Strom aus der Umsetzung des 3 mM Kaliumferri-/ Kaliumferrocyanid Redoxsystems resultiert. Basierend auf diesen Annahmen kann durch Division des experimentell bestimmten Stroms mit dem berechneten theoretischen Maximalstrom die experimentell erreichte Ausbeute abgeschätzt werden (siehe Abbildung 4.11C). Betrachtet man die Experimente, welche bei einem Potential von -0,6 V durchgeführt wurden, zeigt sich, dass bei einer Flussrate von 1 mL/min maximal 10,5% der zugeführten Reaktionslösung in der Arbeitselektrodenkammer reduziert werden konnte. Wird die Flussrate auf 4 mL/min erhöht, sinkt der Grad der elektrochemischen Umsetzung auf 5%. Dies zeigt, dass die Elektrodenoberfläche der stationären Arbeitselektrode nicht ausreicht, um eine vollständige elektrochemische Umsetzung der zugeführten Reaktionslösung zu ermöglichen. Zur Verbesserung der elektrochemischen Umsetzung und des spezifischen Stofftransports muss die Elektrodenoberfläche pro Reaktorvolumen vergrößert werden. Des Weiteren sollte erwähnt werden, dass die Ausbeute der elektrochemischen Umsetzung mittels einer Redoxelektrode überprüft wurde (siehe Abbildung 4.11D). Hier konnten, im Vergleich zu den über den Stromfluss berechneten Umsätzen, ähnliche Werte bestimmt werden. Für alle ermittelten Werte, gibt es im Vergleich der Umsatzgrade, keine größere Abweichung als 0,5%. Eine Ausnahme stellt die Versuchsdurchführung mit einer Flussrate von 2 mL/min und einem Potential von -0,6 V dar. Hier zeigte sich eine Abweichung von bis zu 0,8%. Ein weiterer interessanter Aspekt findet sich bei einem Potential von -0,8 V. In der vorherigen Diskussion wurde erwähnt, dass vermutlich eine Nebenreaktion mit der Wasserspezies bei einem Potential von -0,8 V stattfindet. Vergleicht man die unterschiedlichen elektrochemischen Umsätze miteinander, zeigt sich, dass die Werte untereinander gut korrelieren. Zum Beispiel kann bei einer Flussrate von 1 mL/min eine elektrochemische Umsetzung von ungefähr 11,5% über den Stromfluss berechnet und mittels Redoxelektrode ein Umsatz von 11,9% bestimmt werden. Hierdurch kann die Annahme getroffen werden, dass keine signifikanten Nebenreaktionen im gesamten untersuchten Potentialbereich auftreten und die Berechnung der elektrochemischen Umsätze über den Stromfluss zulässig ist.

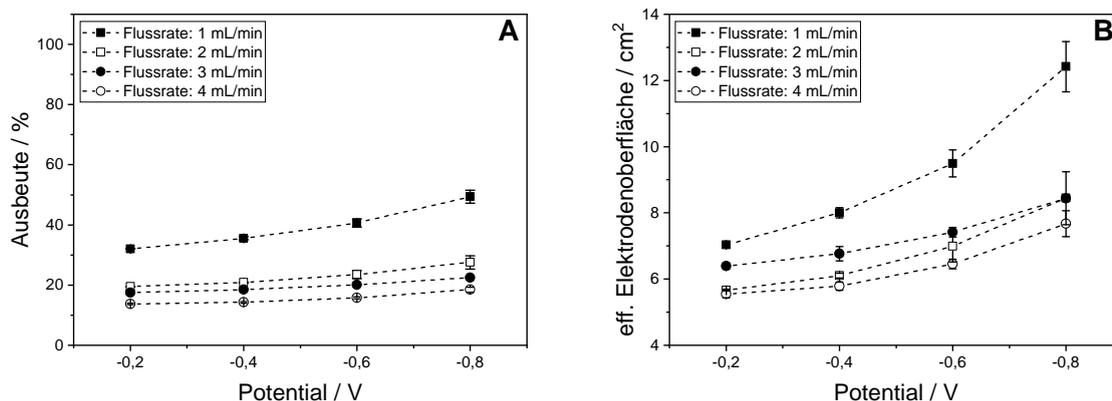
#### 4.3.3.2. Mit Einfluss der Partikelelektrode

Der Einfluss der leitfähigen Elektrodenpartikel, welche zur Elektrodenoberflächenerweiterung verwendet wurden, wurde mit und ohne Überlagerung eines Magnetfeldes untersucht. Zur besseren Übersicht wurde die Behandlung dieser Thematik in zwei Abschnitten unterteilt, welche in den nachfolgenden Texten beschrieben wird.

##### **Elektrochemische Modellreaktion ohne magnetischer Überlagerung der Elektrode**

Der Einfluss der Elektrodenoberflächenerweiterung, welche mittels Zugabe von leitfähigen Elektrodenpartikeln realisiert wurde, wurde mit Partikelmassen von 3, 4 und 5 g

untersucht. Zur Charakterisierung des Einflusses der Partikelelektrode wurde zum einen die elektrochemische Umsetzung und zum anderen die effektive Elektrodenoberfläche bestimmt und diskutiert. Um den Umfang dieses Abschnittes einzugrenzen, wird hier nur die Elektrodenoberflächenvergrößerung bei einer Partikelmasse von 3 g behandelt. Zudem zeigte eine größere Menge an Elektrodenpartikeln keinen fundamentalen Unterschied im Verhalten des Systems. Des Weiteren entsprachen die untersuchten Parameter den komplementären Versuchsreihen ohne Elektrodenpartikel zur Oberflächenvergrößerung, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu wahren. Auch sollte erwähnt werden, dass die Elektrodenoberflächenvergrößerung nur in der Arbeitselektrodenkammer durchgeführt wurde.



**Abbildung 4.12.:** Ausbeute der elektrochemischen Umsetzung (A) und effektive Elektrodenoberfläche (B) bei den Potentialen von -0,2 bis -0,8 V und einer Elektrodenpartikelmasse von 3 g. A: Berechnete Ausbeute der elektrochemischen Umsetzung, welche auf dem ermittelten Strom basiert. Im Vergleich zu den Experimenten ohne Partikelelektrode konnte die elektrochemische Umsetzung um einen Faktor von Vier verbessert werden. Arbeitselektrodenkammer: 3 mM Kaliumferricyanid; Gegenelektrodenkammer: 3 mM Kaliumferrocyanid; Elektrolyt: 1 M KCl-Lösung; Flussratenbereich: 1, 2, 3 und 4 mL/min

Graph A und B aus Abbildung 4.12 veranschaulichen die Ergebnisse der Elektrodenoberflächenvergrößerung, welche aus der Anwendung einer Wirbelbettelektrode resultieren. In diesem Anwendungsfall wurden die leitfähigen Elektrodenpartikel der Wirbelbettelektrode nicht mit einem externen Magnetfeld überlagert. Die dargestellten Ströme resultieren aus drei unabhängigen Experimenten und zeigten eine hohe Reproduzierbarkeit, welche in vielen Fällen eine kaum erkennbare Standardabweichung hatte. Im Vergleich mit den Experimenten, in denen keine fluidisierte Partikelelektrode verwendet wurde (siehe Abbildung 4.11C), zeigt sich, dass die Anwendung von leitfähigen Partikeln die erreichte elektrochemische Umsetzung eindeutig verbessert. Hier kann bei einer Flussrate von 1 mL/min und einem Potential von -0,6 V eine elektrochemische Ausbeute von 41% erreicht und die ermittelte Ausbeute um einen Faktor von Vier, bei gleichen Prozessbedingungen gegenüber den Experimenten ohne Verwendung von leitfähigen Elektrodenpartikeln, verbessert werden. Auch bei höheren Flussraten, wie zum Beispiel 4 mL/min, kann die Umsatzrate von 5% auf 16% mit einer Partikelmasse von 3 g und einem Potential von

-0,6 V erhöht werden. Dabei zeigt sich auch bei einer Flussrate von 4 mL/min, welche die höchste Expansion des Wirbelbettes im untersuchten Flussratenbereich ermöglicht, dass die effektive Elektrodenoberfläche vergrößert wird. Des Weiteren zeigt sich im Vergleich mit den Experimenten in denen keine Partikelelektrode verwendet wurde, dass die Steigerung der Ausbeute mit höheren eingestellten Potentialen stärker ausgeprägt ist. Für eine Erklärung dieses Verhaltens ist die Kenntnis der Grundmechanismen des Ladungstransportes innerhalb einer Wirbelbettelektrode ein wichtiger Aspekt. Sabacky [6] und Fleischmann [10] haben jeweils Thesen aufgestellt, welche die Hauptladungstransportmechanismen innerhalb einer Wirbelbettelektrode darstellen. Nach Sabacky [6] wird der Ladungstransport innerhalb einer Wirbelbettelektrode durch den direkten Kontakt der einzelnen Partikel mit der Stromquelle, sowie mit Partikeln welche Kontakt zur Stromquelle haben, erzeugt. Im Gegensatz dazu vermutet Fleischmann [10], dass ein kapazitiver Ladungstransport der Elektrodenpartikel hauptsächlich für den Stromfluss innerhalb einer Wirbelbettelektrode verantwortlich ist. Durch den kapazitiven Ladungstransport wird die elektrische Doppelschicht der Elektrodenpartikel bei direktem Kontakt mit der Stromquelle aufgeladen. Zudem können die aufgeladenen Elektrodenpartikel ihre Ladung teilen, wenn diese sich in andere Bereiche des Elektrodenbettes bewegen und Kontakt mit anderen Elektrodenpartikeln haben. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass die aufgeladenen Elektrodenpartikel sich durch eine elektrochemische Reaktion entladen. Wenn der Ladungstransfer hauptsächlich durch einen temporär gebildeten Leitungspfad einer Partikelkettenformation ermöglicht wird, ist das an einer Stelle für die Redoxreaktion wirksame Potential abhängig von dem Spannungsverlust innerhalb dieser Partikelkette. Im Gegensatz dazu ist der Ohmsche Widerstand in der Stromzuführung, z. B. einem Draht, vernachlässigbar klein. In einem lose gepackten Partikelbett, welches zufällig geformte Partikelketten hat, kann dagegen der Ohmsche Widerstand sehr hoch sein und einen starken Spannungsverlust über die Partikelkettenlänge erzeugen. Folgendermaßen hat nur ein kleiner Teil der Elektrodenpartikelketten ein ausreichend hohes Potential, um an der untersuchten Redoxreaktion teilzunehmen. Erhöht sich das Potential am Anfang der Partikelkette, wo diese die stationäre Stromquelle berührt, erhöht sich auch der Anteil der Elektrodenpartikel welche an der Redoxreaktion teilnehmen. Dadurch kann das eingestellte Potential einen starken Effekt auf die elektrochemische Umsetzung haben. Wird jedoch davon ausgegangen, dass der Ladungstransport innerhalb einer Wirbelbettelektrode hauptsächlich kapazitiv ist und die geladenen Elektrodenpartikel ihre Ladung durch die zufällige Partikelbewegung im Partikelbett weitergeben, würde auch dieser Mechanismus einen starken Effekt aufweisen. Verhält sich ein Partikel wie ein Kondensator, kann ein Potential von -0,6 V die Elektrodenpartikel wesentlich stärker laden als bei einem Potential von -0,2 V. Hierdurch könnte der Partikel eine größere Ladung an der Elektrodenoberfläche tragen, während dieser sich durch das Wirbelbett bewegt. Der kapazitive Ladungseffekt würde dementsprechend auch eine Abhängigkeit gegenüber des eingestellten Potentials

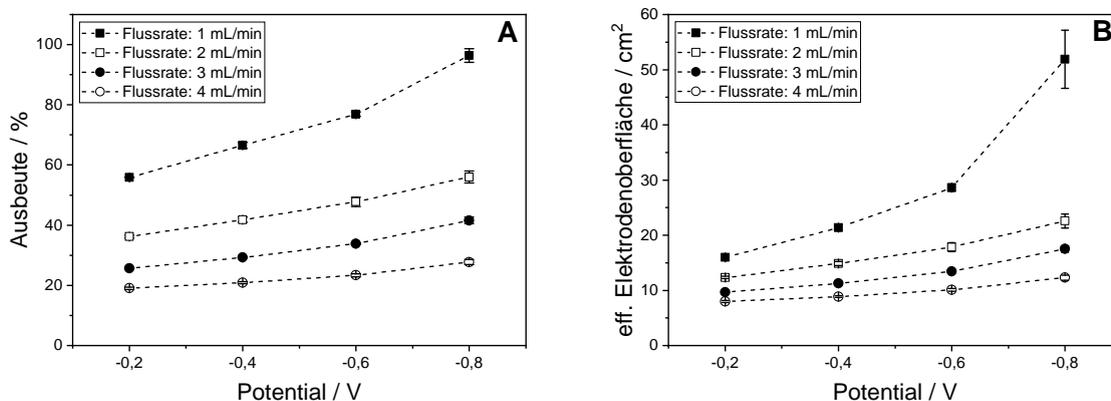
aufweisen. Folgendermaßen würden beide Ladungstransportmechanismen den Effekt des Potentials auf die elektrochemische Umsetzung erklären. Welcher Ladungstransportmechanismus in der untersuchten Redoxreaktion für die Potentialabhängigkeit verantwortlich ist, lässt sich aber mittels chronoamperometrischer Untersuchungen nicht erklären.

Der positive Effekt der Erweiterung der Arbeitselektrode durch die Zugabe von leitfähigen Elektrodenpartikeln zeigt sich auch über die berechnete effektive Elektrodenoberfläche (siehe Abbildung 4.12B). Die Berechnung basiert dabei auf der Annahme, dass zwischen der Partikeloberfläche und der umgebenen Lösung ein maximaler Stofftransport vorliegt (siehe Gleichung 3.8). Daher können die resultierenden Werte der berechneten effektiven Elektrodenoberfläche als untere Grenze betrachtet werden. Erreicht der Stofftransport an der Elektrodenoberfläche nicht den angenommenen Maximalwert, sind zur Erklärung der beobachteten Reaktionsumsätze noch größere effektive Oberflächen notwendig. Betrachtet man Abbildung 4.12B und Abbildung 4.12A zeigen sich gleiche Charakteristika. Jedoch sind durch das nicht lineare Verhältnis zwischen elektrochemischer Umsatz und effektiver Elektrodenoberfläche die Charakteristika mehr ausgeprägt. In der experimentellen Versuchsreihe, in welcher eine Flussrate von 1 mL/min und ein Potential von -0,2 und -0,6 V eingestellt wurden, konnte eine effektive Elektrodenoberfläche von 7 und 9,5 cm<sup>2</sup> berechnet werden. Zieht man das Potential von -0,8 V in Betracht, kann ein Maximum von 12,5 cm<sup>2</sup> ermittelt werden. Im untersuchten Flussratenbereich von 4 mL/min konnte dagegen bei den Potentialen von -0,2 und -0,6 V eine Elektrodenoberfläche von 5,5 und 6,5 cm<sup>2</sup> berechnet werden. Dieses Verhalten, welches die effektive Elektrodenoberfläche in elektrochemischen Umsetzungsprozessen bei höheren Flussraten verringert, lässt sich vermutlich durch die korrespondierende höhere Expansion des Wirbelbettes erklären, wodurch die Wahrscheinlichkeit der Formation von Partikelketten reduziert wird. Eine weitere wichtige Information, welche aus dem Vergleich der berechneten effektiven Elektrodenoberflächen und der maximalen Partikelelektrodenoberfläche gewonnen werden kann, ist, dass nur eine kleine Fraktion der Partikel an der elektrochemischen Umsetzung teilnehmen. Unter der Annahme, dass die Partikel kugelförmig sind und einen durchschnittlichen Durchmesser von 175 µm sowie eine Partikeldichte von 2000 kg/m<sup>3</sup> haben, kann eine einfache Abschätzung der Gesamtelektrodenoberfläche getroffen werden. Bei einer Partikelmasse von 3 g kann bei den genannten Partikelparametern von einer theoretischen Partikeloberfläche von ungefähr 500 cm<sup>2</sup> ausgegangen werden. In Bezug zur ausgerechneten effektiven Elektrodenoberfläche zeigt sich, dass im untersuchten Parameterbereich nur 2,5% der verfügbaren geometrischen Elektrodenoberfläche zur elektrochemischen Umsetzung genutzt wird. In der Praxis ist es eher unwahrscheinlich das ein kleiner Teil der Elektrodenpartikel mit 100% ihrer Oberfläche zur elektrochemischen Umsetzung beitragen und der Rest der Elektrodenpartikel nicht. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der prozentuale Anteil der Elektrodenpartikel, welcher an der elektrochemischen Umsetzung teilnimmt, höher als 2,5% ist. Letztendlich zeigen

die Ergebnisse aber, dass der Partikelkontakt eines klassisch fluidisierten Wirbelbettes nicht ausreichend ist und nur ein kleiner Anteil der Partikel, welche sich in der Nähe der Stromquelle befinden, an der elektrochemischen Umsetzung teilnehmen.

### Elektrochemische Modellreaktion mit magnetischer Überlagerung der Elektrode

Neben den Versuchsreihen zur Untersuchung des Einflusses von Elektrodenpartikeln zur Elektrodenoberflächenvergrößerung wurde der Einfluss eines extern erzeugten Magnetfeldes charakterisiert, welches die fluidisierte Wirbelbettelektrode überlagerte. Zu diesem Zweck wurden die Elektrodenpartikel in der Arbeitselektrodenkammer mit einem konstanten Magnetfeld von 20 mT überlagert, welches durch eine modifizierte Helmholtz-Spule erzeugt wurde. Um die Ergebnisse zu vergleichen, wurden die gleichen Parameter, wie in den vorherigen Versuchsdurchführungen, untersucht.



**Abbildung 4.13.:** Ausbeute der elektrochemischen Umsetzung (A) und effektive Elektrodenoberfläche (B) bei den Potentialen von -0,2 bis -0,8 V und einer Elektrodenpartikelmasse von 3 g. Die Wirbelbettelektrode wurde mit einem Magnetfeld von 20 mT überlagert. A: Berechnete Ausbeute der elektrochemischen Umsetzung, welche auf den gemessenen Strom basiert. Durch die magnetische Überlagerung der Wirbelbettelektrode konnte bei einer Flussrate von 1 mL/min die elektrochemische Umsetzung um bis zu 100% verbessert werden. Arbeitselektrodenkammer: 3 mM Kaliumferricyanid; Gegenelektrodenkammer: 3 mM Kaliumferrocyanid; Elektrolyt: 1 M KCl-Lösung; Flussratenbereich: 1, 2, 3 und 4 mL/min

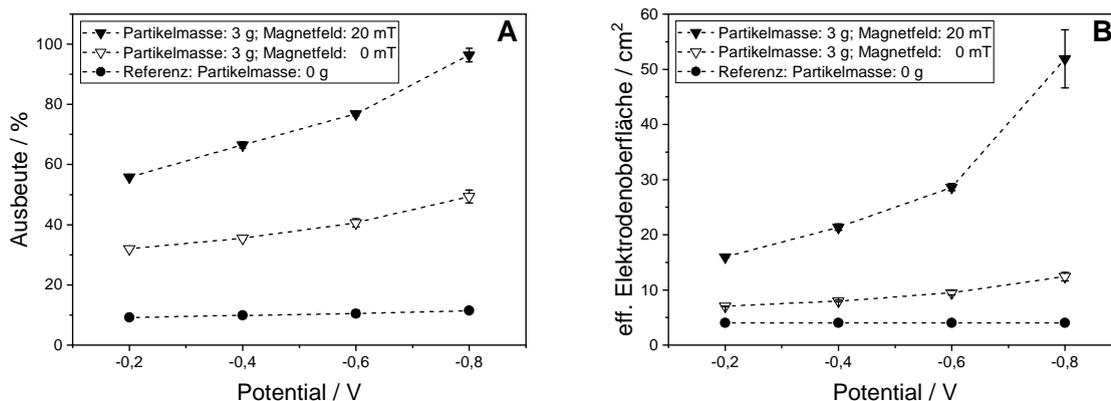
In Abbildung 4.13 ist der magnetische Effekt auf die leitfähigen Elektrodenpartikel und damit auf die gesamte elektrochemische Reaktion deutlich erkennbar. Im Vergleich zu den komplementären Experimenten ohne Magnetfeldüberlagerung zeigen die Experimente mit Magnetfeldüberlagerung eine starke Verbesserung der elektrochemischen Umsetzung (siehe Abbildung 4.13A). Zum Beispiel wird bei einer Flussrate von 1 und 4 mL/min bei den Potentialen von -0,2 und -0,6 V eine elektrochemische Ausbeute von 66 und 77% sowie 19 und 23% erreicht. Wird der Potentialwert von -0,8 V betrachtet, zeigen sich bei einer Flussrate von 1 und 4 mL/min, elektrochemische Umsatzraten von 96 und 28%. Dies zeigt, dass eine fast vollständige Umsetzung von Kaliumferricyanid bei einer Flussrate von 1 mL/min und einem Potential von -0,8 V erreicht werden kann. Um

diesen Wert zu überprüfen, wurde die elektrochemische Umsetzung mittels einer Redoxelektrode verifiziert. Mit dieser Methode konnten ähnliche Umsatzraten, im Vergleich zu den über den Stromfluss bestimmten Umsatzraten, festgestellt werden. Dabei waren die Messergebnisse der Umsatzraten, welche über die Redoxelektrode bestimmt wurden, um 2 bis 7% geringer. Die größte Abweichung wurde ermittelt, wenn die elektrochemische Umsetzung eine nahezu vollständige Reduktion von Kaliumferricyanid erreichte (siehe Abbildung B.23).

Wird die effektive Elektrodenoberfläche betrachtet, zeigt sich der Effekt der verbesserten Reaktoreffizienz noch stärker (siehe Abbildung 4.13B). Bei einer Flussrate von 1 mL/min und einem eingestellten Potential von -0,8 V konnte eine effektive Elektrodenoberfläche von 50 cm<sup>2</sup> berechnet werden. Dieser Wert ist dabei im Vergleich zu den Experimenten, in welchen keine magnetische Überlagerung der Elektrodenpartikel von 20 mT stattfand, um einen Faktor von Vier höher. Hier entspricht die effektive Elektrodenoberfläche von 50 cm<sup>2</sup> einer geometrischen Gesamtoberfläche von nur 10%. Dies zeigt unter anderem, dass auch unter dem Einfluss eines Magnetfeldes der Partikel-Partikel Kontakt nicht über das gesamte Wirbelbett verbessert wird. Schätzt man die Partikelbetthöhe bei einer Flussrate von 1 mL/min ab, erreicht das Wirbelbett eine ungefähre Betthöhe von 50 mm. Bei einer effektiven Elektrodenpartikeloberfläche von 10% der geometrischen Gesamtoberfläche lässt sich eine effektive Betthöhe von 5 mm abschätzen. Schaut man sich diesen Wert genauer an und berechnet die Anzahl der Partikel, welche eine Partikelkette von 5 mm formen können, lässt sich eine Partikelanzahl von ungefähr  $5 \text{ mm} / 0,175 \text{ mm} = 29$  Partikel ermitteln. Ohne die magnetischen Partikel-Partikel Wechselwirkungen wäre die Ausbildung einer kontinuierlichen Partikelkette dieser Länge nahezu unmöglich. Diese Berechnung ist nur eine grobe Abschätzung und zeigt, auf der einen Seite den positiven Effekt des magnetischen Einflusses auf den Partikel-Partikel Kontakt und auf der anderen Seite, dass das verwendete Reaktorsetup nicht ideal ist und weiter verbessert werden sollte.

In Abbildung 4.14A ist der Vergleich der experimentellen Daten bei einer Flussrate von 1 mL/min, einer Partikelmasse von 3 g sowie mit und ohne Magnetfeldeinfluss dargestellt. Zusätzlich wurden als Referenz, die elektrochemischen Umsätze der Versuchsreihe ohne Partikelelektrodeneinfluss hinzugefügt (siehe Abbildung 4.11C). Wie schon im vorherigen Abschnitt diskutiert, zeigt Abbildung 4.14A dass die Verwendung von leitfähigen Elektrodenpartikeln die elektrochemische Umsetzung sowie die nutzbare effektive Elektrodenoberfläche verbessert. Die Kontaktierung der Elektrodenpartikel basiert auf einem zufälligen Verhalten innerhalb des unkontrollierten Elektrodenbettes. Um das Kontaktierungsverhalten besser kontrollieren zu können, wurde das fluidisierte Partikelbett mit einem extern erzeugten Magnetfeld überlagert, welches die Partikel innerhalb des Reaktionssystems beeinflusst. Zum Beispiel konnte bei einem Potential von -0,6 V und einer magnetischen Feldstärke von 20 mT die elektrochemische Umsetzung von 40 auf 77% erhöht werden. Abbildung 4.14B zeigt dagegen einen Vergleich der berechneten

effektiven Elektrodenoberfläche bei einer Flussrate von 1 mL/min, einer Partikelmasse von 3 g sowie mit und ohne Magnetfeldeinfluss. Betrachtet man den Fall, in der eine nahezu vollständige elektrochemische Umsetzung der reagierenden Spezies stattgefunden hat, kann bei einem Potential von  $-0,8$  V die effektive Elektrodenoberfläche von  $12,5$  auf  $50$   $\text{cm}^2$  unter Magnetfeldeinfluss erhöht werden.



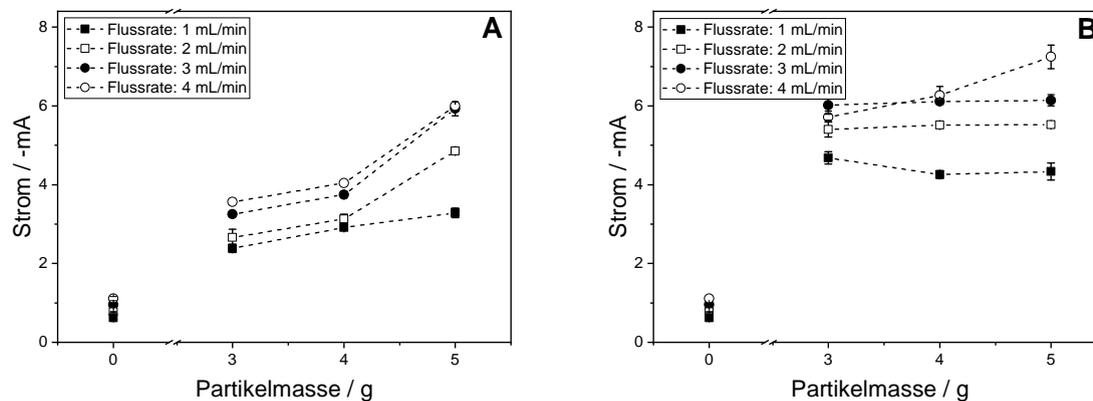
**Abbildung 4.14.:** Vergleich der erreichten elektrochemischen Umsetzung (A) und effektiven Elektrodenoberfläche (B) durch Verwendung einer Wirbelbettelektrode mit und ohne Anwendung eines Magnetfeldes. Die schwarzen Kreise stellen den Referenzversuch dar, welcher ohne Partikelelektrode durchgeführt wurde. Die Graphen zeigen die experimentellen Ergebnisse bei einer Flussrate von 1 mL/min, einer Partikelmasse von 3 g sowie mit und ohne magnetischer Überlagerung des Wirbelbettes mit einer magnetischen Flussdichte von 20 mT

#### 4.3.4. Einfluss der angewendeten Partikelmenge

In der Diskussion der vorherigen beschriebenen Experimente wurde festgestellt, dass in dem Fall einer eingesetzten Partikelmasse von 3 g nur 10% der Partikeloberfläche für die elektrochemische Umsetzung der reagierenden Spezies verwendet wurde. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zusammengefasst, welche bei einer Partikelmasse von 3, 4 und 5 g ermittelt wurden. In Abbildung 4.15 sind die gemessenen Ströme über der eingesetzten Partikelmasse bei einem Potential von  $-0,8$  V und unterschiedlichen Flussraten dargestellt. Der Einfluss des magnetischen Effektes auf die Wirbelbettelektrode wird in Abbildung 4.15B illustriert.

Wenn bei einer Partikelmasse von 3 g nur 10% der verfügbaren Elektrodenoberfläche effektiv an der elektrochemischen Umsetzung teilnimmt, sollte auch eine Steigerung der Partikelmasse keine Verbesserung des elektrochemischen Umsetzungsprozesses zur Folge haben. Bei Betrachtung von Abbildung 4.15B kann diese Vermutung bei den Flussraten von 1, 2 und 3 mL/min unter dem Einfluss eines Magnetfeldes bestätigt werden. Die resultierenden Ströme zeigen dabei keine Verbesserung im Falle einer Erhöhung der Partikelmasse auf 4 und 5 g. Nach Fleischmann [10] und den Berechnungen in dieser Arbeit ist der Spannungsverlust über eine bestimmte Partikelbettlänge so hoch, sodass nur ein kleiner Anteil der Partikelgesamtanzahl an der elektrochemischen Umsetzung teilnehmen

kann. In den Experimenten, ohne magnetische Überlagerung der Wirbelbettelektrode, lässt sich aber eine leicht steigende Charakteristik erkennen (siehe Abbildung 4.15A).



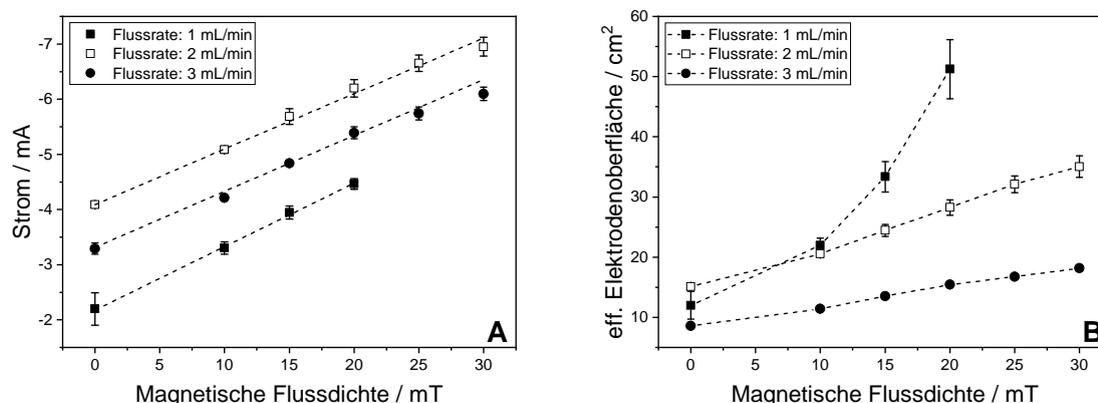
**Abbildung 4.15.:** Einfluss unterschiedlicher Partikelmassen zur Erzeugung der fluidisierten Partikelelektrode. Die Graphen zeigen die resultierenden Ströme innerhalb des elektrochemischen Reaktorsystems mit (B) und ohne (A) Anwendung eines Magnetfeldes von 20 mT; Potential: -0,8 V; Untersuchte Flussraten: 1, 2, 3 und 4 mL/min

Wie schon in Abschnitt 4.3.1 erwähnt, zeigen die verwendeten Elektrodenpartikel eine breite volumetrische Partikelgrößenverteilung. Sind die Partikel nicht durch eine magnetische Stabilisierung weitestgehend ortsfest, tritt während der Fluidisierung der Elektrodenpartikel eine Klassierung auf und die größeren Partikel reichern sich im unteren Bereich des Wirbelbettes an. Hierdurch findet eine verminderte Expansion des Elektrodenbettes im unteren Bereich der Reaktionskammer statt und die Porosität des Partikelbettes wird in der Nähe der Stromquelle reduziert. Dies führt im Allgemeinen bei elektrochemischen Umsetzungen zu größeren resultierenden Strömen. Im Falle größerer Partikelmassen stehen mehr große Partikel zur Verfügung, um diesen Effekt im unteren Bereich der Wirbelbettelektrode zu verstärken. In dem Fall höherer Flussraten und Partikelmassen zeigt sich zudem eine zusätzliche Erklärung der höheren Ströme. Bei einer Partikelmasse von 5 g ist die Reaktionskammer im sedimentierten Zustand bereits zu 69% gefüllt. In den Experimenten zur Charakterisierung des Expansionsverhalten des Wirbelbettes konnte gezeigt werden, dass bei einer Flussrate von 4 mL/min das Wirbelbett um 50% expandiert, falls dies ungehindert möglich ist (siehe Abbildung 4.9C). Bei dem Versuch wurde die Reaktionskammer durch einen längeren, durchsichtigen Zylinder ausgetauscht, um eine ungehinderte Expansion auch bei höheren Flussraten untersuchen zu können. Bei Einsatz der Reaktionskammer würde eine Flussrate von 4 mL/min und eine Partikelmasse von 5 g jedoch zu einer Expansion von über 100% des Reaktionskammervolumens führen, woraus sich ergibt, dass in diesem Fall keine ungehinderte Expansion des Wirbelbettes mehr erfolgen kann. Wenn das Wirbelbett bei der Expansion gehindert wird, bleibt die Porosität des Wirbelbettes bei niedrigeren Werten und es resultieren höhere Ströme als erwartet bei der elektrochemischen Umsetzung. Letztendlich zeigt sich, mit der Ausnahme der höchsten Flussrate, dass eine Partikelmenge höher als 3 g nicht zu einem größeren

Anteil der effektiven Elektrodenoberfläche während der elektrochemischen Umsetzung führt. Ähnliche Ergebnisse konnten auch bei den Potentialen von  $-0,2$  und  $-0,6$  V ermittelt werden (siehe Abbildung B.24 und Abbildung B.25).

