



Montanuniversität Leoben - University of Leoben

Department Metallurgie - Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie - Nonferrous Metallurgy



Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch

MASTERARBEIT

Thema:

Elektrolyse von Lösungen aus der Aufbereitung von NiMeH-Akkus



Ersteller:

Alexander Poscher

Betreuer:

Dipl.-Ing. Dr.mont. Stefan Luidold

Leoben, November 2011

Elektrolyse von Lösungen aus der Aufbereitung von NiMeH-Akkus

Der steigende Bedarf an Energiespeichermedien und die damit gebundenen Ressourcen verlangen verstärkte Recyclingaktivitäten in diesem Sektor. Bereits etablierte Systeme beschränken sich größtenteils auf die Aufbereitung von Zink-Kohle- und Bleiakkumulatoren. Ein bisher weniger erforschtes Gebiet liegt in der Wiedergewinnung von Metallen aus Nickelmetallhydridakkumulatoren, insbesondere die Extraktion von Technologiemetallen wie die der Seltenen Erden. Die vorliegende Arbeit dient zur Überprüfung der Möglichkeit, den Verfahrenskreislauf der Laugung von Nickelmetallhydridakkumulatoren mit Salzsäure und anschließender Fällung der Seltenen Erden zu schließen. Hierfür bedarf es einer Aufarbeitung der an Seltenen Erden verarmten Restlösung. In ihr befinden sich noch große Mengen der Wertmetalle Nickel, Cobalt und Eisen. In Spuren konnten Zink und Kalium, sowie geringste Gehalte an Seltenen Erden nachgewiesen werden. Aufgabe dieser Masterarbeit ist es, die Option einer Nickel- bzw. Cobaltelektrolyse zur Gewinnung einer (Ferro-)Legierung zu prüfen, wobei mit Hilfe der Methode der statistischen Versuchsplanung die Einstellwerte der Parameter Stromdichte, Elektrolytemperatur und Elektrodenabstand für einen optimalen Betrieb der Elektrolysezelle ermittelt werden. Als Grundlage dient eine umfassende Auswertung der Literatur. Um einen Überblick von den zu untersuchenden Fragestellungen zu erhalten, sind die wesentlichsten nachstehend angeführt:

- I. Welche Anforderungen werden an eine Elektrolysezelle für die Abscheidung von Nickel und Cobalt (als auch Eisen) gestellt?
- II. Welche Parameter sind für eine maximale Stromausbeute in der Elektrolyse entscheidend?
- III. Muss eine Reinigung der Lösung von Eisen erfolgen, um störende Effekte während der elektrochemischen Abscheidung auszuschließen?
- IV. Ist es möglich, den pH-Wert durch die elektrolytische Abscheidung der Metalle Nickel, Cobalt und Eisen so weit zu senken, dass die Lösung erneut als Laugungsreagenz dienen kann?

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Affidavit

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Datum

Alexander Poscher

Danksagung

Während der Verfassung meiner Masterarbeit konnte ich auf das Vertrauen und die Geduld vieler Personen in meinem Umfeld zählen. Durch ihre Unterstützung war es mir möglich, meinen Fokus ganzheitlich auf diese Arbeit zu legen.

Besonderem Dank bin ich Herrn Univ.-Prof. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch verpflichtet, der mir erst die Möglichkeit gab, diese Arbeit am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie zu verfassen.

Mein Dank gilt Dipl.-Ing. Dr. mont. Stefan Luidold, dem Betreuer meiner Masterarbeit, wobei ich die konstruktive und freundschaftliche Zusammenarbeit hervorheben möchte. Angeregte Diskussionen und Ratschläge waren unverzichtbare Unterstützung bei der Verfassung dieser Arbeit.

Allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Lehrstuhls für Nichteisenmetallurgie darf ich ebenso meinen Dank aussprechen.

Besonders möchte ich meinen Eltern danken, die mir mein Studium ermöglicht und mich immer unterstützt haben. Ebenso darf ich mich bei meiner Freundin bedanken, die in schwierigen und arbeitsreichen Situationen mir stets zur Seite gestanden ist.

Kurzfassung

Die vorliegende Masterarbeit beschäftigt sich mit dem Thema der elektrolytischen Abscheidung der Wertmetalle Nickel, Cobalt und Eisen aus einer salzsauren Lösung, welche durch Laugung von Nickelmetallhydridakkumulatoren und anschließender Fällung der Seltenen Erden gewonnen wird. Die Durchführung und statistische Auswertung eines Versuchsplanes brachte die Erkenntnis, dass eine Abscheidung der Wertmetalle mit einer einfach aufgebauten Elektrolysezelle möglich ist, wenngleich die Proben beträchtliche Sauerstoffgehalte aufweisen. Die gewonnenen Feststoffe lassen sich als porös identifizieren und besitzen im Allgemeinen eine dendritische Oberflächenmorphologie. Abhängig von der Wahl der Versuchsparameter (Temperatur, Elektrodenabstand und Stromdichte) ergeben sich Stromausbeuten zwischen 15 und 79 Prozent, sowie ein Energieverbrauch zwischen 2,96 und 9,75 kWh/kg. Neben der Untersuchung des elektrochemischen Abscheidungsprozesses wurden Leitfähigkeitsmessungen des Elektrolyten und Stromdichte-Potenzial-Messungen durchgeführt, sowie die Möglichkeit einer Eisenabtrennung durch Oxidation getestet. Ein Langzeitversuch zeigte Stromausbeuten von rund 40 % und keinen signifikanten Abfall des pH-Werts nach einer Versuchsdauer von 18 Stunden, wenngleich lokale Minima auftraten. Eine Rückführung des entladenen Elektrolyten in den Laugungsschritt ist auf Grund der geringen Abnahme des pH-Werts daher nicht möglich.

Abstract

This master thesis describes an electrochemical process to separate nickel, cobalt and iron from a solution, which is attained by leaching of nickel-metalhydride-batteries with hydrochloric acid and subsequent separation of rare earths. Performing an experimental design it was found that the separation of nickel, cobalt and iron by electrolysis in a cell with common assembly is possible, even though high oxygen contents could be measured within the samples. The surface structure of the deposits can be generally described as porous and of dendritic morphology. Current efficiencies appear in the range of 15 to 79 %, depending on the electrolysis parameters which are represented by temperature, electrode gap and current density. Finally the energy consumptions were calculated with results between 2.96 and 9.75 kWh/kg. Furthermore research was undertaken, concerning current density-potential-graphs, conductivity measurements of the electrolyte, as well as iron precipitation by oxidation. A long-time test of eighteen hours showed a current efficiency of 40 %. The determination of the pH-value points out that the recirculation of the spent electrolyte into the leaching step cannot be realized, due to a too small pH-drop during the electrochemical deposition.

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	3
2.	GRUNDLAGEN DER NICKEL- UND COBALTELEKTROLYSE	6
2.1	Elektrolytische Abscheidung von Nickel und Cobalt aus sulfatischer Lösung	6
2.2	Elektrolytische Abscheidung von Nickel und Cobalt aus salzsaurer Lösung	16
3.	GEWINNUNG EINER EINHEITLICHEN LÖSUNG FÜR DIE ELEKTROLYSEVERSUCHE	21
3.1	Mechanische Vorbereitung der Akkus	21
3.2	Laugung	21
3.3	Fällung der Seltenen Erden	23
3.4	Massenbilanz auf Grund der Analysen	25
4.	EISENFÄLLUNG	28
4.1	Versuchsaufbau	28
4.2	Versuchsablauf	29
4.3	Ergebnisse	29
5.	LEITFÄHIGKEITSMESSUNG DES ELEKTROLYTEN	31
5.1	Definition der Leitfähigkeit eines Elektrolyten	31
5.2	Grundlagen zur Messung des Leitwerts	33
5.3	Versuchsdurchführung	36
5.4	Ergebnisse und Auswertung	36
6.	STROMDICHTÉ-POTENZIAL-MESSUNG	40
6.1	Theorie	40
6.2	Versuchsaufbau	42
6.3	Versuchsdurchführung	43
6.4	Ergebnis	43
7.	STATISTISCHE VERSUCHSPLANUNG	45
7.1	Allgemeine Betrachtung der statistischen Versuchsplanung	45

7.2	Beschreibung des verwendeten Modells.....	47
7.3	Versuchsplan.....	48
8.	ELEKTROLYSE	50
8.1	Versuchsaufbau.....	50
8.2	Versuchsdurchführung.....	52
8.3	Berechnung der theoretischen Elektrolysedauer für eine vollständige Abscheidung.....	53
8.4	Probenvorbereitung	54
8.5	Analysen.....	55
8.6	Langzeitversuch	55
9.	STATISTISCHE AUSWERTUNG	58
9.1	Auswerteparameter	58
9.2	Ergebnisse	61
10.	DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....	73
10.1	Eisenfällung	73
10.2	Leitfähigkeitsmessung des Elektrolyten	73
10.3	Stromdichte-Potenzial-Messung	73
10.4	Elektrolyseversuche.....	74
11.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	83
12.	LITERATUR	85
13.	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS VON A–Z	88
14.	TABELLEN- UND ABBILDUNGSVERZEICHNIS	89
15.	ANHANG.....	I
15.1	Erweiterter Versuchsplan.....	I
15.2	Spannungsverläufe.....	III
15.3	Analyse der Feststoffe	V

1. Einleitung

Die Nachfrage am Weltmarkt für leistungsstarke Batterien und Akkumulatoren nimmt stetig zu. Am Anfang der Entwicklung der Energiespeichermöglichkeiten standen Zink-Kohle-Batterien, welche ein Wiederaufladen jedoch nicht zuließen. Zu den ersten kommerziell vertriebenen Akkumulatoren zählt der Bleiakku, welcher heutzutage auf Grund der im Verhältnis zu anderen Akkutypen geringen Herstellungskosten in beinahe jedem kraftstoffbetriebenen Automobil Verwendung findet. Bis in die 1990er Jahre hat sich der Nickel-Cadmium-Akku zum meist verbreiteten Energiespeichermedium bei den Endverbrauchern entwickelt. Seine niedrigen Energiedichten führten bald zum Ersatz durch Nickelmetallhydrid- und Lithium-Ionen-Akkumulatoren. Abbildung 1 veranschaulicht die Energiedichten verschiedener Akkutypen in Abhängigkeit der Leistungsdichte.

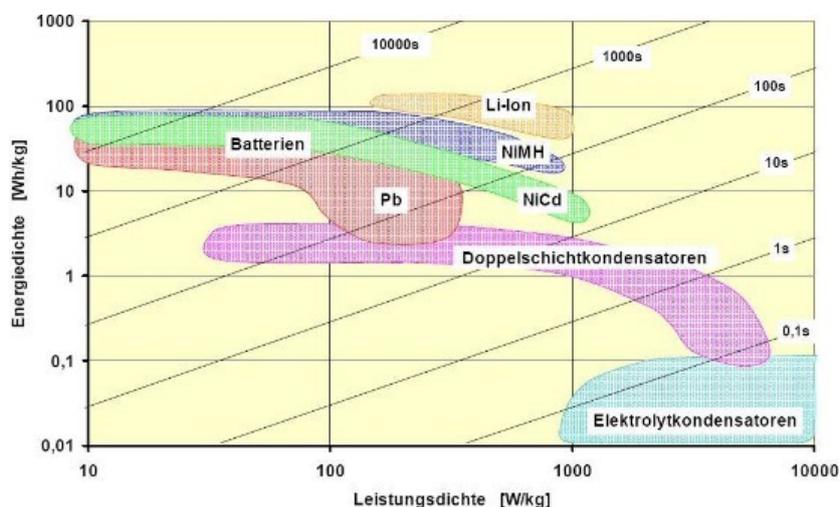


Abbildung 1: Darstellung der Energiedichte in Abhängigkeit der Leistungsdichte diverser Akkumulatorentypen [1]

Die großen Mengen produzierter Akkumulatoren verlangen eine Aufbereitung, wodurch die Nachfrage an wirtschaftlichen Batterierecyclingsystemen an Bedeutung gewinnt. Weiters erfolgte die gesetzliche Verankerung des Batterierecyclings in den EU-Verordnungen 2006/66/EG [2] und 2008/12/EG [3], sowie die Umsetzung in nationales Recht durch die 159. Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft [4]. Letztere sieht als Mindestziel eine Sammelquote von 25 % bis zum 26.9.2012, und die Sammlung von 45 % der in Verkehr gebrachten Batterien bis zum 26.9.2016 vor. Der Gesetzgeber gibt zudem eine stoffliche Verwertung von 50 % im Fall von Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren, 65 % für Pb-Akkumulatoren, sowie 75 % für Ni-Cd-Zellen vor, die bis 26.9.2011 zu erreichen ist.

Abbildung 2 zeigt die Verteilung der in den Jahren 2004 bis 2008 verkauften Akkumulatortypen. Als neuere Entwicklung ist zusätzlich der Lithium-Polymer-Akku beschrieben, dessen Elektrolyt aus keiner wässrigen Lösung, sondern aus einem Kunststoff (Polymer) gefertigt ist.

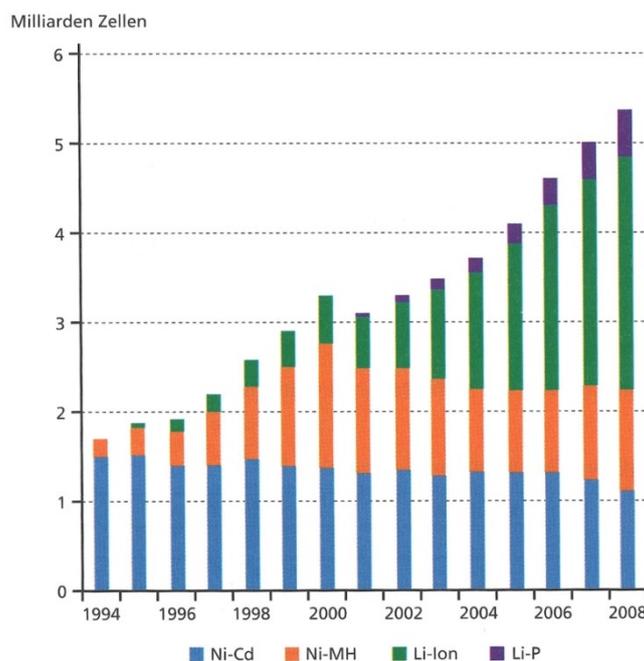


Abbildung 2: Weltweiter Verkauf von wiederaufladbaren Akkumulatoren [5]

Bereits eingesetzte Recycling-Systeme behandeln hauptsächlich die Reststoffproblematik von Zink-Kohle-Batterien und Bleiakkumulatoren. Obwohl die Automobilindustrie die flächendeckende Einführung des Elektroautos plant, ist die Frage der Aufbereitung der gebrauchten Zellen (in diesem Fall handelt es sich hauptsächlich um Lithium-Ionen-Batterien) noch weitgehend ungeklärt. Das großtechnische Recycling von Nickelmetallhydridakkumulatoren ist ebenso ein bislang wenig erforschtes Gebiet. Es sollte an dieser Stelle nicht der Eindruck entstehen, dass keine Verfahren zur Verfügung stehen, jedoch ist die Wiedergewinnung der in großen Mengen enthaltenen Seltenen Erden oftmals nicht berücksichtigt. Lediglich Nickel und Cobalt werden auf pyrometallurgischem Weg wiedergewonnen, Seltene Erden auf Grund ihres unedlen Charakters hingegen verschlackt. Andere Verfahren, wie beispielsweise von R. Weyhe in [5] beschrieben, bedienen sich sowohl hydro- als auch pyrometallurgischer Verfahren, oder die Trennung der Wertmetalle erfolgt mit Hilfe einer Flüssig-Flüssig-Extraktion [6,7].

