

Tobias Schuler  
Tobias.schuler@psi.ch  
Tel.: +41 56 310 51 47

### Elektrolyse / Galvanotechnik Lösungen

#### Aufgabe 1 Galvanotechnik

Die Geschwindigkeit und die Menge des abgeschiedenen Metalls hängt von der lokalen Stromdichteverteilung ab. Diese ist eine Funktion der Potentialabfälle im Elektrolyten und der Metalloberfläche.

- a) Fall 1 perfekt leitender Elektrolyt: Das Potential ist homogen und die Abscheidung unabhängig von der Distanz zwischen beiden Elektroden. Das Kupfer wird gleichmäßig um den ganzen Körper herum abgeschieden.

Fall 2 schlecht leitender Elektrolyt: Je schlechter der Elektrolyt leitet, desto mehr wird einerseits das lokale Potential von der Weglänge zwischen beiden Elektroden bestimmt und andererseits wird der Einfluss der Feldlinien stärker, so dass es zu einer vermehrten Abscheidung an Spitzen und Kanten kommt. Im Fall 2 liegt eine sehr große Abhängigkeit von der Distanz vor. Es wird grösstenteils dort Kupfer abgeschieden, wo die Distanz zwischen beiden Elektroden kurz ist. An Orten, wo die Distanz größer ist, wird das Kupfer nur sehr langsam abgeschieden. Der Einfluss der Feldlinien wird ebenfalls größer, was zu dickeren Kanten führt.

- b) Die Kanalplatte weist ein hohes Aspektverhältnis auf. Diese führt zu einer begrenzten Diffusion der Metallionen in die Struktur. Es wird eine Diffusionsgrenzschicht und damit ein Potentialabfall erzeugt.  
Es sollte verhindert werden mit einem konstanten Strom zu beschichten, da nur zu Beginn eine gleichmäßige Abscheidung erreicht werden kann. Durch die begrenzte Diffusion kommt es innerhalb der Struktur zu einem Konzentrationsgradienten, der eine ungleichmäßige Abscheidung zur Folge hat. Bei einer gepulsten Abscheidung gleicht sich die Verarmung an Metallionen in den tieferen Kanälen während den Pulsen aus und es kann eine homogene Schicht Kupfer abgeschieden werden.

$$c) I = \frac{z \cdot n \cdot F}{t} \quad \text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$$

$$n_{\text{Cu}} = \frac{V \cdot \rho_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} = 0.002 \text{ cm} \cdot 25 \text{ cm}^2 \cdot \frac{8.92 \text{ g/cm}^3}{63.5 \text{ g/mol}} = 7 \text{ mmol}$$

$$I = \frac{2 \cdot 0.007 \text{ mol} \cdot F}{3 \cdot 60 \text{ s}} = 7.6 \text{ A}$$

## Aufgabe 2 Chlor-Alkali - Elektrolyse



$$E_{\text{Cl}/\text{Cl}^-} = E^0 + 2.303 \frac{RT}{zF} \log \left( \frac{1}{c_{\text{Cl}^-}^2} \right) = 1.37\text{V} + 0.030\text{V} \cdot \log \left( \frac{1}{25} \right) = 1.33\text{V}$$



Berechnung der Na(Hg) Konzentration

$$C_{\text{Na}(\text{Hg})} = \frac{1000 \cdot \rho \cdot \frac{c_{\text{Na, gew\%}}}{100}}{M_{\text{Na}}} = \frac{1000 \cdot 13.546 \text{ g/cm}^3 \cdot 0.004}{23 \text{ g/mol}} = 2.356 \text{ mol/l}$$

$$E_{\text{Na}^+/\text{Na}} = E^0 + 2.303 \frac{RT}{zF} \log \left( \frac{c_{\text{Na}^+}}{c_{\text{Na}}} \right) = -1.87\text{V} + 0.059 \log \left( \frac{5 \text{ mol/l}}{2.356 \text{ mol/l}} \right) = -1.85\text{V}$$

3. Zellspannung

$$E_{\text{cell}} = 1.33\text{V} - (-1.85\text{V}) = 3.18\text{V}$$

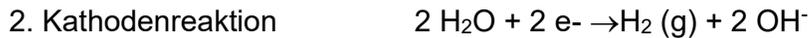
b) Diaphragmaverfahren



Berechnung der Cl-Konzentration und Anodenpotential

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{c_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} = \frac{400 \text{ g/l}}{58.5 \text{ g/mol}} = 6.84 \text{ mol/l}$$

$$E_{\text{Cl}/\text{Cl}^-} = E^0 + 2.303 \frac{RT}{zF} \log \left( \frac{1}{c_{\text{Cl}^-}^2} \right) = 1.37\text{V} + 0.030 \log \left( \frac{1}{46.8} \right) = 1.32\text{V}$$



$$E_{\text{Cl}/\text{Cl}^-} = E^0 + 2.303 \frac{RT}{zF} \log \left( \frac{1}{c_{\text{OH}^-}^2} \right) = -0.83\text{V} + 0.030 \log \left( \frac{1}{10.2} \right) = -0.86\text{V}$$

3. Zellspannung

$$E_{\text{cell}} = 1.32\text{V} - (-0.86\text{V}) = 2.18\text{V}$$

**Aufgabe 3 Hall-Heroult-Prozess**

a) Kathodenreaktion:  $\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$

$$n_{\text{Al}} = \frac{8000 \text{ g}}{27 \text{ g/mol}} = 296.3 \text{ mol}$$

$$W_{\text{el}} = z * F * n * U = \frac{3 * 96485 \text{ C/mol} * 296.3 \text{ mol} * 4.3 \text{ V}}{3600 \text{ s/h}} = 1.02 * 10^2 \text{ kWh}$$

b) Gesamtreaktion:  $2 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} \rightarrow 4 \text{Al} + 3 \text{CO}_2$

$$m_{\text{Bauxit}} = \frac{4 * 2 * 296.3 \text{ mol} * 102 \text{ g/mol}}{4 * 0.7} = 86.3 \text{ kg}$$

$$V_{\text{CO}_2} = 4 * \frac{3 * 296.3 \text{ mol}}{4} * \frac{22.4 \frac{\text{L}}{\text{mol}}}{1000} = 19.92 \text{ m}^3$$

c) Die Überspannung wird auf elektrochemische Aktivierungsüberspannungen und den ohmischen Widerstand des Elektrolyten zurückgeführt. Aufgrund des signifikanten Widerstandes des Elektrolyten werden ca. 50% der aufgebrauchten elektrischen Energie in Wärme umgewandelt. Diese reicht aus um Prozesstemperaturen von 1000°C zu erreichen.

d) Niedrige Effizienz durch geringe Elektrolyt-Leitfähigkeit, CO<sub>2</sub> Emission, hoher Energiebedarf/Kosten auf Grund der Betriebsbedingungen (1000°C, hohe Zellspannungen)