#### 4.3.5. Einfluss unterschiedlicher Magnetfeldstärken

In den vorherigen Versuchsdurchführungen wurde die eingestellte Magnetfeldstärke immer konstant bei einem Wert von 20 mT gehalten. In diesem Abschnitt wird die eingestellte Magnetfeldstärke variiert und die korrespondierenden Änderungen in den resultierenden Strömen sowie den erreichten elektrochemischen Umsatzraten diskutiert. Hierfür wurde eine neue Versuchsreihe durchgeführt, in welcher die magnetische Flussdichte zwischen 0 und 30 mT, bei einem konstanten Potential von  $-0,8$  V, variiert wurde. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden die Experimente in Dreifachbestimmung durchgeführt.



**Abbildung 4.16.:** Effekt der angewendeten Magnetfeldstärke auf die resultierenden Ströme (A) und der berechneten effektiven Elektrodenoberfläche (B). Die Versuchsreihe wurde bei einem konstanten Potential von  $-0,8$  V und einer Elektrodenpartikelmasse von 3 g durchgeführt; Die Elektrodenoberflächenerweiterung wurde in der Arbeitselektrodenkammer induziert; Arbeitselektrodenkammer: 3 mM Kaliumferricyanid; Gegenelektrodenkammer: 3 mM Kaliumferrocyanid; Elektrolyt: 1 M KCl-Lösung; Untersuchte Flussraten: 1, 2, 3 und 4 mL/min

Abbildung 4.16A zeigt die resultierenden Ströme der elektrochemischen Umsetzung unter dem Einfluss der eingestellten Magnetfeldstärken von 0, 10, 15, 20, 25 und 30 mT. Wie zu erkennen, ergibt sich für den resultierenden Strom im untersuchten Parameterbereich ein nahezu linearen Anstieg mit zunehmender Magnetfeldstärke. Oberhalb einer Magnetfeldstärke von 20 mT nimmt die Linearität leicht ab. Hier zeigt das untersuchte System, dass der elektrochemische Umsetzungsprozess eine nahezu vollständige Umsetzung der reagierenden Spezies erreicht. Die lineare Abhängigkeit des resultierenden Stroms mit dem eingestellten Magnetfeld kann dabei für alle untersuchten Flussraten festgestellt werden. Zum Beispiel, kann bei der Versuchsdurchführung mit einer Flussrate von 3 mL/min mit der Erhöhung der magnetischen Flussdichte von 0 mT auf 10, 15, 20 und 30 mT der ermittelte Strom von  $-3,3$  mA auf  $-4,2$ ,  $-5,4$  und  $-6,1$  mA erhöht werden. Des Weiteren zeigt sich mit dem Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen Flussraten, dass die

Abhängigkeit des Stroms vom Magnetfeld und anderen physikalischen Effekten beeinflusst wird. Erstens wird mit der Erhöhung der Flussrate die Dicke des stagnierenden Nernst-Films reduziert, wodurch der Stofftransport zur Elektrodenoberfläche hin verbessert wird und höhere maximale Stromflüsse erreicht werden können. Zweitens wird bei niedrigen Flussraten eine nahezu vollständige elektrochemische Umsetzung erreicht und hierdurch der resultierende Stromfluss durch den verfügbaren Reagenten der Redoxspezies limitiert. Wird jedoch die Flussrate erhöht, kann eine größere Menge des Reagenten in zeitlicher Abhängigkeit in den Reaktor strömen, wodurch der resultierende Strom der elektrochemischen Umsetzung steigt. Dieses Verhalten würde sich auch bei einem konstanten Stofftransportkoeffizienten ergeben. Da bei einer Flussrate von 1 mL/min die erreichten Umsatzraten vergleichsweise hoch sind, verursacht hauptsächlich der zweite Effekt die Steigerung der beobachteten Stromstärke zwischen 1 und 2 mL/min. Bei einer Flussrate von 3 mL/min limitiert die elektrochemische Umsetzung nicht mehr die verfügbare Menge des Reagenten. Ein weiterer Effekt, der einen wichtigen Einfluss auf die elektrochemische Umsetzung hat, ist die Expansion des Wirbelbettes. Mit der Erhöhung der Expansion reduziert sich die Leitfähigkeit des Partikelbettes. Beim Übergang zwischen den Flussraten 2 und 3 mL/min scheint dieser dritte Effekt zu dominieren und der Gesamtstrom im Reaktionssystem reduziert sich wieder. Letztendlich zeigt diese Diskussion, dass ein optimaler Flussratenbereich mit maximalen Stromflüssen im Reaktionssystem existiert. Auf der anderen Seite ist die Aussagekraft des Stromflusses in Bezug auf die Effizienz des elektrochemischen Reaktionssystems limitiert. Eine bessere Methode, die Effizienz des elektrochemischen Reaktionssystems zu evaluieren, lässt sich mittels der effektiven Elektrodenoberfläche erreichen. Die Berechnung der Elektrodenoberfläche bezieht dabei die verfügbare Konzentration des Reaktanten sowie Stofftransporteffekte mit ein. Abbildung 4.16B zeigt die berechnete effektive Elektrodenoberfläche bei unterschiedlichen Flussraten als Funktion der Magnetfeldstärke. Analog zu den Versuchen in Abbildung 4.16A steigt die effektive Elektrodenoberfläche signifikant mit der Erhöhung der magnetischen Feldstärke. Zudem zeigt sich ein Trend, dass die effektive Elektrodenoberflächenvergrößerung durch die magnetisch induzierte Partikelkettenbildung bei niedrigeren Flussraten besser erreicht wird.

#### 4.3.6. Fazit

In diesem Abschnitt wurde erstmals eine neue Variante eines elektrochemischen Reaktors mit Partikelelektrode, dem sogenannten magnetisch stabilisierten Wirbelbettreaktor zur elektrochemischen Anwendung, charakterisiert. In diesem Reaktor wird die Oberfläche der Arbeitselektrode mit magnetischen Elektrodenpartikeln im Größenbereich von ca. 200  $\mu\text{m}$  vergrößert, um die Raum-Zeit Ausbeute der elektrochemischen Umsetzung zu verbessern. Im Gegensatz zu konventionellen Wirbelbettelektroden wird die Kontaktierung der Elektrodenpartikel mittels einer Überlagerung eines externen Magnetfeldes stark

verbessert. Der Grad der Verbesserung hängt dabei von verschiedenen Parametern ab, der Stärke des eingestellten Magnetfeldes und der Expansion des Wirbelbettes. Die Expansion des Wirbelbettes steht dabei in Abhängigkeit von der eingestellten Flussrate. In den experimentellen Versuchsreihen konnte gezeigt werden, dass durch die Anwendung eines Magnetfeldes mit einer moderaten Stärke von 20 mT, die effektive Elektrodenoberfläche des Reaktors um bis zu 400% verbessert werden konnte. Hierdurch konnte eine nahezu vollständige elektrochemische Umsetzung von 93% bei einer Flussrate von 1 mL/min, einer Partikelmasse von 3 g und einem Potential von -0,8 V erreicht werden. Jedoch konnte durch eine einfache Abschätzung auch gezeigt werden, dass nur 10% der verfügbaren Gesamtelektrodenoberfläche für die elektrochemische Umsetzung verwendet wurde. In dem Fall der untersuchten Elektrodenpartikel, welche einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 175  $\mu\text{m}$  hatten, bildeten die induzierten Partikelketten eine ungefähre Höhe von 5 mm aus. Die Gesamtpartikelbetthöhe betrug jedoch 50 mm. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass höhere Partikelmassen von 4 und 5 g keinen weiteren positiven Effekt auf die elektrochemische Umsetzung hat. Diese Beobachtung deckt sich mit vorhergegangenen Untersuchungen aus der Literatur [4, 10], in denen gezeigt wurde, dass nur ein kleiner Anteil der verwendeten Elektrodenpartikel an der elektrochemischen Umsetzung teilnimmt. Im Gegensatz zum Einfluss der Partikelmasse, konnte eine Verbesserung der elektrochemischen Umsetzung des Reaktanten mit der Variation des Magnetfeldes von 0 bis 30 mT erreicht werden. Letztendlich zeigen die Ergebnisse jedoch auch, dass das Reaktionssystem noch nicht ideal ist und Verbesserungen hinsichtlich der Kontaktierung des Partikelbettes sowie der Partikeleigenschaften notwendig sind.

## 4.4. Elektrische Leitfähigkeit der Partikelelektrode

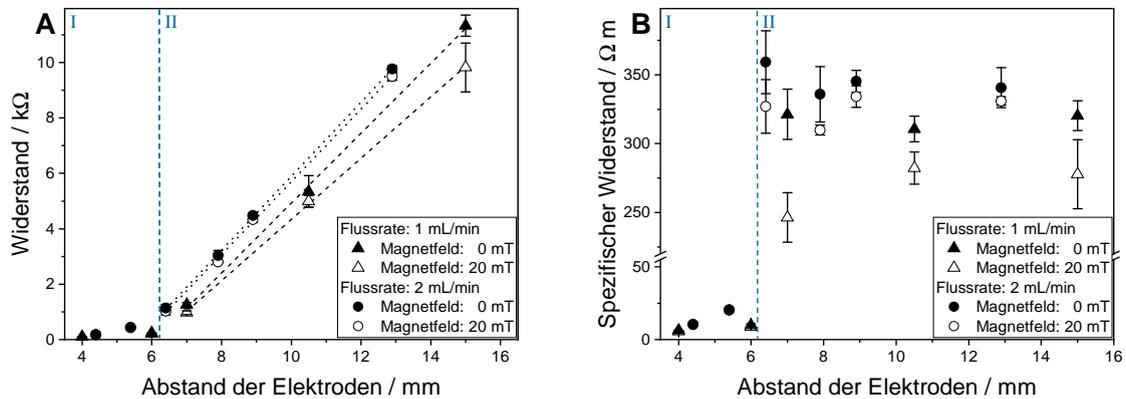
In diesem Abschnitt wird das elektrodynamische Verhalten einer regulären und magnetisch überlagerten Wirbelbettelektrode mittels Gleichspannungsmessungen und elektrochemischen Impedanzspektroskopiemessungen (EIS) untersucht. Die Anwendung dieser elektroanalytischen Charakterisierungsmethoden ermöglicht die Untersuchung unterschiedlicher Mechanismen des Ladungstransportes innerhalb einer Wirbelbettelektrode sowie den Einfluss eines Magnetfeldes auf diese Mechanismen. Teile dieser Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht [165] und sind, auf Grundlage der Publikation, frei übersetzt.

### 4.4.1. Chronoamperometrische Untersuchungen

Die einfachste Methode das elektrische Widerstandsverhalten einer Wirbelbettelektrode zu untersuchen, sind Gleichstrommessungen bei gegebener Spannung zwischen zwei Elektroden mit definierten Abstand, die in das Wirbelbett eintauchen [160]. Hierfür muss sichergestellt sein, dass ein elektrischer Leitungspfad zwischen Arbeits- und Gegenelektrode möglich ist und keine Nebenreaktionen während der Widerstandsmessungen auftreten. Damit keine Nebenreaktionen auftreten, muss das elektrische Potential in der Elektrolytlösung sowie an der Arbeits- und Gegenelektrode niedriger als das Potential aller relevanten Redoxreaktionen sein. Die relevantesten Redoxreaktionen innerhalb einer 1 M NaCl-Lösung sind die Wasserelektrolyse und die Reduktion von gelösten Sauerstoff innerhalb der Salzlösung. Die Untersuchungen wurden jeweils mit den Flussraten 1 und 2 mL/min durchgeführt, wobei hier das Partikelbett um 9 bzw. 16% expandierte. Um den magnetischen Einfluss auf das Widerstandsverhalten zu beschreiben, wurde das fluidisierte Elektrodenbett mittels einem Magnetfeld von 20 mT überlagert. In dem Anwendungsfall der magnetischen Überlagerung reduzierte sich die Ausdehnung des Partikelbettes bei den Flussraten 1 und 2 ml/min auf 6 und 13%. Die erfassten Ergebnisse der Versuchsreihen in Abbildung 4.17 wurden in Dreifachbestimmung ermittelt.

Für die in Abbildung 4.17A dargestellten Versuche wurde die Gegenelektrode im fluidisierten Partikelbett positioniert. Die Widerstandsbestimmung erfolgte in Abhängigkeit des Abstandes der Gegenelektrode zur Arbeitselektrode und die Positionierung der Gegenelektrode konnte frei variiert werden. Der Abstand zwischen den beiden Elektroden konnte nicht unter einen Wert von ca. 4 mm reduziert werden, obwohl die Wirbelbettelektrode eine leichte Pressung zwischen den Elektroden erfuhr und im expandierten Zustand vorlag. Wahrscheinlich werden die Elektrodenpartikel innerhalb des kurzen Elektrodenabstandes komprimiert, sodass keine Fluidisierung der leitfähigen Partikel stattfinden kann. Wird der Elektrodenabstand, ausgehend von dem minimalen Abstand, schrittweise erhöht, ist zunächst eine Region mit recht geringem Widerstand und einer nur leicht steigenden Tendenz zu beobachten. In dieser Region mit einem Widerstand im Bereich von 100 bis 200  $\Omega$  erfolgt der Ladungstransport entlang ununterbrochener Partikelketten, welche die Gegen-

und Arbeitselektrode direkt verbinden. Eine detaillierte Diskussion dieses Verhaltens folgt in Abschnitt 4.4.2.2.



**Abbildung 4.17.:** A: Gemessener Ohmscher Widerstand innerlich einer Wirbelbettelektrode mit und ohne überlagertem Magnetfeld bei unterschiedlichen Elektrodenabständen. Die Widerstandskurven zeigen zwei deutlich unterscheidbare Regionen. Region I, mit einem geringen Elektrodenabstand, zeigt geringe und nur sehr leicht steigende Widerstände. Region II dagegen ist bei größeren Elektrodenabständen lokalisiert und zeigt eine starke, aber konstante Steigung der Widerstandswerte. Der Abstand von 4 mm stellt den kleinsten erreichbaren Abstand zwischen den Elektroden dar, wobei auch in diesem Fall zwischen den Elektroden noch eine kleine Menge komprimierter Partikel vorhanden ist. Höhere Flussraten resultieren in eine steileren Anstieg der elektrischen Widerstandswerte. Das Anlegen eines Magnetfeldes von 20 mT führt dagegen zu einem leicht verringerten Widerstand. B: Spezifischer Widerstand der Wirbelbettelektrode im Elektrodenabstandsbereich von 4 bis 15 mm zwischen Arbeits- und Gegenelektrode. Bei einer Flussrate von 1 mL/min (Expansion des Wirbelbettes: 9%) reduziert die magnetische Überlagerung den spezifischen Widerstand von ca. 336  $\Omega$ m bei 0 mT auf ca. 285  $\Omega$ m bei 20 mT

Aus den dargestellten Ergebnissen ist zu erkennen, dass für den Fall der verwendeten Elektrodenpartikel, mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 175  $\mu$ m, die ausgebildeten Partikelketten eine maximale Länge von ungefähr 6 mm haben. Dabei korreliert dieser Wert mit der effektiven Partikelkettenlänge, welche in Abschnitt 4.3.3.2 abgeschätzt und in einem elektrochemisch aktiven Wirbelbett des gleichen Partikeltyps unabhängig bestimmt wurde. In Abschnitt 4.3.3.2 wurde die Partikelkettenlänge auf Grundlage der erreichten elektrochemischen Umsetzung und der spezifischen Partieloberfläche berechnet. Bei einem Elektrodenabstand größer als 6 mm verändert sich die Steigung der Widerstandskurven signifikant und eine zweite Region des Ladungstransportes innerhalb des Wirbelbettes kann identifiziert werden. Bis zum maximal möglichen Elektrodenabstand des untersuchten Setups, konnte eine steile aber konstante Steigung der Widerstandskurven beobachtet werden. Bei einem Elektrodenabstand von 15 mm zeigten sich Widerstandswerte von mehr als 10 k $\Omega$ . Das lineare Verhalten der Steigung kann durch das Ohmsche Gesetz erklärt werden, welches das proportionale Verhalten des Stroms gegenüber des Widerstandes in einem gegebenen System beschreibt. Eine konstante Steigung korreliert zudem mit einem konstanten spezifischen Widerstand innerhalb des Wirbelbettes. Die konstanten

spezifischen Widerstandswerte können für beide untersuchten Flussraten sowie mit und ohne den Einfluss eines Magnetfeldes bestimmt werden, wobei die absoluten Werte der spezifischen Widerstände variieren.

Die Ergebnisse in Abbildung 4.17A zeigen, dass bei Verwendung einer höheren Flussrate der spezifische Widerstand des fluidisierten Partikelsystems steigt. Diese Charakteristik konnte schon in früheren Publikationen von Sabacky [6] und Kusakabe [166] gezeigt werden. Des Weiteren vermuten Sabacky und Kusakabe, dass die Expansion des Partikelbettes der Haupteinflussfaktor ist, welcher die Leitfähigkeit des Partikelbettes beeinflusst. Ein neuer Ansatz ist die magnetische Stabilisierung der Wirbelbettelektrode, welche in dieser Arbeit beschrieben wird. Abbildung 4.17A zeigt, dass der Gesamtwiderstand der Elektrode durch die magnetische Überlagerung der Wirbelbettelektrode reduziert werden kann. Um einen besseren Überblick über die Verbesserung des elektrischen Widerstandes mit Hilfe des Magnetfeldes zu bekommen, wurde der spezifische Widerstand aus den Ergebnissen der Abbildung 4.17A berechnet und in Abbildung 4.17B dargestellt. Der spezifische Widerstand der Wirbelbettelektrode ist ein konstanter Wert, welcher unabhängig von dem Elektrodenabstand ist und sich der Flussrate und dem Magnetfeld ändert. Betrachtet man die durchschnittlichen spezifischen Widerstände bei einer Flussrate von 1 und 2 mL/min, zeigt sich, dass der Widerstand mit höherer Flussrate von 336 auf 345  $\Omega\text{m}$  steigt. Wird die Wirbelbettelektrode mit einem Magnetfeld der Stärke von 20 mT überlagert, wird der spezifische Widerstand bei einer Flussrate von 1 mL/min von 336 auf 285  $\Omega\text{m}$  und bei einer Flussrate von 2 mL/min von 345 auf 326  $\Omega\text{m}$  reduziert. Zudem zeigt sich, dass der Effekt des Magnetfeldes mit dem Anstieg der Flussrate reduziert wird, sodass bei einer Flussrate von 1 mL/min eine Verbesserung des spezifischen Widerstandes von 15% erreicht wird. Bei einer Flussrate von 2 mL/min kann dagegen eine Verbesserung des spezifischen Widerstandes von 6% ermittelt werden.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit dem spezifischen Widerstand der trocken gepressten Partikelbettpackung (0,5  $\Omega\text{m}$ ), verdeutlicht sich, dass der spezifische Widerstand des Wirbelbettes um einige Größenordnungen höhere Werte aufweist. Falls nur die elektrische Leitfähigkeit einer reinen Aktivkohleschüttung betrachtet wird (ungefähr 0,02  $\Omega\text{m}$ ) [161], wird auffällig, dass der spezifische Widerstand der verwendeten Elektrodenpartikel schon im trockenen gepressten Zustand demgegenüber um einen Faktor von Zwanzig größer ist. Hier sollte erwähnt werden, dass der elektrische Widerstand der Aktivkohle nur ein Referenzwert ist und je nach Aktivkohletyp variiert. Außerdem bestehen die verwendeten Elektrodenpartikel nur zu einem Teil aus Aktivkohle, sodass eine geringere spezifische Leitfähigkeit zu erwarten ist. In Region I der Abbildung 4.17A ergeben sich spezifische Widerstandswerte, welche im Vergleich mit der gepressten Partikelpackung um einen Faktor von 20 größer sind. Bei einer Flussrate von 1 mL/min und einer Magnetfeldstärke von 20 mT kann ein Wert von 5,7  $\Omega\text{m}$  bestimmt werden. Ein weiterer interessanter Aspekt zeigt sich im Vergleich der ermittelten Werte und der Literatur. Sabacky hatte

in seinen Studien die elektrische Leitfähigkeit der Elektrodenpartikel in Abhängigkeit unterschiedlicher Expansionszustände untersucht [6]. Im Vergleich zu den Ergebnissen von Sabacky zeigen die verwendeten Partikel in Abbildung 4.17B signifikant höhere Widerstandswerte. Bei ähnlichen Expansionszuständen konnte Sabacky, in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers, Werte im Bereich von 0,01 bis 0,05  $\Omega\text{m}$  messen. Zudem zeigte der ermittelte spezifische Widerstand eine starke Abhängigkeit vom Partikelmaterial sowie von der Partikelform, wobei die Partikel aus Kupfer bestanden und eine fast sphärische Form hatten.

Zusammenfassend konnte durch die chronoamperometrischen Untersuchungen gezeigt werden, dass der spezifische Widerstand der Wirbelbettelektrode ab einem Elektrodenabstand von mehr als 6 mm stark steigt. Dieses Verhalten konnte für eine klassische sowie magnetisch überlagerte Wirbelbettelektrode beobachtet werden. Dieser starke Anstieg des spezifischen Widerstandes ist eine weitere Bestätigung, dass der reaktive Bereich der Wirbelbettelektrode eine maximale Ausdehnung von bis zu ca. 6 mm erreicht. Hierdurch kann nur ein kleiner Anteil der Elektrodenpartikel, welche sich in der Nähe der Stromquelle befinden (Region I), an der elektrochemischen Umsetzung teilnehmen. Im nächsten Abschnitt werden zum besseren Verständnis der Ladungstransportprozesse in Region I die EIS-Untersuchungen diskutiert, sowie der magnetische Einfluss auf den Ladungstransport erläutert.

#### **4.4.2. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)**

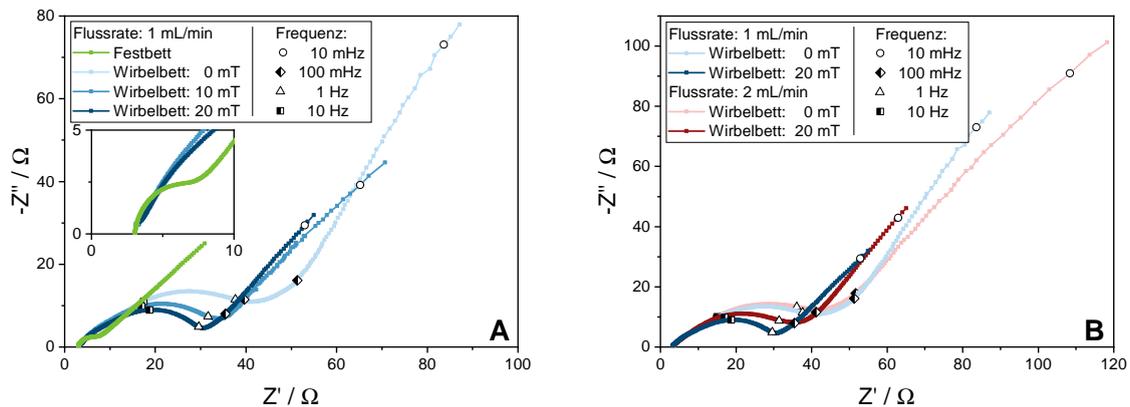
Es gibt nur wenige veröffentlichte Studien, welche das dynamische Verhalten einer Wirbelbettelektrode mit Hilfe von EIS-Messungen beschreiben. Auch wurden bis jetzt noch keine EIS-Messungen an einer magnetisch stabilisierten Wirbelbettelektrode durchgeführt. Um ein besseres Verständnis des Verhaltens solcher Systeme zu erlangen, wurden daher erstmals EIS-Studien an magnetisch stabilisierten Wirbelbettelektroden durchgeführt.

##### **4.4.2.1. Einfluss der Flussrate und magnetischen Überlagerung**

Zur Durchführung der EIS-Messungen wurde die Zweielektrodenanordnung für die chronoamperometrischen Untersuchungen mit einer Dreielektrodenanordnung ersetzt, welche die Referenzelektrode mit einbezieht. Eine Partikelmasse von 3 g wurde für alle Experimente verwendet und die Magnetfeldstärke wurde im Bereich von 0 bis 20 mT variiert, während alle anderen Parameter konstant gehalten wurden. In Abbildung 4.18A sind die Ergebnisse der Magnetfeldvariation für eine konstante Flussrate von 1 mL/min (9% Bettexpansion) dargestellt. Zusätzlich wurden als Referenz EIS-Messungen an einer Festbettelektrode durchgeführt, welche als Vergleich dienen sollten.

Die in Abbildung 4.18A und B dargestellten Nyquist-Plots deuten auf eine signifikante Änderung der elektrischen Eigenschaften der Partikelelektrode unter dem Einfluss der

Fluidisierung und des Magnetfeldes hin. Im hohen Frequenzbereich lässt sich ein konstanter Widerstand beobachten, welcher bei  $Z''(\omega)=0$  bestimmt werden kann. Dieser konstante Wert von ca.  $3 \Omega$  wird hauptsächlich durch den Widerstand der Stromleitung und durch den Widerstand des Elektrolyten verursacht [167, 168].



**Abbildung 4.18.:** Ergebnisse der EIS-Messungen der magnetisch stabilisierten Wirbelbettelektrode: Untersucher Frequenzbereich von 0,009 Hz bis 10 kHz für unterschiedliche Flussraten und Magnetfeldstärken. Die Abbildung zeigt die resultierenden Nyquist-Plots, in welchen der imaginäre Teil  $Z''(\omega)$  der Impedanz gegenüber dem Realteil  $Z'(\omega)$  dargestellt ist; A: Die EIS-Messungen wurden bei einer Flussrate von 1 mL/min und einer Magnetfeldstärke von 0, 10 und 20 mT durchgeführt. Der Nyquist-Plot des Festbettes wurde zum Vergleich auch dargestellt. Hierzu wurde bei einer Flussrate von 1 mL/min die Flussrichtung umgekehrt; B: Vergleich der EIS-Messungen bei den Flussraten von 1 und 2 mL/min und einer Magnetfeldstärke von 0 und 20 mT; Partikelmasse aller Versuchsdurchführungen: 3 g

Für alle Versuchsdurchführungen konnten gestauchte Halbkreise im Nyquist-Plot identifiziert werden, wobei die Ausdehnung des Halbkreises im Falle des Festbettes am geringsten ausfiel. Mit der Fluidisierung der Partikelelektrode vergrößert sich der Halbkreis signifikant, wobei sich der Halbkreis über den hohen bis mittleren Frequenzbereich (bis ca. 1 Hz) erstreckt. Gabrielli [1] konnte in seinen Studien eine ähnliche Charakteristik im Fall eines konventionellen Wirbelbettes beobachten. Des Weiteren konnte Gabrielli zeigen, dass die Vergrößerung der Halbkreise durch den verminderten Kontakt der Partikel bei höheren Flussraten verursacht wird [1, 139]. Für das untersuchte System in dieser Arbeit gilt die gleiche Erklärung. Hier vergrößert sich auch während der Fluidisierung der Elektrodenpartikel der ermittelte Halbkreis. Im Falle der Überlagerung der Wirbelschicht mit einem Magnetfeld, zeigt sich jedoch, dass die gestauchten Halbkreise wieder kleiner werden. Dies ist ein weiterer Beleg für die Verbesserung der Kontaktierung durch die magnetische Überlagerung der Wirbelschicht, sodass die Kontaktierung einen Zustand zwischen einem konventionellen Wirbelbett und einem Festbett annimmt. Hieraus resultiert, dass mit einer Magnetfeldstärke von 0, 10 und 20 mT der Durchmesser des gestauchten Halbkreises von  $38 \Omega$  auf  $32$  und  $26 \Omega$  sinkt. Der Einfluss des überlagerten Magnetfeldes von 20 mT zeigt eine Verringerung des Kontaktierungswiderstandes der Elektrodenpartikel von bis zu 42% des Ausgangswertes. Allerdings sollte die Interpretation der Parameter des Halbkreises vor-

sichtig erfolgen, da der Hochfrequenzbereich ebenfalls von der Metallelektrode beeinflusst wird. Ein besserer Anhaltspunkt für die verbesserte Leitfähigkeit bei der Anwendung eines Magnetfeldes, ist die signifikante Abnahme der imaginären Impedanz bei sehr niedrigen Frequenzen (9 mHz). Der Kehrwert dieses Wertes korreliert mit der effektiven Kapazität während der Impedanzmessung. Vergleicht man die Kehrwerte bei einer Magnetfeldstärke von 0 und 20 mT, zeigt eine grobe Abschätzung, dass die effektive Kapazität unter dem Einfluss eines Magnetfeldes von 20 mT um einen Wert von 100% steigt. Eine detaillierte Analyse der beteiligten Widerstände und Kapazitäten sind in Abschnitt 4.4.2.2 zu finden. Um diese Kapazitätssteigerung erklären zu können, muss davon ausgegangen werden, dass mehr Partikel im direkten Kontakt mit der Stromquelle sind. Diese Partikel laden sich kapazitiv bei einer sinusförmigen Spannung und einer Frequenz von 9 mHz auf, wobei bei einer niedrigen Frequenz die Aufladedauer einen wichtigen Einflussfaktor hat. Diese Zunahme der direkt kontaktierten Partikel korrespondiert gut mit dem Ladungstransport über die konduktiven Partikelketten, welche in unmittelbarer Nähe der Stromquelle angenommen werden (Region I in Abbildung 4.17A). Im Falle chronoamperometrischer Messungen wird der Widerstand durch das gesamte Partikelbett zwischen Arbeits- und Gegenelektrode beeinflusst. Dagegen werden die EIS-Messungen hauptsächlich durch lokale Partikelanordnungen in der Nähe der stationären Arbeitselektrode (Streckmetall zur Kontaktierung des Partikelbettes) beeinflusst.