Die vorliegende Arbeit soll eine Weiterführung der Bakkalaureatsarbeit [8] darstellen, wo die Rückgewinnung der Seltenen Erden auf hydrometallurgischem Weg, jedoch ohne Solventextraktion, durchgeführt wird. Nunmehr besteht das Ziel darin, aus der an Seltenen Erden verarmten Lösung, weitere Metalle wie Nickel, Cobalt und Eisen zu gewinnen, um die gereinigte Lösung anschließend wiederum einer erneuten Laugung zuzuführen. Der

anzustrebende Verfahrenskreislauf ist in Abbildung 3 veranschaulicht, wobei die Frage der Fällung Seltener Erden (SE) bereits weitgehend beantwortet ist und lediglich kurze Erwähnung findet.

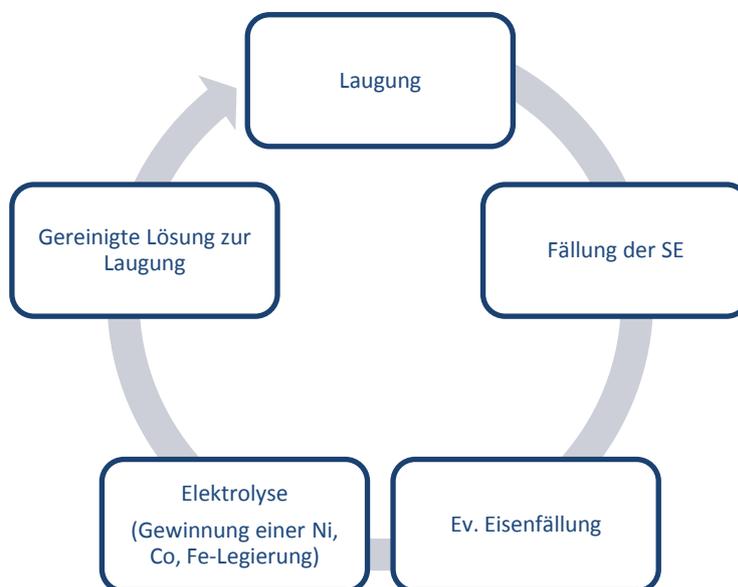


Abbildung 3: Angestrebter Verfahrenszyklus

Vielmehr liegt der Fokus dieser Masterarbeit auf der Evaluierung der Durchführbarkeit und der Einstellparameter einer elektrochemischen Abscheidung der Wertmetalle. Weiters ist zu prüfen, ob eine Entfernung des Eisens aus der Lösung erforderlich ist, bzw. wie diese durchgeführt werden kann. Einen wesentlichen Punkt stellt die Messung des pH-Wertes vor und nach der Elektrolyse dar. Eine Kreislaufführung der Lauge kann nur dann Erfolg haben, sollte die elektrolytische Abscheidung den pH-Wert ausreichend senken. Dem entgegengesetzt wirkt jedoch die kathodische Wasserstoffentwicklung, welche H^+ -Ionen aus der Lösung verbraucht.

2. Grundlagen der Nickel- und Cobaltelektrolyse

Im Folgenden sollen die Grundlagen und bereits bekannte Verfahren der elektrolytischen Abscheidung von Nickel und Cobalt vorgestellt werden. Als Basis hierfür dient eine umfassende Auswertung der Literatur auf diesem Gebiet.

2.1 Elektrolytische Abscheidung von Nickel und Cobalt aus sulfatischer Lösung

Einführend sei kurz auf die vorherrschenden Reaktionen an der Kathode und Anode während einer elektrolytischen Abscheidung von Nickel und Cobalt hingewiesen. Die wesentlichen Prozesse sind durch die Gleichungen 1–4 beschrieben.

Kathodenreaktionen:



Anodenreaktionen:



Als Nebenreaktion tritt an der Kathode die Rekombination von H^+ -Ionen auf und somit findet eine Wasserstoffentwicklung statt (Gleichung 4):



Die Gesamtreaktion der Zelle nach Gleichung 5 im Fall von Nickel, ohne Berücksichtigung der kathodischen Wasserstoffentwicklung, ergibt sich zu [9]:



2.1.1 Einflüsse auf den Abscheidungsprozess von Nickel und Cobalt aus sulfatischen Lösungen

Die Untersuchungen hinsichtlich des Abscheidungsverhaltens von Nickel und Cobalt aus sulfatischem Milieu wurden nach [10] in einer durch eine Polypropylenmembran geteilten elektrochemischen Zelle durchgeführt. Der eingestellte Nickelgehalt betrug 40 g/l, wobei die Menge an Cobalt von 2 bis 8 g/l und die eingestellten Stromdichten von 180 bis 400 A/m² variierten. Zudem erfolgte die Untersuchung des Einflusses zweier Pufferlösungen (H₃BO₃ und (NH₄)₂SO₄) auf das Abscheidungsverhalten. Als Anodenmaterial kommt eine Hartbleielektrode des Typs Pb-8%Sb und eine Aluminiumkathode im Abstand von 30 mm zum Einsatz. Um den pH-Wert konstant zu halten, wurden Schwefelsäure und Kaliumhydroxid neben den Pufferlösungen zugegeben [10].

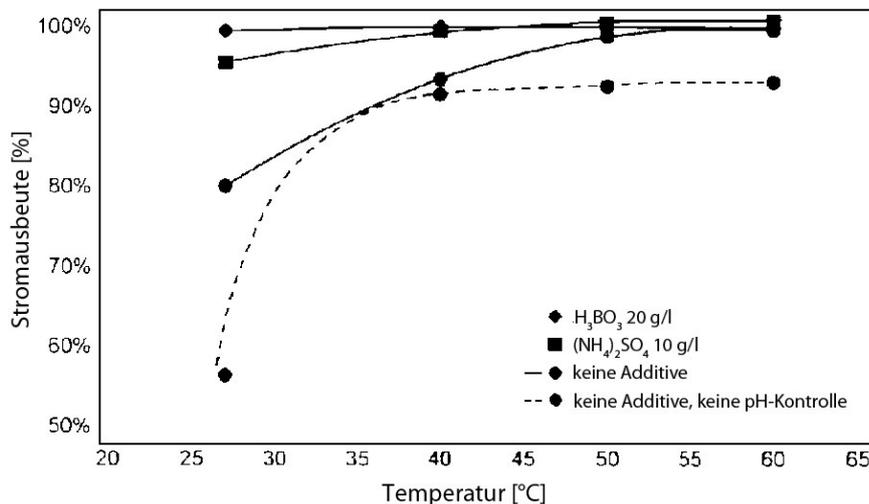


Abbildung 4: Einfluss von Additiven und Temperatur auf die Stromausbeute [10]

Abbildung 4 verdeutlicht den Einfluss der Temperatur auf den Abscheidungsprozess. Ebenso zeigt sich eine Abhängigkeit vom pH-Wert, denn es können deutlich höhere Stromausbeuten mit einer entsprechenden Zugabe an Additiven erreicht werden. Ferner beschreiben Lupi und Pilone [10], dass die Zugabe von H₃BO₃ im Vergleich zu (NH₄)₂SO₄ hinsichtlich einer Rissbildung des kathodischen Niederschlages von Vorteil erscheint. Um den Einfluss des Puffers hervorzuheben, ist der Vergleich der Stromausbeuten bei unterschiedlichen Pufferkonzentrationen sinnvoll. Dieser ist in Abbildung 5 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der Effekt des Puffers auf die Stromausbeute bei niedriger Temperatur während er bei 60 °C keine entscheidende Rolle spielt. Diese fallenden Stromausbeuten bei steigender H₃BO₃-Konzentration können durch eine zunehmende kathodische Wasserstoffentwicklung erklärt werden.

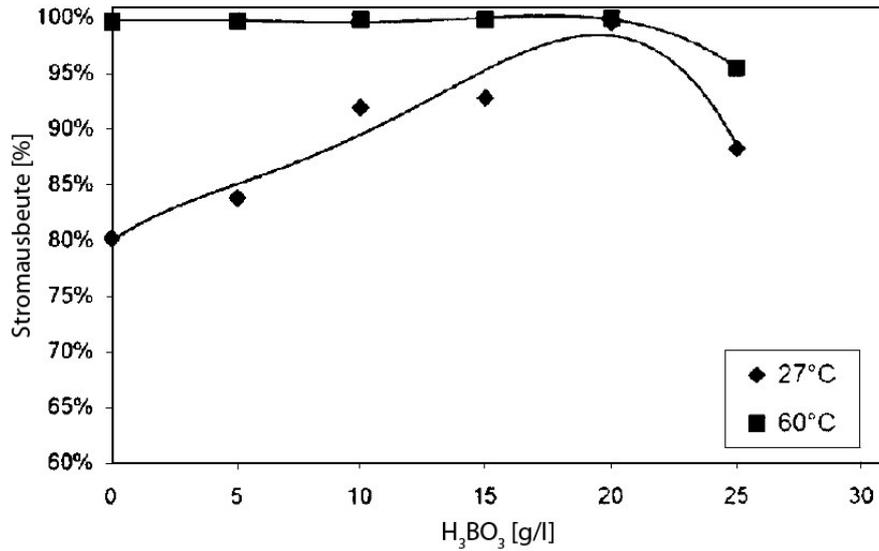


Abbildung 5: Einfluss der Temperatur und der Pufferzugabe auf die Stromausbeute [10]

Der Einfluss eines Diaphragmas auf die Stromausbeute zeigte eine deutliche Abhängigkeiten über den gesamten Temperaturbereich (siehe Abbildung 6) [10].

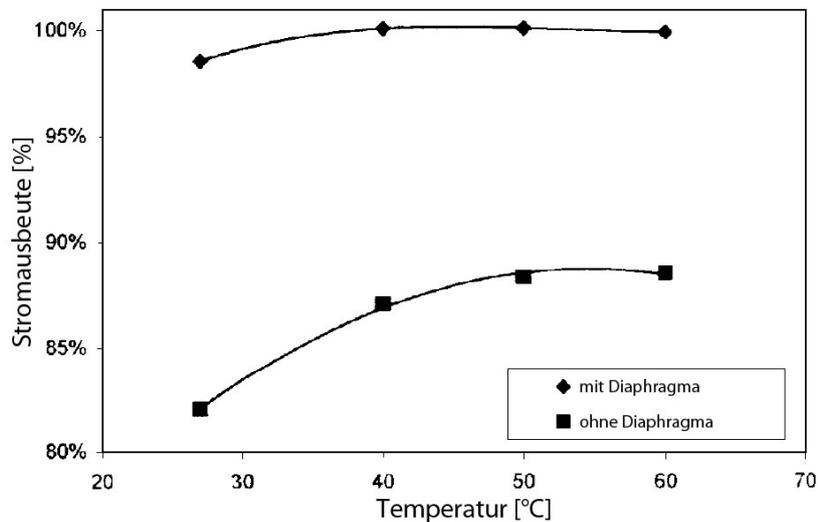


Abbildung 6: Einfluss des Diaphragmas auf die Stromausbeute [10]

Weiters kann festgehalten werden, dass die Stromausbeute wesentlich vom pH-Wert des Elektrolyten beeinflusst wird. Zwischen pH = 3 bis pH = 4 erreicht der spezifische Energieverbrauch ein Minimum. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 7 veranschaulicht.

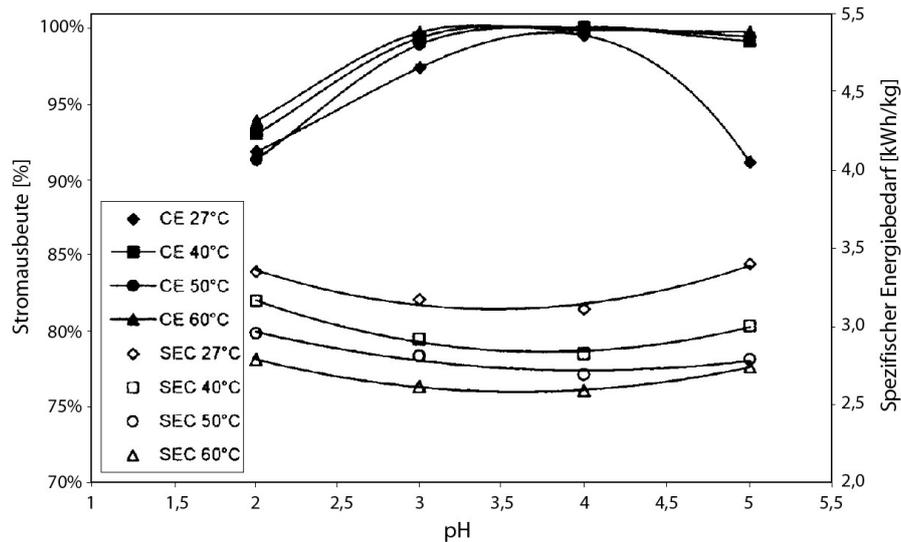


Abbildung 7: Stromaussbeute und spezifischer Energieverbrauch in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Temperatur

Jeffrey et al. [11] beschäftigten sich mit dem Thema einer klaren Differenzierung der Abscheidungspotenziale von Cobalt und Wasserstoff aus sulfatischen Cobaltlösungen. Als Hilfsmittel benutzten sie eine sogenannte REQCM (rotating electrochemical quartz crystal microbalance). Dadurch ist es möglich, zusätzlich zur Stromdichte-Potenzialkurve die Massenänderung an der Kathode zu detektieren und Rückschlüsse auf die Wasserstoffentwicklung und Metallabscheidung zu ziehen. Abbildung 8 zeigt den Verlauf einer Stromdichte-Potenzialkurve für die Abscheidung von Cobalt aus einer 0,5-molaren Cobaltsulfatlösung auf einem Goldsubstrat. Darunter ist die mittels RECQM aufgenommene Kurve der Massenänderung zu erkennen. Als Puffer diente Kaliumhydrogenphthalat. Bis -350 mV zeigt die Kurve keine nennenswerte Änderung der Stromdichte. Zwischen -350 und -650 mV kommt es zu einem geringen Anstieg der Stromdichte. Eine starke Änderung der Stromdichte kann bei Potentialen unter -650 mV verzeichnet werden. Gleichzeitig wird eine Erhöhung der Massenänderung an der Kathode verzeichnet, was sich durch die Abscheidung von Cobalt am Goldsubstrat erklären lässt [11].

