

Dipl.-Phys. Harald Riegel, Stuttgart

**Einfluß von Blasenwachstum
und Zweiphasenströmung
auf die elektrolytische
Erzeugung von Wasserstoff**

Reihe **3**: Verfahrenstechnik

Nr. **473**

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Ziel der Arbeit	1
2 Theoretische Betrachtungen	4
2.1 Elektrisches Potential an Grenzflächen. Grundlagen	4
2.1.1 Potentialdifferenz an Grenzflächen	4
2.1.2 Verschiedene Elektroden	5
2.2 Wasserspaltung	13
2.3 Aufbau der Grenzfläche	15
3 Stand der Forschung	16
3.1 Impedanz der stromdurchflossenen Elektrode	16
3.1.1 Elektroden mit glatter Oberfläche	16
3.1.2 Einfluß der Elektroden-Geometrie auf die Impedanz	17
3.1.3 Frequenzverhalten fraktaler Oberflächen	21
3.2 Elektrolytische Erzeugung von Wasserstoff	25
3.2.1 Überspannung	25
3.2.2 Elektrolytwiderstand	27
3.3 Eigenschaften von Wasserstoffblasen	31
3.3.1 Blasenwachstum	31
3.3.2 Aufstieg von Gasblasen	34
4 Experimente	36
4.1 Stromunterbrechung	36
4.2 Impedanzspektroskopie	37
4.3 Konzentration gelösten Wasserstoffs	41
4.4 Messungen im Strömungskanal	44
4.4.1 Aufbau der Versuchsanlage	44

4.4.2 Aufbau der Meßeinrichtung	46
4.5 Optische Untersuchungen	48
5 Ergebnisse und Diskussion	49
5.1 Optische Untersuchung der Blasenschicht	49
5.1.1 Wachstum der Blasen	49
5.1.2 Aufstieg der Blasen	53
5.2 Elektrischer Widerstand der Blasenschicht	55
5.2.1 Separation des Distanzwiderstands	55
5.2.2 Blasenschichtwiderstand	57
5.3 Modell einer Blasenschicht	61
5.4 Diskussion des Blasenschichtwiderstands	65
5.5 Zweiphasenströmung	70
5.6 Konzentration gelösten Wasserstoffs	78
5.6.1 Überprüfung des Meßverfahrens	78
5.6.2 Ergebnisse bei erzwungener Strömung	82
6 Anhang	87
Tabelle A: Blasenwachstum	87
Tabelle B: Blasenanstieg	90
Tabelle C: Meßdaten Impedanzspektroskopie	93
Tabelle D: Ergebnisse der Auswertung der Daten aus Tabelle C	102
Tabelle E: Widerstandsverhältnis R/R_0	104
Tabelle F: Spannungsdifferenz $U_{\text{Pt,AgCl}} - U_{\text{Pt,AgCl,sätt}}$	111
7 Literatur	120

Symbolverzeichnis

Formelzeichen, lateinische Buchstaben

a	Aktivität:	
	Aktivität gelöster Gase	mol/m^3
	Ionen-Aktivität eines Elektrolyts	mol/l
a	Konstante	V
a	Konstante zur Beschreibung des Blasenwachstums	-
A	Fläche	m^2
A_0	Fläche des Basiselements einer hexagonalen Blasenordnung	m^2
Ag	Silber	-
AgCl	Silberchlorid	-
b	Konstante	V
b	Konstante: Exponent von t beim Blasenwachstum	-
c	Stoffmengenkonzentration	mol/m^3
c_B	Wasserstoffkonzentration an der Blasenoberfläche	mol/m^3
C	Kapazität	F
Ce	Cer	-
Cl	Chlor	-
D	Durchmesser einer Blase	m
D_{diff}	Diffusionskoeffizient	m^2/s
D_i	Durchmesser einer Blase mit Nummer i	m
e	Elementarladung $1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	C
e^-	Elektron	-
E	Elektromotorische Kraft	V
E_0	Elektromotorische Kraft bei Standardbedingungen	V
$E_{0,\text{Zelle}}$	Elektromotorische Kraft einer beliebigen Zelle	V
f	Frequenz des Wechselstroms	Hz
f	Fugazität	bar
f_W	Parameter. Zunahme der Reibung in Wandnähe	-
F	Faradaykonstante 96448,5 C/mol	C/mol
Fe	Eisen	-
F_{St}	Stokessche Reibungskraft	N
F_W	Wandreibungskraft	N
H	Wasserstoff	-
H_2O	Wasser	-
i	Stromdichte	A/m^2