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor auf die gemessene Impedanzmessungen, ist die Porosität der Wirbelbettartikel. Die verwendeten Partikel bestehen zu einem großen Anteil aus Aktivkohle. Für den Fall, dass ein elektrisches Potential auf die Partikel einwirkt, akkumulieren die Ionen des Elektrolyten in der elektrischen Doppelschicht an der inneren Oberfläche der porösen Partikel [167]. Dieser Effekt äußert sich durch den gestauchten Verlauf der Halbkreise [169, 170] und durch die hohe beobachtete Kapazität der Impedanzmessungen. Der niederfrequente Bereich des Nyquist-Plot wird charakterisiert durch eine nahezu gerade Linie nach dem ersten Halbkreis (siehe Abbildung 4.17A). Dabei weist der Steigungswinkel der Linie darauf hin, dass zwei kombinierte Effekte während der Impedanzmessung auftreten. Der Neigungswinkel von  $45^\circ$  ist ein Hinweis darauf, dass ein gekoppelter Diffusions- und Akkumulationsprozess der Ionen innerhalb des porösen Materials stattfindet [169, 171]. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Arbeit von Gabrielli [1, 139] zeigt, dass die Linie in dieser Arbeit nicht in eine vertikale Linie hinübergeht. In Gabriellis Studien fand dieses Verhalten in dem niederfrequenten Bereich für elektroinaktive Wirbelbetten statt. Die Gründe für diesen Unterschied sind zum einen, dass die innere Oberfläche und dadurch die Kapazität der porösen Partikel wesentlich größer sind als der unporösen, goldbeschichteten Partikel, welche Gabrielli verwendete. Hierdurch sind die Partikel von Gabrielli bei niedrigen Frequenzen rasch kapazitiv aufgeladen und erzeugen im Nyquist-Plot eine vertikale Linie. Die Kapazität der verwendeten Partikel in dieser Arbeit erreichen dagegen auch bei einer Frequenz von 0,009 Hz nicht ihr Li-

mit. Hierbei sollte erwähnt werden, dass die Frequenz von 0,009 Hz niedriger ist, als die niedrigste Frequenz, welche Gabrielli in seinen Studien untersuchte [1]. Zum anderen besteht ein wesentlicher Unterschied durch die Position der Gegenelektrode in dieser Arbeit bzw. der in Gabriellis Studien. In Gabriellis Arbeit wurde die Gegenelektrode über dem fluidisierten Partikelbett positioniert. Dagegen wurde in dieser Arbeit die Gegenelektrode am oberen Rand des Wirbelbettes platziert, sodass die Gegenelektrode immer noch im Kontakt mit den fluidisierten Partikeln war. Die Auswirkung dieses Unterschieds lässt sich am besten veranschaulichen, wenn man den Extremfall einer unendlich langen Periode eines Spannungssignals betrachtet, welcher einem Gleichstromsignal entspricht. In Abwesenheit elektrochemischer Reaktionen gleicht die Anordnung in Gabriellis Studien einem einfachen Kondensator, welcher im Nyquist-Plot eine vertikale Linie erzeugt. Im Gegensatz dazu erlaubt die Elektrodenanordnung in dieser Arbeit einen permanenten kleinen Strom bei einem Gleichstromsignal. Dieser durchgängige Strom wird durch den konvektiven Ladungstransport innerhalb des Wirbelbettes ermöglicht. Daher gleicht das System in dieser Arbeit für niederfrequente Frequenzen einem parallelen RC-Glied mit großen Ohmschen Widerstand  $R$ . Als Konsequenz daraus zeigt sich keine vertikale Linie im niederfrequenten Frequenzbereich, sondern vielmehr der Beginn eines zweiten großen Halbkreises, der durch eine leichte konkave Biegung der Linie verdeutlicht wird.

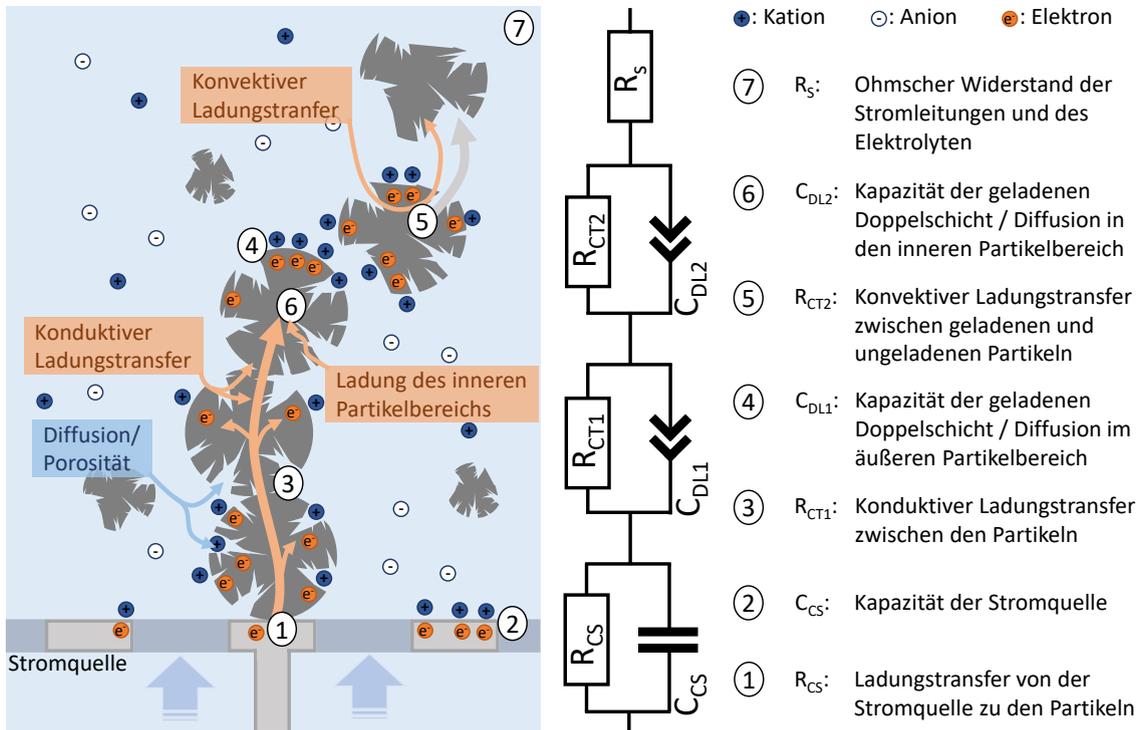
Zusätzlich zur Variation des Magnetfeldes wurde auch das Verhalten der Impedanzmessung bei einer höheren Flussrate, welche unter dem Einfluss eines Magnetfeldes von 0 und 20 mT steht, untersucht. In Abbildung 4.17B werden die Ergebnisse der Versuchsdurchführungen bei einer Flussrate von 1 und 2 mL/min verglichen. Im Prinzip zeigen die Ergebnisse des Nyquist-Plot im Vergleich eine ähnliche Charakteristik. Jedoch zeigen die gestauchten Halbkreise bei einer Flussrate von 2 mL/min im hohen und mittleren Frequenzbereich einen größeren Durchmesser, wodurch auf einen schlechteren Kontakt zwischen den Partikeln sowie zwischen den Partikeln und der Stromquelle geschlossen werden kann.

#### 4.4.2.2. Elektrisches Ersatzschaltbild der Wirbelbettelektrode

Gabrielli entwickelte in seinen Studien bereits ein elektrisches Ersatzschaltbild der Wirbelbettelektrode, welches auf einem „transmission line“ Modell beruht und eine hohe Komplexität aufweist [1]. Um in dieser Arbeit das nicht ideale Verhalten der porösen Partikel und die unterschiedliche Gegenelektrodenanordnung des Systems zu berücksichtigen, wurde ein neues elektrisches Ersatzschaltbild entwickelt. Dieses Ersatzschaltbild beruht hauptsächlich auf der Verwendung der sogenannten „constant phase“ Elemente, wodurch die benötigte Anzahl der Gesamtelemente reduziert werden kann (siehe Abbildung 4.19).

Alle experimentell ermittelten Daten konnten mit dem entwickelten Modell mit einem hohen Grad an Validität angepasst werden. Dabei lag für alle berechneten Anpassungen der experimentellen Daten, das Quadrat der berechneten Summe der gewichteten Residuen im

Bereich von  $10^{-4}$ . Die mathematische Berechnung wurde mit der Software Gamry Echem Analyst (Gamry Instruments, USA) durchgeführt. Ein Beispiel einer Anpassung kann Abbildung C.26 entnommen werden. Das elektrische Ersatzschaltbild in Abbildung 4.19 zeigt den Ladungstransport zwischen der Stromquelle und den Elektrodenpartikeln (1), den konduktiven Ladungstransport zwischen den Elektrodenpartikeln mit direktem Kontakt einer Partikelkette (3), den konvektiven Ladungstransport zwischen einem geladenen und ungeladenen Partikel ohne direkten Kontakt (5) und die resultierenden Widerstände des Elektrolyten sowie der Stromleitungen (7).



**Abbildung 4.19.:** Schematische Darstellung des Ladungstransportes innerhalb einer Wirbelbettelektrode und des zugrundeliegenden elektrischen Ersatzschaltbildes

### Ladungstransport: Stromquelle und Elektrodenpartikel

In den Studien von Sabacky [6] wurde der „conductive mechanism“ als Hauptmechanismus vorgestellt, welcher für Ladungstransport innerhalb eines Wirbelbettes verantwortlich ist. Hier wird, wie schon in den vorherigen Abschnitten erwähnt, die Ladung durch den direkten Kontakt der Partikel mit der Oberfläche der Stromquelle weitergegeben. Aber auch Partikel, welche im direkten Kontakt mit der Stromquelle sind, können ihrerseits einen Leitungspfad im Kontakt mit anderen Partikeln erzeugen. Neben dem Widerstand des direkten Partikel-Elektroden Kontaktes und des Partikel-Partikel Kontaktes, beeinflusst die Kapazität der elektrischen Doppelschicht der Elektroden- und Partikeloberfläche die Impedanz des frequenzabhängigen Systems. Im mittleren und hohen Frequenzbereich ist die Periode des sinusförmigen Spannungssignals zu kurz, als dass die Ionen längere Distanzen in die innere Struktur der porösen Partikel diffundieren könnten. Diese Überle-

gung zeigt, dass in erster Näherung nur die Elektrodenoberfläche und die Außenfläche der direkt kontaktierten Partikel zur effektiven Kapazität beitragen. Das Zusammenspiel des Widerstandes und der Auf- bzw. Entladung der Kapazität führt zu einem Halbkreis in dem Nyquist-Plot. Das gleiche Impedanzverhalten des parallelen R-C Elements ist bekannt für viele leitfähige poröse Systeme. Als Beispiel können double-layer capacitors [168], carbon flow electrodes [107] und konventionelle Wirbelbettelektroden [1, 139, 144, 145, 146] genannt werden. In dem entwickelten elektrischen Ersatzschaltbild unterscheidet man zwischen dem ersten und zweiten R-C Element. Das erste R-C Element wird durch die Stromquelle, welche aus Metall besteht, selbst geformt. Das zweite R-C Element wird durch die äußere Region der porösen Partikel beeinflusst, wobei diese Partikel im direkten Kontakt mit der Stromquelle sind. Das erste R-C Element kann dem Hochfrequenzbereich zugeordnet werden und hat aufgrund der glatten Oberfläche ideale kapazitive Eigenschaften. Im Gegensatz zu dem ersten idealen R-C Element wird im zweiten Bereich des Ersatzschaltbildes ein sogenanntes „constant phase“ Element (CPE) verwendet, um das nicht ideale kapazitive Verhalten der Partikelelektrode zu beschreiben. Das nicht ideale kapazitive Verhalten poröser Materialien resultiert im Nyquist-Plot in gestauchten Halbkreisen [169, 170, 171]. Zusätzlich sollte erwähnt werden, dass der Nyquist-Plot keine genaue Unterscheidung zwischen dem ersten R-C Element und dem zweiten R-CPE Element erlaubt. Die Unterscheidung im Modell dient eher der Visualisierung und Generalisierung.

Des Weiteren wurde ein drittes R-C Element bzw. R-CPE Element in dem elektrischen Ersatzschaltbild hinzugefügt, welches den Ladungstransport innerhalb der porösen Partikel für Frequenzen  $< 1$  Hz beschreibt. Der Ladungsprozess ist charakterisiert durch die Diffusion der Ionen der Elektrolytlösung in den Partikelporen. Hierdurch lagern sich die Ionen innerhalb der elektrischen Doppelschicht der Mikroporen an, die mit den Meso- und Makroporen verbunden sind und in denen die Diffusion stattfindet [168]. Die Antwort eines kombinierten Diffusions- und Akkumulationsprozesses bei einer EIS-Messung kann durch ein CPE-Element beschrieben werden, welches einen Exponenten von 0,5 hat [107, 169, 171, 172]. Das CPE-Element wurde ebenso parallel zu einem Widerstand geschaltet, sodass der hauptsächlich konduktive Ladungstransport innerhalb des Systems weiter ermöglicht wird. Der konvektive Ladungstransport, welcher bei Partikeln mit einer größeren Distanz auftritt, trägt nur minimal zum Gesamtstrom der EIS-Messungen bei. Hier ist der Strompfad zwischen der Arbeitselektrode und den Partikeln durch hohe Widerstände im  $k\Omega$  Bereich gekennzeichnet (siehe Abbildung 4.17A). Dadurch wird die Form des Nyquist-Plots größtenteils durch das lokale Wirbelbett in der Nähe der Stromquelle dominiert. Im Vergleich zu den chronoamperometrischen Untersuchungen würde der durch die EIS-Messung charakterisierte Bereich Region I in Abbildung 4.17A entsprechen.

### Diskussion der berechneten Parameter des elektrischen Ersatzschaltbildes

Die Daten der EIS-Messungen wurden mit dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Modell angepasst (siehe Tabelle 4.3). Die Daten zeigen, inwiefern die angewendete Flussrate und magnetische Überlagerung des Wirbelbettes die Widerstands- und Kapazitätswerte beeinflusst. Im Falle der CPE-Elemente, wurde die Berechnung der Kapazität nach Gleichung 3.12 durchgeführt.

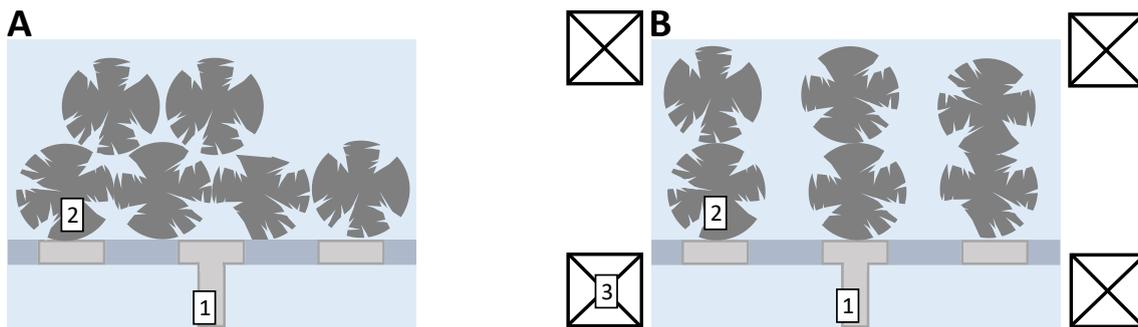
**Tabelle 4.3.:** Berechnete Parameter des elektrischen Ersatzschaltbildes der EIS-Studien  
Flussrate: 1 mL/min

Magnetfeld (mT):	$R_S$ ( $\Omega$ )	$R_{CS}$ ( $\Omega$ )	$C_{CS}$ (mF)	$R_{CT1}$ ( $\Omega$ )	$C_{DL1}$ (mF)	$R_{CT2}$ ( $\Omega$ )	$C_{DL2}$ (F)
0	2,9	8,3	5,4	37,5	1,1	1166	0,5
10	2,9	7,9	3,8	23,5	0,7	550	1,4
20	3,0	8,3	2,6	19,3	0,4	523	2,2

Flussrate: 2 mL/min

Magnetfeld (mT):	$R_S$ ( $\Omega$ )	$R_{CS}$ ( $\Omega$ )	$C_{CS}$ (mF)	$R_{CT1}$ ( $\Omega$ )	$C_{DL1}$ (mF)	$R_{CT2}$ ( $\Omega$ )	$C_{DL2}$ (F)
0	3,0	8,1	7,0	37,6	1,6	1220	0,48
20	3,0	7,8	3,9	24,9	1,0	530	1,02

Erwartungsgemäß ist der Widerstand  $R_S$  der Stromleitungen und der ionischen Elektrolytlösung annähernd konstant bei einem Wert von 3  $\Omega$ . Wie bereits erwähnt, stellt in einer idealen Vorstellungsweise der erste Halbkreis den Widerstand des direkten Metall-Partikelkontakts sowie die Kapazität der Metallelektrode dar. Diese Vermutung wird durch die Beobachtung der Daten in Tabelle 4.3 bestätigt. Hier ergibt sich durch die magnetische Überlagerung und durch die Anwendung einer höheren Flussrate keine Änderung in dem Widerstandswert  $R_{CS}$ . Der Widerstandswert bleibt bei einer Flussrate von 1 und 2 mL/min und im untersuchten Magnetfeldstärkebereich von 0 bis 20 mT nahezu konstant bei 8  $\Omega$ . Allerdings sind die berechneten Kapazitätswerte  $C_{CS}$  im mF Bereich und nicht im erwarteten Bereich von 100  $\mu\text{F}$ . Eine Kapazität von 100  $\mu\text{F}$  würde sich für den Fall einer Elektrodenoberfläche von 4  $\text{cm}^2$  ergeben, wenn die Metallelektrode für Metalloberflächen typischen spezifischen Kapazitätswert von ca. 25  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  hat [173]. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Kapazität  $C_{CS}$  nicht nur von der Metallelektrode beeinflusst wird, sondern auch von der ersten Partikelschicht, welche im direkten Kontakt mit der Stromquelle steht. Eine eher spekulative Annahme könnte die fallende Tendenz der berechneten  $C_{CS}$  Werte unter Einfluss eines Magnetfeldes erklären. Wenn das Wirbelbett mit einem Magnetfeld überlagert wird, nehmen die Partikel durch Kettenbildung entlang der magnetischen Feldlinien eine geordnete Struktur ein, wobei sich die Ketten untereinander jedoch leicht abstoßen. Hierdurch verringert sich aber die Anzahl der Partikel, die die Stromquelle direkt berühren. Eine schematische Darstellung dieses Verhaltens wird in Abbildung 4.20 gezeigt.



**Abbildung 4.20.:** Partikelanordnung der an der Elektrodenoberfläche eines Wirbelbetts mit (B) bzw. ohne (A) magnetischer Überlagerung; Der Einfluss des Magnetfeldes reduziert die Anzahl der Partikel, welche direkten Kontakt mit der Elektrodenoberfläche haben; 1: Stromquelle; 2: Magnetische Elektrodenpartikel; 3: Elektrospeule

Ein anderes Verhalten zeigt sich bei der Betrachtung der berechneten Parameter der äußeren ( $R_{CT1}/C_{DL1}$ ) und inneren ( $R_{CT2}/C_{DL2}$ ) Schalen der Partikel, welche über Partikel-Partikel Kontakte entlang ausgedehnter Ketten mit der Stromquelle verbunden sind. Unter dem magnetischen Einfluss verringern sich die ermittelten Widerstandswerte. Wird dagegen die Flussrate von 1 auf 2 mL/min erhöht, bleiben die Widerstandswerte annähernd konstant. Dies verdeutlicht den direkten Einfluss des Magnetfeldes auf den leitfähigen Partikel-Partikel Kontakt in der Nähe der Stromquelle. Unter dem Einfluss des Magnetfeldes formen die Partikel magnetische Dipole und es kommt zur gegenseitigen Anziehung der Partikel. Infolgedessen richten sich die Partikel entlang der Magnetfeldlinien aus und zeigen einen verbesserten Kontakt untereinander. Ein stärkeres Magnetfeld verursacht einen größeren Einfluss auf den berechneten Widerstandswert. Bei einer Flussrate von 1 mL/min und einem Magnetfeld von 10 und 20 mT, wird der Widerstand  $R_{CT1}$  um 37 und 49% reduziert. Der Widerstand  $R_{CT2}$  zeigt dabei die gleiche Abhängigkeit. Hier wird bei einer Flussrate von 1 mL/min der Widerstand um 55% reduziert, wenn das Magnetfeld von 0 auf 20 mT erhöht wird. Die Wirkung des Magnetfeldes ist noch ausgeprägter, wenn der berechnete Parameter  $C_{DL2}$  betrachtet wird. Dabei repräsentiert der Parameter  $C_{DL2}$  die Summe der Kapazität der inneren Schalen aller Partikel, die über die Partikelketten Kontakt mit der Stromquelle haben. Im Gegensatz zu dem Widerstandsparameter  $R_{CT2}$ , welcher ein Maß für die Stärke des Partikel-Partikel Kontaktes ist, ist der Parameter  $C_{DL2}$  ein grobes Maß für die Gesamtanzahl der Partikel im direkten Kontakt mit der Stromquelle. Betrachtet man den Wert  $C_{DL2}$  in Tabelle 4.3 zeigt sich, dass bei einer Flussrate von 1 mL/min und unter Anwendung einer Magnetfeldstärke von 20 mT der Wert  $C_{DL2}$  um einen Faktor von Vier vergrößert wird. Bei einer Flussrate von 2 mL/min wird der Parameter  $C_{DL2}$  bei einem Magnetfeld von 20 mT nur um einen Faktor von Zwei vergrößert. Dies verdeutlicht, dass die Formation der Partikelketten bei höheren Flussraten schnell gestört wird. Des Weiteren belegen die Ergebnisse, dass die EIS-Messungen und das entwickelte Ersatzschaltbild mit dem Vergleich der berechneten Parameter  $C_{DL2}$  und der effektiven Elektrodenoberfläche, welche für das Reaktionssystem

bei einer elektrochemischen Reaktion bestimmt wurde (siehe Abschnitt 4.3.3.2), gut korrelieren. In Abschnitt 4.3.3.2 konnte bei einer Flussrate von 1 ml/min sowie durch die Anwendung eines Magnetfeldes von 20 mT die effektive Elektrodenoberfläche (korreliert mit der Anzahl der effektiven Partikel) um einen Faktor von Vier vergrößert werden. Im Falle einer Flussrate von 2 mL/min reduzierte sich dieser Faktor auf Zwei. Folglich sind die ermittelten Faktoren praktisch identisch mit denjenigen, die für die Kapazität  $C_{DL2}$  bestimmt wurden. Dies belegt die Aussagekraft der schnellen und einfach durchführbaren EIS-Messungen zur Vorhersage der Wirksamkeit eines partikelbasierten Reaktorsystems.

#### 4.4.3. Fazit

Um den elektrischen Widerstand der magnetisch beeinflussten Wirbelbettelektrode zu untersuchen, wurden chronoamperometrische und elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) Messungen ausgeführt. In den chronoamperometrischen Untersuchungen, in denen der ohmsche Gesamtwiderstand des Wirbelbettes zwischen zwei Elektroden gemessen wurde, zeigte ein Magnetfeld von 20 mT keinen starken Effekt auf die Leitfähigkeit. Bei einer Flussrate von 1 mL/min und einer Partikelmasse von 3 g konnte der magnetische Einfluss den elektrischen Widerstand um nur 15% verbessern. Im Gegensatz dazu, wird bei den EIS-Messungen nur ein kleiner Bereich des Wirbelbettes mit geringem Abstand zur Kontaktierung (Metallelektrode) in Abhängigkeit der Frequenz untersucht. Durch die Anwendung einer Magnetfeldstärke von 20 mT konnte bei einer Flussrate von 1 mL/min der Widerstand des Partikel-Partikel Kontaktes um 49% verbessert werden. Eine noch ausgeprägtere Wirkung hat das Magnetfeld auf die elektrische Kapazität des Wirbelbettes in der Nähe der Stromquelle. Die elektrische Kapazität korreliert mit der Partikelanzahl, welche effektiv mit der Stromquelle kontaktiert ist und zeigt unter dem Einfluss eines Magnetfeldes eine Vervierfachung. Dieser Faktor konnte auch bei der Berechnung der kapazitiven Aufladung der Elektrodenpartikel in den chronoamperometrischen Untersuchungen bestimmt werden (siehe Abbildung C.27). Auch zeigt dieser Wert eine gute Übereinstimmung mit der Studie in Unterkapitel 4.3, in der der Einfluss eines überlagerten Magnetfeldes auf die effektive Elektrodenoberfläche während einer elektrochemischen Reaktion untersucht wurde. Der Teilbereich dieser Arbeit belegt die Vorteile einer magnetisierbaren fluidisierten Partikelelektrode und die Aussagekraft von schnell durchführbaren EIS-Messungen zur Vorhersage der Leistungssteigerung, die durch die Anwendung eines externen Magnetfeldes erzielt werden kann.

## 4.5. Einfluss suspendierter Feststoffe auf Wirbelbettelektroden

Die technische Anwendung von Wirbelbettelektroden wurde in der Literatur schon für viele Bereiche untersucht, wie zum Beispiel Metallurgie, Wasseraufbereitung sowie für elektrochemische Redoxprozesse. Dabei haben Wirbelbettelektroden großes Interesse in Bezug auf den verbesserten Stoffübergang sowie für die Vergrößerung der aktiven Elektrodenoberfläche geweckt [128]. Ein Aspekt der hierbei aber bisher nur sehr wenig Beachtung fand, ist der Einfluss von nichtleitenden, suspendierten Feststoffen innerhalb einer Reaktionslösung auf die Effizienz von Wirbelbettelektroden. Fest gepackte Partikelelektroden neigen bei hohen suspendierten Feststoffkonzentrationen zu einer Verblockung des Reaktionssystems. Dagegen zeigen Wirbelbettelektroden eine Toleranz gegenüber suspendierten Feststoffen innerhalb elektrochemischer Reaktionslösungen, da diese ungehindert durch das Wirbelbett passieren können, ohne dass es zu einer Verblockung des Systems kommt. In diesem Abschnitt wird der Einfluss von suspendierten, nichtleitenden Feststoffen auf die elektrochemische Umsetzung sowie die elektrischen Leitfähigkeit der Wirbelbettelektrode untersucht. Teile dieser Ergebnisse wurden veröffentlicht [174] und sind, auf Grundlage der Publikation, frei übersetzt.

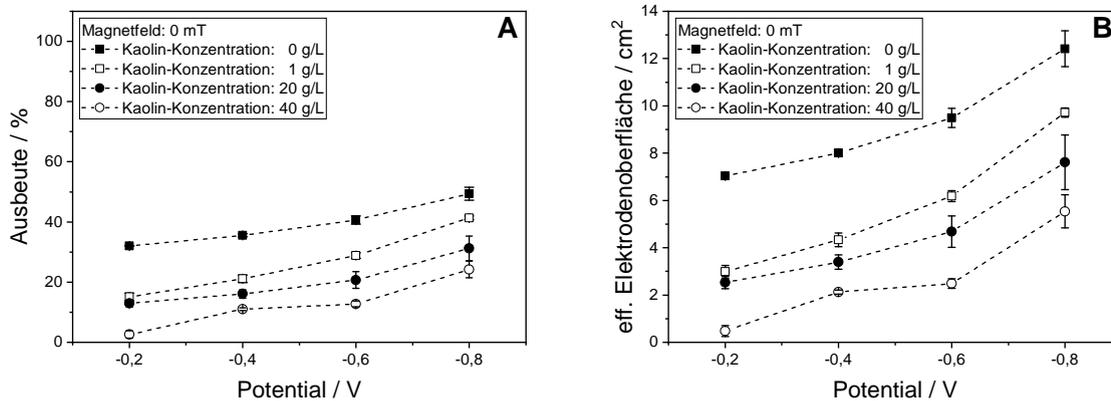
### 4.5.1. Einfluss feststoffhaltiger Reaktionslösungen

Der Einfluss feststoffhaltiger Reaktionslösungen auf den elektrochemischen Umsatz sowie auf die effektive Elektrodenoberfläche wurde bei unterschiedlichen Feststoffkonzentration von 0, 1, 20 und 40 g/L untersucht. Als Feststoff wurde Amberger-Kaolin verwendet, ein elektroinaktiver Stoff. Im Vergleich zu den Elektrodenpartikeln (mittlere Partikelgröße von 175  $\mu\text{m}$ ) hatte die Substanz Kaolin eine wesentlich kleinere mittlere Partikelgröße von 8,5  $\mu\text{m}$ , sodass der suspendierte Feststoff frei durch das Wirbelbett passieren kann. Die elektrochemische Umsetzung wurde in der Arbeitselektrodenkammer untersucht, in welcher die Elektrodenoberfläche mittels Elektrodenpartikel vergrößert ist. In der Arbeitselektrodenkammer wurde Kaliumferricyanid reduziert und in der Gegenelektrodenkammer wurde Kaliumferrocyanid oxidiert. In den vorherigen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass im Falle des verwendeten elektrochemischen Wirbelbettelektrodenreaktors Elektrodenpartikelmassen über 3 g keinen signifikanten Einfluss auf die elektrochemische Umsetzung besitzen. Somit wird in diesem Abschnitt eine Elektrodenpartikelmasse von 3 g als Wirbelbettelektrode verwendet. Die Reduktion der 3 mM Kaliumferricyanid-Lösung wurde bei unterschiedlichen Potentialen von -0,2, -0,4, -0,6 und -0,8 V sowie bei einer Flussrate von 1 mL/min untersucht. In vorhergegangenen Abschnitten konnte zudem gezeigt werden, dass eine magnetische Überlagerung der Wirbelbettelektrode die elektrochemische Umsetzung sowie die Leitfähigkeit der Elektrode verbessert. In diesem Abschnitt wird daher auch der Effekt der magnetischen Überlagerung in Anwesenheit nichtleitender Partikelsuspensionen untersucht. Zur Untersuchung des magnetischen Einflusses wurde das Wirbelbett mit einer Magnetfeldstärke von 0 und 20 mT überlagert. Die Ergebnisse

der magnetisch nicht-überlagerten und magnetisch überlagerten Versuchsreihen können Abbildung 4.22 und 4.21 entnommen werden. Die Expansion des Wirbelbettes betrug bei einer Flussrate von 1 mL/min ohne magnetische Überlagerung 9% und wurde unter dem Einfluss eines Magnetfeldes auf 6% reduziert.

#### 4.5.1.1. Ohne magnetische Überlagerung der Partikelelektrode

Die Ergebnisse der elektrochemischen Reduktion einer 3 mM Kaliumferricyanid-Lösung mittels einer Wirbelbettelektrode sowie in Anwesenheit nichtleitender Feststoffpartikel sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Die resultierenden Ströme der elektrochemischen Umsetzung wurden in einer Dreifachbestimmung aus drei unabhängigen Experimenten ermittelt. Des Weiteren zeigen die Experimente eine hohe Reproduzierbarkeit mit einer geringen Standardabweichung. Um den Einfluss der Anwesenheit nichtleitender Feststoffe innerhalb des Wirbelbettelektrode zu untersuchen, wurde als Referenz zusätzlich die elektrochemische Umsetzung mit einer feststofffreien Reaktionslösung durchgeführt.



**Abbildung 4.21.:** Untersuchung des Einflusses von nichtleitenden Feststoffen auf die elektrochemische Reduktion von Kaliumferricyanid mittels einer nicht magnetisch überlagerten Wirbelbettelektrode: A: Erzielte elektrochemische Umsetzung in Abhängigkeit des angelegten Potentials; B: Berechnete effektive Elektrodenoberfläche der Wirbelbettelektrode; Die Versuchsreihe wurde bei unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen von 0, 1, 20 und 40 g/L, bei einer Flussrate von 1 mL/min und bei den Potentialen -0,2, -0,4, -0,6 und -0,8 V durchgeführt. Als Feststoff wurde die nichtleitende Substanz Amberger-Kaolin verwendet. Mit der Zunahme der Feststoffkonzentration in der Arbeitselektrodenkammer sinken die ermittelten elektrochemischen Umsätze sowie die effektiven Elektrodenoberflächen; Elektrolyt: 1 M KCl-Lösung; Referenzelektrode: Ag-AgCl

Betrachtet man die Ergebnisse der feststofffreien Reaktionslösung in Abbildung 4.21A, zeigt sich, dass im Potentialbereich von -0,2 bis -0,8 V der elektrochemische Umsatz mit einem sinkenden Potential (größere Potentialdifferenz gegenüber dem Ruhepotential der elektrochemischen Reaktion von 0,25 V) steigt. Zum Beispiel, kann bei einer Flussrate von 1 mL/min, sowie bei den Potentialen -0,2 und -0,6 V, eine elektrochemische Umsetzung von 32 bzw. 41% ermittelt werden. Wird zudem das Potential von -0,8 V berücksichtigt, kann eine elektrochemische Umsetzung von 49% berechnet werden.