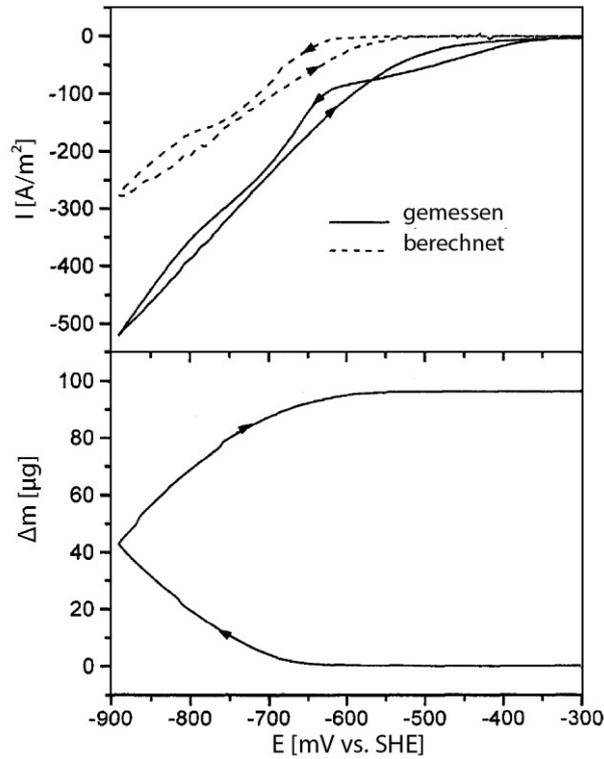


Abbildung 8: Stromdichte-Potenzialkurve und Massenänderung für die Co-Abscheidung auf Gold [11]

Der Effekt des pH-Wertes auf das Abscheidungsverhalten von Cobalt lässt sich anhand von Abbildung 9 erklären.

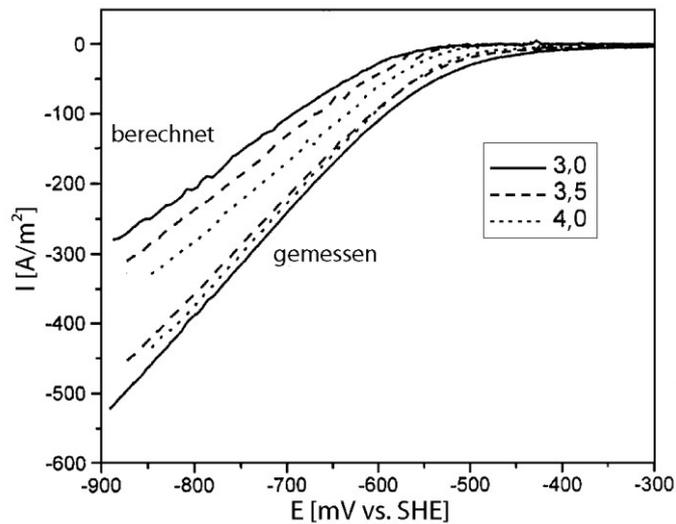


Abbildung 9: Einfluss des pH-Wertes auf das Abscheidungsverhalten von Cobalt [11]

Die Wasserstoffentwicklung, welche als Differenz der berechneten zu den gemessenen Stromdichten angesehen werden kann, tritt bei niedrigeren pH-Werten früher auf. Dies ist mitunter ein Grund dafür, dass es bei höheren pH-Werten zu einer Verbesserung der

Stromausbeuten kommt. Der pH-Wert, so Jeffrey [11], kann jedoch nicht beliebig erhöht werden, ohne dass ein Anstieg des Elektrolytwiderstandes tragend wird.

Abbildung 10 zeigt diesen Sachverhalt, indem die Stromausbeute in Abhängigkeit der Stromdichte für unterschiedliche pH-Werte aufgetragen ist. Dabei fällt auf, dass neben einer größeren Stromausbeute bei höheren pH-Werten auch bei niedrigen Stromdichten bereits nahezu ein konstanter Wert der Stromausbeute erreicht ist, während bei pH = 3 ein beinahe kontinuierlicher Anstieg der Stromausbeute über die Stromdichte zu verzeichnen ist [11].

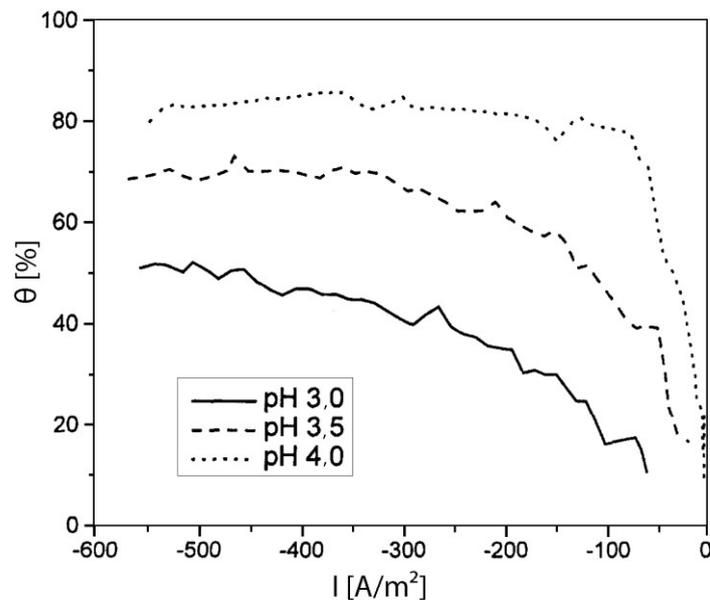


Abbildung 10: Einfluss des pH-Wertes auf die Stromausbeute bei 60 °C [11]

Des Weiteren erfolgte die Untersuchung des Temperatureinflusses auf die elektrolytische Abscheidung von Cobalt. Hierbei ist festzuhalten, dass eine wesentliche Auswirkung der Temperatur auf die Wasserstoffentwicklung gegeben ist. Abbildung 11 zeigt die berechneten Stromdichte-Potenzialkurven bei unterschiedlichen Temperaturen [11].

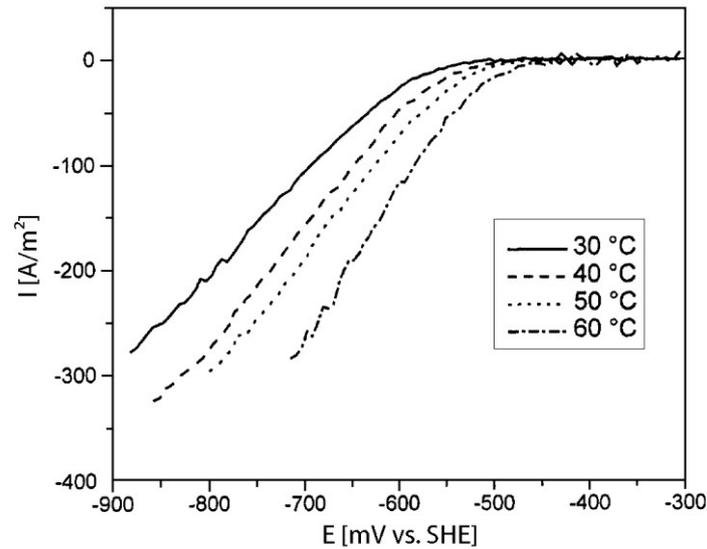


Abbildung 11: Effekt der Temperatur auf die berechnete Stromdichte bei der Co-Abscheidung [11]

Durch eine Erhöhung der Elektrolyttemperatur verschiebt sich der Beginn der H^+ -Reduktion zu niedrigeren negativen Potenzialdifferenzen. Der Einfluss der Temperatur auf die Co-Abscheidung ist ebenso durch zwei weitere Diagramme beschrieben, welche die Größe der Stromausbeute einbeziehen. In den Abbildungen 12 und 13 sind die Stromausbeute über die Stromdichte bzw. über die Potenzialdifferenz, gemessen gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE), aufgetragen [11].

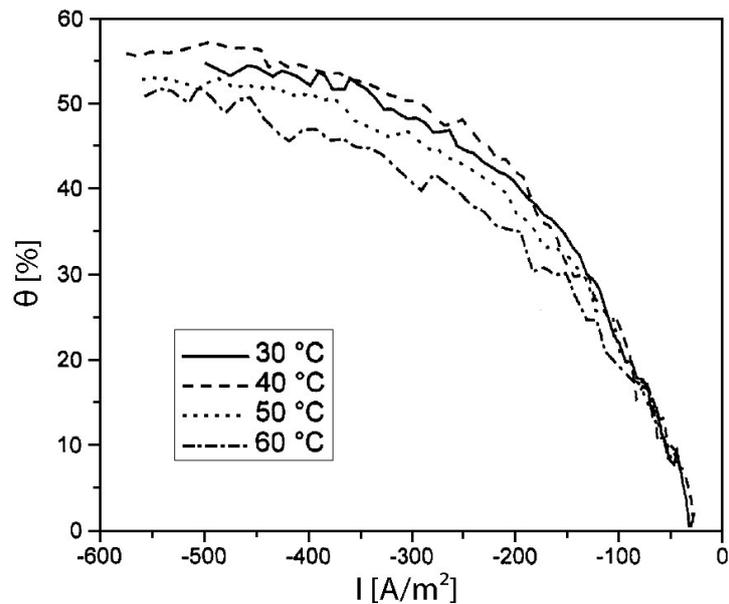


Abbildung 12: Stromausbeute als Funktion der Stromdichte bei unterschiedlichen Temperaturen [11]

Die Berechnungen und Messungen wurden wiederum für eine 0,5-molare Co^{2+} -Lösung bei $\text{pH} = 3$ getätigt. Zu erkennen ist, dass bei geringen negativen Stromdichten die Stromausbeuten sehr niedrig sind. Gleiches gilt für die Darstellung der Stromausbeute in Abhängigkeit des Potentials gemessen gegen die Standardwasserstoffelektrode. Abbildung 12 zeigt, dass ein Temperaturanstieg des Elektrolyten von 30 auf 40 °C eine geringfügig höhere Stromausbeute zur Folge hat, eine weitere Temperaturerhöhung jedoch exakt gegenteilig wirkt [11]. Jeffrey et al. [11] erklären diesen Effekt durch eine forcierte Wasserstoffentwicklung bei höheren Temperaturen.

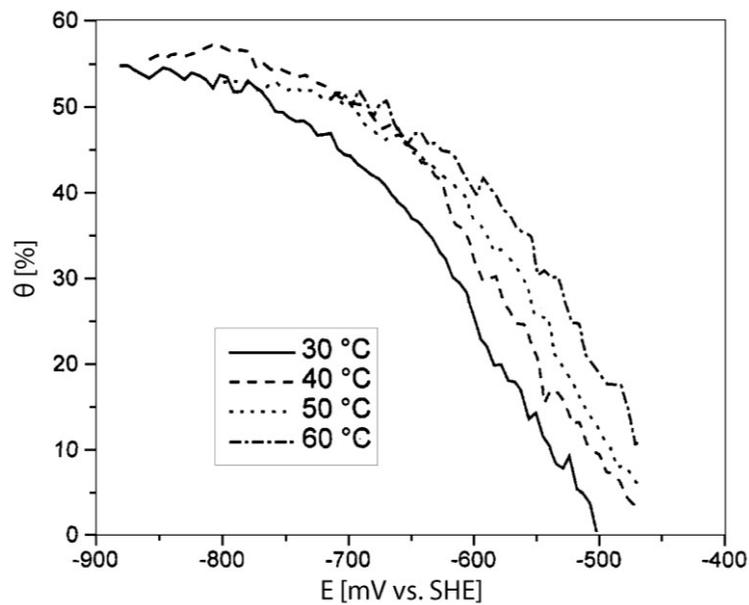


Abbildung 13: Stromausbeute als Funktion der Potentialdifferenz gegenüber der SHE [11]

Neben der Untersuchung des Temperatur- und pH-Wert-Einflusses, ist ebenso die Konzentration des Elektrolyten zu beachten. In ihrer Berechnung der Stromdichte-Potenzialkurve für unterschiedliche Elektrolytkonzentrationen zeigen Jeffrey et al. [11], dass höhere Konzentrationen die Kurven zu positiveren Potentialen verschieben, wodurch ein Rückgang der für den elektrochemischen Prozess notwendigen Energie bewirkt wird. Das Ergebnis der Berechnung ist in Abbildung 14 gezeigt.

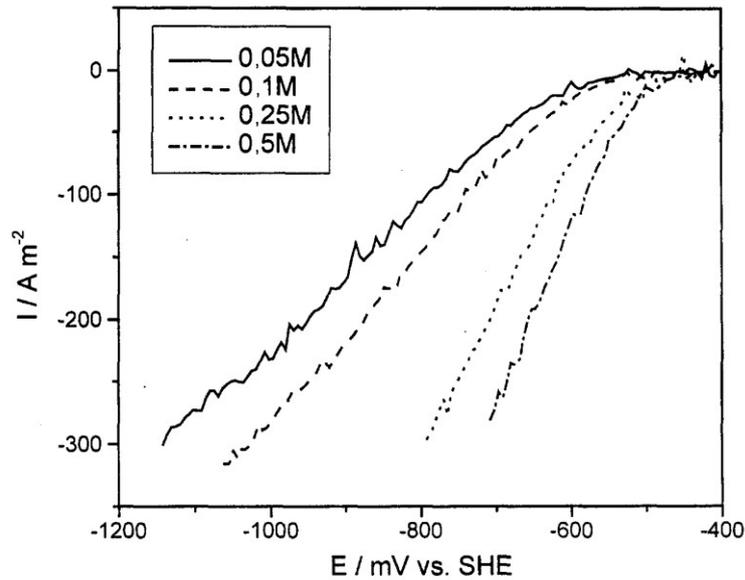


Abbildung 14: Einfluss der Cobalt-Konzentration auf die Stromdichte [11]

Eine weitere Untersuchung von C. Lupi et al. [12] beschäftigt sich ebenfalls mit der elektrochemischen Abscheidung von Nickel und Cobalt aus sulfatischem Elektrolyten, welcher aus der Laugung von Lithium-Ionen-Batterien stammt. Es erfolgt jedoch vor der elektrochemischen Abscheidung eine Trennung der beiden Metalle mittels Solventextraktion. Im Fall der Cobaltelektrolyse kam Aluminium als Kathodenmaterial zum Einsatz, hingegen erwies sich Edelstahl (Werkstoffnummer 1.4401) bei Nickel als besserer Werkstoff. Aus nicht näher erörterten Gründen führen Aluminium sowie Titan bei Nickel und Edelstahl bei Cobalt zu erhöhter Rissanfälligkeit des kathodischen Niederschlages [12].