VIII

I	Stromstärke	
j	Einheit einer imaginären Zahl $\sqrt{-1}$	A
K	Henry Koeffizient	-
ℓ	Länge	bar m ³ / mol
L	Länge einer Kurve	m
M	Metallatom an der Elektrodenoberfläche	m
M-H	am Metall adsorbiertes H-Atom	-
n	Parameter des CP-Elements	-
N	Anzahl der Segmente	-
N	Stoffmenge	-
\dot{N}	Stoffmengenstrom	mol
O	Sauerstoff	mol/s
O ₂	molekularer Sauerstoff	-
OH ⁻	Hydroxidion	-
Q	Parameter des CP-Elements	-
r	differentieller elektrischer Widerstand	-
R	elektrischer Widerstand	Ω
R	molare (universelle) Gaskonstante 8,314510 J/(mol K)	Ω
R _{0,EI}	blasenfreier Elektrolytwiderstand	J/(mol K)
R _a	Glättungstiefe	Ω
R _{EI,D}	Distanzwiderstand	μm
R _{EI,Pt,AgCl}	Elektrolytwiderstand zwischen einer Platin-Elektrode und einer Silberchlorid-Referenz-Elektrode	Ω
t	Zeit	s
T	absolute Temperatur	K
U	elektrische Spannung	V
V	Volumen	m ³
\dot{V}	Volumenänderung	m ³ /s
\bar{V}	molares Volumen	m ³ /mol
w	mittlere Geschwindigkeit des Elektrolyten	m/s
w _B	Relativgeschwindigkeit der Gasblase zum Elektrolyten	m/s
y	Abstand einer Blase vom Ort der Blasenablösung	m
z	Wertigkeit eines Ions	-
Z	Impedanz	Ω

Formelzeichen, griechische Buchstaben

β	Stoffübergangskoeffizient	m/s
ε	Volumenanteil der Gasblasen im Elektrolyten	-

IX

ΔX	Oberflächenspannung	V
$\Delta \Phi$	elektrische Potentialdifferenz, Galvanispannung	V
$\Delta \Psi$	Voltaspannung	V
Φ	Elektrisches Potential	V
η	dynamische Viskosität	Pa s
η_A	anodische Überspannung	V
η_d	Diffusionsüberspannung	V
η_K	kathodische Überspannung	V
φ	Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung	rad
φ_I	Phasenverschiebung zwischen Strom und Oszillator des Lock-In	rad
φ_U	Phasenverschiebung zwischen Spannung und Oszillator des Lock-In	rad
ϑ	Temperatur	°C
μ	chemisches Potential	J/mol
$\tilde{\mu}$	elektrochemisches Potential	J/mol
ρ	spezifischer Widerstand	Ωm
$\rho_{0,EI}$	spezifischer Widerstand des Elektrolyten bei der Temperatur ϑ_0	Ωm
ρ_{FI}	Dichte der Flüssigkeit (=Elektrolyt)	kg/m^3
ω	Kreisfrequenz	Hz
ω_{\max}	Kreisfrequenz, bei der eine maximale Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung vorliegt	Hz

Hochgestellte Indizes

-	negativ geladenes Ion
n^+	n-fach positiv geladenes Ion
'	Realteil
''	Imaginärteil

Tiefgestellte Indizes

A	auf die Fläche A bezogen, flächenspezifisch
AC	Wechselstrom, Wechselspannung
AgCl	Silberchlorid-Referenz-Elektrode
B	Blasenschicht auf der Kathodenoberfläche
Blase	Blase
Ce	$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$
CPE	Constant-Phase-Element
D	Durchtritt der Ladungsträger über die Phasengrenze Elektrode-Elektrolyt
DC	Gleichstrom, Gleichspannung