In Abschnitt 4.3.3.2 konnte gezeigt werden, dass die Potentialabhängigkeit der elektrochemischen Umsetzung auf zwei Hauptladungstransportmechanismen, dem konduktiven und konvektiven Ladungstransport, innerhalb der Wirbelbettelektrode zurückzuführen ist. Der konduktive Ladungstransportmechanismus beruht auf der zufälligen Ausbildung von Partikelketten, wodurch ein Leitungspfad innerhalb der Wirbelbettelektrode entsteht [6]. Der konvektive Ladungstransportmechanismus beruht dagegen darauf, dass die Elektrodenpartikel im Kontakt mit einer Stromquelle kapazitiv geladen werden [10]. Nachdem die Elektrodenpartikel kapazitiv geladen wurden, können die Partikel durch Konvektion ihre Position ändern und ihre Ladung durch den zufälligen Kontakt mit anderen Elektrodenpartikeln teilen. Des Weiteren konnte nachgewiesen werden, dass innerhalb der Wirbelbettelektrode ein starker Potentialverlust durch den hohen Ohmschen Widerstand der Partikelelektrode verursacht wird (siehe Abschnitt 4.4.1). Dabei wird durch den hohen ohmschen Widerstand der Partikelelektrode der konduktive Ladungstransport stark beeinflusst, sodass durch den starken Potentialverlust innerhalb der Wirbelbettelektrode nur ein kleiner Anteil der Elektrodenpartikel, welche sich in der Nähe der Stromquelle in Form eines Streckmetalls befinden, an der elektrochemischen Umsetzung teilnehmen kann.

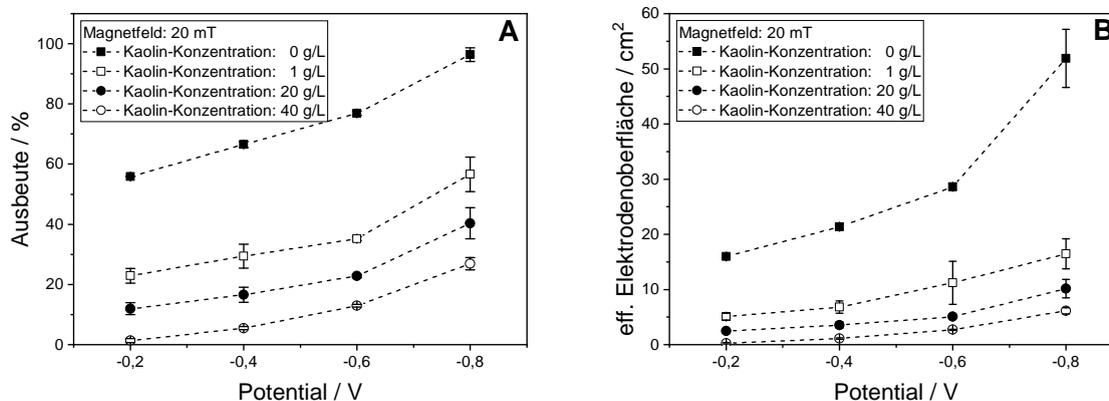
Betrachtet man die Ergebnisse, welche mit einer feststoffhaltigen Reaktionslösung ermittelt wurden, zeigt sich eine Charakteristik ähnlich der Ergebnisse der feststofffreien Reaktionslösung (siehe Abbildung 4.21A). Ein Unterschied lässt sich dagegen in den Werten der erreichten elektrochemischen Umsetzung ermitteln. Für den untersuchten Potentialbereich von  $-0,2$  bis  $-0,8$  V sinkt die elektrochemische Ausbeute mit steigender Kaolin-Konzentration von 0 bis 40 g/L. Hierdurch reduziert sich, zum Beispiel bei einem Potential von  $-0,8$  V sowie bei den Feststoffkonzentrationen von 1, 20 und 40 g/L, die elektrochemische Ausbeute, ausgehend von einer feststofffreien Reaktionslösung, von 49% auf 41%, 31%, und 24%. Die feststoffhaltige Reaktionslösung kann durch die Wirbelbettelektrode ungehindert passieren und führt zu keiner Verblockung des Systems. Auf den ersten Blick sollte die Anwesenheit eines elektrochemisch inerten, suspendierten Feststoffes innerhalb der Reaktionslösung keinen Einfluss auf das System einer Wirbelbettelektrode haben, wobei diese Überlegung für den Fall der untersuchten kleinen Fraktionen der Feststoffvolumina gilt. Die Ergebnisse in Abbildung 4.21A verdeutlichen aber, dass eine feststoffhaltige Reaktionslösung einen starken Einfluss auf den elektrochemischen Umsetzungsprozess hat. Bei einer Feststoffkonzentration von 1 g/L ( $-0,8$  V) wird die elektrochemische Umsetzung um 16% reduziert. Betrachtet man eine Feststoffkonzentration von 40 g/L, zeigt sich ein noch ausgeprägteres Verhalten. Hier wird die elektrochemische Umsetzung um bis zu 51% reduziert. Vermutlich liegt dieses Verhalten darin begründet, dass die nichtleitenden Feststoffpartikel die Kontaktierung der Elektrodenpartikel untereinander beeinflussen, sodass nur eine kleinere Fraktion der Elektrodenpartikel an der elektrochemischen Umsetzung teilnehmen kann.

Der Anteil der Elektrodenpartikel, welche an der elektrochemischen Umsetzung teilnehmen, kann über die Berechnung der effektiven Elektrodenoberfläche abgeschätzt werden. Dabei basiert die Berechnung auf der Annahme, dass ein maximaler Konzentrationsgradient bzw. ein maximaler Stoffübergang zwischen der Partikeloberfläche und der umliegenden Reaktionslösung existiert, sodass die Eduktkonzentration an der Elektrodenoberfläche gegen Null geht. Hierdurch kann die berechnete effektive Elektrodenoberfläche als minimaler Wert angesehen werden. Abbildung 4.21B zeigt die Ergebnisse der berechnete effektiven Elektrodenoberfläche, welche auf den Ergebnissen in Abbildung 4.21A basieren. Durch das nicht lineare Verhältnis der elektrochemischen Ausbeute und der effektiven Elektrodenoberfläche sind die Unterschiede mit und ohne Anwesenheit suspendierter Feststoffpartikel in Abbildung 4.21B noch ausgeprägter. In der Versuchsreihe mit einer Feststoffkonzentration von 0 g/L und einem Potential von -0,2 und -0,8 V kann eine effektive Elektrodenoberfläche von 7 und 12,5 cm<sup>2</sup> berechnet werden. Wird die Feststoffkonzentration auf 1 g/L bzw. 40 g/L erhöht, kann dagegen eine effektive Elektrodenoberfläche von 3 und 10 cm<sup>2</sup> (-0,2 V) bzw. 0,5 und 5,5 cm<sup>2</sup> (-0,8 V) ermittelt werden. Das Verhalten der berechneten effektiven Elektrodenoberfläche verdeutlicht, dass die nichtleitenden Feststoffpartikel innerhalb der Reaktionslösung den Reaktionsprozess nachhaltig beeinflussen. Auf der einen Seite wird durch die suspendierten Feststoffpartikel die zufällige Partikelkettenbildung behindert, sodass sich kleinere Partikelkettenlängen innerhalb der Wirbelbettelektrode ausbilden. Hierdurch wird ein kleinerer Anteil des Elektrodenbettes elektrisch geladen. Auf der anderen Seite beeinflussen die nichtleitenden Feststoffpartikel womöglich den kapazitiven Ladungstransport. Der kapazitive Ladungstransport beruht auf die Ladungsweitergabe durch den zufälligen Kontakt eines geladenen und ungeladenen Partikels, welche sich in ständiger Bewegung befinden. Formen dagegen die nichtleitenden Feststoffpartikel eine dünne Schicht zwischen zwei kollidierenden Elektrodenpartikeln, kann keine Ladungsweitergabe stattfinden. Letztendlich führt die Anwesenheit von Feststoffpartikeln innerhalb der Reaktionslösung bei einem Potential von -0,8 V und einer Feststoffkonzentration von 1 g/L zu einer prozentualen Reduktion der effektiven Elektrodenoberfläche von 22%. Bei einer Feststoffkonzentration von 40 g/L wird dagegen die effektive Elektrodenoberfläche auf 55% des Ausgangswertes reduziert.

#### 4.5.1.2. Mit magnetischer Überlagerung der Partikelelektrode

Zusätzlich zu den Versuchsreihen in welcher der Effekt einer feststoffhaltigen Reaktionslösung auf eine reguläre Wirbelbettelektrode untersucht wurde, wurde der Einfluss einer feststoffhaltigen Reaktionslösung auf eine magnetisch stabilisierte Wirbelbettelektrode evaluiert. Hierfür wurde die Wirbelbettelektrode mit einem Magnetfeld von 20 mT überlagert, welches mit einer Helmholtz-Spule erzeugt wurde. Zur Untersuchung des Einflusses der suspendierten Feststoffpartikel, wurden die komplementären Versuchsbedingungen zur Versuchsreihe ohne magnetische Überlagerung angewendet. Zudem wurde als Referenz

eine Versuchsreihe ohne suspendierte Feststoffpartikel durchgeführt.



**Abbildung 4.22.:** Untersuchung des Einflusses von nichtleitenden Feststoffpartikeln auf die elektrochemische Reduktion von Kaliumferricyanid mittels einer magnetisch überlagerten Wirbelbettelektrode: A: Erzielte elektrochemische Umsetzung in Abhängigkeit des angelegten Potentials; B: Berechnete effektive Elektrodenoberfläche der Wirbelbettelektrode; Die Versuchsreihe wurde bei unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen von 0, 1, 20 und 40 g/L, bei einer Flussrate von 1 mL/min und bei den Potentials -0,2, -0,4, -0,6 und -0,8 V durchgeführt. Die Magnetfeldstärke des überlagerten Magnetfeldes wurde für die Versuchsreihe konstant auf 20 mT gehalten. Als Feststoff wurde die nichtleitende Substanz Amberger-Kaolin verwendet. Mit der Zunahme der Feststoffkonzentration in der Arbeitselektrodenkammer sinken die ermittelten elektrochemischen Umsätze sowie die effektiven Elektrodenoberflächen; Elektrolyt: 1 M KCl-Lösung; Referenzelektrode: Ag-AgCl

Abbildung 4.22A und B veranschaulicht deutlich den Einfluss der feststoffhaltigen Reaktionslösung sowie den Einfluss einer magnetisch überlagerten Wirbelbettelektrode auf die elektrochemische Umsetzung bzw. auf die effektive Elektrodenoberfläche des Reaktionssystems. In dem Referenzversuch, welcher ohne suspendierte Feststoffpartikel durchgeführt wurde, konnte bei einem Potential von -0,8 V eine elektrochemische Umsetzung von bis zu 94% ermittelt werden. Werden Kaolin Partikel mit einer Konzentration von 1, 20 und 40 g/L der Reaktionslösung zugeführt, reduziert sich die elektrochemische Ausbeute auf 57, 40 und 27%. Dies verdeutlicht, dass auch im Falle einer magnetisch stabilisierten Wirbelbettelektrode die Feststoffpartikel den elektrochemischen Umsetzungsprozess beeinflussen. Unter Betrachtung der Ergebnisse von Abschnitt 4.3 und 4.4 lag zunächst die Vermutung nahe, dass die magnetische Stabilisierung der Wirbelbettelektrode die Kontaktierung der einzelnen Elektrodenpartikel unabhängig vom Feststoffanteil in der Reaktionslösung verbessert. Abbildung 4.22A zeigt jedoch ein anderes Verhalten. Mit steigender Feststoffpartikelkonzentration der Reaktionslösung reduziert sich die ermittelte elektrochemische Ausbeute auch im Falle einer magnetischen Überlagerung drastisch.

Betrachtet man die effektive Elektrodenoberfläche verdeutlicht sich der Einfluss der nichtleitenden Feststoffpartikel (siehe Abbildung 4.22B). Wenn die Reaktionslösung keine suspendierten Feststoffpartikel enthält, kann bei einem Potential von -0,8 V eine effektive Elektrodenoberfläche von 50 cm<sup>2</sup> ermittelt werden. In Abschnitt 4.3 konnte ein

ähnlicher Wert für die gleichen Versuchsparameter bestimmt werden. Wird dagegen die Reaktionslösung mit einer Feststoffpartikelkonzentration von 1 g/L vermischt, reduziert sich die effektive Elektrodenoberfläche auf 16,5 cm<sup>2</sup>. Hierdurch zeigt sich, dass bereits eine Feststoffkonzentration von 1 g/L innerhalb der Reaktionslösung einen deutlichen Effekt auf die Ladungstransportmechanismen der Wirbelbettelektrode aufweist, sodass nur noch 30% der ursprünglichen effektiven Elektrodenoberfläche für die elektrochemische Umsetzung zur Verfügung steht.

Ein weiterer interessanter Aspekt ergibt sich durch die Betrachtung des Verhaltens der suspendierten Feststoffpartikel in Bezug auf den elektrochemisch aktiven Bereich der Wirbelbettelektrode. Der elektrochemisch aktive Bereich der Wirbelbettelektrode kann aus dem Vergleich der effektiven Elektrodenoberfläche und der theoretischen Gesamtelektrodenoberfläche gewonnen werden. Entsprechend der Herleitung in Abschnitt 4.3.3.2 wurde die Gesamtelektrodenoberfläche der Wirbelbettelektrode unter der Annahme berechnet, dass die Elektrodenpartikel eine sphärische Form, eine mittlere volumetrische Partikelgröße von 175 µm und eine Partikeldichte von 2000 kg/m<sup>3</sup> haben. Bei einer Partikelmasse von 3 g berechnete sich aus den genannten Parametern eine theoretische Gesamtelektrodenoberfläche von 500 cm<sup>2</sup>. Diese einfache Abschätzung zeigt, dass in dem besten Fall einer feststofffreien Reaktionslösung, in welcher ein Potential von -0,8 V und eine Magnetfeldstärke von 20 mT angewendet wurde, nur 10% der theoretisch verfügbaren Elektrodenoberfläche an der elektrochemischen Umsetzung teilnimmt. Für die genannten Parameter kann eine Gesamtwirbelbetthöhe von 50 mm ermittelt werden. Die Wirbelbetthöhe des elektrochemisch aktiven Bereiches entspricht dabei einem Wert von 5 mm. Wird die gleiche Überlegung und Berechnung auf die Versuchsdurchführungen mit einer feststoffhaltigen Reaktionslösung übertragen, zeigt sich, dass für den Fall einer magnetisch stabilisierten Wirbelbettelektrode die Kaolinkonzentration von 1 bzw. 40 g/L die aktive Elektrodenoberfläche auf 3,3% bzw. 1,2% der theoretischen Gesamtelektrodenoberfläche reduziert. Die Wirbelbetthöhe des elektrochemisch aktiven Bereiches entspricht hier einem Wert von 1,6 mm (Kaolinkonzentration: 1 g/L) bzw. 0,6 mm (Kaolinkonzentration: 40 g/L).

Aus dem Vergleich der Ergebnisse der regulären (siehe Abbildung 4.21) und der magnetisch stabilisierten Wirbelbettelektrode (siehe Abbildung 4.22) kann ein weiterer interessanter Aspekt gewonnen werden. Wird die elektrochemische Umsetzung verglichen, zeigt sich, dass die magnetische Überlagerung der Wirbelbettelektrode die elektrochemische Umsetzung um einen Wert von 100% verbessern kann. Dabei konnte die prozentuale Verbesserung von 100% für den Fall einer feststofffreien Reaktionslösung und bei einem Potential von -0,8 V ermittelt werden. Ein Vergleich der Ergebnisse der feststoffhaltigen Reaktionslösungen zeigt dagegen ein anderes Verhalten. Mit steigender Feststoffkonzentration innerhalb der Reaktionslösung reduziert sich der magnetische Effekt und daraus folgend auch die Verbesserung der elektrochemischen Umsetzung. In feststoffhaltigen

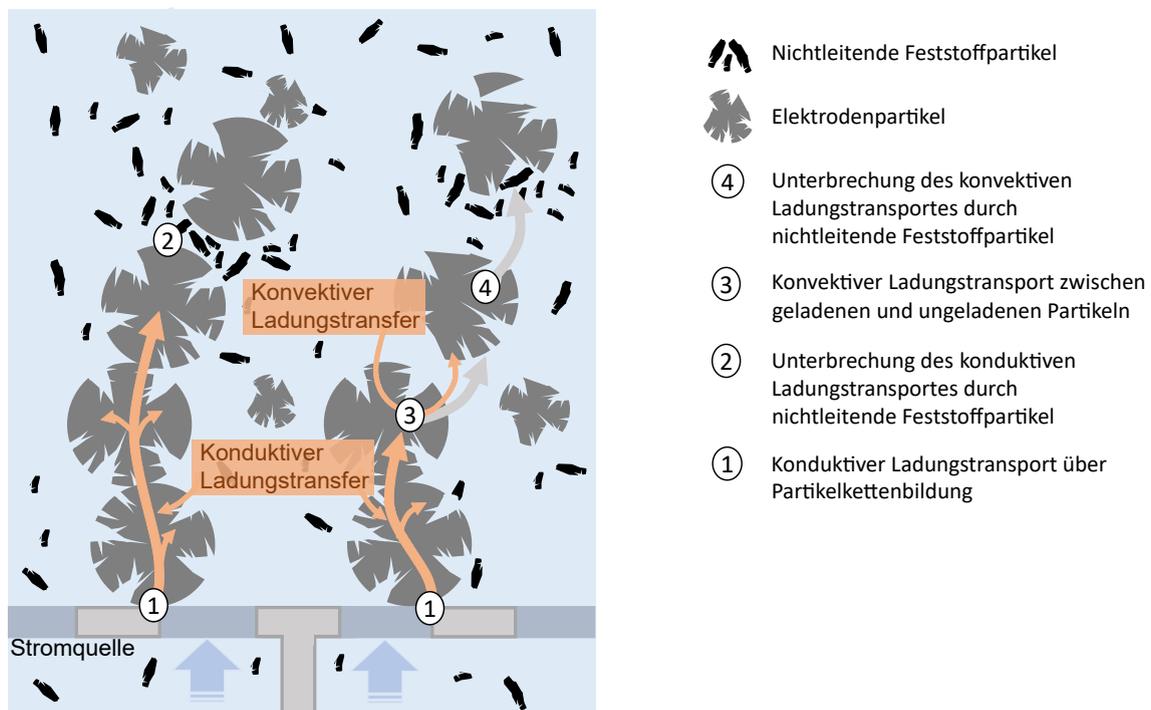
Reaktionslösung mit einer Feststoffkonzentration von 1, 20 und 40 g/L kann die magnetische Überlagerung die elektrochemische Umsetzung um 38%, 30% und 12% verbessern. Betrachtet man die ermittelte effektive Elektrodenoberfläche, zeigt sich ein noch ausgeprägteres Verhalten. Der magnetische Effekt auf die Wirbelbettelektrode verbessert, bei einem Potential von -0,8 V und einer feststofffreien Reaktionslösung, die effektive Elektrodenoberfläche um einen Faktor von Vier. Bei einer feststoffhaltigen Reaktionslösung von z.B. 1 g/L reduziert sich dieser Faktor auf 1,7.

#### 4.5.2. Leitfähigkeit der Wirbelbettelektrode

Im vorherigen Abschnitt wurde festgestellt, dass eine Reaktionslösung, welche nichtleitende Feststoffpartikel enthält, die elektrochemische Umsetzung sowie die effektive Elektrodenoberfläche des Reaktionssystems beeinflusst. Eine Erklärung dieses Verhaltens ermöglichen die Hauptladungstransportmechanismen innerhalb der Wirbelbettelektrode. Die Ladungstransportmechanismen innerhalb einer regulären Wirbelbettelektrode ohne den Einfluss suspendierter Feststoffpartikel wurden schon eingehend in Abschnitt 4.4 diskutiert. Dabei wurde angenommen, dass die Wirbelbettelektrode aus zwei pseudo-kontinuierlichen Phasen mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten besteht, der Phase der Partikelelektrode und der Phase der Elektrolyt-Lösung in welcher die Partikel fluidisiert sind. Dieses Modell einer Wirbelbettelektrode beruht auf den Untersuchungen einer porösen Elektrode von Newman und Tobias [138]. In dem hier untersuchten System besteht die Wirbelbettelektrode aus der Phase der Elektrodenpartikel und der Phase des Elektrolyten. Der Unterschied in dem untersuchten System beruht darin, dass die Wirbelbettelektrode mit einer Reaktionslösung durchströmt wird, welche nichtleitende Feststoffpartikel enthält. Obwohl die nichtleitenden Feststoffpartikel frei durch die Wirbelbettelektrode passieren können, wird der Ladungstransport innerhalb des Reaktionssystems und somit die Leitfähigkeit der Wirbelbettelektrode beeinflusst. Hierdurch kann angenommen werden, dass die nichtleitenden Feststoffpartikel die Leitfähigkeit der fluiden Phase nur geringfügig verändert und einen stärkeren Effekt auf den Widerstand der Partikelelektrode aufweist, da die Kontaktierung der einzelnen Elektrodenpartikel beeinträchtigt wird.

In Abbildung 4.21 wurde gezeigt, dass eine reguläre Wirbelbettelektrode durch die feststoffhaltige Reaktionslösung in Bezug auf die elektrochemische Umsetzung und die effektive Elektrodenoberfläche beeinflusst wird. Dies verdeutlicht, dass die nichtleitenden Feststoffpartikel einen direkten Einfluss auf die Hauptladungstransportmechanismen innerhalb der Wirbelbettelektrode haben. Der konduktive Ladungstransport beschreibt die zufällige Partikelkettenbildung innerhalb der Wirbelbettelektrode, welche einen Leitungspfad zwischen der Stromquelle und den anliegenden Elektrodenpartikeln erzeugt. Werden dabei nichtleitende Partikel durch die Wirbelbettelektrode geströmt, kommt es vermutlich zu einer Unterbrechung der zufällig geformten Partikelketten und weite Bereiche des Partikelbettes können nicht elektrisch kontaktiert werden. Wenn dagegen ein Magnetfeld die Wirbelbett-

elektrode stabilisiert, kann der konduktive Ladungstransport verbessert werden, da die Elektrodenpartikel sich entlang der Magnetfeldlinien anordnen und die Partikelkettenbildung gefördert wird (siehe Abbildung 4.22). In den experimentellen Versuchsreihen konnte aber gezeigt werden, dass die nichtleitenden Feststoffpartikel innerhalb einer magnetisch stabilisierten Wirbelbettelektrode einen Einfluss auf die effektive Elektrodenoberfläche des Systems haben. Das Wirbelbett wird mit der feststoffhaltigen Reaktionslösung fluidisiert, wodurch die nichtleitenden Feststoffpartikel innerhalb der fluiden Phase gleichmäßig verteilt sind. Durch die magnetische Überlagerung der Wirbelbettelektrode richten sich in Anwesenheit von nichtleitenden Feststoffpartikeln die Elektrodenpartikel entlang der Magnetfeldlinien aus. Jedoch können die kleinen nichtleitenden Feststoffpartikel zwischen den wesentlich größeren Elektrodenpartikeln eingeschlossen werden, wodurch die Leitungspfade der Partikelketten unterbrochen werden. Als Resultat werden die effektiven Partikelketten kürzer und der Anteil der Elektrodenpartikel, welche zur elektrochemischen Umsetzung beitragen, reduziert sich. In Abschnitt 4.5.1.2 wurde über einfache Annahmen die theoretische Länge der Partikelketten innerhalb einer magnetisch stabilisierten Wirbelbettelektrode berechnet. Hier zeigte sich, dass mit einer feststofffreien Reaktionslösung die gebildeten Partikelketten eine Länge von ungefähr 5 mm haben. Dagegen reduzierte sich mit einer feststoffhaltigen Reaktionslösung, welche eine Feststoffkonzentration von 1 g/L hatte, die mittlere Partikelkettellänge bereits auf 1,6 mm.



**Abbildung 4.23.:** Schematische Darstellung des beeinträchtigten Ladungstransportes einer Wirbelbettelektrode, welche mit einer Suspension mit nichtleitenden Feststoffpartikeln durchströmt wird

Der konvektive Ladungstransport beschreibt die kapazitive Ladung der Elektrodenpartikel

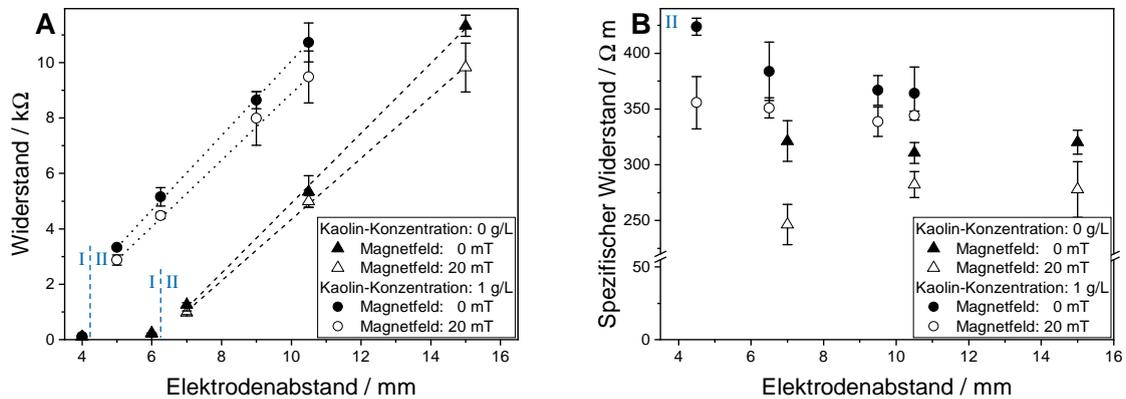
bei Kontakt mit der Stromquelle, wodurch die elektrische Doppelschicht der Elektrodenpartikel geladen wird [10]. Durch die Bewegung der Elektrodenpartikel in andere Bereiche des Wirbelbettes können die Partikel ihre Ladung mit ungeladenen Partikeln teilen und einen Leitungspfad innerhalb des Wirbelbettes erzeugen. In Anwesenheit von feststoffhaltigen Reaktionslösungen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die Elektrodenpartikel beim kapazitiven Ladungstransport auf nichtleitende Feststoffteilchen treffen, wodurch ein Kontakt der Elektrodenpartikel verhindert wird. Eine Prinzipskizze, welche den Ladungstransport innerhalb einer Wirbelbettelektrode in Anwesenheit von nichtleitenden Feststoffpartikeln beschreibt, wurde in Abbildung 4.23 dargestellt.

#### 4.5.2.1. Chronoamperometrische Untersuchungen der Leitfähigkeit

Eine andere Methode Wirbelbettelektroden zu charakterisieren besteht über chronoamperometrische Messungen. Durch die chronoamperometrischen Messungen kann die Leitfähigkeit innerhalb einer Wirbelbettelektrode in Abhängigkeit des Abstandes zwischen der Gegen- und Arbeitselektrode untersucht werden. In vorhergegangenen Untersuchungen mit feststofffreien Lösungen konnte zwischen zwei Regionen unterschieden werden. Region I befand sich in der Nähe der Arbeitselektrode und wurde vom konduktiven Ladungstransport geprägt. Diese Region erstreckt sich dabei über einen Abstand bis zu einigen Millimetern, wobei der Abstand mit der maximalen konduktiven Partikelkettenlänge korrespondiert. Region II korrespondiert dagegen mit längeren Elektrodenabständen, bei denen der Ladungstransfer über einen konvektiven Ladungstransport ermöglicht wird. Um ein besseres Verständnis des Einflusses einer feststoffhaltigen Reaktionslösung auf die Leitfähigkeit und den Ladungstransportmechanismus einer magnetisch stabilisierten bzw. regulären Wirbelbettelektrode zu bekommen, wurden neue chronoamperometrische Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurden analog zu den Experimenten in Abschnitt 4.4.1 ähnliche Versuchsbedingungen, jedoch unter Anwesenheit von 1 g/l Kaolin, eingesetzt. Alle Versuchsdurchführungen wurden in Dreifachbestimmung ausgeführt.

Für die ermittelten Ergebnisse in Abbildung 4.24 wurde die Gegenelektrode in das fluidisierte Partikelbett positioniert, sodass der Widerstand des Elektrodenbettes in Abhängigkeit des Abstandes zwischen den Elektroden bestimmt werden konnte. Der Abstand der Arbeits- und Gegenelektrode konnte nicht unter einem Wert von 4 mm reduziert werden, obwohl die Gegenelektrode im fluidisierten Zustand vorsichtig an die Arbeitselektrode gepresst wurde. In vorhergegangenen Untersuchungen wurde die Vermutung aufgestellt, dass beim geringsten Abstand zwischen Arbeits- und Gegenelektrode eine dünne Schicht der Elektrodenpartikel komprimiert wird. Wird, ausgehend von dem minimalen Abstand, der Abstand der beiden Elektroden schrittweise erhöht, kann eine Region mit niedrigen Widerstandswerten (100 bis 200  $\Omega$ ) beobachtet werden. In Abschnitt 4.4 konnte gezeigt werden, dass diese Region durch den Ladungstransfer entlang ununterbrochener Partikelketten dominiert wird und eine elektrische Leitung zwischen den beiden Elektroden

ermöglicht. Vergleicht man die unterschiedlichen Versuchsdurchführungen, welche mit und ohne einer feststoffhaltigen Elektrolyt-Lösung durchgeführt wurden, zeigt sich ein Unterschied in der ermittelten Länge der Region I. In Anwesenheit einer feststofffreien Elektrolyt-Lösung kann eine Partikelkettenlänge von bis zu 6 mm ermittelt werden. Dieser Wert zeigt eine gute Übereinstimmung mit der theoretisch berechneten Partikelkettenlänge von 5 mm in Abschnitt 4.5.1.2. In diesem Fall wurde die Partikelkettenlänge auf der Grundlage der ermittelten elektrochemischen Umsatzraten und der spezifischen effektiven Elektrodenoberfläche berechnet.



**Abbildung 4.24.:** A: Ohmscher Widerstand innerhalb einer Wirbelbettelektrode, welche mit einer Lösung mit suspendierten nichtleitenden Feststoffpartikel fluidisiert wurde. Der Widerstand wurde mit und ohne magnetischer Überlagerung sowie bei unterschiedlichen Elektrodenabständen bestimmt. Die Widerstandskurven zeigen zwei deutlich unterscheidbare Regionen. Region I ist valide für kleine Elektrodenabstände und zeigt kleine leicht steigende Widerstände. Region II repräsentiert dagegen größere Elektrodenabstände und zeigt eine starke aber konstante Steigung der Widerstandswerte. Der Abstand von 4 mm stellt den kleinstmöglichen Abstand zwischen den Elektroden dar, in welchem ein geringer Anteil der Elektrodenpartikel komprimiert wird. Die Komprimierung findet durch die leichte Zusammenpressung der Arbeits- und Gegenelektrode statt. Die Anwesenheit von nichtleitenden suspendierten Feststoffpartikeln (1 g/L) führt zu einer geringeren Ausbreitung der Region I, welche den messtechnisch erfassbaren, minimalen Elektrodenabstand von 4 mm nicht überschreitet. Ohne die Anwesenheit von nichtleitenden Feststoffpartikeln kann dagegen für Region I ein Elektrodenabstand von bis zu 6 mm ermittelt werden. Das Anlegen eines Magnetfeldes von 20 mT resultiert in einer leicht reduzierten Steigung des Widerstandes der Region II; B: Spezifischer Widerstand der Wirbelbettelektrode der Region II. Bei einer Flussrate von 1 mL/min (Expansion des Wirbelbettes: 9%) reduziert die magnetische Überlagerung den spezifischen Widerstand einer feststofffreien Elektrolyt-Lösung von ungefähr 336  $\Omega$ m bei 0 mT auf 285  $\Omega$ m bei 20 mT. Bei einer feststoffhaltigen Elektrolyt-Lösung wird dagegen der spezifische Widerstand von ungefähr 385  $\Omega$ m bei 0 mT auf 347  $\Omega$ m bei 20 mT reduziert

Wird dagegen eine feststoffhaltige Elektrolyt-Lösung mit einer Feststoffkonzentration von 1 g/L zur Fluidisierung der Wirbelbettelektrode verwendet, lässt sich die Ausdehnung der Region I mit konduktiven Ladungstransport über durchgehende Ketten mit der genutzten Anordnung messtechnisch nicht mehr erfassen. Es lässt sich lediglich ein oberer Grenzwert von 4 mm angeben, den die Ausdehnung von Region I in Anwesenheit von 1 g/L nicht überschreitet. Vergleicht man diesen Wert mit dem berechneten elektrochemisch aktiven

Bereich der Wirbelbettelektrode von 1,6 mm (siehe Abschnitt 4.5.1.2), zeigt sich, dass die Ausdehnung von Region I in Realität kleiner als 4 mm ist. Vermutlich wird diese Diskrepanz bei den Leitfähigkeitsmessungen durch die leichte Pressung der Gegenelektrode in Richtung der Arbeitselektrode verursacht. Zudem sind die Strömungsbedingungen bei sehr dicht liegenden Metallelektroden gegenüber dem normalen Wirbelschichtbetrieb verändert. In der regulär fluidisierten Partikelelektrode unterbrechen die nichtleitenden Kaolinpartikel die Leitungsketten des Elektrodenbettes vermutlich schon bei geringeren Partikelkettenlängen. Für Elektrodenabstände größer als 4 mm (feststoffhaltige Elektrolyt-Lösung) bzw. größer als 6 mm (feststofffreie Elektrolyt-Lösung) ändert sich die Steigung der Widerstandskurven signifikant. Hier befindet sich die Region II, in welcher der konvektive Ladungstransport den Ladungstransfer innerhalb des Elektrodenbettes dominiert. Dabei zeigen die Widerstandswerte mit steigendem Elektrodenabstand in allen Fällen ein lineares ohmsches Verhalten.