Für beide Lösungen wurden sowohl potentiostatische als auch galvanostatische Tests durchgeführt, wobei die Zelle für potentiostatische Untersuchungen durch eine Anionentauscher-Membran und für galvanostatische Experimente durch eine Polypropylen-Membran geteilt war. Eine Kontrolle des pH-Werts erfolgte für letztere Tests, ebenso wie jene bei Lupi und Pilone [10], durch die Zugabe von Schwefelsäure, Kaliumhydroxid und der Pufferlösung Borsäure. Eine Temperatur von 50 °C, ein pH-Wert von 3,0–3,2 und eine Stromdichte von 250 A/m² ergeben für Nickel die besten Abscheidungsbedingungen. Cobalt lässt sich mit einer Stromausbeute von 96 % (vgl. Nickel 87 %) bei ebenfalls 250 A/m² Stromdichte, einem pH-Wert von 4,0–4,2 und einer Temperatur von 50 °C gewinnen, wobei der Lösung Mangan und (NH₄)₂SO₄ zugesetzt wurden [12].

Pradhan et al. [13] untersuchten das Abscheidungsverhalten von Cobalt in sulfatischem Milieu und welchen Einfluss Chlorid-Ionen auf dieses zeigen. Die Versuchszelle bestand aus zwei voneinander getrennten Elektrodenräumen, welche mit Anschlüssen für den Zu- und Ablauf des Elektrolyten sowie für Referenzelektroden versehen sind. Als Elektrolyt diente eine 1M CoSO₄-Lösung bei pH = 3. Darüber hinaus fanden eine Edelstahlkathode (ASTM

316, Werkstoffnummer 1.4401) sowie eine Blei-Antimon-Anode mit 1–5 % Sb Verwendung. Die Untersuchung des Abscheidungsverhaltens erfolgte für Chlorid-Ionen-Konzentrationen von 0 bis 5000 mg/dm³ bei 250 A/m² Stromdichte und 60 °C, sowie für 2000 mg/dm³ Chlorid-Konzentration bei variierenden Stromdichten von 250–750 A/m² und Temperaturen zwischen 20 und 60 °C [13]. Pradhan et al. [13] beschreiben, dass eine Veränderung der Chlorid-Ionen-Konzentration keinerlei Einfluss auf die Stromausbeute und die Zellspannung hat. Jedoch zeigte sich eine Abhängigkeit der Morphologie des Niederschlages von der Cl⁻-Konzentration. So bedingt eine Änderung der Chlorid-Ionen-Konzentration von 100 mg/dm³ auf 500 mg/dm³ eine Abnahme der Kristallgröße. Eine Steigerung auf 5000 mg/dm³ resultiert in einer zufälligen Verteilung der Kristallite auf der Kathodenoberfläche. Ebenso ist ein Zusammenhang zwischen einer Erhöhung der Stromdichte und der resultierenden Stromausbeute erkennbar. Diese sinkt von 97 % bei 250 A/m² auf 92 % bei 750 A/m² ab. Eine Zugabe von Chlorid-Ionen wirkt sich auf die Stromausbeute nur sehr geringfügig aus. So liegt diese bei einer Stromdichte von 750 A/m² bei 93 %. Die Betrachtung des Einflusses der Temperatur bringt die Erkenntnis, dass eine Erhöhung der Elektrolyttemperatur von 20 auf 40 °C die Stromausbeute von 84 auf 95 % steigen lässt. Ein weiterer Anstieg führt jedoch, ähnlich wie in Abbildung 4 erläutert, zu keiner wesentlichen Veränderung der Stromausbeute [13].

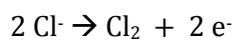
2.1.2 Hybinette-Zelle

Dieses Verfahren zählt zu den ersten eingesetzten Verfahren einer Nickel bzw. Nickel- und Kupferelektrolyse. Bereits im Jahre 1905 erfolgte die Anmeldung zum Patent von seinem Erfinder, Noak Viktor Hybinette [14].

Der Prozess beruht auf der anodischen Auflösung einer Nickel-Kupfer-Vorlegierung, welche aus einem Stein gewonnen wird. Die dabei eingesetzte Elektrolysezelle besteht aus zwei voneinander getrennten Kompartimenten, um einen gerichteten Fluss vom kathodischen zum anodischen Teil aufrechtzuerhalten. Grund dafür bildet die Tatsache, dass der mit Kupfer und Eisen verunreinigte Elektrolyt nicht dem kathodischen Teil der Zelle zugeführt werden darf, um eine gleichzeitige Abscheidung dieser Metalle mit Nickel zu vermeiden. Der Anolyt wird stattdessen aus der Zelle abgezogen, einer Reinigung unterzogen, und anschließend dem kathodischen Kompartiment zugeführt. Die Abtrennung der Metalle Kupfer und Eisen erfolgt einerseits über Zementation mit Nickel, andererseits mittels Oxidation des Eisens (FeOSO_3 zu $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{SO}_3$) [14]. Dieses Verfahrensschema lässt sich auf Grund der Löslichkeit der Anoden nicht direkt auf den zu entwickelnden Prozess übertragen. Es handelt sich im patentierten Ablauf um eine Raffinations- und keine Gewinnungselektrolyse.

2.2 Elektrolytische Abscheidung von Nickel und Cobalt aus salzsaurer Lösung

Die Kathodenreaktionen bei der elektrolytischen Abscheidung aus salzsauerm Milieu unterscheiden sich von denen aus sulfatischem Elektrolyten in erster Linie nicht. An der Anode findet jedoch neben der Sauerstoffentwicklung auch die Oxidation von Chlorid-Ionen statt, wodurch es zu einer Freisetzung von Chlorgas kommt. Diese Reaktion ist in Gleichung 6 ersichtlich, wobei das Standard-Elektrodenpotenzial der Reaktion mit HSC 5.1 berechnet wurde.



$$E^\circ = -1,36 \text{ V}$$

Gleichung 6

2.2.1 Elektrochemische Abscheidung von Nickel und Cobalt aus Lösungen der NiMeH-Akkuaufbereitung

Tzanetakis und Scott [15] beschreiben einen nasschemischen Prozess zur Aufbereitung von Nickelmetallhydridakkus, einerseits mittels Solventextraktion zur Wiedergewinnung Seltener Erden, andererseits eine elektrolytische Abscheidung von Nickel und Cobalt aus der verbleibenden Lösung. Als Kathode diente Edelstahl mit einer aktiven Oberfläche von 35 cm², das Anodenmaterial war beschichtetes Titan. Wie bei vielen anderen Prozessen der Nickelgewinnung ist auch in diesem Fall die Zelle durch eine Membran des Typs Nafion 117 in ein kathodisches und anodisches Kompartiment getrennt.

Neben der Aufnahme von Stromdichte-Potenzial-Kurven beschäftigen sich die Autoren mit einigen Parametern der Elektrolyse. Erstaunlich ist die im Vergleich zu sämtlichen anderen beschriebenen Prozessen und Untersuchungen niedrig gewählte Stromdichte von 50 A/m², welche jedoch zu einer Stromausbeute am Anfang des Experiments von nahezu 100 % führte, mit zunehmender Dauer aber bis auf 65 % abnahm. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Elektrolyseversuche für niedrige Stromdichten angeführt. Untersuchungen bei höheren Stromdichten von 200–500 A/m² zeigten deutlich niedrigere Ausbeuten. Als Basis diente eine Lösung, welche 55,7 g/l Nickel, 5,7 g/l Cobalt, 2,2 g/l Mangan, 0,99 g/l Zink, 2,8 g/l Eisen und 1,1 g/l Aluminium enthält. Keine Angaben finden sich über den verbleibenden Gehalt an Seltenern Erden nach der Solventextraktion [15].

Tabelle 1: Übersicht der ermittelten Ergebnisse für pH = 3 [15]

Stromdichte [A/m^2]	Stromausbeute [%]	Ni [%]	Co [%]	Mn [%]	Al [%]	Fe [%]	Zn [%]	SE [%]
10	100	83	14,1	0	1	1,2	0,7	0
50	82	76,2	12	7	4	0	0	0,8
100	39	82	11,2	3	0,7	0,5	1,4	1,2

Die geringen Stromausbeuten bei höheren Stromdichten resultieren einerseits aus der ausgeprägten Wasserstoffentwicklung, andererseits ist auf Grund dieses Phänomens die Haftung des Niederschlages am Substrat stark beeinträchtigt, wodurch es zu Abplatzungen und Wiederauflösung desjenigen kommt [15].

Die Charakterisierung des Niederschlages mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie ergab im Bereich niedriger Stromdichten klare kristallografische Orientierungen, hingegen konnte dieser Effekt bei höheren Stromdichten nicht bestätigt werden. Das Diffraktogramm für die gewonnenen Niederschläge bei unterschiedlichen Stromdichten ist in Abbildung 15 dargestellt.

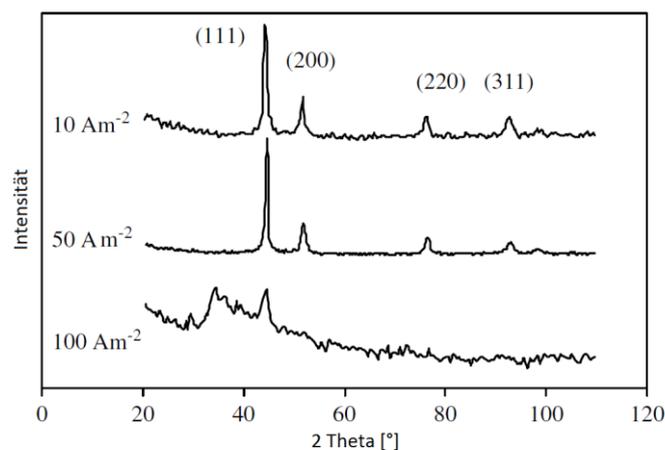


Abbildung 15: Diffraktogramme des Niederschlages für unterschiedliche Stromdichten [15]

Tzanetakis und Scott [15] stellten zudem fest, dass die Abwesenheit klarer Peaks im Diffraktogramm auf Einschlüsse im Niederschlag hindeutet, welche die Nickel- und Cobaltabscheidung an der Kathode behindern und somit zu einer Abnahme der Stromausbeute führen.

2.2.2 Falconbridge-Prozess

Der Falconbridge-Prozess [16] bietet die Möglichkeit eine Lösung, welche aus einer chlorierenden Laugung von Nickel, Cobalt und Kupfer stammt, aufzuarbeiten. Im Laugungsschritt wird Chlorgas in einen Nickel-Kupfer-Stein eingeleitet und dabei die Metalle

gelöst. Kupferchlorid wirkt dabei selektiv auf Nickel, um dieses zu lösen. In einer zweiten Stufe gelingt es durch die Zugabe von frischem Einsatzmaterial Kupfersulfid auszufällen und dieses abzufiltrieren. Die resultierende Lösung enthält etwa 230 g/l Ni und 0,2 g/l Cu. Bevor diese Lösung einer Gewinnungselektrolyse zugeführt wird, bedarf es einer Reinigung, wobei mittels eines Neutralisationsprozesses mit Nickelcarbonat und einer Oxidationsstufe unerwünschte Elemente wie Eisen und Arsen abgetrennt werden. Der Filterkuchen erfährt eine Deponierung. Die weitere Vorgehensweise beinhaltet eine Solventextraktion, um Cobalt selektiv abzutrennen. Die Entfernung organischer Bestandteile der Lösung findet durch Kontakt mit Aktivkohle statt. Bevor eine Abtrennung von Blei und Mangan mittels erneutem Einsatz von Nickelcarbonat und Chlor erfolgen kann, muss eine Verdünnung der Lösung auf eine Konzentration von ca. 85 g/l Nickel durchgeführt werden [16].

Der elektrolytische Redox-Prozess findet in einer mit Polyester ausgekleideten Betonwanne statt. Das Anodenmaterial besteht aus Titan, welches zusätzlich mit einer Edelmetallbeschichtung versehen ist. Starterbleche dienen in der Regel als Kathoden. Um eine Chlorgasgewinnung an der Anode durchzuführen, ist jede Elektrode in ein Diaphragma gehüllt, dessen offenes Kopfe an eine Sammeleinrichtung angeschlossen ist. Das gebildete Chlorgas wird im Zuge der Laugung wiederum in den Prozess rückgeführt [16].

2.2.3 Die ROSEL-Zelle

Die in Spanien entwickelte Zelle eignet sich laut Diaz et al. [17] für die Implementierung in nasschemische Prozesse, um Lösungen von unerwünschten Begleitelementen zu befreien, als auch um Metalle bzw. Metalllegierungen elektrolytisch herzustellen.

Die ROSEL-Zelle besteht aus einem anodischen und kathodischen Teil, welche durch ein Diaphragma oder eine Ionenaustauschermembran voneinander getrennt sind. Als Kathodenmaterialien finden Grafit, Titan oder Stahl Verwendung. In chloridischen Lösungen haben sich Grafit und DSA-Anoden (speziell beschichtete Titananoden) durchgesetzt, wobei die Zelle bei einer Stromdichte von 500 A/m² und 70 °C operiert. Abbildung 16 zeigt ein Fließbild dieses Prozesses [17].

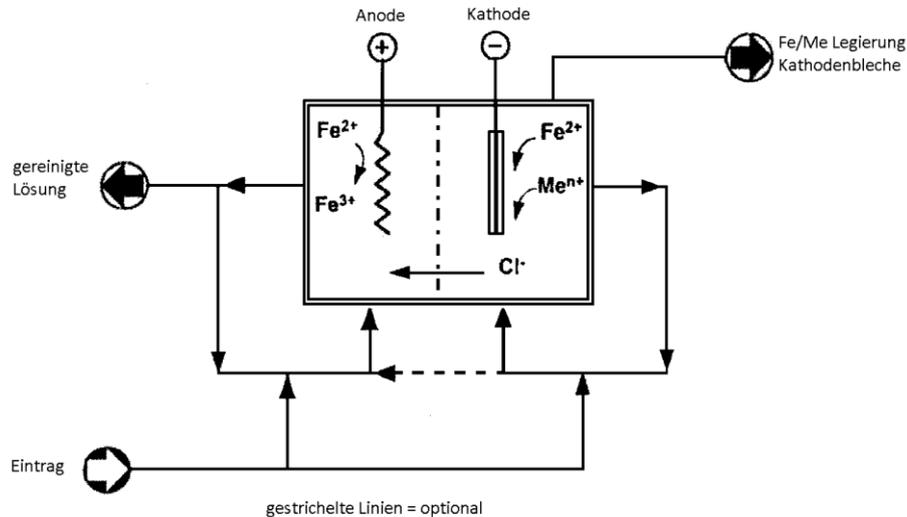


Abbildung 16: Fließbild der ROSEL-Zelle [17]

Wie bereits eingangs erwähnt, ergeben sich zwei Hauptanwendungsgebiete:

- **Aufbereitung von Ätzlösungen**

Die ROSEL-Zelle findet bei der Regeneration von Eisen(III)chlorid-Lösungen Anwendung. Sie sind durch den Ätzprozess an Fe^{2+} -Ionen angereichert und an Fe^{3+} -Ionen verarmt. Zudem beinhalten sie große Mengen an Nickel, welche mit dem Prozess wirtschaftlich in Form einer Eisen/Nickel-Legierung wiedergewonnen werden können. Dieser Regenerationsprozess ist durch eine Oxidation im anodischen Kompartiment und einer Abscheidungsreaktion im kathodischen Teilraum der Zelle charakterisiert, wobei die Anode Fe^{2+} -Ionen zu Fe^{3+} -Ionen oxidiert, und sich an der Kathode die bereits erwähnte Eisen-Nickel-Legierung abscheidet [17].

Die wichtigsten Parameter des Aufbereitungsprozesses sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Parametertafel für die Aufbereitung von Ätzlösungen [17]

Elektrodenoberfläche	0,91 m ²	Temperatur	70 °C
Anzahl an Elektroden	11	Stromdichte	500 A/m ²
Metallausbeute	40–45 %	Spannung	4,8 V
Metallzusammensetzung	Ni/Fe = 40/60	Energieverbrauch	11 kWh/kg

- **Produktion einer Fe-Ni-Legierung aus Nickel-Stein**

Die Produktion von Ferronickel mit Hilfe der ROSEL-Zelle geschieht durch den Einsatz einer Eisenchlorid-Lösung, welche der Laugung von Nickelstein entstammt. Die ROSEL-Zelle bildet hier das Ende eines Gewinnungsprozesses, welcher zuvor Kupfer und Cobalt abtrennt

und die gereinigte Lösung der Zelle zugeführt wird. Dabei produziert die Zelle nicht nur eine Ferrolegierung, sondern recycelt den Elektrolyten, sodass sich dieser wiederum zur Laugung des Steins einsetzen lässt. Einige wichtige Prozessparameter (soweit verfügbar) sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Parameterrückführung für die Produktion von Fe/Ni-Legierungen aus Stein [17]

Energieverbrauch	3,8 kWh/kg	Eisenschrott	0,182 kg/kg
HCl-Verbrauch (33 %-ig)	0,06 kg/kg	Metallzusammensetzung	60–70 % Ni

Des Weiteren ist ein Verfahrensfliessbild in Abbildung 17 dargestellt.

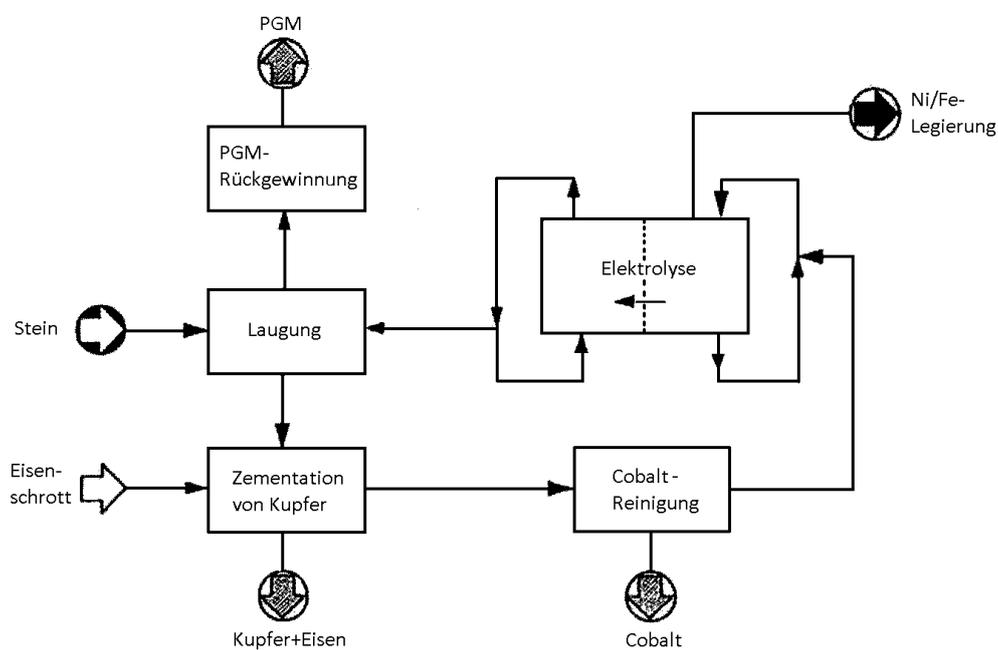


Abbildung 17: Fließbild des Herstellungsprozesses einer Ni/Fe-Legierung aus Stein [17]

3. Gewinnung einer einheitlichen Lösung für die Elektrolyseversuche

In [8] ist eine hydrometallurgische Methode beschrieben, um Nickelmetallhydridakkus einer Laugung zu unterziehen und Seltene Erden aus der gewonnenen Lösung auszufällen. Dieses Verfahren zur Herstellung des Elektrolyten, als Basis für die folgenden Elektrolyseversuche, soll an dieser Stelle kurz erläutert werden.

3.1 Mechanische Vorbereitung der Akkus

Um einen ausreichenden Laugungsgrad und eine möglichst kurze Laugungszeit zu erreichen, erfolgt eine mechanische Zerteilung der Akkumulatoren in vier annähernd gleich große Stücke (siehe Abbildung 18). Die Maße der Teilstücke entsprechen etwa jenen einer Schredderfraktion.



Abbildung 18: Schema der Akkuzerkleinerung

3.2 Laugung

Eine Laugungszeit von acht Stunden hat sich als erforderlich erwiesen, um eine vollständige Überführung der Wertmetalle in die Lösung zu ermöglichen.

Die Vorlage von 500 ml an destilliertem Wasser in das Reaktionsgefäß ist zur Vermeidung einer unkontrollierbaren Reaktion der Salzsäure mit den Akkus notwendig. Für die Laugung von acht Batterien wird ein Volumen von 1000 ml einer 37%igen HCl benötigt. Anschließend erfolgt eine weitere Zugabe von 250 ml destilliertem Wasser und die Lösung wird auf 80 °C erhitzt. Die Beaufschlagung des Kolbens mit Stickstoff dient als Vorsichtsmaßnahme, um den bei der Auflösung der Metalle entstehenden Wasserstoff zu verdünnen, und eine mögliche Knallgasexplosion zu vermeiden. Weiters kommt eine Kondensationskolonne zum Einsatz, um Verdampfungsverluste bei den erhöhten Temperaturen zu minimieren. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 19 dargestellt.

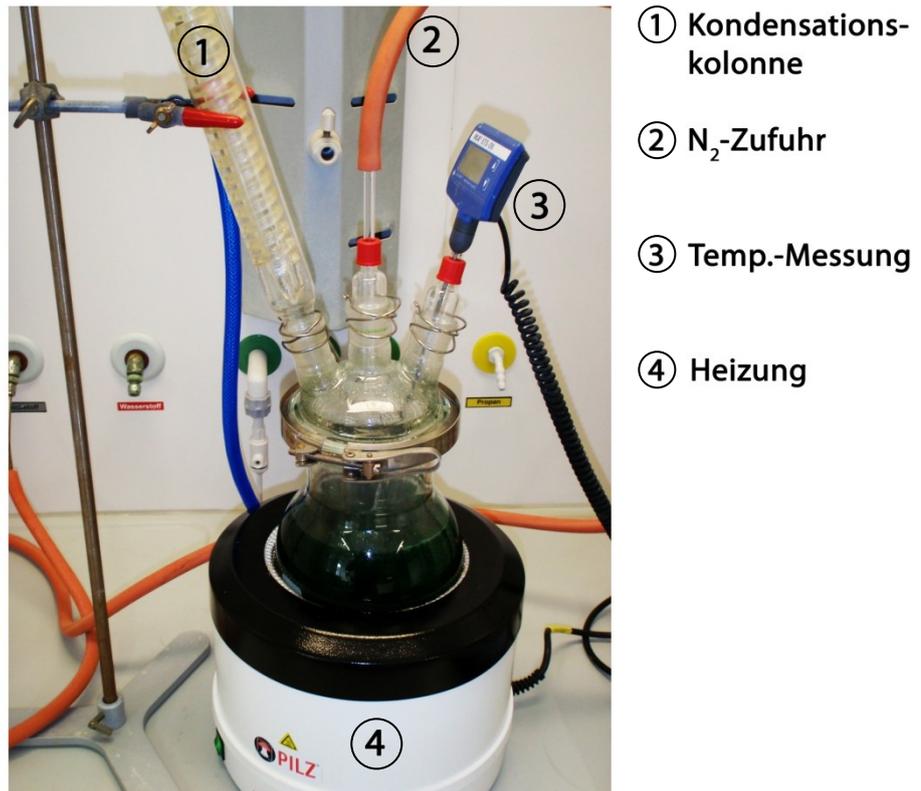


Abbildung 19: Versuchsaufbau bei der Laugung

Den Laugungsrückstand bildet eine Leichtfraktion, welche sich aus der Kunststoffummantelung, Kohlenstoff aus dem Batterieinneren und diversen anderen Kunststoff- und Separatorteilen der Akkumulatoren zusammensetzt.

Nach deren Abtrennung durch Filtration steht eine dunkelgrüne Lösung, mit der in Tabelle 4 gezeigten Zusammensetzung, zur Verfügung. Bemerkenswert sind die hohen Konzentrationen an Nickel, Cobalt und Eisen, sowie ca. 10 g/l Seltene Erden.

Tabelle 4: ICP-MS/AAS-Analyse der Ausgangslösung vor der Fällung der Seltenen Erden

Element	Konzentration [g/l]
Ni	42,8
Co	3,58
Fe	16,2
Zn	1,14
La	5,553
Ce	2,195
Pr	0,446
Nd	2,927
Y	0,137
Sm	0,194
Yb	0,126
Er	0,044
Gd	0,020
Dy	0,001

3.3 Fällung der Seltenen Erden

Um eine Ausfällung der Seltenen Erden zu erreichen, ist eine Erhöhung des pH-Werts auf 2 erforderlich. Für die Versuche finden 1000 ml Urlösung, 2000 ml Na_2SO_4 (150 g/l) und ca. 665 ml NaOH (200 g/l) Verwendung. Die Zugabe von Natriumsulfat vor der Erhöhung des pH-Werts ist nötig, um die Seltenen Erden trotz Laugung mit Salzsäure als Doppelsulfat fällen zu können. Tabelle 5 zeigt eine Übersicht der drei durchgeführten Fällungsversuche und die dabei eingesetzten Volumina an Urlösung und Additiven. Auf Grund der Volumenkontraktion ist die Summe der eingesetzten Volumina nicht mit jener der Mischung ident.

Tabelle 5: Fällungsversuche mit verwendeten Volumina an Urlösung und Additiven

	Urlösung [ml]	Na_2SO_4 [ml]	NaOH [ml]	Mischung [ml]
V1-DI	2000	4000	1340	7160
V2-DI	2000	4000	1345	7205
V3-DI	1650	3300	1035	5890
Summe	5650	11300	3720	20255

Die Filtration des Feststoffes geschieht mittels Glasfritte und einer Saugflasche, wobei aus den drei Versuchen Feststoffe mit einer Gesamtmasse von 174,22 g gefällt werden konnten. Die verbleibende Lösung steht nun für die Elektrolyseversuche bereit, bzw. lässt sich wie unter Punkt 3 näher erläutert, einer Eisenfällung zuführen. Das Analyseergebnis der Lösung nach der Fällung der Seltenen Erden ist in Tabelle 6 angegeben.

Der unmittelbare Vergleich der Zusammensetzungen aus Tabelle 4 und Tabelle 6 ist jedoch nicht zulässig, da andere Volumina als Basis vorliegen. Aus diesem Grund sind unter Punkt 3.4 Massenbilanzen angeführt, welche diese veränderten Ausgangsbedingungen berücksichtigen.

Tabelle 6: ICP-MS/AAS-Analyse der Ausgangslösung nach der Fällung der Seltenen Erden

Element	Konzentration [g/l]
Ni	11,5
Co	0,99
Fe	4,50
Zn	0,42
La	0,031
Ce	0,002
Pr	0,001
Nd	0,009
Y	0,035
Sm	0,002
Yb	0,033
Er	0,011
Gd	< 0,0001
Dy	< 0,0001

Wie die Lösungen wurden auch die drei gefällten Feststoffe Analysen unterzogen. Diese erfolgten mittels Röntgenfluoreszenz-Analyse am Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie der Montanuniversität Leoben, wobei das arithmetische Mittel der Ergebnisse in Tabelle 7 angegeben ist und auch für die Massenbilanz herangezogen wird.

Tabelle 7: RFA-Ergebnis (Mittelwert der drei Niederschläge)

Element	Konzentration [Gew.-%]
Sx	16,28
La	21,73
Nd	10,92
Ce	8,01
Na	5,09
Pr	1,45
K	1,40
Sm	0,67
Y	0,06

Sämtliche in Tabelle 7 nicht angeführten Elementkonzentrationen wurden als nicht signifikant angenommen. Ihre Konzentrationen liegen im Bereich des Analysenfehlers.