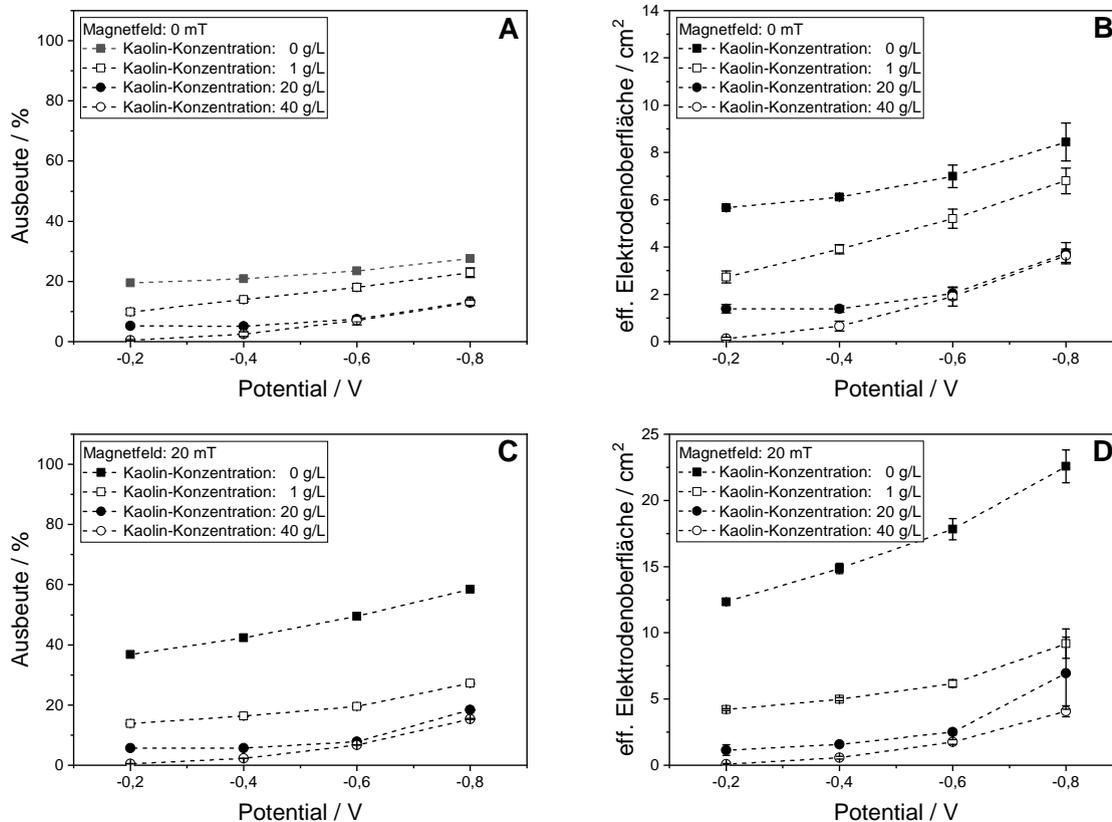
Aus den zugehörigen Steigungen wurden die spezifischen Widerstände berechnet (siehe Abbildung 4.24B). Der spezifische Widerstand ist unter Beachtung der experimentellen Fehler ein nahezu konstanter Wert, welcher unabhängig von dem Elektrodenabstand aber zumindest leicht abhängig von dem nichtleitenden Feststoffgehalt der Elektrolyt-Lösung sowie des Magnetfeldes ist. Betrachtet man die durchschnittlichen spezifischen Widerstandswerte zeigt sich, dass der spezifische Widerstand der Wirbelbettelektrode in Anwesenheit der nichtleitenden Feststoffpartikel steigt. Bei einer feststoffhaltigen Elektrolyt-Lösung mit einer Feststoffkonzentration von 1 g/L erhöht sich der spezifische Widerstand von 336 (Feststoffkonzentration: 0 g/L) auf 385  $\Omega\text{m}$ . Wird dagegen die Wirbelbettelektrode mit einem Magnetfeld der Stärke von 20 mT überlagert, kann der spezifische Widerstand der Region II auf 347  $\Omega\text{m}$  reduziert werden. Dabei entspricht die Reduktion des spezifischen Widerstandes einer Verbesserung von 10%. Falls die Wirbelbettelektrode mit einer feststofffreien Elektrolyt-Lösung durchströmt wird, kann dagegen der spezifische Widerstand der Wirbelbettelektrode unter dem Einfluss eines Magnetfeldes von 20 mT um 15% verbessert werden.

Zusammenfassend konnte anhand der chronoamperometrischen Untersuchungen gezeigt werden, dass die effektive Länge der Partikelketten in Region I der Wirbelbettelektrode durch die suspendierten, nichtleitenden Feststoffpartikel stark verringert wird. Dabei unterbrechen die nichtleitenden Feststoffpartikel den Leitungspfad innerhalb der Elektrodenpartikelketten, sodass sich bei einer Kaolin-Konzentration von 1 g/L eine Partikelkettenlänge von weniger als 4 mm ausbilden kann. Ohne feststoffhaltiger Elektrolyt-Lösung können dagegen Partikelkettenlängen von bis zu 6 mm erreicht werden. Region II der Wirbelbettelektrode zeigt dagegen sehr hohe spezifische Widerstände, wodurch ein starker Potentialabfall innerhalb des Wirbelbettes erzeugt wird. Hierdurch kann vorwiegend die Region I der Wirbelbettelektrode an der elektrochemischen Umsetzung teilnehmen. Letztendlich konnte anhand der Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen werden, dass die

suspendierten, nichtleitenden Feststoffpartikel auch den spezifischen Widerstand der Region II beeinflussen. Hierdurch erhöht sich der spezifische Widerstand leicht und zeigt, dass die nichtleitenden Feststoffpartikel einen moderaten Effekt in Region II haben.

#### 4.5.3. Einfluss der Flussrate

In dieser Versuchsreihe sollte der Einfluss der Flussrate auf die elektrochemische Umsetzung mit und ohne Anwendung einer feststoffhaltigen Reaktionslösung untersucht werden. Hierfür wurde anstatt einer Flussrate von 1 mL/min eine Flussrate von 2 mL/min angewendet. Abgesehen von der höheren Flussrate wurden die gleichen Parameter wie in den vorherigen Versuchsdurchführungen eingestellt. Hierfür wurden Reaktionslösungen mit einer Kaolin-Konzentration von 0, 1, 20 und 40 g/L für den Reaktionsprozess verwendet. Der magnetische Einfluss auf die Wirbelbettelektrode wurde hier mit den Magnetfeldstärken von 0 (Expansion des Wirbelbettes: 17%) und 20 mT (Expansion des Wirbelbettes: 13%) überprüft.



**Abbildung 4.25.:** Untersuchung des Einflusses von feststoffhaltigen Reaktionslösungen auf eine magnetisch überlagerte und nicht überlagerte Wirbelbettelektrode anhand des elektrochemischen Umsatzes und der effektiven Elektrodenoberfläche: Die Versuchsreihe wurde bei unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen von 0, 1, 20 und 40 g/L, bei einer Flussrate von 2 mL/min, bei den Potentialen -0,2, -0,4, -0,6 und -0,8 V sowie bei den Magnetfeldstärken von 0 und 20 mT durchgeführt. Amberger-Kaolin wurde als suspendierter Feststoff innerhalb der Feed-Lösung verwendet. Dabei besitzt Amberger Kaolin elektroinaktive und nichtleitende Eigenschaften; Elektrolyt: 1 M KCl-Lösung; Referenzelektrode: Ag-AgCl

Die Reduktion der 3 mM Kaliumferricyanid-Lösung, welche in der Arbeitselektrodenkammer durchgeführt wurde, erfolgte bei den Potentialen von -0,2, -0,4, -0,6 und -0,8 V. Dabei wurde das Potential zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode eingestellt. Die Masse der Elektrodenpartikel betrug bei allen Versuchsreihen 3 g.

Abbildung 4.25 zeigt ähnliche Verläufe der elektrochemischen Umsetzung und der effektiven Elektrodenoberfläche wie in den Versuchsdurchführungen, welche bei einer Flussrate von 1 mL/min durchgeführt wurden (siehe Abbildung 4.21 und 4.22). Dabei können bei einer feststofffreien Reaktionslösung die höchsten elektrochemischen Ausbeuten im untersuchten Potentialbereich ermittelt werden. Für den Fall, dass die Reaktionslösung nichtleitende Feststoffpartikel enthält, sinkt die elektrochemische Ausbeute. Für den Anwendungsfall einer regulären Wirbelbettelektrode, in welcher keine magnetische Überlagerung stattfindet, kann bei einem Potential von -0,8 V eine elektrochemische Umsetzung von bis zu 28% mit einer feststofffreien Reaktionslösung erreicht werden. Wird dagegen eine feststoffhaltige Reaktionslösung mit einem Feststoffanteil von 40 g/L verwendet, reduziert sich die elektrochemische Umsetzung auf ungefähr 13%. Wird die Wirbelbettelektrode mit einem Magnetfeld der Stärke von 20 mT überlagert, kann bei einer Feststoffkonzentration von 0 bzw. 40 g/L die elektrochemische Ausbeute auf 58 bzw. 15% erhöht werden. Dieses Verhalten bestätigt erneut, dass der Effekt des Magnetfeldes in Anwesenheit der suspendierten, nichtleitenden Feststoffpartikel deutlich reduziert wird.

Vergleicht man zudem diese Ergebnisse mit den Ergebnissen der Versuchsdurchführungen bei einer Flussrate von 1 mL/min, zeigt sich, dass mit höherer Flussrate der elektrochemische Umsatz sinkt. Für den Fall einer regulären Wirbelbettelektrode kann bei einem Potential von -0,8 V und einer Flussrate von 1 mL/min eine elektrochemische Umsetzung von bis zu 49% mit einer feststofffreien Reaktionslösung ermittelt werden. Bei einer Flussrate von 2 mL/min reduziert sich dieser Wert auf 28%. Dabei resultiert dieses Verhalten aufgrund der Tatsache, dass durch die höhere Flussrate das Wirbelbett stärker expandiert und somit die Kontaktierung der Elektrodenpartikel untereinander verschlechtert wird. Letztendlich reduziert sich durch die höhere Flussrate der aktive Bereich der Partikelelektrode. Des Weiteren zeigen die Ergebnisse, dass der Einsatz einer feststoffhaltigen Reaktionslösung bei beiden Flussraten die effektive Elektrodenoberfläche durch die Anwesenheit nichtleitender, suspendierter Feststoffpartikel innerhalb der Wirbelbettelektrode reduziert. Hierdurch kann bei einer Flussrate von 2 mL/min, einem Potential von -0,8 V und einer Kaolin-Konzentration von 1 g/L eine elektrochemische Umsetzung von bis zu 23% erreicht werden. Bei einer Flussrate von 1 mL/min konnte noch ein Wert von 41% ermittelt werden. Letztendlich führt der Einfluss der Flussrate und von feststoffhaltigen Reaktionslösungen zu einer Verringerung des aktiven Bereichs der Partikelelektrode.

#### 4.5.4. Fazit

In diesem Abschnitt wurde der Einfluss von nichtleitenden, suspendierten Feststoffpartikeln innerhalb einer Feed-Lösung einer elektrochemischen Reaktion untersucht. Die Arbeitselektrode des elektrochemischen Reaktors bestand aus einer Partikelelektrode, die optional von einem äußeren Magnetfeld überlagert wurde. Als Feststoff wurde Amberger Kaolin mit einer durchschnittlichen volumetrischen Partikelgröße von  $8,5 \mu\text{m}$  verwendet, welches nichtleitende und elektrochemisch inerte Eigenschaften aufweist. Durch die Verwendung einer Wirbelbettelektrode für die elektrochemische Reaktion konnten die suspendierten Feststoffpartikel den Reaktor ohne Anzeichen einer Anreicherung oder Verblockung frei passieren. Die nichtleitenden, suspendierten Feststoffpartikel zeigten jedoch einen negativen Einfluss auf die Wirksamkeit des elektrochemischen Prozesses. Durch die Überlagerung eines externen Magnetfeldes konnten die erzielten Ausbeuten verbessert werden, indem die Länge der konduktiven Partikelketten innerhalb der Wirbelbettelektrode verlängert wurden. Aber auch die magnetische Stabilisierung der Wirbelbettelektrode konnte den negativen Einfluss der suspendierten, nichtleitenden Feststoffpartikel nicht verhindern. Im Vergleich zu der Ausbeute der elektrochemischen Umsetzung, die im Falle einer feststofffreien Reaktionslösung bei 20 mT und einer Flussrate von 1 mL/min erzielt wurde, wurde der elektrochemische Umsatz von 92% auf 56% reduziert, indem eine Reaktionslösung mit einer Kaolin-Konzentration von 1 g/L angewendet wurde. Bei höheren Kaolin-Konzentrationen nimmt der negative Effekt nur mäßig zu, sodass bei 40 g/L noch ein elektrochemischer Umsatz von 26% erreicht wird. Trotz ihres reduzierten Wirkungsgrades sind Wirbelbettelektroden somit in der Lage elektrochemische Reaktionen in Reaktionslösungen mit einem hohen Feststoffgehalt an nichtleitenden, inerten Partikeln erfolgreich durchzuführen. Im Gegensatz zu fest gepackten oder monolithischen Partikelelektroden, welche bei hohen Feststoffkonzentrationen zur Verblockung neigen, bieten Wirbelbettelektroden daher die Möglichkeit die Vorteile einer hohen spezifischen Elektrodenoberfläche mit einer hohen Toleranz gegenüber suspendierten Feststoffen zu kombinieren. Diese Kombination macht Wirbelbettelektroden besonders für elektrobiotechnologische Reaktoren interessant, in denen elektrochemische Reaktionen in Anwesenheit hoher Zellkonzentrationen durchgeführt werden.

## 5. Gesamtfazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuartiges elektrochemisches Reaktorsystem entwickelt, welches erstmals ein magnetisch stabilisiertes Wirbelbett mit einer elektrochemischen Wirbelbettelektrode kombiniert. Ziel dieser Kombination war es, die Kontaktierung der einzelnen Elektrodenpartikel untereinander sowie mit der Stromquelle des Reaktorsystems zu verbessern und dadurch die aktive Elektrodenoberfläche des elektrochemischen Reaktors zu optimieren. Um die elektrische Kontaktierung der magnetischen Elektrodenpartikel zu verbessern, wurde die Wirbelbettelektrode mittels einem statischen, externen Magnetfeld überlagert. Das Reaktorsystem wurde umfangreich anhand einer elektrochemischen Modellreaktion sowie einer Studie zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der Wirbelbettelektrode charakterisiert. Zudem wurde eine weitere Studie zur Toleranz des Systems gegenüber suspendierten Feststoffpartikeln innerhalb der Feed-Lösungen durchgeführt.

Die Charakterisierung des elektrochemischen Reaktionssystems ergab, dass die magnetische Überlagerung der Wirbelbettelektrode die Kontaktierung der einzelnen Elektrodenpartikel untereinander stark verbessert. Hierdurch ergeben sich Verbesserungen in der Raum-Zeit Ausbeute des elektrochemischen Reaktionsprozesses. Der Grad der Verbesserung ist dabei von verschiedenen Parametern abhängig, wie der Stärke des Magnetfeldes und der Expansion des Wirbelbettes. Die Expansion des Wirbelbettes wird dabei von der eingestellten Flussrate beeinflusst. In den experimentellen Versuchsreihen konnte gezeigt werden, dass durch die Anwendung eines Magnetfeldes mit einer moderaten Stärke von 20 mT, die effektive Elektrodenoberfläche des Reaktors um bis zu 400% vergrößert werden kann. Letztendlich konnte durch die magnetische Überlagerung der Wirbelbettelektrode die elektrochemische Umsetzung um bis zu 100% verbessert werden, sodass ein nahezu vollständiger elektrochemischer Umsatz bei einer Flussrate von 1 mL/min ermöglicht wurde. Durch eine einfache Abschätzung konnte jedoch auch verdeutlicht werden, dass nur maximal 10% der verfügbaren Gesamtelektrodenoberfläche an der elek-

trochemischen Umsetzung teilnimmt. In dem Fall der untersuchten Elektrodenpartikel, welche eine durchschnittliche Partikelgröße von 175  $\mu\text{m}$  hatten, konnten die Partikelketten unter dem Einfluss eines Magnetfeldes eine Länge von ungefähr 5 mm bilden. Die Gesamtpartikelbetthöhe betrug für den Anwendungsfall 50 mm. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass höhere Elektrodenpartikelmassen keinen weiteren Effekt auf die elektrochemische Umsetzung hatten. Im Gegensatz zum Einfluss der Partikelmasse, konnte eine weitere Verbesserung der elektrochemischen Umsetzung des Reaktanten mit der Erhöhung des Magnetfeldes von 20 auf 30 mT erreicht werden. Letztendlich konnte in der elektrochemischen Charakterisierung des Reaktorsystems gezeigt werden, dass die magnetische Stabilisierung der Wirbelbettelektrode einen signifikanten Einfluss auf die elektrochemische Umsetzung hat.

In dem zweiten Teil der Arbeit wurde die elektrische Leitfähigkeit bzw. die Ladungstransportmechanismen innerhalb einer konventionellen sowie einer magnetisch stabilisierten Wirbelbettelektrode untersucht. Hierfür wurden chronoamperometrische und elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) Studien durchgeführt. In den chronoamperometrischen Studien, in denen der ohmsche Gesamtwiderstand des Wirbelbettes zwischen zwei Elektroden gemessen wurde, zeigte die magnetische Überlagerung der Wirbelbettelektrode nur einen geringen Effekt auf den elektrischen Widerstand. Hier konnte der magnetische Einfluss den Widerstand der Wirbelbettelektrode nur um einen Wert von bis zu 15% verbessern. Die EIS-Messungen ermöglichten dagegen den elektrischen Widerstand der Wirbelbettelektrode selektiv im Bereich der Kontaktierung und in Abhängigkeit der Frequenz zu untersuchen. Durch die magnetische Überlagerung der Wirbelbettelektrode mit einer Feldstärke von 20 mT konnte hier der elektrische Widerstand des Partikel-Partikel Kontaktes um 49% verbessert werden. Dabei zeigte der magnetische Einfluss auf die elektrische Kapazität dieses Bereichs eine noch ausgeprägtere Wirkung. Die elektrische Kapazität korreliert mit der Anzahl der Partikel, die effektiv mit der Stromquelle kontaktiert sind und zeigt unter dem Einfluss eines Magnetfeldes eine Erhöhung um bis zu 400%. Dieser Wert zeigt dabei eine gute Übereinstimmung mit dem ersten Teil der elektrochemischen Charakterisierung, in welchem der Einfluss eines überlagerten Magnetfeldes auf die effektive Elektrodenoberfläche während einer elektrochemischen Reaktion untersucht wurde. Letztendlich konnten in diesem zweiten Teil der Arbeit die Vorteile einer magnetisierbaren fluidisierten Partikelelektrode und die Aussagekraft von schnell durchführbaren EIS-Messungen zur Vorhersage der Leistungssteigerung, die durch die Anwendung eines externen Magnetfeldes erzielt werden kann, dargestellt werden.

Im letzten Teil der Arbeit wurde die Toleranz der Wirbelbettelektrode gegenüber suspendierten Feststoffpartikeln innerhalb der Reaktionslösung untersucht. Die suspendierten Feststoffpartikel, mit einer mittleren Partikelgröße von 8,5  $\mu\text{m}$ , konnten durch die Wirbelbettelektrode frei passieren und zeigten im Reaktor kein Anzeichen einer Verblockung. Auf den elektrochemischen Reaktionsprozess zeigten die suspendierten Feststoffpartikel dage-

gen einen negativen Effekt. Auch die magnetische Überlagerung der Wirbelbettelektrode konnte den negativen Einfluss der Feststoffpartikel innerhalb der Wirbelbettelektrode nicht gänzlich verhindern. Es zeigte sich, dass die suspendierten Feststoffpartikel die Partikelketten unterbrechen, sodass Partikelkettenlängen von mehr als 4 mm nicht mehr experimentell ermittelt werden konnten. Hierdurch reduziert sich der aktive Bereich der Elektrodenoberfläche, welcher an der elektrochemischen Umsetzung teilnimmt. Ohne suspendierte, nichtleitende Feststoffpartikel konnte mit magnetischer Stabilisierung der Wirbelbettelektrode ein nahezu vollständiger Umsatz des Reaktanten erreicht werden. Mit feststoffhaltiger Reaktionslösung reduzierte sich dagegen die elektrochemische Umsetzung bei einer Feststoffkonzentration von 1 g/L auf 56%. Bei höheren Feststoffkonzentrationen nahm dagegen der negative Effekt nur noch mäßig zu. Letztendlich sind Wirbelbettelektroden trotz ihres reduzierten Wirkungsgrades in der Lage, elektrochemische Reaktionen in Reaktionslösungen mit einem hohen Feststoffgehalt an nichtleitenden, inerten Partikeln erfolgreich durchzuführen.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Kombination eines magnetisch stabilisiertes Wirbelbettes mit einer elektrochemischen Wirbelbettelektrode die Raum-Zeit Ausbeute eines elektrochemischen Reaktionsprozesses verbessert. In dem konstruierten Reaktorsystem konnte durch die magnetische Überlagerung der Wirbelbettelektrode die Kontaktierung der einzelnen Elektrodenpartikel untereinander sowie mit der Stromquelle optimiert werden, indem sich die magnetischen Elektrodenpartikel entlang der Magnetfeldlinien anordneten. Dabei zeigte sich, dass die elektrochemisch aktive Elektrodenoberfläche auf den Bereich in der Nähe der Kontaktierung beschränkt ist und nur ein geringer Anteil des Elektrodenbettes an der elektrochemischen Reaktion teilnimmt. Des Weiteren konnte in verschiedenen Experimenten gezeigt werden, dass die zufällige bzw. die magnetisch beeinflusste Partikelkettenbildung hauptsächlich für den Ladungstransfer innerhalb der Wirbelbettelektrode verantwortlich ist. Letztendlich vermitteln die Ergebnisse auch, dass das Reaktionssystem noch nicht ideal ist und Verbesserungen hinsichtlich des Ladungstransportes an der Kontaktierung sowie der Partikeleigenschaften nötig sind. In zukünftigen Arbeiten sollte eine effizientere Kontaktierung des Wirbelbettes mit der Stromquelle realisiert werden. Denkbar wäre der Einsatz einer stationären Kontaktelektrode, welche in Form eines Stapels aus mehreren kreisförmigen Streckmetallen besteht. Des Weiteren sollte eine Optimierung der Elektrodenpartikel stattfinden. Dabei müssen die Elektrodenpartikel zum einen klein genug sein, um hohe spezifische Elektrodenoberflächen pro Volumen zu gewährleisten. Andererseits sollten die Partikel groß genug sein, um das Wirbelbett während der Fluidisierung nicht zu stark auszudehnen. Zudem sollte die elektrische Leitfähigkeit des Partikelmaterials weiter verbessert werden.



# Literaturverzeichnis

- [1] GABRIELLI, C. ; HUET, F. ; SAHAR, A. ; VALENTIN, G.: Dynamic analysis of charge transport in fluidized bed electrodes: impedance techniques for electroinactive beds. In: *Journal of applied electrochemistry* 22 (1992), Nr. 9, S. 801–809
- [2] HUTIN, D. ; COEURET, F.: Experimental study of copper deposition in a fluidized bed electrode. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 7 (1977), Nr. 6, S. 463–471
- [3] BERENT, T. ; MASON, R. ; FELLS, I.: Fluidized Bed Fuel Cell Electrodes. In: *J. Appl. Chem. Biotech.* 21 (1971), Nr. 3, S. 71–76
- [4] HIDDLESTON, J. N. ; DOUGLAS, A. F.: Current/potential relationships and potential distribution in fluidized bed electrodes. In: *Electrochimica Acta* 15 (1970), Nr. 3, S. 431–443
- [5] ZHANG, Z.-L. ; HAO, X.-G. ; YU, Q.-S. ; HAN, N.-C. ; LIU, S.-B. ; SUN, Y.-P.: Research progress in fluidized bed electrochemical reactor. In: *Modern Chemical Industry* 27 (2007), Nr. 1, S. 18
- [6] SABACKY, B. J. ; EVANS, J. W.: The electrical conductivity of fluidized bed electrodes—its significance and some experimental measurements. In: *Metallurgical Transactions B* 8 (1977), Nr. 1, S. 5–13
- [7] KREYSA, G. ; PIONTECK, S. ; HEITZ, E.: Comparative investigations of packed and fluidized bed electrodes with non-conducting and conducting particles. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 5 (1975), Nr. 4, S. 305–312
- [8] KAZDOBIN, K. ; SHVAB, N. ; TSAPAKH, S.: Scaling-up of fluidized-bed electrochemical reactors. In: *Chemical Engineering Journal* 79 (2000), Nr. 3, S. 203–209
- [9] FLEISCHMANN, M. ; OLDFIELD, J. W. ; TENNAKOON, L.: Fluidized bed electrodes Part IV. Electrodeposition of copper in a fluidized bed of copper-coated spheres. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 1 (1971), Nr. 2, S. 103–112
- [10] FLEISCHMANN, M. ; OLDFIELD, J. W.: Fluidised bed electrodes: Part I. Polarisation predicted by simplified models. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 29 (1971), Nr. 2, S. 211–230
- [11] FLEISCHMANN, M. ; OLDFIELD, J. W.: Fluidised bed electrodes: Part II. The effective resistivity of the discontinuous metal phase. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 29 (1971), Nr. 2, S. 231–240
- [12] HAUSMANN, R. ; HOFFMANN, C. ; FRANZREB, M. ; HÖLL, W.: Mass transfer rates in a liquid magnetically stabilized fluidized bed of magnetic ion-exchange particles. In: *Chemical engineering science* 55 (2000), Nr. 8, S. 1477–1482
- [13] HAUSMANN, R. ; REICHERT, C. ; FRANZREB, M. ; HÖLL, W.: Liquid-phase mass transfer of magnetic ion exchangers in magnetically influenced fluidized beds: II. AC fields. In: *Reactive and Functional Polymers* 60 (2004), S. 17–26
- [14] FRANZREB, M. ; HAUSMANN, R. ; HOFFMANN, C. ; HÖLL, W. H.: Liquid-phase mass transfer of magnetic ion exchangers in magnetically influenced fluidized beds: I. DC fields. In: *Reactive and Functional Polymers* 46 (2001), Nr. 3, S. 247–257
- [15] HRISTOV, J. ; FACHIKOV, L.: An overview of separation by magnetically stabilized beds: state-of-the-art and potential applications. In: *China Particuology* 5 (2007), Nr. 1-2, S. 11–18
- [16] ZHANG, W.: A review of techniques for the process intensification of fluidized bed reactors. In: *Chinese Journal of Chemical Engineering* 17 (2009), Nr. 4, S. 688–702

- [17] HRISTOV, J.: Magnetic field assisted fluidization—A unified approach Part 1. Fundamentals and relevant hydrodynamics of gas-fluidized beds (batch solids mode). In: *Reviews in Chemical Engineering* 18 (2002), Nr. 4-5, S. 295–512
- [18] HRISTOV, J.: Fluidization of ferromagnetic particles in a magnetic field Part 1: The effect of field line orientation on bed stability. In: *Powder Technology* 87 (1996), Nr. 1, S. 59–66
- [19] ESPIN, M. J. ; VALVERDE, J. M. ; QUINTANILLA, M. A.: Stabilization of fluidized beds of particles magnetized by an external field: effects of particle size and field orientation. In: *Journal of Fluid Mechanics* 732 (2013), S. 282–303
- [20] MICHALOWSKY, L. (Hrsg.): *Magnettechnik: Grundlagen und Anwendungen*. Leipzig : Fachbuchverlag Leipzig-Köln, 1993. – ISBN 3-343-00799-4
- [21] MESCHÉDE, D. (Hrsg.): *Gerthsen Physik*. 23. überarbeitete Auflage. Berlin, Heidelberg : Springer, 2006. – ISBN 978-3-540-29973-8
- [22] KALLENBACH, E. ; EICK, R. (Hrsg.) ; QUENDT, P. (Hrsg.) ; STRÖHLA, T. (Hrsg.) ; FEINDT, K. (Hrsg.) ; KALLENBACH, M. (Hrsg.) ; RADLER, O. (Hrsg.): *Elektromagnete: Grundlagen, Berechnung, Entwurf und Anwendung*. 4. überarbeitete und erweiterte Auflage. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2012 (SpringerLink: Bücher). – ISBN 978-3-8348-8297-4
- [23] GRIFFITHS, D. J.: *Elektrodynamik: Eine Einführung*. 3. aktualisierte Auflage. München : Pearson Studium, 2011. – ISBN 978-3-86894-057-2
- [24] SVOBODA, J.: *Magnetic Techniques for the Treatment of Materials*. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2004. – ISBN 1-4020-2038-4
- [25] NOLTING, W.: *Grundkurs Theoretische Physik 3: Elektrodynamik*. 10. Auflage. Berlin, Heidelberg : Springer Spektrum, 2013 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 978-364-23790-5-5
- [26] PICHORIM, S. F. ; ABATTI, P. J.: Design of Coils for Millimeter and Submillimeter Sized Biotelemetry. In: *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* 51 (2004), Nr. 8, S. 1487–1489
- [27] SCHENK, W. ; KREMER, F. (Hrsg.) ; BEDDIES, G. (Hrsg.) ; FRANKE, T. (Hrsg.) ; GALVOSAS, P. (Hrsg.) ; RIEGER, P. (Hrsg.): *Physikalisches Praktikum*. 14. überarbeitete Auflage. Wiesbaden : Springer Spektrum, 2014 (SpringerLink: Bücher). – ISBN 978-365-80066-6-2
- [28] SPUR, G. (Hrsg.) ; SCHÖPPNER, V. (Hrsg.) ; FELDMANN, K. (Hrsg.): *Edition Handbuch der Fertigungstechnik*. München : Hanser Verlag, 2014. – ISBN 978-3-446-42827-0
- [29] WOTRUBA, K.: Verbesserung der Homogenität des Feldes von Magnetisierungsspulen. In: *Czechoslovak Journal of Physics B* 18 (1968), Nr. 8, S. 1074–1077
- [30] WOTRUBA, K.: Massive Helmholtzspulen mit optimalen Dimensionen. In: *Czechoslovak Journal of Physics* 19 (1969), Nr. 11, S. 1445–1450
- [31] HELLER, C.: Über die Erzeugung großräumiger homogener Magnetfelder zum Studium des Verhaltens von Magnetkompassen und Kompensiermitteln auf verschiedenen magnetischen Breiten. In: *Deutsche Hydrografische Zeitschrift* 8 (1955), Nr. 4, S. 157–164
- [32] FOELSCH, K.: Magnetfeld und Induktivität einer zylindrischen Spule. In: *Archiv für Elektrotechnik* 30 (1936), Nr. 3, S. 139–157
- [33] HAUBITZER, W.: Das magnetische Feld und die Induktivität einer mehrlagigen Zylinderspule. In: *Electrical Engineering (Archiv für Elektrotechnik)* 60 (1978), Nr. 2, S. 103–109
- [34] BAEHR, H. D. ; STEPHAN, K. (Hrsg.): *Wärme- und Stoffübertragung*. 10. Auflage. Berlin : Springer Vieweg, [2019] (Springer eBooks). – ISBN 9783662584415
- [35] WERTHER, J.: Grundlagen der Wirbelschichttechnik. In: *Chemie Ingenieur Technik* 54 (1982), Nr. 10, S. 876–883
- [36] SCHULZE, D.: *Pulver und Schüttgüter : Fließeigenschaften und Handhabung*. 4., ergänzte Auflage. Berlin : Springer Vieweg, [2019] (Chemische TechnikSpringer eBooks). – ISBN 9783662587768
- [37] UHLEMANN, H. ; MÖRL, L.: *Wirbelschicht-Sprühgranulation: mit 28 Tabellen*. Berlin : Springer, 2000 (VDI-Buch). – ISBN 354066985X; 9783642631252; 9783642570049