3.4 Massenbilanz auf Grund der Analysen

Die ermittelten Konzentrationen an Wertmetallen in den Tabellen 4 und 6 können, wie bereits erwähnt, nicht ohne Weiteres miteinander verglichen werden, da sich das Volumen der Lösung durch die Zugabe von Additiven wie Natriumsulfat erheblich vergrößerte. Deshalb soll an dieser Stelle eine Massenbilanz erstellt werden, welche die exakten Volumina mitberücksichtigt und so einen Vergleich der Analysenergebnisse zulässt.

Die Bilanzrechnungen in den Tabellen 8 und 9 geben einen Überblick von der Exaktheit der Analyseergebnisse. Die verwendeten Volumina von 5650 vor und 20.255 ml nach der Fällung Seltener Erden (vgl. Tabelle 5) ergeben sich aus den Versuchen und wurden, ebenso wie die Masse des ausgefallenen Feststoffes (174,22 g), empirisch bestimmt. Jene in Grün hinterlegten Felder geben die Messergebnisse an. Graue Felder bedeuten, dass die in ihnen vorhandenen Werte berechnet wurden.

Es fällt auf, dass die Ergebnisse von Nickel, Lanthan, Cer und Neodym mit relativ großen Fehlern behaftet sind, jedoch lässt sich keine zuverlässige Aussage treffen, welche Analyse zu welchem Teil den Gesamtfehler beeinflusst, zudem die Elemente Nickel, Cobalt und Eisen mittels AAS, Seltene Erden und Zink mit ICP-MS und der Feststoff mit RFA analysiert wurden.

Tabelle 8: Massenbilanz auf Grund aller Analysenergebnisse

Element	Analyse der Urföslung [g/l]	In 5650 ml enthaltene Masse [g]	Analyse nach Fällung [g/l]	In 20.255 ml enthaltene Masse	Analyse des Feststoffes [Gew.-%]	In 174,22 g enthaltene Masse [g]	Bilanz [g]
Ni	42,8	241,82	11,5	238,625	0,01	0,0204	-3,17
Co	3,58	20,227	0,99	20,05245	0,00	0,0000	-0,17
Fe	16,2	91,53	4,5	91,1475	0,00	0,0000	-0,38
Zn	1,14	6,441	0,42	8,5071	0,00	0,0000	2,07
La	5,553	31,37445	0,031	0,627905	21,73	37,8632	7,12
Ce	2,195	12,40175	0,0018	0,036459	8,01	13,9608	1,60
Pr	0,446	2,5199	0,00071	0,01438105	1,45	2,5262	0,02
Nd	2,927	16,53755	0,00872	0,1766236	10,92	19,0191	2,66
Y	0,137	0,77405	0,035	0,708925	0,06	0,1063	0,04
Sm	0,194	1,0961	0,00198	0,0401049	0,67	1,1650	0,11
Yb	0,126	0,7119	0,033	0,668415	0,02	0,0315	-0,01
Er	0,044	0,2486	0,011	0,222805	0,01	0,0199	-0,01
Gd	0,02	0,113	0,1	2,0255	0,05	0,0889	2,00

Tabelle 9: Massenbilanz auf Grund der ICP-MS-Analysen und theoretische Berechnung der Feststoffzusammensetzung

Element	Analyse der Urlösung [g/l]	In 5650 ml enthaltene Masse [g]	Analyse nach Fällung [g/l]	In 20.255 ml enthaltene Masse	Analyse des Feststoffes [Gew.-%]	In 174,22 g enthaltene Masse [g]	Bilanz [g]
Ni	42,8	241,82	11,5	238,625	1,83	3,1950	0
Co	3,58	20,227	0,99	20,05245	0,10	0,1746	0
Fe	16,2	91,53	4,5	91,1475	0,22	0,3825	0
Zn	1,14	6,441	0,42	8,5071	-1,19	-2,0661	0
La	5,553	31,37445	0,031	0,627905	17,65	30,7465	0
Ce	2,195	12,40175	0,0018	0,036459	7,10	12,3653	0
Pr	0,446	2,5199	0,00071	0,01438105	1,44	2,5055	0
Nd	2,927	16,53755	0,00872	0,1766236	9,39	16,3609	0
Y	0,137	0,77405	0,035	0,708925	0,04	0,0651	0
Sm	0,194	1,0961	0,00198	0,0401049	0,61	1,0560	0
Yb	0,126	0,7119	0,033	0,668415	0,02	0,0435	0
Er	0,044	0,2486	0,011	0,222805	0,01	0,0258	0
Gd	0,02	0,113	0,1	2,0255	-1,10	-1,9125	0

4. Eisenfällung

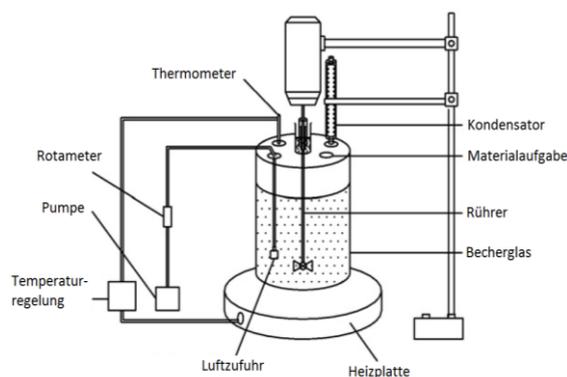
Signifikante Gehalte an Eisen in der für die Elektrolyse bestimmten Lösung und den damit verbundenen möglichen negativen Effekten, während der elektrochemischen Abscheidung, machen eine Abtrennung dieses Elementes sinnvoll. Zudem ist bei den Elektrolyseversuchen zu beobachten, dass der Ausfall einer eisenhaltigen Verbindung bereits beim Aufheizen des Elektrolyten bzw. während der Elektrolyse auftritt, und dieser die Lösung somit als Feststoff verunreinigt. Wie die Vorversuche zeigten, ist dieser Feststoff sehr feinkörnig, sodass eine Abtrennung durch Filtration erschwert wird.

Der im Rahmen der experimentellen Untersuchungen beschriebene Versuch sollte zeigen, ob durch Aufheizen und zusätzliches Einleiten von Luft die Feststoffpartikel koagulieren, um eine Separation in kurzer Zeit zu ermöglichen. Zusätzlich wurde eine kurze Auswertung der Literatur unternommen, um Möglichkeiten der Eisenseparation aufzuzeigen.

Eine Möglichkeit Eisen aus der für die Zinkelektrolyse bestimmten Lösung zu extrahieren ist, neben der Jarosit- und Hämatit-, die Goethitfällung. Chemisch betrachtet ist Goethit ein Eisenoxidhydroxid, welches in wässriger Lösung durch Oxidation von zwei- zu dreiwertigem Eisen entsteht. Chang et al. [18] stellen eine Möglichkeit vor, wie Goethit aus einer salzsauren Lösung ausgefällt werden kann.

4.1 Versuchsaufbau

Nach [18] erfolgt der Versuch in einem beheizten Becherglas unter ständigem Rühren und unter Zufuhr von Luft durch eine poröse Keramik. Die benötigte Versuchstemperatur ist mit 95 °C angegeben, wobei der exakte Aufbau der Apparatur Abbildung 20 a zu entnehmen ist.



a)



b)

Abbildung 20: Theoretischer [18] und praktischer Versuchsaufbau zur Goethitfällung

Allerdings stellen sich die Ausgangsbedingungen zum Laborversuch am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie differenziert dar. Der Hauptunterschied liegt in den Konzentrationen der Metalle in der Lösung, da Chang et al. [18] ein lateritisches Erz und keine Nickelmetallhydridakkumulatoren als Ausgangsmaterial verwendeten. Ebenso ist angeführt, dass zur Katalyse der Bildungsreaktion des Goethits Kupfer zugesetzt wird. Dies erscheint im Fall der NiMeH-Akkus nicht sinnvoll, da weitere Verunreinigungen der Lösung für die Elektrolyse zu vermeiden sind.

4.2 Versuchsablauf

Die in den Kolben überführte Lösung wurde im Wasserbad aufgeheizt, wobei eine Temperatur von 95 °C aus anlagentechnischen Gründen nicht erreicht werden konnte. Bereits ohne Luftzufuhr setzte ab ca. 60 °C eine deutliche Trübung der Lösung ein, welche sich bis zur neuen Zieltemperatur von 75 °C intensivierte. Über einen Zeitraum von 4 Stunden erfolgte anschließend das Einleiten von Luft in das Reaktionsgefäß (siehe Abbildung 20 b). Die Filtration (Glasfritte Porosität 5) ergab geringe Mengen eines braun-gelben Feststoffes, welcher jedoch trotz des feinporigen Keramikkörpers nicht vollständig entfernt werden konnte. Die Analyse des Niederschlages nach einer 24 stündigen Trocknung erfolgte mit dem Rasterelektronenmikroskop am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie.

4.3 Ergebnisse

Abbildung 21 zeigt das Elektronenbild eines feinkörnigen Feststoffes. Zur besseren Kontrastierung wurde das Bild eingefärbt.

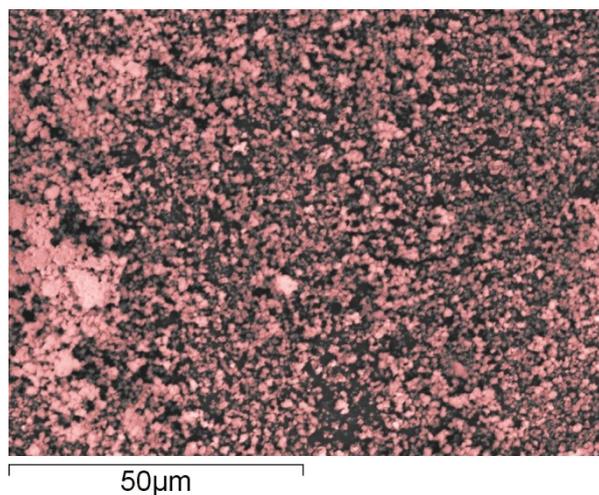


Abbildung 21: Elektronenbild des ausgefallenen Feststoffes

In Tabelle 10 sind die Analysenergebnisse des Feststoffes angegeben. Auffallend sind die hohen Anteile an Eisen und Sauerstoff, welche auf eine Fällung des Minerals Goethits (FeOOH) hinweisen. Zusätzlich enthält der Niederschlag Natrium, Chlor und geringe Mengen an Nickel und Cobalt. Es kann jedoch an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden, dass trotz mehrmaligen Nachwaschens mit destilliertem Wasser im feinkörnigen Feststoff verbleibende Restlösung das Ergebnis verfälscht.

Tabelle 10: EDX-Analyse des ausgefallenen Feststoffes

Element	Gew.-%	Mol-%
O	32,76	57,28
Na	8,04	9,78
Al	1,12	1,17
S	3,40	2,96
Cl	5,06	4,00
Fe	47,96	24,03
Co	0,31	0,15
Ni	1,34	0,64

Weitere Analysen von ausgefallenen Feststoffen nach den Elektrolyseversuchen zeigten, dass die chemischen Zusammensetzungen mit dem hier dargestellten Ergebnis vergleichbar sind. Ein Unterschied in der Korngröße durch das zusätzliche Einleiten von Luft konnte nicht festgestellt werden.

5. Leitfähigkeitsmessung des Elektrolyten

Auf Grund der unterschiedlichen Versuchsparameter und der Vielzahl vorhandener Ionen in der Lösung ist es von Interesse, Aussagen über die Leitfähigkeit des Elektrolyten und ihre Veränderung mit der Temperatur zu treffen. Nichts desto weniger muss man sich darüber im Klaren sein, dass der Spannungsabfall auf Grund des Elektrolytwiderstandes nur einen Teil zur gesamten Potenzialdifferenz in der elektrolytischen Zelle beiträgt. So setzt sich die für die Elektrolyse notwendige Zellspannung nach Gleichung 7 zusammen [19].

$$U_z = E_{\text{theoretisch}} + E_{\text{ohm(Leitung)}} + E_{\text{Überspannungen}} + E_{\text{Elektrolytwiderstand}} \quad \text{Gleichung 7}$$

Diese Summe an Verlusten führt dazu, dass die für die elektrochemische Abscheidung benötigte Spannung den thermodynamischen Spannungsbedarf um 50–100 % überschreitet [20]. Der Aspekt des Elektrolytwiderstands soll nachfolgend näher beschrieben werden.

5.1 Definition der Leitfähigkeit eines Elektrolyten

„Die Fähigkeit einer Elektrolytlösung zum Stromtransport beruht auf der Wanderung von Ladungsträgern in Form solvatisierter Ionen im elektrischen Feld zwischen den Elektroden.“ [20]

Durch das elektrische Feld erfahren die Ionen eine Beschleunigung, jedoch nur so lange, bis sich ein Gleichgewicht mit der Stokeschen Reibungskraft einstellt. Diese ist abhängig von vom hydrodynamischen Radius des solvatisierten Ions (Größe der Hydrathülle und Form des Ions [21]), der Geschwindigkeit und der Zähigkeit des Mediums. Mathematisch kann dieser Zusammenhang durch Gleichung 8 ausgedrückt werden [20]:

$$ze_0\vec{E} = 6\pi\eta r_1\vec{v}_{\text{max}} \quad \text{Gleichung 8}$$

z ...Ladung

e_0 ...Elementarladung [$1,602 \cdot 10^{-19}$]

\vec{E} ...Feldstärke [V/m]

η ...Zähigkeit [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

r_1 ...Radius des solvatisierten Ions [m]

\vec{v}_{max} ...[cm/s]

Dabei ist ersichtlich, dass bei vorgegebener Feldstärke und Zähigkeit unterschiedliche Ionengeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Radius und der Wertigkeit vorherrschen [20]. Durch Umformen auf die Geschwindigkeit ergibt sich Gleichung 9.

$$\vec{v}_{\max} = \frac{ze_0\vec{E}}{6\pi\eta r_1} \quad \text{Gleichung 9}$$

Die Stromstärke entspricht nun jener Zahl an Ionen, die pro Zeiteinheit eine Kontrollfläche passieren. Durch Multiplikation der sich einstellenden Geschwindigkeit mit der Anzahl an Ionen pro Kubikzentimeter lässt sich diese Menge berechnen. Natürlich gilt dies sowohl für Kationen als auch für Anionen [20].