- [38] HERTWIG, K. ; MARTENS, L. (Hrsg.) ; HAMEL, C. (Hrsg.): *Chemische Verfahrenstechnik: Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren*. 3. Auflage. De Gryter, 2018 (De Gryter Studium). – ISBN 9783110501025
- [39] GRUHN, G. (Hrsg.): *ABC Verfahrenstechnik: mit 116 Tabellen und Anhang*. 1. Auflage. Leipzig : Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, 1979
- [40] WERTHER, J.: Fluidized-bed reactors. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* (2000)
- [41] WERTHER, J.: Strömungsmechanische Grundlagen der Wirbelschichttechnik. In: *Chemie Ingenieur Technik* 49 (1977), Nr. 3, S. 193–202
- [42] ERGUN, S.: Fluid flow through packed columns. In: *Chem. Eng. Prog.* 48 (1952), S. 89–94
- [43] WIRTH, K.: *Strömungszustände und Druckverlust in Wirbelschichten. Abschn. Lcb in: VDI-Wärmeatlas*. 2006
- [44] OLOWSON, P. ; ALMSTEDT, A.-E.: Influence of pressure and fluidization velocity on the bubble behaviour and gas flow distribution in a fluidized bed. In: *Chemical Engineering Science* 45 (1990), Nr. 7, S. 1733–1741
- [45] WEN, C. ; YU, Y.: A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity. In: *AIChE Journal* 12 (1966), Nr. 3, S. 610–612
- [46] HILGRAF, P.: *Pneumatische Förderung : Grundlagen, Auslegung und Betrieb von Anlagen*. Berlin : Springer Vieweg, [2019] (Springer eBooks). – ISBN 9783662584071
- [47] ZIMMELS, Y.: Sedimentation. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2000)
- [48] J., Richardson: Sedimentation and fluidisation: Part I. In: *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* 32 (1954), S. 35–53
- [49] HRISTOV, J.: Magnetic field assisted fluidization—A unified approach Part 5. A hydrodynamic treatise on liquid-solid fluidized beds. In: *Reviews in Chemical Engineering* 22 (2006), Nr. 4-5, S. 195–375
- [50] ROWE, P.: A convenient empirical equation for estimation of the Richardson-Zaki exponent. In: *Chem. Eng. Sci.* 42 (1987), S. 2795–2796
- [51] KREYSA, G. ; HEITZ, E.: Reaktions-und verfahrenstechnische Aspekte elektrochemischer Fest-und Wirbelbett-Zellen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 48 (1976), Nr. 10, S. 852–860
- [52] KOLOINI, T. ; SOPČIČ, M. ; ŽUMER, M.: Mass transfer in liquid-fluidized beds at low Reynolds numbers. In: *Chemical Engineering Science* 32 (1977), Nr. 6, S. 637–641
- [53] KOLOINI, T. ; ZUMER, M. ; MLINAR, S. ; NOVAK, M.: Mass Transfer in Liquid Fluidized Beds at Low Reynolds Numbers. In: *Chemical Engineering Communications* 5 (1980), Nr. 1-4, S. 233–244
- [54] RAHMANT, K. ; STREAT, M.: Mass transfer in liquid fluidized beds of ion exchange particles. In: *Chemical Engineering Science* 36 (1981), Nr. 2, S. 293–300
- [55] LIVINGSTON, A. ; NOBLE, J.: Mass transfer in liquid—solid fluidized beds of ion exchange resins at low Reynolds numbers. In: *Chemical engineering science* 48 (1993), Nr. 6, S. 1174–1178
- [56] AGARWAL, P. K.: Transport phenomena in multi-particle systems—II. Particle-fluid heat and mass transfer. In: *Chemical engineering science* 43 (1988), Nr. 9, S. 2501–2510
- [57] PICKETT, D. J. ; STANMORE, B. R.: An experimental study of a single layer packed bed cathode in an electrochemical flow reactor. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 5 (1975), Nr. 2, S. 95–99
- [58] PICKETT, D. J.: An approximate design relationship for a fluidized bed electrode operating under conditions of mass transfer control. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 5 (1975), Nr. 2, S. 101–103
- [59] HAUSMANN, R.: *Stoffübergang in flüssigkeitsgetragenen Fluidbetten magnetischer Partikel*, Diss., 2000. <http://dx.doi.org/10.5445/IR/5512000>. – DOI 10.5445/IR/5512000. – 11.03.03; LK 01; Fak. f. Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Diss. v. 6.11.2000.
- [60] FLEISCHMANN, M. ; OLDFIELD, J. W. ; PORTER, D. F.: Fluidised bed electrodes: Part III. The cathodic reduction of oxygen on silver in a fluidised bed electrode. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 29 (1971), Nr. 2, S. 241–253
- [61] FILIPPOV, M. V.: The effect of a magnetic field on a ferromagnetic particle suspension bed. In: *Prik. Magnit. Lat. SSR* 12 (1960), S. 215

- [62] FILIPPOV, M. V.: Resistance and expansion of a fluidized bed of magnetite in a magnetic field. In: *Izv. Akad. Nauk. Latv. SSR* 12 (1961), Nr. 173, S. 47–51
- [63] KIRKO, I. M. ; FILIPPOV, M. V.: Standard correlations for a fluidized bed of ferromagnetic particles in a magnetic field. In: *Zh Tekhniko Fizika* 30 (1960), S. 1081–1090
- [64] NEKRASOV, Z. ; CHEKIN, V.: Effect of an alternating magnetic field on a fluidized bed of ferromagnetic particles. In: *Izvestia Akad. Nauk. SSR, Otdel Tekh Nauk. Met. Toplivo* 6 (1961), S. 25–32
- [65] NEKRASSOV, Z. ; CHEKIN, V.: The effective viscosity of fluidized bed of polydisperse ferromagnetic solids in alternating magnetic field. In: *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metallurgy Fuels* 1 (1962), S. 56–59
- [66] IVANOV, D. ; GROZEV, G.: Determination of the critical fluidization velocity of an iron-chromium catalyst bed in a magnetic field. In: *J. Appl. Chem. USSR* 43 (1970), S. 2224–2227
- [67] SHUMKOV, S. ; IVANOV, D.: Research on the stabilization of electromagnetic field on a fluidized bed with a solid phase of ammonia synthesis catalyst under conditions of high pressure. In: *God. I&h. Khimikotechnol. Inst. Sofia* 19 (1972), S. 219
- [68] SHUMKOV, S. ; IVANOV, D.: Hydrodynamic characteristics of a fluidized-bed in an electromagnetic-field. In: *Journal of applied chemistry of the USSR* 49 (1976), Nr. 11, S. 2406–2409
- [69] TUTHILL, E. J.: *Magnetically stabilized fluidized bed*. April 29 1969. – US Patent 3,440,731
- [70] ROSENSWEIG, R. E.: Fluidization: Hydrodynamic stabilization with a magnetic field. In: *Science* 204 (1979), Nr. 4388, S. 57–60
- [71] ROSENSWEIG, R. E.: *Process for operating a magnetically stabilized fluidized bed*. September 26 1978. – US Patent 4,115,927
- [72] ROSENSWEIG, R. E. ; JERAULD, G. R. ; ZAHN, M. J.: Structure of magnetically stabilized fluidized solids. In: *Continuum models of discrete systems* 4 (1981), Nr. 0, S. 137–144
- [73] SIEGELL, J. H.: Liquid-fluidized magnetically stabilized beds. In: *Powder Technology* 52 (1987), Nr. 2, S. 139–148
- [74] SIEGEL, J. H. ; COULALOGLOU, C. A.: Magnetically Stabilized Fluidized Beds with Continuous Solids Throughputs. In: *Powder Technology* 39 (1984), S. 215–222
- [75] ESPIN, M. J. ; QUINTANILLA, M. A. ; VALVERDE, J. M.: Effect of particle size polydispersity on the yield stress of magnetofluidized beds as depending on the magnetic field orientation. In: *Chemical Engineering Journal* 277 (2015), S. 269–285
- [76] BURNS, M. ; GRAVES, D.: Structural studies of a liquid-fluidized magnetically stabilized bed. In: *Chemical Engineering Communications* 67 (1988), Nr. 1, S. 315–330
- [77] BURNS, Mark A. ; GRAVES, David J.: Application of magnetically stabilized fluidized beds to bioseparations. In: *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents* 6 (1987), Nr. 1, S. 45–50
- [78] IVANOVA, V. ; HRISTOV, J. ; DOBREVA, E. ; AL-HASSAN, Z. ; PENCHEV, I.: Performance of a magnetically stabilized bed reactor with immobilized yeast cells. In: *Applied biochemistry and biotechnology* 59 (1996), Nr. 2, S. 187–198
- [79] WEBB, C. ; KANG, H.-K. ; MOFFAT, G. ; WILLIAMS, R. A. ; ESTÉVEZ, A.-M. ; CUÉLLAR, J. ; JARAIZ, E. ; GALÁN, M.-A.: The magnetically stabilized fluidized bed bioreactor: a tool for improved mass transfer in immobilized enzyme systems? In: *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal* 61 (1996), Nr. 3, S. 241–246
- [80] COHEN, A. H. ; CHI, T.: Aerosol filtration in a magnetically stabilized fluidized bed. In: *Powder Technology* 64 (1991), Nr. 1-2, S. 147–158
- [81] ESPIN, M. J. ; VALVERDE, J. M. ; QUINTANILLA, M. A. ; CASTELLANOS, A.: Stabilization of gas-fluidized beds of magnetic powders by a cross-flow magnetic field. In: *Journal of fluid mechanics* 680 (2011), S. 80–113
- [82] RHODES, M. J. ; WANG, X. S. ; FORSYTH, A. J. ; GAN, K. S. ; PHADTAJAPHAN, S.: Use of a magnetic fluidized bed in studying Geldart Group B to A transition. In: *Chemical Engineering Science* 56 (2001), Nr. 18, S. 5429–5436

- [83] COLVER, G. M.: The effect of van der Waals and charge induced forces on bed modulus of elasticity in ac/dc electrofluidized beds of fine powders—a unified theory. In: *Chemical engineering science* 61 (2006), Nr. 7, S. 2301–2311
- [84] RIETEMA, K.: *The dynamics of fine powders*. London : Elsevier, 1991 (Elsevier handling and processing of solids series). – ISBN 1851665943
- [85] ROSENSWEIG, R. E.: *Ferrohydrodynamics*. 1. publ. Cambridge : Cambridge Univ. Pr., 1985 (Cambridge monographs on mechanics and applied mechanics). – ISBN 0521256240
- [86] JOVANOVIĆ, G. N. ; HONOREZ, L. : Fluidization regimes, structure, and porosity of magnetically stabilized liquid-solid fluidized bed. In: *AIChE Annual Meeting, paper*, 1994, S. 14–18
- [87] HRISTOV, J. Y.: Fluidization of ferromagnetic particles in a magnetic field Part 2: Field effects on preliminarily gas fluidized bed. In: *Powder technology* 97 (1998), Nr. 1, S. 35–44
- [88] VALVERDE, J. M. ; ESPIN, M. J. ; QUINTANILLA, M. A. ; CASTELLANOS, A.: Magnetofluidization of fine magnetite powder. In: *Physical Review E* 79 (2009), Nr. 3, S. 031306
- [89] MENG, X. ; MU, X. ; JIANG, Y. ; ZONG, B. ; ENZE, M. ; LI, B. ; ZHU, H. ; CHEN, X. ; FU, S. ; ZHU, Z.: Hydrodynamic behavior of liquid-solid magnetically stabilized beds. In: *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* 55 (2004), Nr. 1, S. 134–137
- [90] MA, X. ; KWAWUK, M.: Particulate fluidization of ferromagnetic particles in a uniform magnetic field. In: *Pacific Regional Meeting, Fine Particle Society*, 1983
- [91] LUTZ, W. D. ; ZIRNGIEBL, E.: Die Zukunft der Elektrochemie—Einige Betrachtungen aus der Sicht der Industrie. In: *Chem. Unserer Zeit* 23 (1989), S. 151–160
- [92] SCHMIDT, V. M.: *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozeßoptimierung*. Weinheim : Wiley-VCH, 2003. – ISBN 9783527602148
- [93] FALLERT-MÜLLER, A. ; JAROSCH, B. (Hrsg.) ; SIMEON, A. (Hrsg.): *Pocket Guide Chemie*. Berlin : Springer Spektrum, [2019] (Springer eBooks). – ISBN 9783662587478
- [94] BECHMANN, W. ; BALD, I. (Hrsg.): *Einstieg in die Physikalische Chemie für Naturwissenschaftler*. 6. Aufl. 2018. Berlin, Heidelberg : Springer Spektrum, 2018. – ISBN 9783662558584
- [95] TEETZ, T.: *Experimentelle Elektrochemie*. Berlin : De Gruyter, [2017] (De Gruyter Studium). – ISBN 9783110425659
- [96] HOLZE, R.: *Leitfaden der Elektrochemie*. Stuttgart : Teubner, 1998 (Teubner-Studienbücher). – ISBN 3519035472
- [97] BARD, A. J. ; FAULKNER, L. R.: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2 (2001), Nr. 482, S. 580–632
- [98] RIEDEL, E. ; MEYER, H.-J. (Hrsg.): *Allgemeine und Anorganische Chemie*. 12. Auflage. Berlin, [2019] (De Gruyter Studium)
- [99] DASSLER, A.: *Elektrochemie und ihre physikalisch-chemischen Grundlagen: Band 1*. Reprint 2019. Berlin, [2019] (Sammlung Göschen ; 252)
- [100] VIELSTICH, W. ; HAMAN, C. H.: *Elektrochemie*. Bd. 4. 2005
- [101] SCHMICKLER, W. ; SANTOS, E.: *Interfacial electrochemistry*. 2. ed. Heidelberg : Springer, 2010. – ISBN 9783642049361
- [102] HAMMOU, A. ; GEORGES, S. (Hrsg.): *Solid-State Electrochemistry : Essential Course Notes and Solved Exercises*. 1st ed. 2020. Cham : Springer International Publishing, 2020 (Springer eBook Collection). – ISBN 9783030396596
- [103] LAVIRON, E.: Surface linear potential sweep voltammetry: Equation of the peaks for a reversible reaction when interactions between the adsorbed molecules are taken into account. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 52 (1974), Nr. 3, S. 395–402
- [104] LAVIRON, E.: Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 52 (1974), Nr. 3, S. 355–393

- [105] KISSINGER, P. T. ; HEINEMAN, W. R.: Cyclic voltammetry. In: *Journal of Chemical Education* 60 (1983), Nr. 9, S. 702
- [106] SPEISER, B.: Elektroanalytische methoden II: cyclische voltammetrie. In: *Chemie in unserer Zeit* 15 (1981), Nr. 2, S. 62–67
- [107] ROMMERSKIRCHEN, A. ; KALDE, A. ; LINNARTZ, C. J. ; BONGERS, L. ; LINZ, G. ; WESSLING, M.: Unraveling charge transport in carbon flow-electrodes: Performance prediction for desalination applications. In: *Carbon* 145 (2019), S. 507–520
- [108] BARSOUKOV, E. (Hrsg.) ; MACDONALD, J. R. (Hrsg.): *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*. Third edition. Hoboken, NJ : Wiley, 2018. – ISBN 1119074088
- [109] KANOUN, O.: *Impedance Spectroscopy*. De Gruyter, 2019. – ISBN 9783110557169
- [110] BARSOUKOV, Evgenij.: *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. 2. Auflage. John Wiley & Sons, Inc., 2005
- [111] BOCKRIS, J. O. ; REDDY, A. K. ; GAMBOA, M.: *Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrodicts*. 2. Auflage. Kluwer Academic Publishers, 2002. – 1–763 S.
- [112] TSCHÖPE, A. ; WYRWOLL, M. ; SCHNEIDER, M. ; MANDEL, K. ; FRANZREB, M.: A magnetically induced fluidized-bed reactor for intensification of electrochemical reactions. In: *Chemical Engineering Journal* 385 (2020), S. 123845
- [113] HIDDLESTON, J. N. ; DOUGLAS, A. F.: Fluidized bed electrodes—fundamental measurements and implications. In: *Nature* 218 (1968), Nr. 5141, S. 601–602
- [114] BACKHURST, J. R. ; COULSON, J. M. ; GOODRIDGE, F. ; PLIMLEY, R. E. ; FLEISCHMANN, M.: A preliminary investigation of fluidized bed electrodes. In: *Journal of the Electrochemical Society* 116 (1969), Nr. 11, S. 1600
- [115] BACKHURST, J. R. ; GOODRIDGE, F. ; PLIMLEY, R. E. ; FLEISCHMANN, M.: *Electrochemical cells comprising fluidized bed electrodes*. April 22 1975. – US Patent 3,879,225
- [116] BACKHURST, J. R. ; GOODRIDGE, F. ; PLIMLEY, R. E. ; FLEISCHMANN, M.: *Electrochemical process of coating using a fluidized bed*. April 4 1972. – US Patent 3,654,098
- [117] BACKHURST, J. R. ; FLEISCHMANN, M. ; GOODRIDGE, F. ; PLIMLEY, R. E.: *Electrochemical process using a fluidized electrode*. Juni 3 1980. – US Patent 4,206,020
- [118] SABACKY, B. J. ; EVANS, J. W.: Electrodeposition of Metals in Fluidized Bed Electrodes: Part I. Mathematical Model. In: *Journal of the Electrochemical Society* 126 (1979), Nr. 7, S. 1176
- [119] SABACKY, B. J. ; EVANS, J. W.: Electrodeposition of Metals in Fluidized Bed Electrodes: Part II. An Experimental Investigation of Copper Electrodeposition at High Current Density. In: *Journal of the Electrochemical Society* 126 (1979), Nr. 7, S. 1180
- [120] GOODRIDGE, F. ; VANCE, C. J.: Copper deposition in a pilot-plant-scale fluidized bed cell. In: *Electrochimica Acta* 24 (1979), Nr. 12, S. 1237–1242
- [121] CHU, A. K. ; FLEISCHMANN, M. ; HILLS, G. J.: Packed bed electrodes. I. The electrochemical extraction of copper ions from dilute aqueous solutions. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 4 (1974), Nr. 4, S. 323–330
- [122] DUBROVSKY, M. ; EVANS, J. W.: An investigation of fluidized bed electrowinning of cobalt using 50 and 1000 Amp cells. In: *Metallurgical Transactions B* 13 (1982), Nr. 3, S. 293–301
- [123] SHERWOOD, W. G. ; QUENEAU, P. B. ; NIKOLIC, C. ; HODGES, D. R.: Fluid bed electrolysis of nickel. In: *Metallurgical Transactions B* 10 (1979), Nr. 4, S. 659–666
- [124] HUH, T. ; EVANS, J. W. ; CAREY, C. D.: The fluidized bed electrowinning of silver. In: *Metallurgical Transactions B* 14 (1983), Nr. 3, S. 353–357
- [125] VERMA, A. ; EVANS, J. W. ; SALAS-MORALES, J. C.: Spouted bed electrowinning of zinc: Part II. Investigations of the dynamics of particles in large thin spouted beds. In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 28 (1997), Nr. 1, S. 69–79

- [126] SALAS-MORALES, J. C. ; EVANS, J. W. ; NEWMAN, O. M. ; ADCOCK, P. A.: Spouted bed electrowinning of zinc: Part I. Laboratory-scale electrowinning experiments. In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 28 (1997), Nr. 1, S. 59–68
- [127] GOODRIDGE, F. ; VANCE, C. J.: The electrowinning of zinc using a circulating bed electrode. In: *Electrochimica Acta* 22 (1977), Nr. 10, S. 1073–1076
- [128] CHENG, J. ; YANG, H. ; FAN, C. ; LI, R. ; YU, X. ; LI, H.: Review on the applications and development of fluidized bed electrodes. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* (2020), S. 1–19
- [129] ZHANG, J. ; ZHONG, Z. ; SHEN, D. ; XIAO, J. ; FU, Z. ; ZHANG, H. ; ZHAO, J. ; LI, W. ; YANG, M.: Characteristics of a fluidized bed electrode for a direct carbon fuel cell anode. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), Nr. 6, S. 3054–3059
- [130] MATSUNO, Y. ; TSUTSUMI, A. ; YOSHIDA, K.: Improvement in electrode performance of three-phase fluidized-bed electrodes for an alkaline fuel cell cathode. In: *International journal of hydrogen energy* 22 (1997), Nr. 6, S. 615–620
- [131] MATSUNO, Y. ; SUZAWA, K. ; TSUTSUMI, A. ; YOSHIDA, K.: Characteristics of three-phase fluidized-bed electrodes for an alkaline fuel cell cathode. In: *International journal of hydrogen energy* 21 (1996), Nr. 3, S. 195–199
- [132] HU, X. ; BAUTLSTA, R. G.: Fluidized bed electrowinning of chromium from very dilute solutions. In: *Separation Science and Technology* 23 (1988), Nr. 12-13, S. 1989–2003
- [133] SEKINE, I. ; ISHII, H.: Electrolytic recovery of silver from photographic fixing solutions with a fluidized bed electrode. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 59 (1986), Nr. 2, S. 551–556
- [134] ROMA, M. B.: *Method, a system and a reactor for electrochemically purifying water*. Mai 9 2019. – US Patent App. 16/309,716
- [135] MARCHESIELLO, M. ; THIVEL, P.-X.: Electrochemical antiscaling treatment using a fluidized bed. In: *Separation and Purification Technology* 194 (2018), S. 480–487
- [136] CUSICK, R. D. ; ULLERY, M. L. ; DEMPSEY, B. A. ; LOGAN, B. E.: Electrochemical struvite precipitation from digestate with a fluidized bed cathode microbial electrolysis cell. In: *water research* 54 (2014), S. 297–306
- [137] DOORNBUSCH, G. J. ; DYKSTRA, J. E. ; BIESHEUVEL, P. M. ; SUSS, M. E.: Fluidized bed electrodes with high carbon loading for water desalination by capacitive deionization. In: *Journal of Materials Chemistry A* 4 (2016), Nr. 10, S. 3642–3647
- [138] NEWMAN, J. S. ; TOBIAS, C. W.: Theoretical analysis of current distribution in porous electrodes. In: *Journal of the Electrochemical Society* 109 (1962), Nr. 12, S. 1183
- [139] GABRIELLI, C. ; HUET, F. ; SAHAR, A. ; VALENTIN, G.: Dynamic analysis of charge transport in fluidized bed electrodes: impedance techniques for electroactive beds. In: *Journal of applied electrochemistry* 24 (1994), Nr. 6, S. 481–488
- [140] GOODRIDGE, F. ; HOLDEN, D. I. ; MURRAY, H. D. ; PLIMLEY, R. F.: Fluidised-bed electrodes Part I: A mathematical model of the fluidised-bed electrode. In: *Trans. Instn. Chem. Engrs* 49 (1971), S. 128–136
- [141] PLIMLEY, R. E. ; WRIGHT, A. R.: A bipolar mechanism for charge transfer in a fluidised bed electrode. In: *Chemical engineering science* 39 (1984), Nr. 3, S. 395–405
- [142] EARDLEY, D. C. ; HANDLEY, D. ; ANDREW, S. P.: Bipolar electrolysis with intra phase conduction in two phase media. In: *Electrochimica Acta* 18 (1973), Nr. 11, S. 839–848
- [143] HANDLEY, D. ; EARDLEY, D. C.: Cell Design in Electrowinning and Electrorefining. Pt. 1 iii. Bipolar Electrolysis With Intrapphase Conduction in Fluidized Beds. In: *Chem. Ind.* (1975), Nr. 8, S. 330–332
- [144] GABRIELLI, C. ; TRIBOLLET, B.: A transfer function approach for a generalized electrochemical impedance spectroscopy. In: *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994), Nr. 5, S. 1147
- [145] HUH, T. ; EVANS, J. W.: Electrical and Electrochemical Behavior of Fluidized Bed Electrodes: I. Potential Transients and Time-Averaged Values. In: *Journal of the Electrochemical Society* 134 (1987), Nr. 2, S. 308
- [146] HUH, T. ; EVANS, J. W.: Electrical and Electrochemical Behavior of Fluidized Bed Electrodes: II. Effective Bed Resistivities. In: *Journal of the Electrochemical Society* 134 (1987), Nr. 2, S. 317

- [147] MANDEL, K. ; HUTTER, F. ; GELLERMANN, C. ; SEXTL, G.: Synthesis and stabilisation of superparamagnetic iron oxide nanoparticle dispersions. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 390 (2011), Nr. 1-3, S. 173–178
- [148] NEIS, U. ; TIEHM, A.: Particle size analysis in primary and secondary waste water effluents. In: *Water science and technology* 36 (1997), Nr. 4, S. 151–158
- [149] GOOSSENS, D.: Techniques to measure grain-size distributions of loamy sediments: a comparative study of ten instruments for wet analysis. In: *Sedimentology* 55 (2008), Nr. 1, S. 65–96
- [150] FLANDERS, P. J.: An alternating-gradient magnetometer. In: *Journal of Applied Physics* 63 (1988), Nr. 8, S. 3940–3945
- [151] DANILATOS, G. D.: Introduction to the ESEM instrument. In: *Microscopy research and technique* 25 (1993), Nr. 5-6, S. 354–361
- [152] BÖSWIRTH, L. (Hrsg.): *Technische Strömungslehre : Lehr- und Übungsbuch. 7., überarbeitete und erweiterte Auflage.* Wiesbaden : Vieweg + Teubner, 2007 (SpringerLink). – ISBN 9783834891549
- [153] BATTINO, R. ; RETTICH, T. R. ; TOMINAGA, T.: The solubility of oxygen and ozone in liquids. In: *Journal of physical and chemical reference data* 12 (1983), Nr. 2, S. 163–178
- [154] ANAN, H. ; KAMAHORI, M. ; ISHIGE, Y. ; NAKAZATO, K.: Redox-potential sensor array based on extended-gate field-effect transistors with  $\omega$ -ferrocenylalkanethiol-modified gold electrodes. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 187 (2013), S. 254–261
- [155] COLLI, A. N. ; BISANG, J. M.: Comparison of the performance of flow-by three-dimensional cylindrical electrochemical reactors with inner or outer counter electrode under limiting current conditions. In: *Electrochimica Acta* 154 (2015), S. 468–475
- [156] WENDT, H. ; KREYSA, G.: *Electrochemical engineering: science and technology in chemical and other industries.* Springer Science & Business Media, 1999
- [157] LIU, D.-S. ; NI, C.-Y.: A thermo-mechanical study on the electrical resistance of aluminum wire conductors. In: *Microelectronics Reliability* 42 (2002), Nr. 3, S. 367–374
- [158] HSU, C. H. ; MANSFELD, F.: Concerning the conversion of the constant phase element parameter  $Y_0$  into a capacitance. In: *Corrosion* 57 (2001), Nr. 9, S. 747–748
- [159] ORAZEM, M. E. ; SHUKLA, P. ; MEMBRINO, M. A.: Extension of the measurement model approach for deconvolution of underlying distributions for impedance measurements. In: *Electrochimica Acta* 47 (2002), Nr. 13-14, S. 2027–2034
- [160] MACMULLIN, R. B. ; MUCCINI, G. A.: Characteristics of porous beds and structures. In: *AIChE Journal* 2 (1956), Nr. 3, S. 393–403
- [161] BARROSO-BOGEAT, A. ; ALEXANDRE-FRANCO, M. ; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C. ; MACÍAS-GARCÍA, A. ; GÓMEZ-SERRANO, V.: Electrical conductivity of activated carbon–metal oxide nanocomposites under compression: a comparison study. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014), Nr. 45, S. 25161–25175
- [162] SUN, G. ; GRACE, J. R.: Effect of particle size distribution in different fluidization regimes. In: *AIChE journal* 38 (1992), Nr. 5, S. 716–722
- [163] LEE, J. ; CHOUDHURY, S. ; WEINGARTH, D. ; KIM, D. ; PRESSER, V.: High performance hybrid energy storage with potassium ferricyanide redox electrolyte. In: *ACS applied materials & interfaces* 8 (2016), Nr. 36, S. 23676–23687
- [164] NIU, W.-J. ; ZHU, R.-H. ; COSNIER, S. ; ZHANG, X.-J. ; SHAN, D.: Ferrocyanide-ferricyanide redox couple induced electrochemiluminescence amplification of carbon dots for ultrasensitive sensing of glutathione. In: *Analytical chemistry* 87 (2015), Nr. 21, S. 11150–11156
- [165] TSCHÖPE, A. ; HEIKENWÄLDER, S. ; SCHNEIDER, M. ; MANDEL, K. ; FRANZREB, M.: Electrical Conductivity of Magnetically Stabilized Fluidized-Bed Electrodes – Chronoamperometric and Impedance Studies. In: *Chemical Engineering Journal* (2020), S. 125326
- [166] KUSAKABE, K. ; MOROOKA, S. ; KATO, Y.: Charge transfer rate in liquid-solid and gas-liquid-solid fluidized bed electrodes. In: *Journal of Chemical Engineering of Japan* 14 (1981), Nr. 3, S. 208–214

- [167] YANG, C. ; LI, C.-Y. ; LI, F. ; CHAN, K.-Y.: Complex impedance with transmission line model and complex capacitance analysis of ion transport and accumulation in hierarchical core-shell porous carbons. In: *Journal of the Electrochemical Society* 160 (2013), Nr. 4, S. H271
- [168] YOON, S. ; LEE, C. W. ; OH, S. M.: Characterization of equivalent series resistance of electric double-layer capacitor electrodes using transient analysis. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), Nr. 13, S. 4391–4399
- [169] DE LEVIE, R.: On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects. In: *Electrochimica acta* 8 (1963), Nr. 10, S. 751–780
- [170] DE LEVIE, R.: The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements. In: *Electrochimica Acta* 10 (1965), Nr. 2, S. 113–130
- [171] BISQUERT, J. ; GARCIA-BELMONTE, G. ; BUENO, P. ; LONGO, E. ; BULHOES, L. O.: Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 452 (1998), Nr. 2, S. 229–234
- [172] EPELBOIN, I. ; KEDDAM, M.: Faradaic impedances: diffusion impedance and reaction impedance. In: *Journal of the Electrochemical Society* 117 (1970), Nr. 8, S. 1052
- [173] GOODISMAN, J.: Charging of the liquid metal surface and the capacitance of the metal–electrolyte interface. In: *The Journal of chemical physics* 90 (1989), Nr. 10, S. 5756–5763
- [174] TSCHÖPE, A. ; FRANZREB, M.: Influence of non-conducting suspended solids onto the efficiency of electrochemical reactors using fluidized bed electrodes. In: *Chemical Engineering Journal* 424 (2021), S. 130322



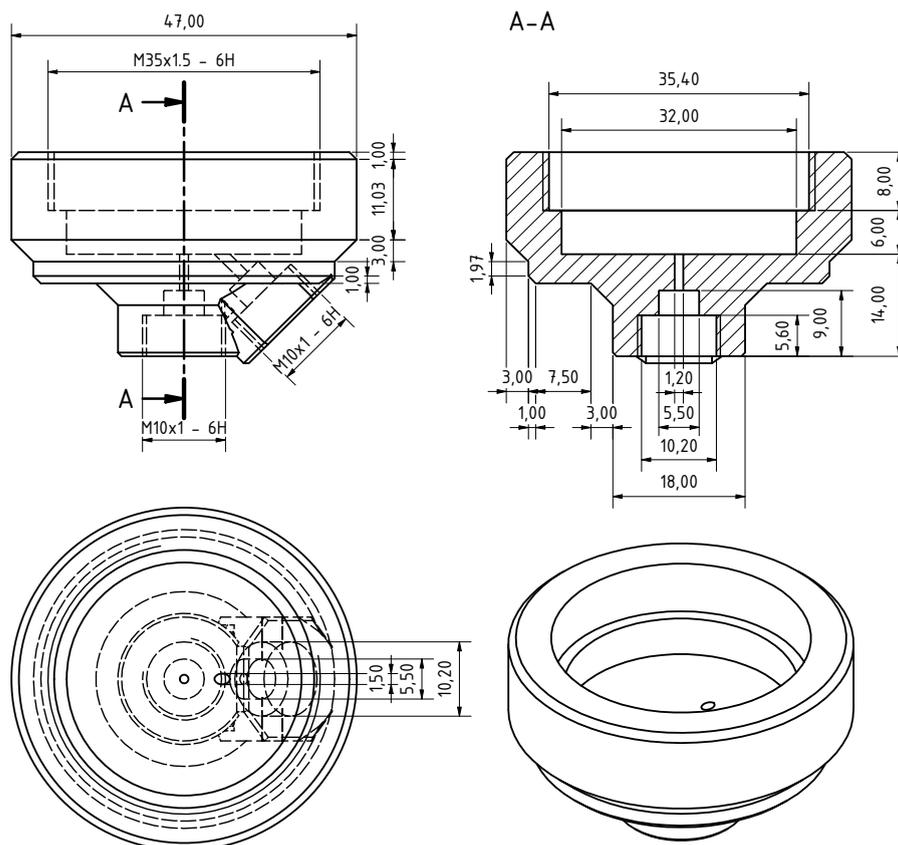
# Anhang

## A. Konstruktionszeichnungen wichtiger Komponenten

### A.1. Partikelmesszelle

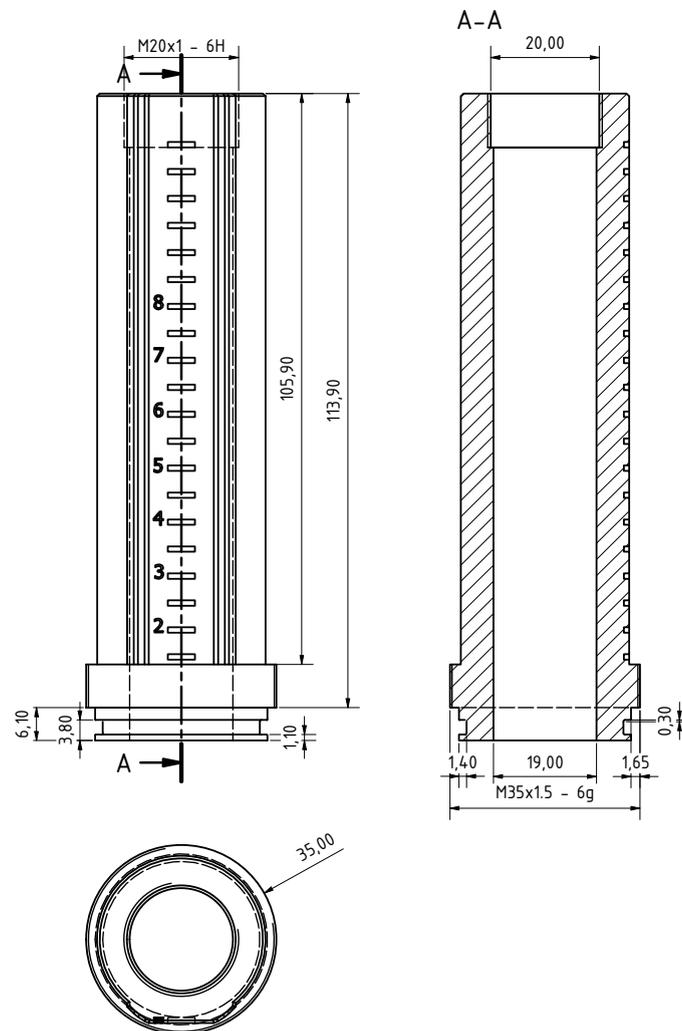
Zur Messung der Leitfähigkeit einer trockenen Partikelschüttung wurde eine Partikelmesszelle selbst konzipiert (siehe Abschnitt 3.5.4.1). Die einzelnen Konstruktionszeichnungen der Partikelmesszelle sind in Abbildung A.1 bis Abbildung A.15 dargestellt.

#### Partikelmesszellenboden:



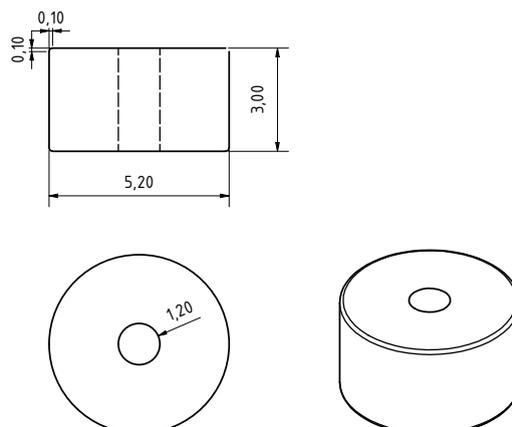
**Abbildung A.1.:** Konstruktionszeichnung des Partikelmesszellenbodens: Angaben der Zahlenwerte in mm

### Partikelmesszellenzylinder:



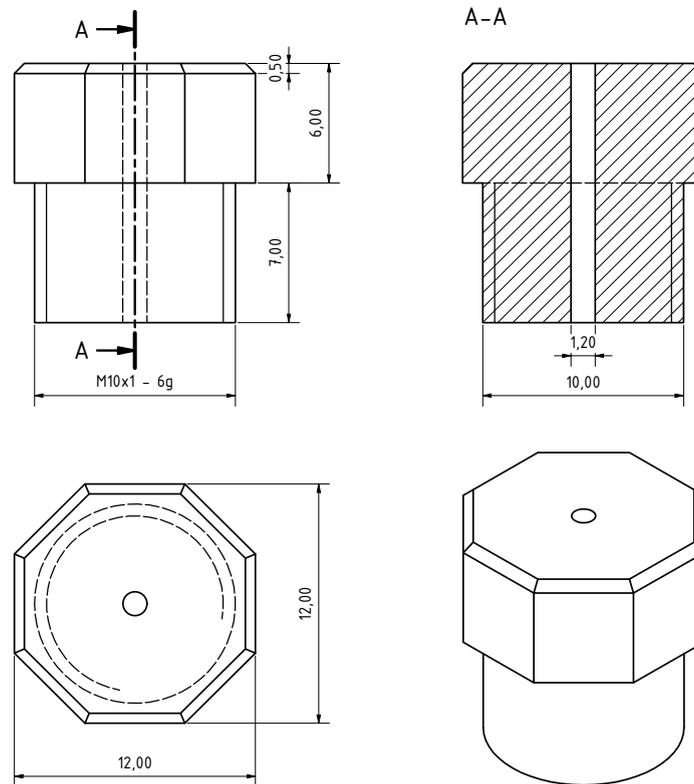
**Abbildung A.2.:** Konstruktionsskizze des Partikelmesszellenzylinders: Angaben der Zahlenwerte in mm

### Dichtungsstopfen:



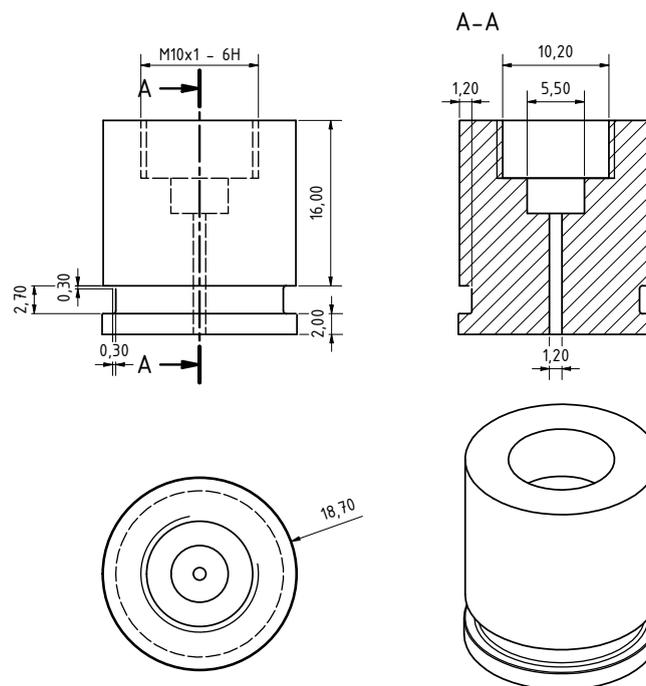
**Abbildung A.3.:** Konstruktionsskizze des Dichtungsstopfens der Partikelmesszelle: Angaben der Zahlenwerte in mm

**Elektrodenstopfen:**



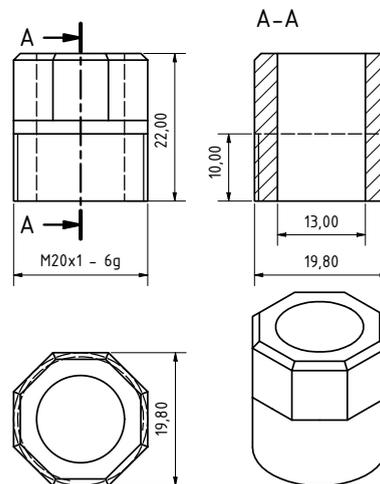
**Abbildung A.4.:** Konstruktionsskizze des Elektrodenstopfens der Partikelmesszelle: Angaben der Zahlenwerte in mm

**Elektrodenstopfen 2:**



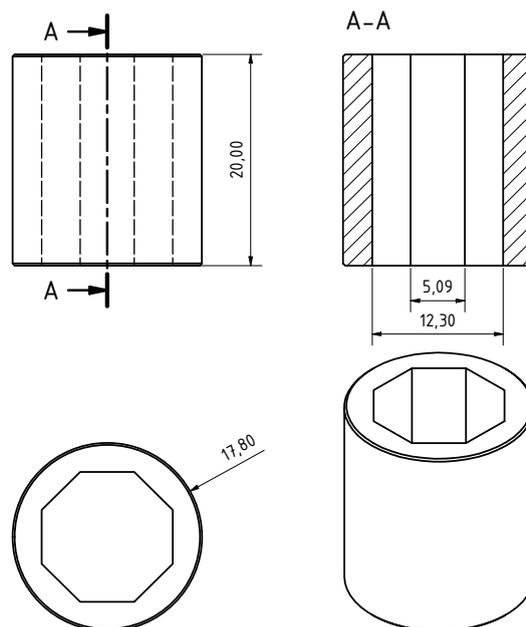
**Abbildung A.5.:** Konstruktionsskizze des Elektrodenstopfen 2 der Partikelmesszelle: Angaben der Zahlenwerte in mm

### Stopfen zur Fixierung der Messzelle:



**Abbildung A.6.:** Konstruktionsskizze des Stopfens zur Fixierung der Partikelmesszelle: Angaben der Zahlenwerte in mm

### Abstandshalter:

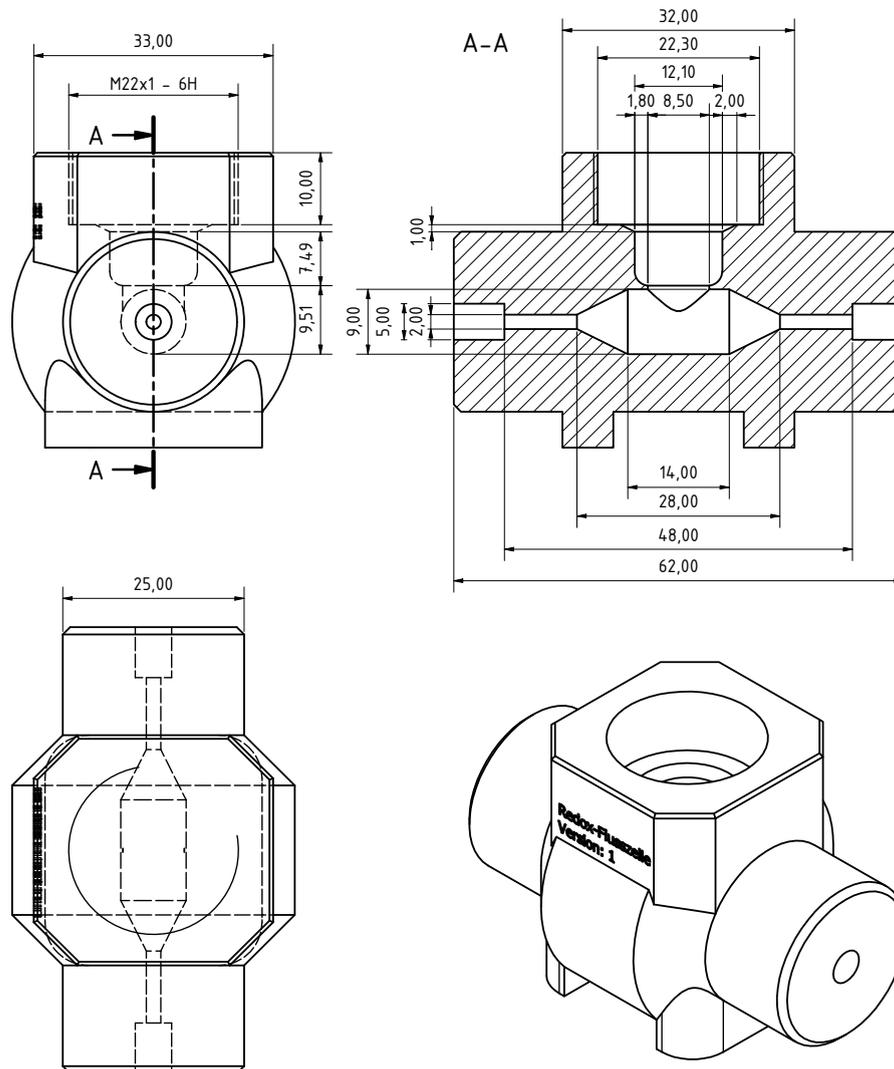


**Abbildung A.7.:** Konstruktionsskizze des Abstandshalters der Partikelmesszelle: Angaben der Zahlenwerte in mm

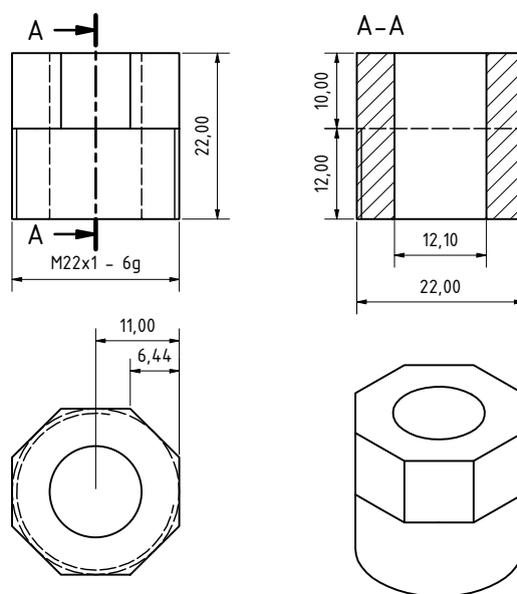
## A.2. Redoxelektrodenzelle

In Abschnitt 3.9.1.1 wurde der Aufbau der selbst konzipierten Redoxelektrodenzelle zur Charakterisierung der elektrochemischen Umsetzung beschrieben. Die Konstruktionsskizzen der Redoxelektrodenzelle sind in Abbildung A.8 und Abbildung A.9 dargestellt.

### Grundkörper der Redoxelektrodenzelle:



**Abbildung A.8.:** Konstruktionsskizze der Redoxelektrodenzelle: Angaben der Zahlenwerte in mm

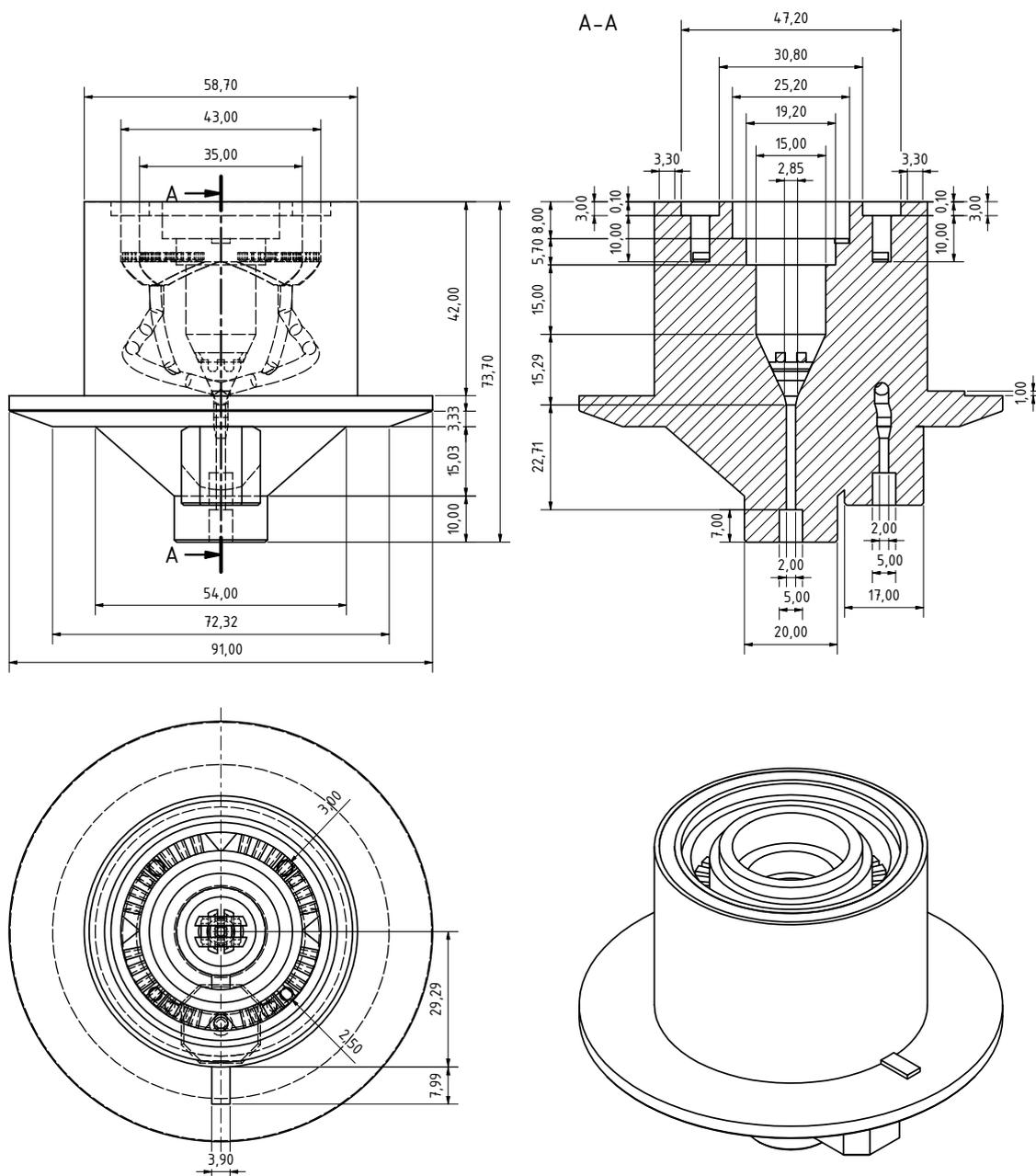
**Redoxelektrodenstopfen:**

**Abbildung A.9.:** Konstruktionsskizze des Redoxelektrodenstopfens: Angaben der Zahlenwerte in mm

### A.3. Elektrochemischer Wirbelbettreaktor

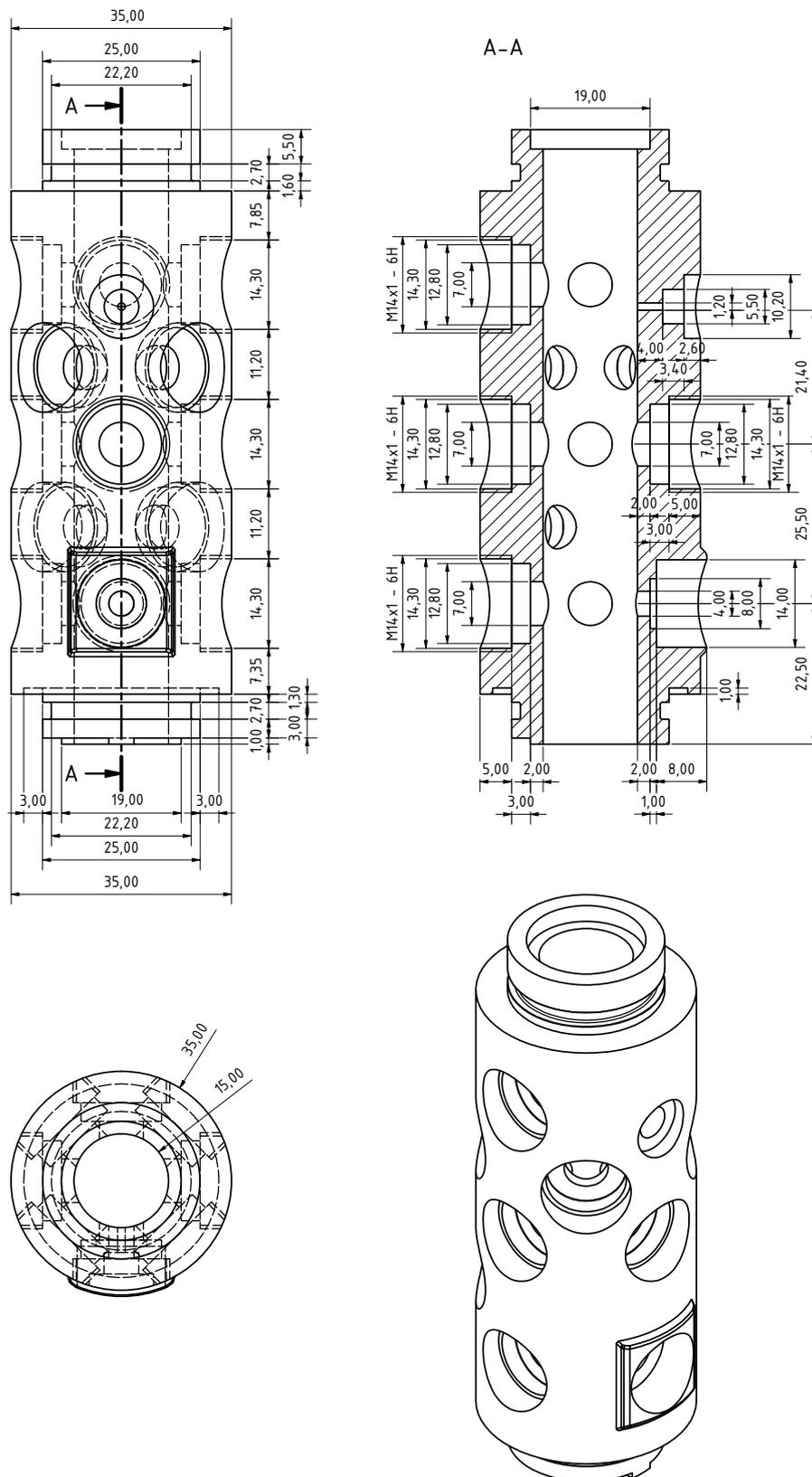
In Abschnitt 4.1.3 wurde der Aufbau des selbst konzipierten elektrochemischen Wirbelbettreaktors in Detail beschrieben. Die Konstruktionsskizzen der Einzelteile des elektrochemischen Wirbelbettreaktors sind in Abbildung A.10 bis Abbildung A.19 dargestellt.

#### Wirbelbettreaktorboden:



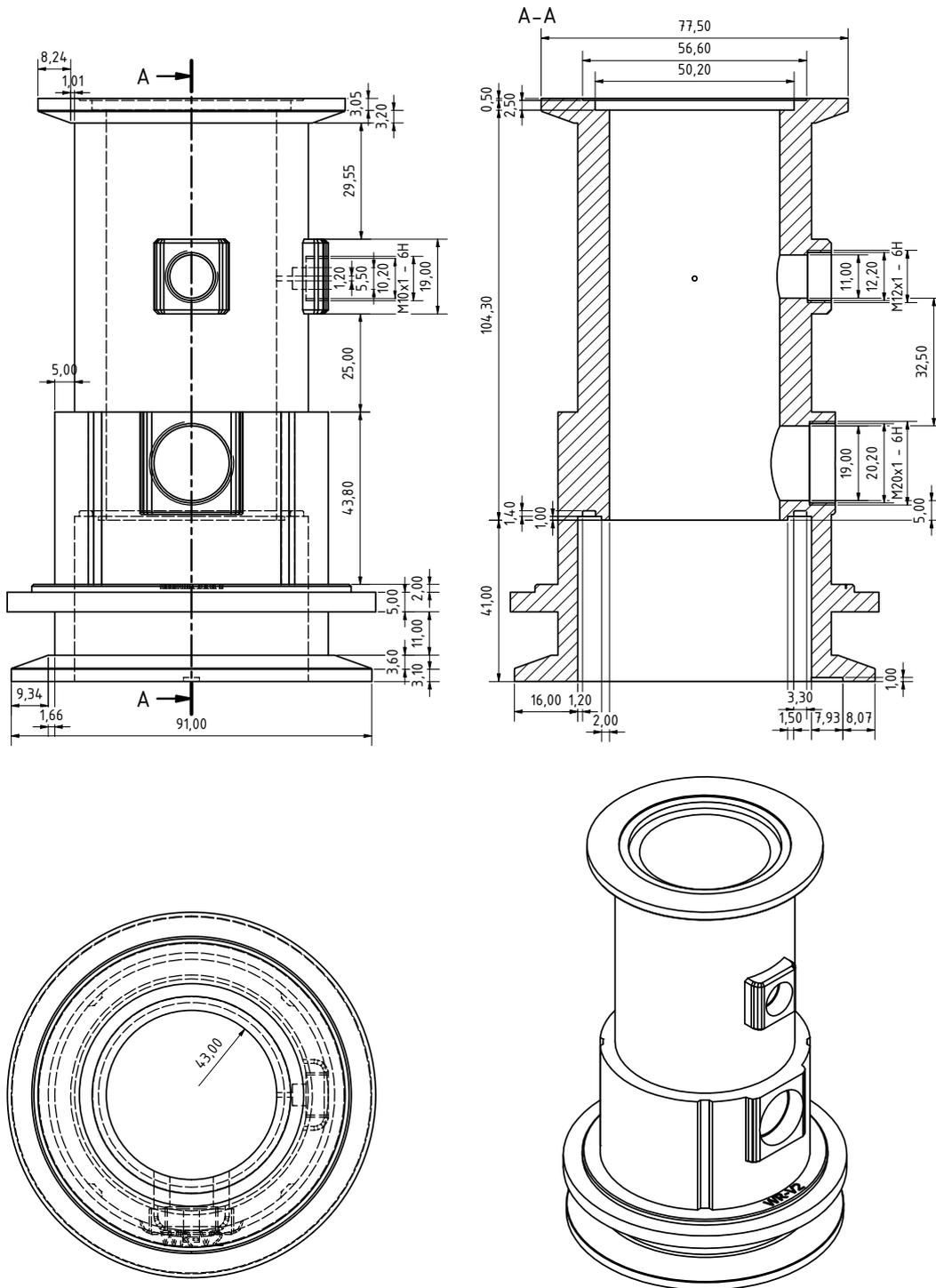
**Abbildung A.10.:** Konstruktionsskizze des Wirbelbettreaktorbodens: Angaben der Zahlenwerte in mm

## Innere Zylinderkammer:



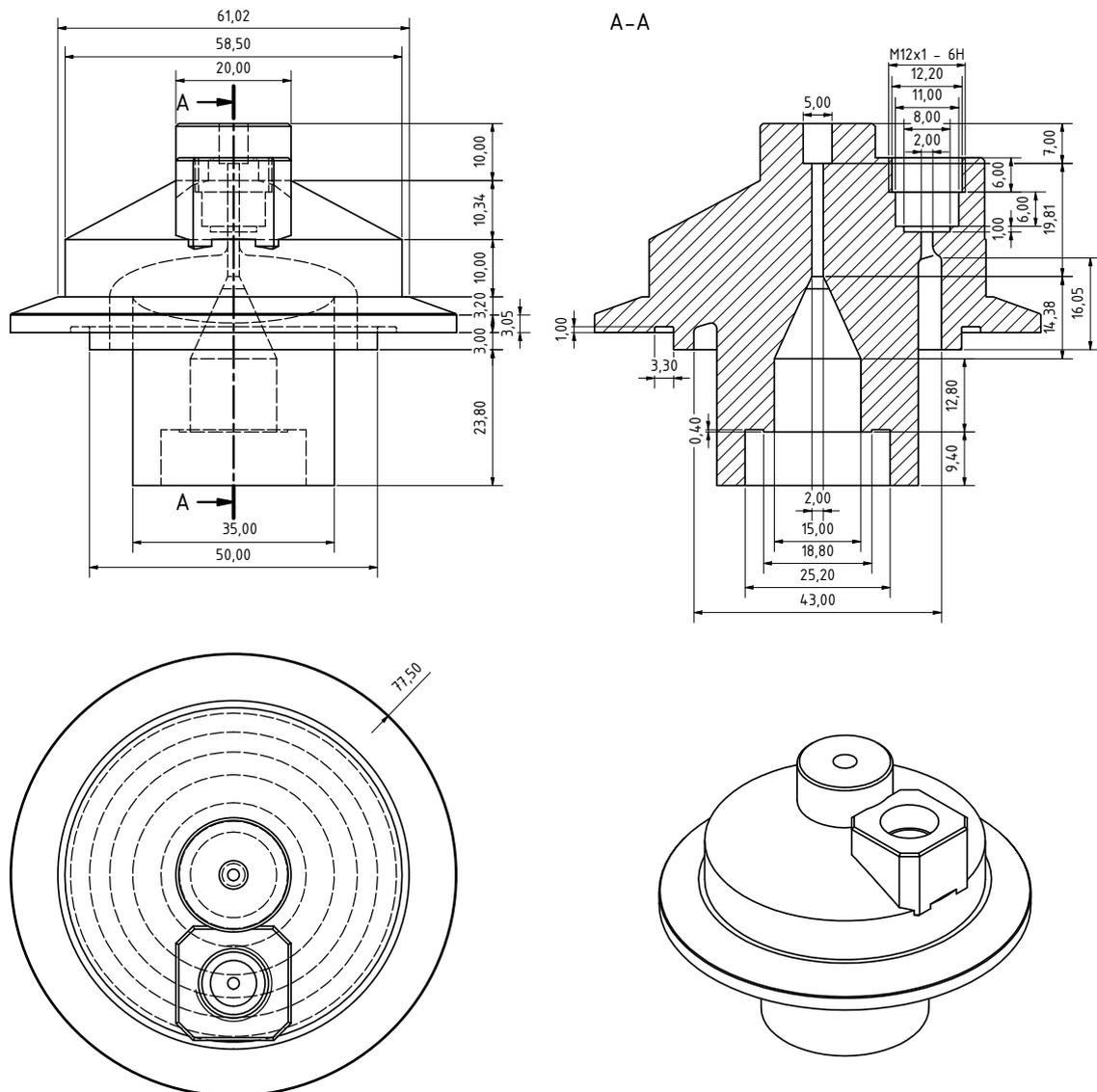
**Abbildung A.11.:** Konstruktions-skizze der inneren Zylinderkammer des Wirbelbettreaktors: Angaben der Zahlenwerte in mm

Äußere Zylinderkammer:



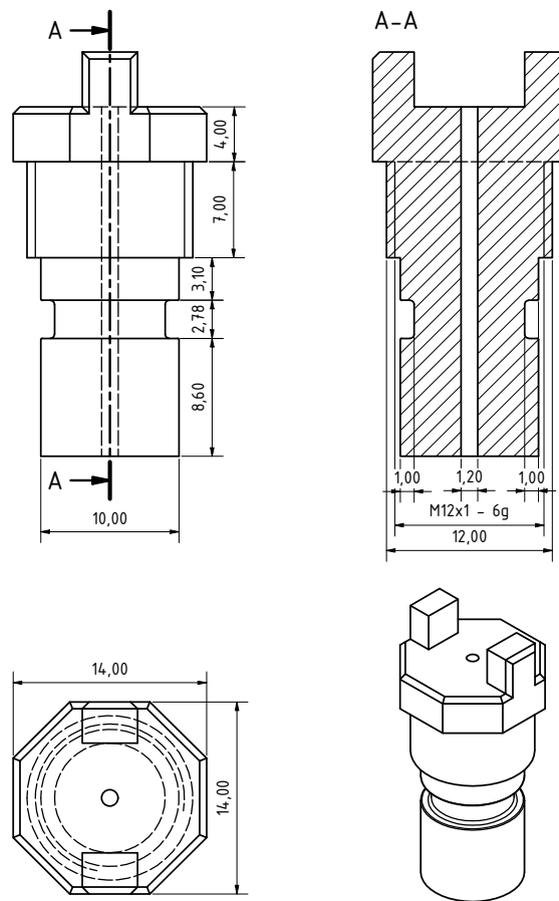
**Abbildung A.12.:** Konstruktionsskizze der äußeren Zylinderkammer des Wirbelbettreaktors: Angaben der Zahlenwerte in mm