Im Fall einer Elektrolytlösung mit jeweils einer Sorte Kationen und Anionen ergibt sich die Stromstärke I zu [20]:

$$I = \frac{dQ^+}{dt} + \frac{dQ^-}{dt} = Ae_0 \cdot (n^+z^+v^+ + n^-z^-v^-) \quad \text{Gleichung 10}$$

I ...Stromstärke [A]

n^+, n^- ...Molzahl [mol]

Q^+, Q^- ...Ladungsmenge

z^+, z^- ...Ionenwertigkeit

A ...Kontrollfläche [cm²]

v^+, v^- ...jeweilige Endgeschwindigkeit [cm/s]

Enthält eine Elektrolytlösung weitere Anionen und Kationen, so muss die Gleichung um die jeweiligen Terme erweitert werden. Unter Einführung einer Konzentration erhält man Gleichung 11 [20].

$$I = Ae_0N_A(z^+v^+c^+ + z^-v^-c^-) \quad \text{Gleichung 11}$$

N_A ...Avogadrozahl [6,022·10²³]

c^+, c^- ...Konzentration [mol/cm³]

Gemäß Gleichung 9 ist der Strom proportional der Feldstärke und somit ebenfalls proportional der über dem Elektrolyten abfallenden Spannung [20].

$$I = L \cdot U = \frac{1}{R} \cdot U \quad \text{Gleichung 12}$$

L ...Leitwert [1/Ω = S]

R ...Widerstand [Ω]

U ...Spannung [V]

Dabei wird der Leitwert L als der reziproke Widerstand angegeben und besitzt demnach die Einheit [1/Ω], welche auch als Siemens [S] bekannt ist [22].

Die (spezifische) Leitfähigkeit κ ist der Leitwert eines Würfels mit einem Zentimeter Kantenlänge. Ihre Einheit ist somit auf eine Länge bezogen und lautet $[1/\Omega \cdot \text{cm}]$ oder auch $[\text{S/m}]$. Gleichung 13 beschreibt diesen Sachverhalt [20].

$$L = \frac{A}{l} \cdot \kappa$$

Gleichung 13

l ...Länge [cm]

5.2 Grundlagen zur Messung des Leitwerts

In der Praxis wird die Leitfähigkeit bzw. der Leitwert, mit Hilfe einer Leitfähigkeitsmessbrücke (Abbildung 22), welche Teil einer Brückenschaltung ist, gemessen.

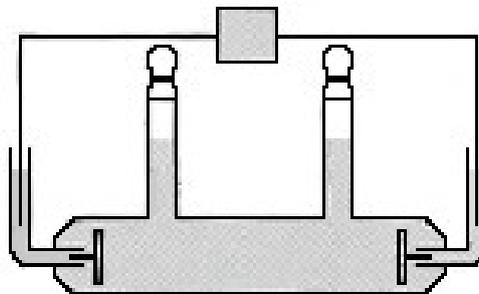


Abbildung 22: Leitfähigkeitsmessbrücke [23]

Die in Abbildung 23 gezeigte Wheatstone'sche Brückenschaltung besteht aus einem variablen Widerstand und einer variablen Kapazität.

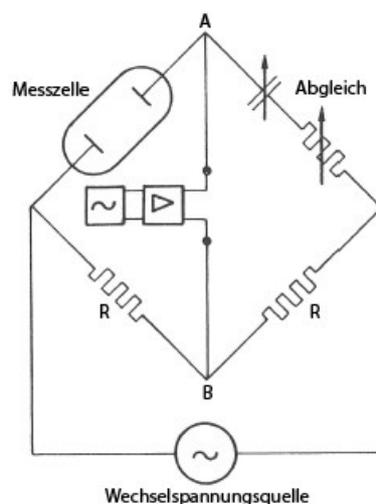


Abbildung 23: Wheatstone'sche Brückenschaltung [20]

Ist die Impedanz (Widerstand in einem Stromkreis mit Wechselstrom) des Abgleichzweigs gleich jener der Zelle, so resultiert eine Spannung von Null zwischen den beiden Punkten A und B. Um keine elektrochemische Abscheidung wie in einer Elektrolysezelle zu verursachen, arbeitet das Messgerät mit Wechselstrom [23].

So wurden in [19] Untersuchungen hinsichtlich der Leitfähigkeit von Cobaltsulfatlösungen durchgeführt. Aus dem Ohm'schen Gesetz und unter Zuhilfenahme der Gleichungen 12 und 13 lässt sich der Spannungsabfall in der Elektrolytlösung, wie in Gleichung 14 dargestellt, berechnen, wobei I als Stromdichte anzusehen ist und sich deshalb die Fläche aus der Formel kürzt.

$$U = \frac{1}{\kappa} \cdot l \cdot I \quad \text{Gleichung 14}$$

Daraus ist ersichtlich, dass die Erhöhung der Leitfähigkeit eine Reduktion des Spannungsabfalles bewirken würde. Umgekehrt beeinflusst eine Vergrößerung des Elektrodenabstandes oder der Stromdichte den Spannungsabfall als Zielgröße negativ.

Kargl-Simard et al. [19] stellten fest, dass eine Erhöhung der Cobaltkonzentration die Leitfähigkeit linear abfallen lässt.

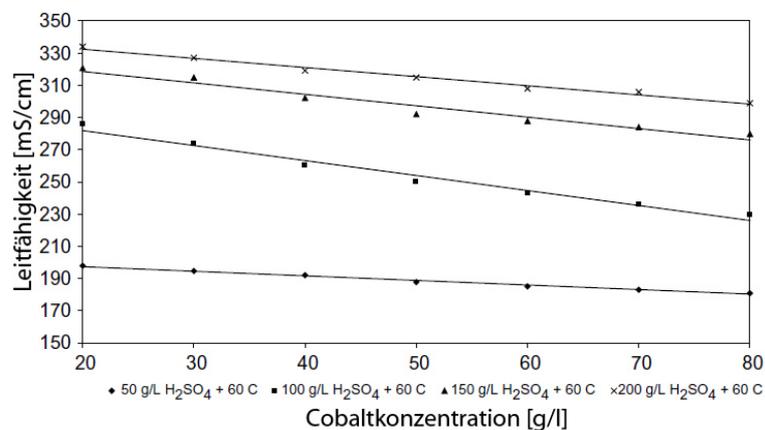


Abbildung 24: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Metall- und Säurekonzentration [19]

Bei Betrachtung der Ergebnisse für variierende Temperaturen und Schwefelsäurekonzentrationen fällt auf, dass keine linearen Zusammenhänge nachgewiesen werden konnten. Die Ergebnisse der Untersuchungen aus [19] sind in Abbildung 25 und Abbildung 26 dargestellt.

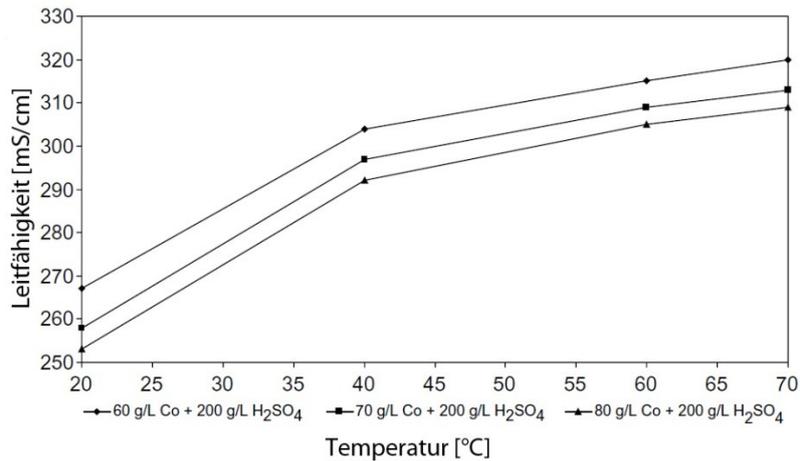


Abbildung 25: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur [19]

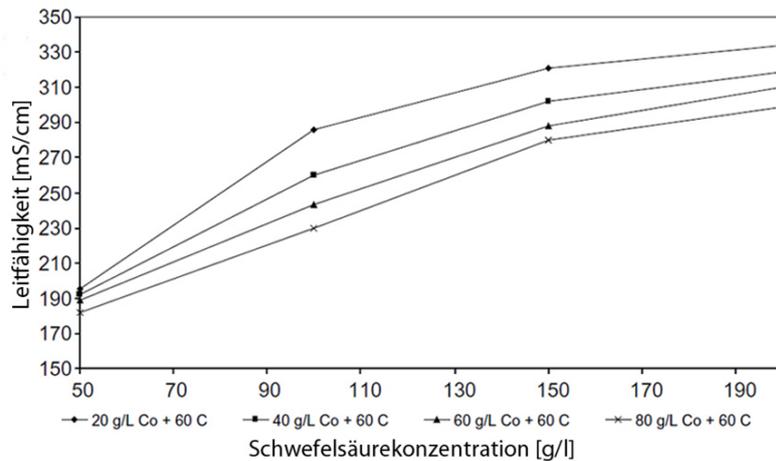


Abbildung 26: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Schwefelsäurekonzentration [19]

Untersuchungen des Einflusses der Cobaltkonzentration und Temperatur auf die Dichte des Elektrolyten ergeben in beiden Fällen lineare Abhängigkeiten.

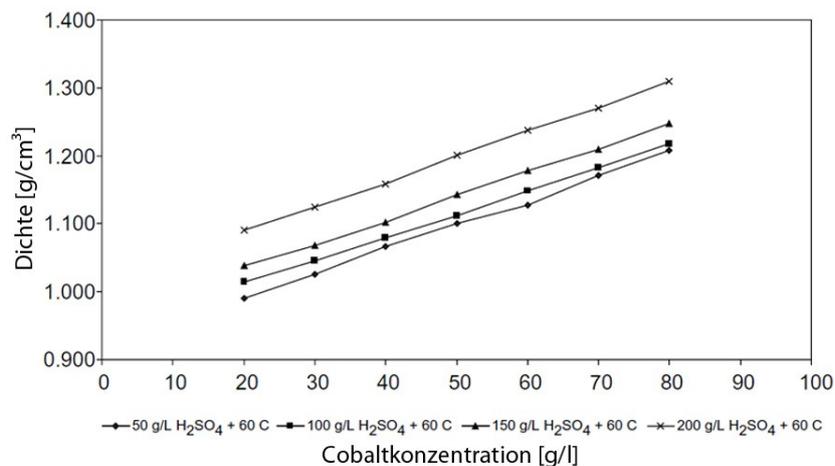


Abbildung 27: Abhängigkeit der Dichte von der Cobaltkonzentration [19]

Wie in Abbildung 27 ersichtlich, steigt die Dichte mit zunehmender Cobaltkonzentration an. Ebenso ist der Effekt steigender Schwefelsäurekonzentrationen in diesem Diagramm ersichtlich, wenngleich dieser bei Konzentrationen über 150 g/l seine Linearität verliert. Ein Abfall der Dichte ist mit steigender Temperatur zu verzeichnen, wenngleich dieser auch im untersuchten Temperaturintervall von 20–50 °C sehr klein ist [19].

Wu et al. [24] stellten für sulfatische Nickelelektrolyte ähnliche Zusammenhänge fest.

5.3 Versuchsdurchführung

Die Messung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Elektrolyttemperatur erfolgte mit Hilfe des Konduktometers LF 340 der Firma WTW, mit der Standard-Leitfähigkeitsmesszelle TretraCon 325, welche im Vorfeld eine Kalibrierung mittels einer 0,01 molaren KCl-Lösung bekannter Leitfähigkeit erfuhr, um die Zellkonstante zu bestimmen.

5.4 Ergebnisse und Auswertung

Tabelle 11 gibt einen Überblick von den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessung, sowie den errechneten Elektrolytwiderständen, auf welche nachfolgend näher eingegangen wird.

Tabelle 11: Messergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchung bei variierenden Elektrolyttemperaturen

Temperatur [°C]	Leitfähigkeit [mS/cm]	R für 3 cm Elektrodenabstand [Ω]	R für 2 cm Elektrodenabstand [Ω]	R für 1 cm Elektrodenabstand [Ω]
25	131,6	1,42	0,95	0,47
30	144,6	1,30	0,86	0,43
40	172,9	1,08	0,72	0,36
50	202	0,93	0,62	0,31
60	231	0,81	0,54	0,27
70	260	0,72	0,48	0,24
80	289	0,65	0,43	0,22

Werden die Daten der Leitfähigkeit in einem Diagramm (Abbildung 28) aufgetragen, so erkennt man den linearen Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Leitfähigkeit des Elektrolyten. Ein möglicher Grund dafür könnte der höhere Dissoziationsgrad bei ansteigender Temperatur sein. Demnach sind mehr Ionen in der Lösung vorhanden, welche höhere Leitfähigkeiten begünstigen.

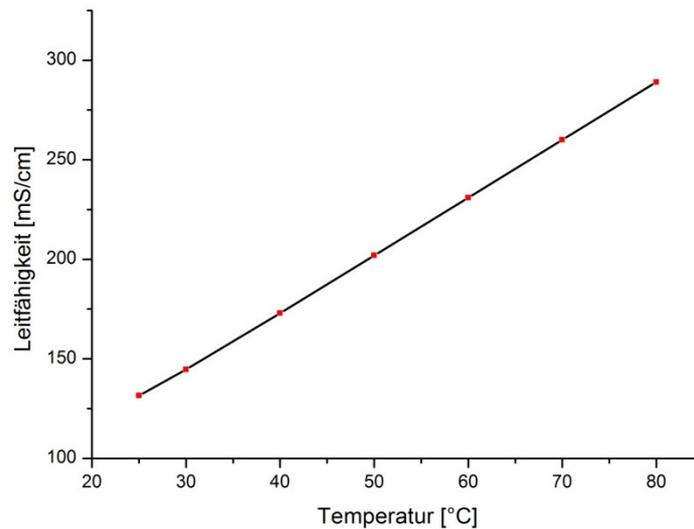


Abbildung 28: Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur

Aus der Leitfähigkeit lässt sich über Gleichung 15 der Widerstand bei unterschiedlichen Elektrodenabständen in Abhängigkeit der Temperatur berechnen und grafisch darstellen (siehe Abbildung 29). Die Elektrodenoberfläche beträgt 16 cm^2 und die Abstände zwischen Anode und Kathode entweder 1, 2 oder 3 Zentimeter.

$$R = \rho \cdot l/A$$

Gleichung 15

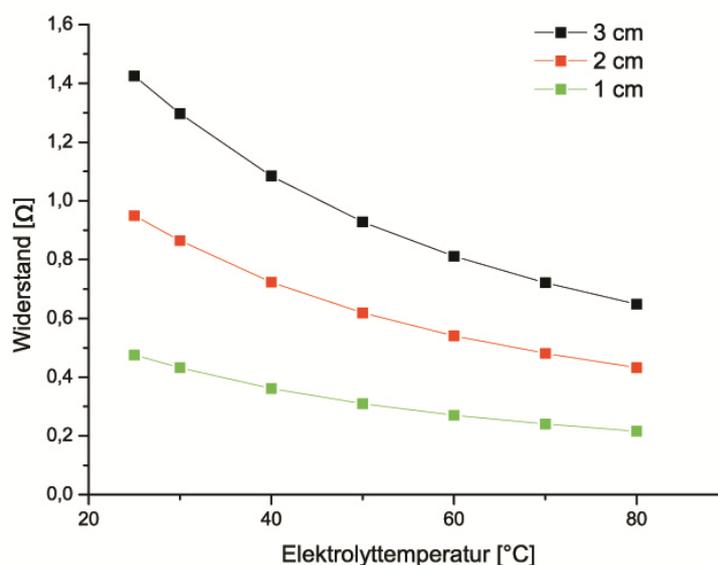


Abbildung 29: Widerstand in Abhängigkeit der Elektrolyttemperatur bei unterschiedlichen Elektrodenabständen

Abbildung 29 veranschaulicht, dass der Widerstand keine lineare Funktion der Temperatur darstellt. Er nimmt zwar mit zunehmendem Abstand der Elektroden zu, mit steigender

Elektrolyttemperatur jedoch ab (vgl. Abbildung 28), wobei der Widerstand im Temperaturbereich von 25 auf 80 °C auf jeweils 45,5 % des Ausgangswertes bei 25 °C abnimmt.