## Reaktordeckel:



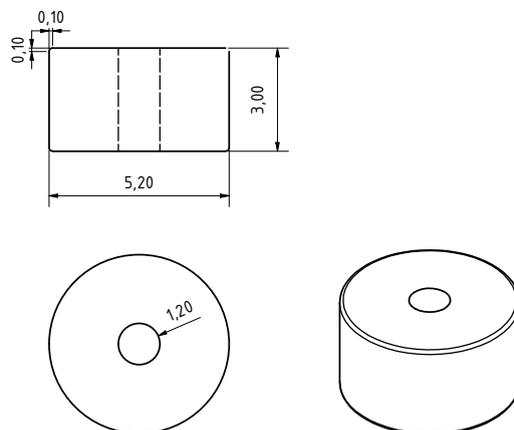
**Abbildung A.13.:** Konstruktionsskizze des Wirbelbettreaktordeckels: Angaben der Zahlenwerte in mm

**Arbeitselektrodenstopfen:**



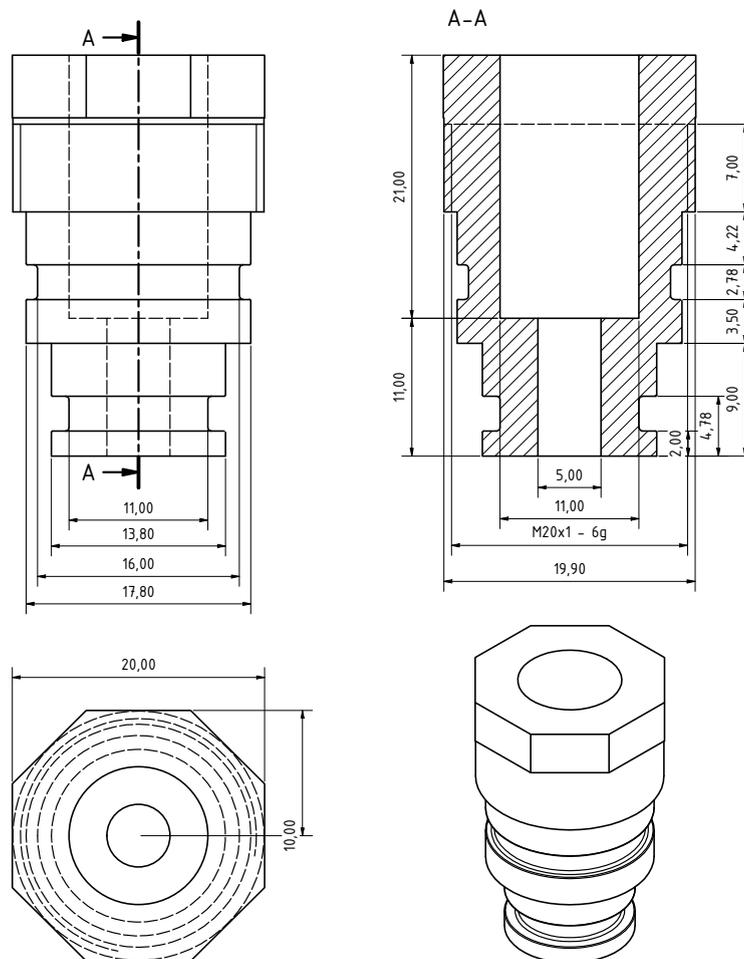
**Abbildung A.14.:** Konstruktionsskizze des Arbeitselektrodenstopfens: Angaben der Zahlenwerte in mm

**Dichtungsstopfen:**



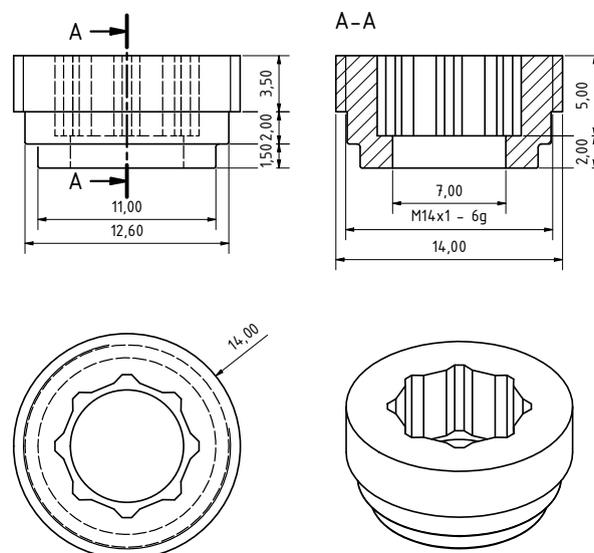
**Abbildung A.15.:** Konstruktionsskizze des Dichtungsstopfens der Partikelmesszelle: Angaben der Zahlenwerte in mm

## Referenzelektrodenstopfen:



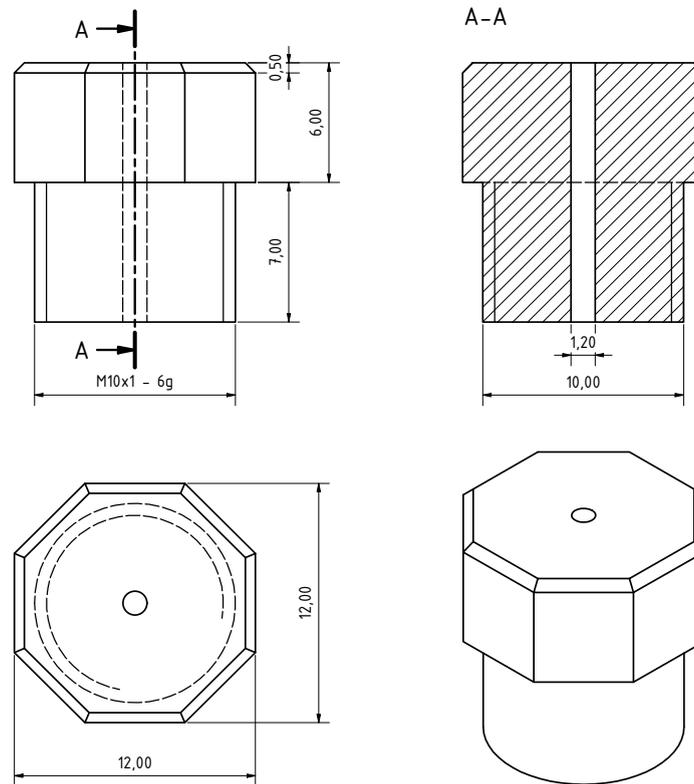
**Abbildung A.16.:** Konstruktionsskizze des Referenzelektrodenstopfens: Angaben der Zahlenwerte in mm

## Rohrmutter:



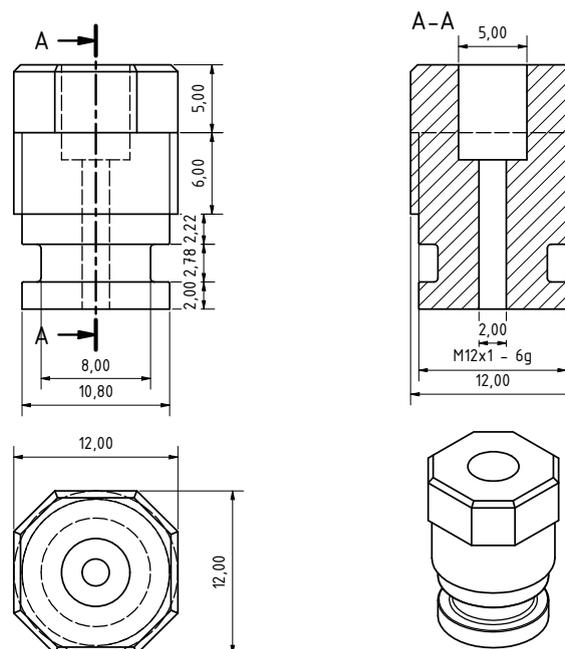
**Abbildung A.17.:** Konstruktionsskizze der Rohrmutter: Angaben der Zahlenwerte in mm

**Gegenelektrodenstopfen:**



**Abbildung A.18.:** Konstruktionsskizze des Gegenelektrodenstopfens: Angaben der Zahlenwerte in mm

**Auslass der Gegenelektrodenkammer:**

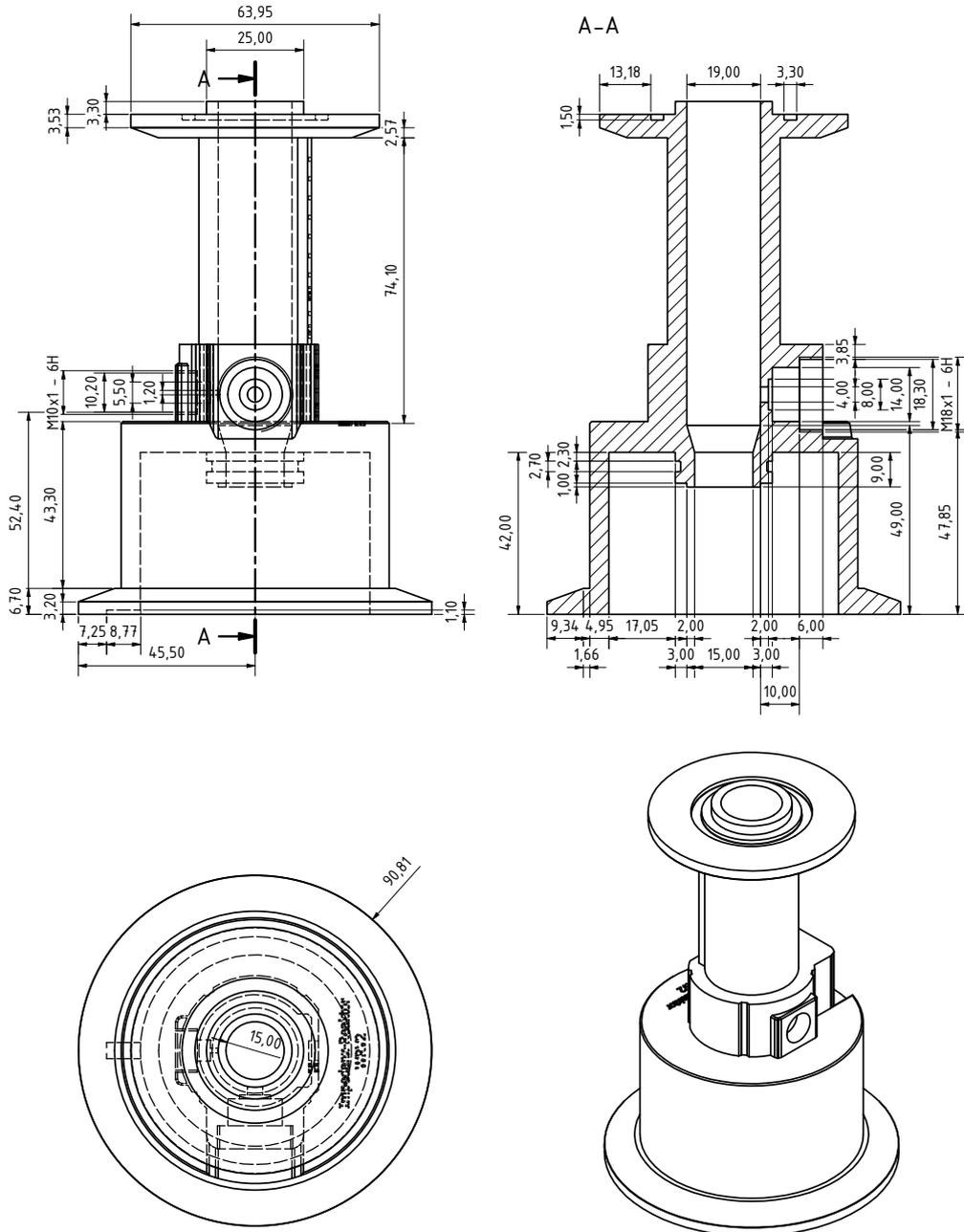


**Abbildung A.19.:** Konstruktionsskizze des Auslasses der Gegenelektrodenkammer: Angaben der Zahlenwerte in mm

#### A.4. Reaktor zur Leitfähigkeitsmessung

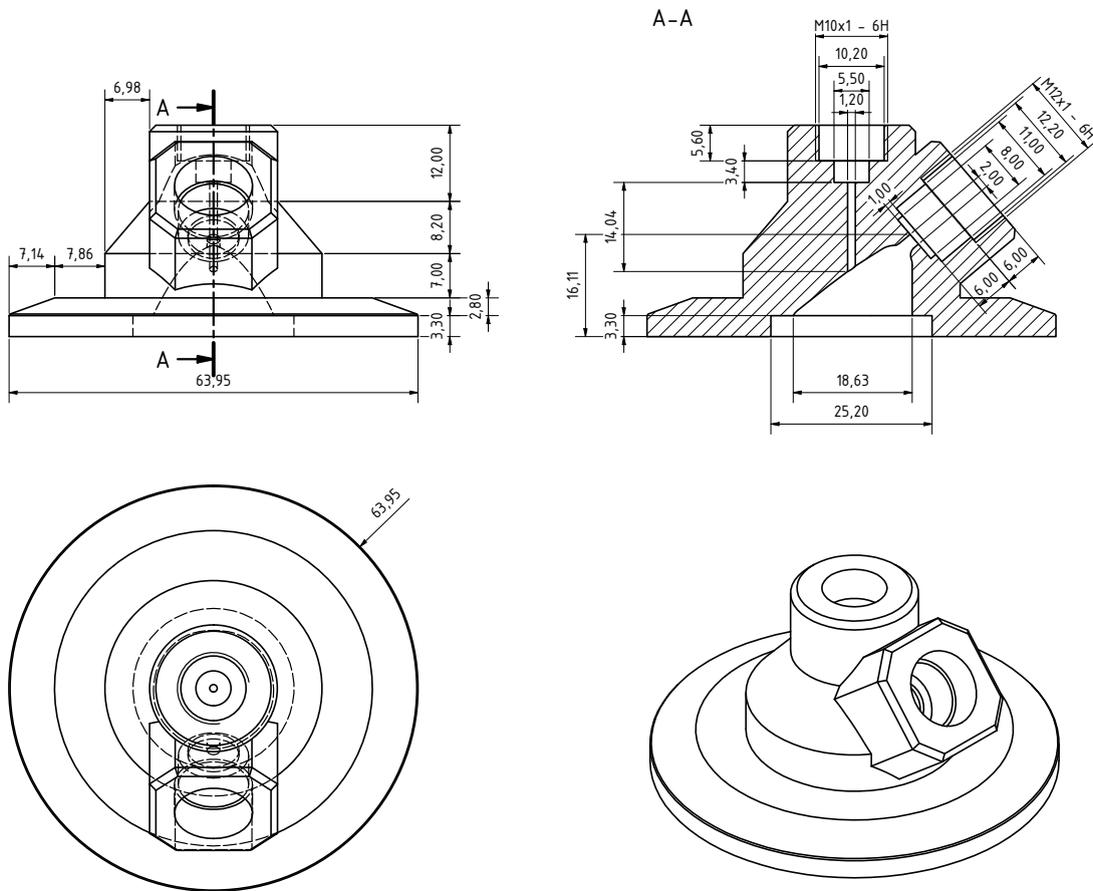
Für die Messung der Leitfähigkeit der Wirbelbettelektrode wurde das bestehende Reaktorsystem modifiziert (siehe Abschnitt 4.1.6). Abbildung A.20 bis Abbildung A.16 zeigen die Konstruktionsskizzen der modifizierten Komponenten.

##### Fluidisierungskammer:



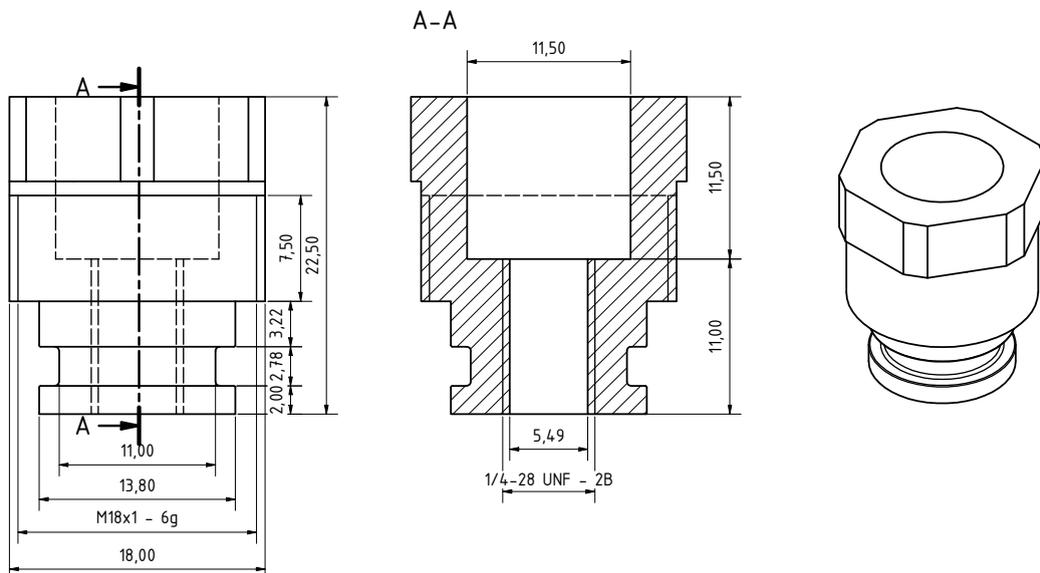
**Abbildung A.20.:** Konstruktionsskizze der Fluidisierungskammer: Angaben der Zahlenwerte in mm

**Deckel des Reaktors zur Leitfähigkeitsmessung:**



**Abbildung A.21.:** Konstruktionsskizze des Deckels des Reaktors zur Leitfähigkeitsmessung: Angaben der Zahlenwerte in mm

**Referenzelektrodenstopfen:**

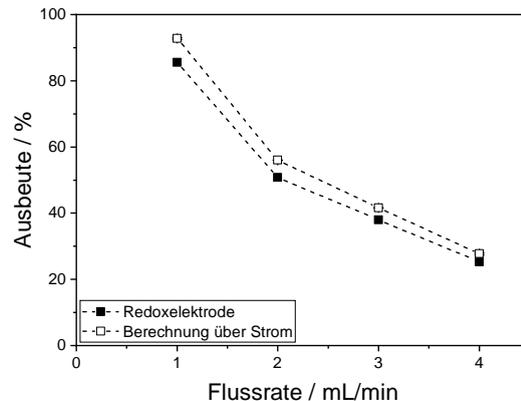


**Abbildung A.22.:** Konstruktionsskizze des Referenzelektrodenstopfens des Reaktors zur Leitfähigkeitsmessung: Angaben der Zahlenwerte in mm

## B. Charakterisierung des Reaktionssystems

### B.1. Vergleich der Berechnungsarten der elektrochemischen Ausbeute

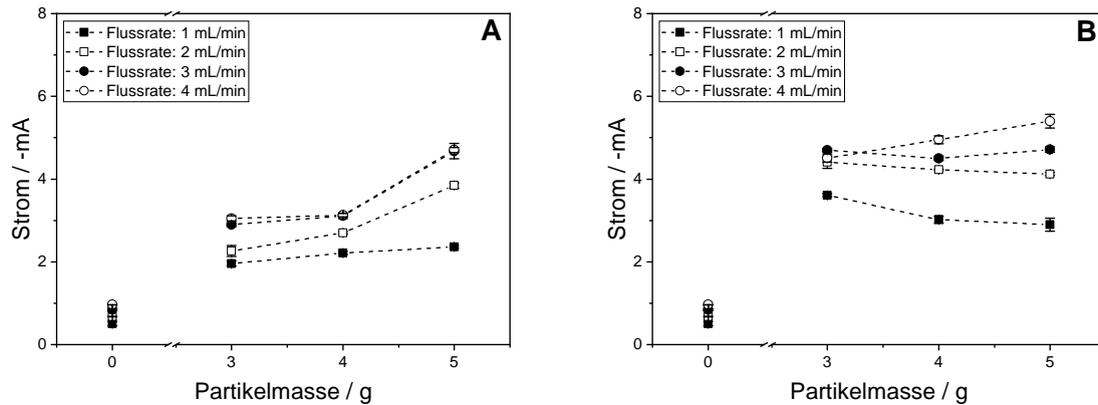
In dieser Arbeit wurde auf Grundlage des gemessenen Redoxpotentials im Effluenten sowie auf Grundlage des gemessenen Stroms die elektrochemische Ausbeute berechnet. In Abbildung B.23 ist der Vergleich der beiden Berechnungsarten dargestellt.



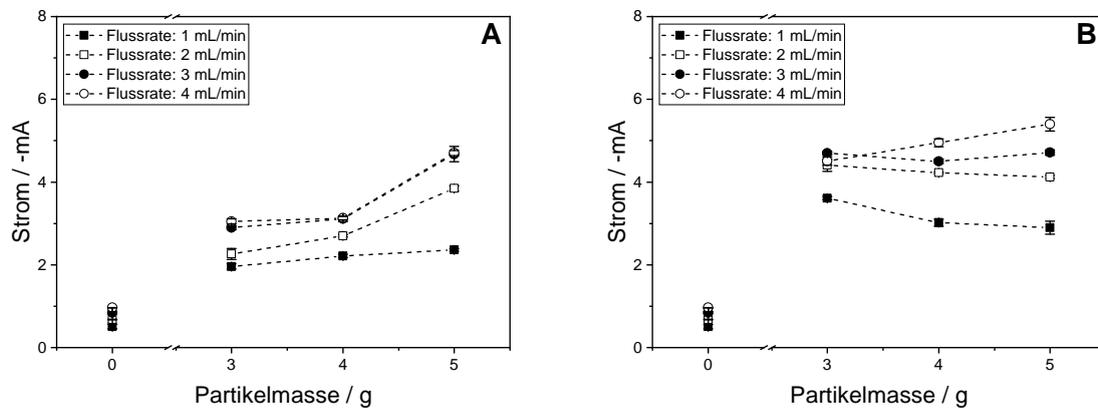
**Abbildung B.23.:** Vergleich der berechneten Ausbeute der elektrochemischen Umwandlung auf Grundlage des gemessenen Redoxpotentials im Effluenten sowie auf Grundlage des gemessenen Stroms. Die Partikelelektrodenmasse betrug für die experimentelle Durchführung 3 g und das eingestellte Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode war  $-0,8$  V. Während des Prozesses wurde die Wirbelbettelektrode mit einem konstanten Magnetfeld der Stärke von 20 mT überlagert. In dieser Abbildung zeigt sich, dass eine Abweichung der elektrochemischen Ausbeute im Vergleich zwischen den beiden Bestimmungsmethoden besteht. Hier können Abweichungen von 2 bis 7% ermittelt werden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass hauptsächlich die Reduktion von Kaliumferricyanid durch den Strom gemessen wird

## B.2. Einfluss der Partikelmasse

Ein wichtiger Einflussfaktor der untersucht wurde, ist der Einfluss unterschiedlicher Partikelmassen auf die elektrochemische Umsetzung. In Abbildung B.24 und Abbildung B.25 sind die Ergebnisse der Untersuchungen bei einem Potential von  $-0,6$  und  $-0,4$  V dargestellt.



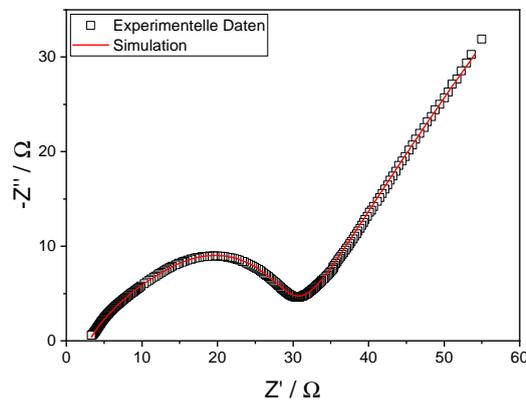
**Abbildung B.24.:** Einfluss verschiedener Partikelmassen, die für die fluidisierte Partikelelektrode verwendet wurden. Die Abbildungen zeigen die resultierende Ströme mit (B) und ohne (A) magnetischer Überlagerung von 20 mT; Das eingestellte Potential betrug für alle Versuchsreihen  $-0,6$  V; Untersuchter Flussratenbereich: 1, 2, 3 und 4 mL/min



**Abbildung B.25.:** Einfluss verschiedener Partikelmassen, die für die fluidisierte Partikelelektrode verwendet wurden. Die Abbildungen zeigen die resultierende Ströme mit (B) und ohne (A) magnetischer Überlagerung von 20 mT; Das eingestellte Potential betrug für alle Versuchsreihen  $-0,2$  V; Untersuchter Flussratenbereich: 1, 2, 3 und 4 mL/min

## C. Elektrische Leitfähigkeit der Partikelelektrode

### C.1. Beispiel: EIS-Messungen



**Abbildung C.26.:** Ergebnisse der experimentellen EIS-Messungen der magnetisch stabilisierten Wirbelbettelektrode und berechnete Daten nach dem vorgestellten Modell des elektrischen Ersatzschaltbildes: Untersuchter Frequenzbereich von 0,009 Hz bis 10 kHz für die Flussrate 1 mL/min, der Magnetfeldstärke von 20 mT und einer Partikelmasse von 3 g. Die Abbildung zeigt den resultierenden Nyquist-Plot, in welcher der Realteil  $Z'(\omega)$  der Impedanz gegenüber dem imaginären Teil  $Z''(\omega)$  dargestellt ist. Die Standardabweichung des resultierenden Fit war in Bereich von  $10^{-4}$

### C.2. Zusätzliche Parameter zur Berechnung der CPE-Elemente

Die Berechnung der Kapazität der CPE-Elemente in Abschnitt 4.4.2.2 erfolgte nach Gleichung 3.12. In Tabelle C.1 sind weitere Parameter dargestellt, welche zur Berechnung der Kapazität der CPE-Elemente verwendet wurden.

**Tabelle C.1.:** Zusätzliche Parameter zur Berechnung der CPE-Elemente der Tabelle 4.3 des entwickelten elektrischen Ersatzschaltbildes

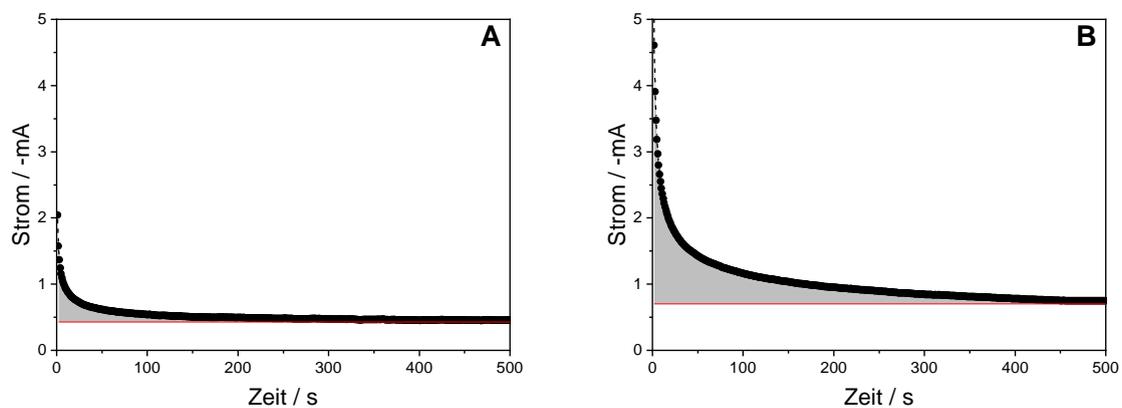
Flussrate: 1 mL/min

Magnetfeld (mT):	$\Psi_{CT1}$	$Y_{0,DL1}$	$\Psi_{CT2}$	$Y_{0,DL2}$
0	0,53	$4,8 \cdot 10^{-3}$	0,75	0,10
10	0,59	$3,6 \cdot 10^{-3}$	0,63	0,16
20	0,60	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,62	0,15

Flussrate: 2 mL/min

Magnetfeld (mT):	$\Psi_{CT1}$	$Y_{0,DL1}$	$\Psi_{CT2}$	$Y_{0,DL2}$
0	0,54	$5,7 \cdot 10^{-3}$	0,72	0,08
20	0,53	$6,6 \cdot 10^{-3}$	0,73	0,15

### C.3. Kapazitive Ladungsmenge der Elektrodenpartikel



**Abbildung C.27.:** Kapazitive Ladungsmenge der Elektrodenpartikel mit und ohne magnetischer Beeinflussung von 20 mT. Die Versuchsdurchführungen wurden bei einer Flussrate von 1 mL/-min und einem Potential von -0,4 V durchgeführt. Das Potential wurde zwischen Arbeits- und Gegenelektrode eingestellt, in der sogenannten Zweielektrodenanordnung. Durch die Integration des zeitlichen Stromverlaufs (siehe graue Fläche) kann die akkumulierte Ladung der Elektrodenpartikel berechnet werden. Ohne Magnetfeldeinfluss kann eine durchschnittliche akkumulierte Ladung von 31 mA s berechnet werden. Wenn das Wirbelbett mit einem Magnetfeld überlagert wird, vergrößert sich die akkumulierte Ladungsmenge um einen Faktor von Vier auf 118 mA s. Die verwendete Partikelmasse war für alle Versuchsdurchführungen 3 g



# Publikationen

## Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Tschöpe, A., Franzreb, M., Influence of non-conducting suspended solids onto the efficiency of electrochemical reactors using fluidized bed electrodes. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 424, 130322, DOI: 10.1016/j.cej.2021.130322

Tschöpe, A., Heikenwälder, S., Schneider, M., Mandel, K., Franzreb, M., Electrical conductivity of magnetically stabilized fluidized-bed electrodes–Chronoamperometric and impedance studies. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396, 125326, DOI: 10.1016/j.cej.2020.125326

Schneider, M., Tschöpe, A., Hanselmann, D., Ballweg, T., Gellermann, C., Franzreb, M., Mandel, K., Adsorber Particles with Magnetically-Supported Improved Electrochemical Conversion Behavior for Waste Water Treatment Processes. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2020, 37(2), 1900487, DOI: 10.1002/ppsc.201900487

Tschöpe, A., Wyrwoll, M., Schneider, M., Mandel, K., Franzreb, M., A Magnetically Induced Fluidized-Bed Reactor for Intensification of Electrochemical Reactions. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385, 123845. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123845

Arlt, C.-R., Tschöpe, A., Franzreb, M., Size fractionation of magnetic nanoparticles by magnetic chromatography. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, 497, 165967. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165967

Franzreb, M., Moritz E., Tschöpe, A., Vorrichtung und Verfahren zur selektiven Fraktionierung von Feinstpartikeln. Application-Number: DE102017107089, 2018 - (Patent)

## Vorträge

Tschöpe, A., Franzreb, M.: 3D-printed magnetically induced fluidized-bed reactor for electrochemical applications, *ECCE12 Conference 2019*, Florenz

Franzreb, M., Tschöpe, A., Schießer, Y.: Schließung industrieller Stoffkreisläufe durch neue elektrochemische Wirbelbettreaktoren, *ACHEMA Konferenz 2018*, Frankfurt

## Poster

Tschöpe, A., Franzreb, M.: 3D-printed magnetically induced fluidized-bed reactor for electrochemical applications in bioengineering, *ProcessNet-Jahrestagung*, 2018, Frankfurt

Tschöpe, A., Franzreb, M.: 3D-printed magnetically induced fluidized-bed reactor for electrochemical applications, *Biotech France*, 2017, Paris