Aus den Elektrolytwiderständen und den für einige Versuche gemessenen Spannungsabfällen ist es möglich, den gemeinsamen Anteil an Leitungs-, Überspannungs- und Abscheidungsverlusten zu errechnen. Der Gesamtwiderstand der Zelle ergibt sich aus dem Ohm'schen Gesetz, wobei der eingestellte Strom und die über die Versuchsdauer gemittelte Spannung eingeht. Die Differenz aus dem Gesamtwiderstand und den bei den Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Elektrolytwiderständen erlaubt es, auf die Überspannungen in Folge von Abscheidung, Leitungsverlusten und Elektrodeneffekten zu schließen. Tabelle 12 zeigt die Berechnung und gibt einen Überblick von dem Anteil des Elektrolytwiderstandes im Vergleich zu anderen Verlusten. Dabei gehen die Werte des Badwiderstandes aus Tabelle 11 ein.

Bei Betrachtung vergleichbarer Versuche, wie dies z.B. bei den Versuchspaaren 6 und 8, 9 und 20 oder 10 sowie 22 der Fall ist, fällt auf, dass bei höheren Stromstärken oder Stromdichten ein kleinerer Anteil der aufzubringenden Spannung auf die Überspannungen und Zersetzungsspannung entfällt.

Tabelle 12: Berechnung der Spannungsabfälle

Vers. Nr.	Stromstärke [A]	Temperatur [°C]	Abstand [cm]	Spannungsmittelwert [V]	Badwiderstand [Ω]	Gesamtwiderstand [Ω]	Differenz [Ω]	Überspannung + Zersetzungsspannung [% der Gesamtspannung]
3	0,57	40	1	2,494	0,36	4,38	4,02	91,77
4	0,56	80	1	2,151	0,22	3,84	3,62	94,27
6	0,24	80	3	1,614	0,65	6,73	6,08	90,33
8	0,57	80	3	2,233	0,65	3,92	3,27	83,41
9	0,4	30	2	2,697	0,86	6,74	5,88	87,25
10	0,41	80	2	2,079	0,43	5,07	4,64	91,52
13	0,41	60	1	2,29	0,27	5,59	5,32	95,17
14	0,4	60	1	2,308	0,27	5,77	5,50	95,32
15	0,4	60	2	2,361	0,54	5,90	5,36	90,85
16	0,41	60	2	2,364	0,54	5,77	5,23	90,63
17	0,41	60	2	2,345	0,54	5,72	5,18	90,56
18	0,14	60	2	2,014	0,54	14,39	13,85	96,25
20	0,71	30	2	3,009	0,86	4,24	3,38	79,71
22	0,7	80	2	2,355	0,43	3,36	2,93	87,22

6. Stromdichte-Potenzial-Messung

Um einen genaueren Eindruck vom Abscheidemechanismus während der Elektrolyse zu bekommen, wurden im Vorfeld der Elektrolyseversuche Stromdichte-Potenzial-Messungen vorgenommen. Als Elektrodenmaterialien fanden Edelstahl und Grafit Verwendung.

6.1 Theorie

Für die Aufnahme der Stromdichte-Potenzial-Kurven ist es von absoluter Notwendigkeit, Referenzelektroden zu verwenden, welche eine definierte Protonenaktivität aufweisen [20]. Zu diesem Zweck eignet sich eine Standardwasserstoffelektrode, welche jedoch auf Grund der Vielzahl an Ionen in der Nickel-Cobalt Lösung „vergiftet“ werden könnte. Alternativ bieten sogenannte „Elektroden zweiter Art“ die Möglichkeit der Messung eines konstanten Gleichgewichtspotenzials.

Ein Glaszylinder beherbergt einen Silberdraht und ein schwerlösliches Salz, welche über einen Elektrolyten in Kontakt stehen. Im Fall der Silber-Silberchlorid-Elektrode würde sich deren Gleichgewichtspotenzial entsprechend Gleichung 16, unter Einbeziehung von Gleichung 17, ergeben.

$$E_0^{\text{Ag/AgCl/Cl}^-} = E_{00}^{\text{Ag/Ag}^+} + RT/F \cdot \ln(K_a^{\text{AgCl}}) - RT/F \cdot \ln(a_{\text{Cl}^-}) \quad \text{Gleichung 16}$$

$$K_a^{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \quad \text{Gleichung 17}$$

Im Gegensatz zur Standardwasserstoffelektrode, welche definitionsgemäß das Potenzial null aufweist, hat die Silber-Silberchlorid-Elektrode ein von null abweichendes Potenzial. Dieses hängt von der Aktivität des Anions (hier: Chlorid-Ion) des schwer löslichen Salzes ab, die sich durch Zugabe eines leichtlöslichen Salzes mit demselben Anion einstellen lässt [20]. Eine weitere mögliche Referenzelektrode bildet die sogenannte Kalomel-Elektrode, welche einen identen Aufbau wie die Ag/AgCl/Cl⁻-Elektrode besitzt, jedoch Quecksilber und das zugehörige schwerlösliche Salz verwendet. Abbildung 30 zeigt eine schematische Darstellung einer solchen Referenzelektrode. Die am unteren Ende der Elektrode angeordnete Kapillare ist für die Untersuchung nicht optimal geeignet, da ein Fehler durch den Elektrolytwiderstand auftreten würde. Gänzlich auszuschließen ist dieser niemals, jedoch kann durch eine an der Referenzelektrode seitlich ausgeführte, und unmittelbar vor der Arbeitselektrodenoberfläche angeordnete Kapillare, der Fehler klein gehalten werden [20].

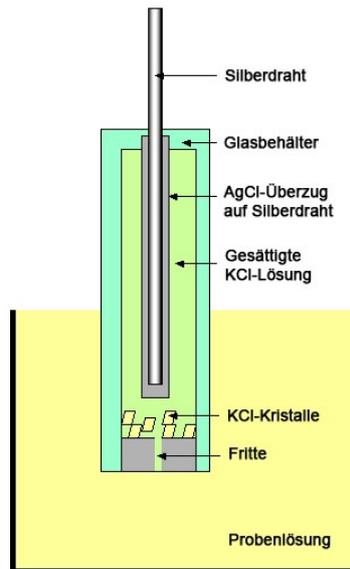


Abbildung 30: Schematische Darstellung einer Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode [25]

Als Referenzelektrode in dem hier dargestellten Versuch findet eine Sentix ORP der Firma WTW Verwendung. Sie besteht aus einem Platindraht, einem Keramikdiaphragma und einer Ag^+ -Ionen freien drei molaren Kaliumchloridlösung.

Die gemessenen Potenziale müssen zur Umrechnung auf die Standardwasserstoffelektrode mit den Werten aus Tabelle 13 bei der jeweiligen Versuchstemperatur addiert werden (Gleichung 18).

$$U_H = U_{\text{mess}} + U_{\text{ref}} \quad \text{Gleichung 18}$$

In dieser geben U_H die Redoxspannung gegenüber der Standardwasserstoffelektrode, U_{mess} die gemessene Spannung und U_{ref} die Spannung des Referenzsystems gegenüber der Standardwasserstoffelektrode an.

Tabelle 13: Potenziale der Referenzelektrode gegenüber einer Standardwasserstoffelektrode

T [°C]	U_{ref} [mV]	T [°C]	U_{ref} [mV]
0	221	40	181
5	216	45	176
10	212	50	171
15	207	55	165
20	202	60	160
25	197	70	150*
30	192	80	140*
35	187		

*... Werte extrapoliert

Da die Werte lediglich bis zu einer Temperatur von 60 °C angegeben sind, erfolgt die Extrapolation bis 80 °C. Als Grundlage dient ein lineares Extrapolationsmodell, welches grafisch in Abbildung 13 dargestellt ist. Die dabei ermittelten Werte finden sich bereits in Tabelle 13.

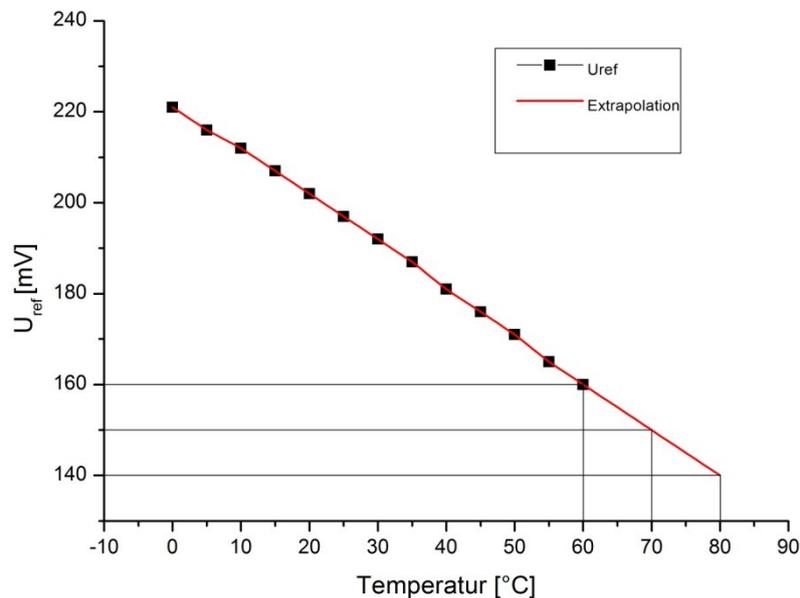
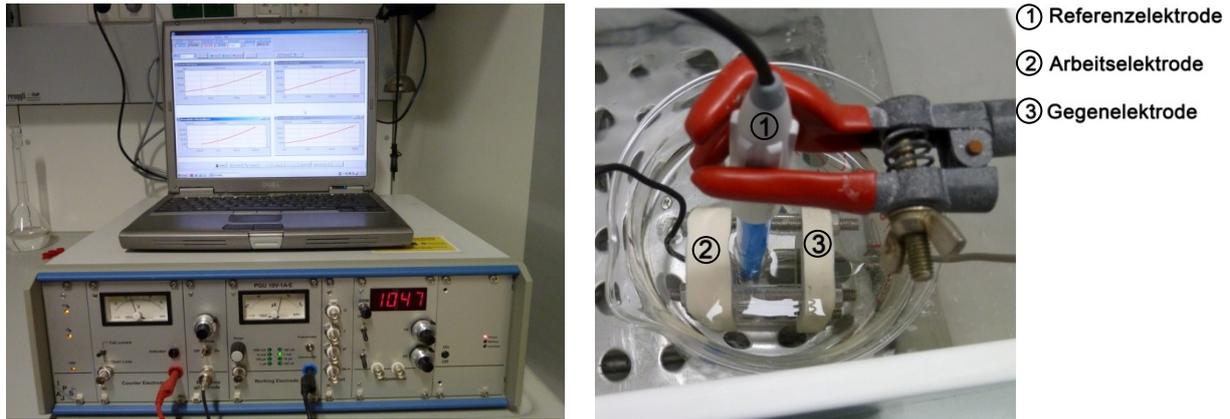


Abbildung 31: Grafische Darstellung der Extrapolation von U_{ref}

6.2 Versuchsaufbau

Da nur Potentialdifferenzen und keine Absolutwerte des Potentials zugänglich sind, wird die Elektrolysezelle mit drei Elektroden ausgestattet, um die Stromdichte-Potenzial-Kurven aufzuzeichnen. Als Referenzelektrode dient eine Platin-Silberchlorid-Elektrode (Sentix ORP), welche wie die Arbeits- und Gegenelektrode an einen Potentiostaten (PGU 10V-1A-E) mit zugehöriger Software angeschlossen wird.

Die Temperatureinstellung des Elektrolyten in der Zelle geschieht über ein Wasserbad, wobei sämtliche Messungen bei einer Temperatur von 30 °C erfolgten.



a)

b)

Abbildung 32: Potentiostat mit Messnotebook a) und Zelle mit Referenzelektrode b)

6.3 Versuchsdurchführung

In den Versuchen diente eine 1600 mm² große, in „Poly Quick“ eingebettete, Edelstahlplatte (Werkstoffnummer 1.4301) als Arbeitselektrode und feinkörniger, ebenfalls eingebetteter Grafit als Gegenelektrode. Um einen stromlosen Zustand in der Zelle herbeizuführen, muss die Einstellung des Ruhepotenzials abgewartet werden. Hierfür wird das Elektrodenpaket inklusive Referenzelektrode eine Stunde vor der Messung, ohne an den Potentiostaten angeschlossen zu sein, in den Elektrolyten getaucht. Die Messung beginnt nachdem das Elektrodenpaket kontaktiert ist und sich ein konstanter Spannungswert am Potentiostaten und Notebook ablesen lässt. Nun erfährt die Arbeitselektrode eine kathodische Polarisation bis der zuvor festgelegte Grenzwert der Stromdichte von 350 A/m² erreicht ist. Eine anschließende Polarisationsumkehr bringt sogenannte Hystereseschleifen zum Vorschein. Die Polarisationsrate der Versuche betrug 10 mV/s.

6.4 Ergebnis

Die Messung des Elektrolyten, mit der Zusammensetzung laut Tabelle 6, lieferte mit Edelstahl als Arbeitselektrode und Grafit als Gegenelektrode den in Abbildung 33 dargestellten Stromdichteverlauf.

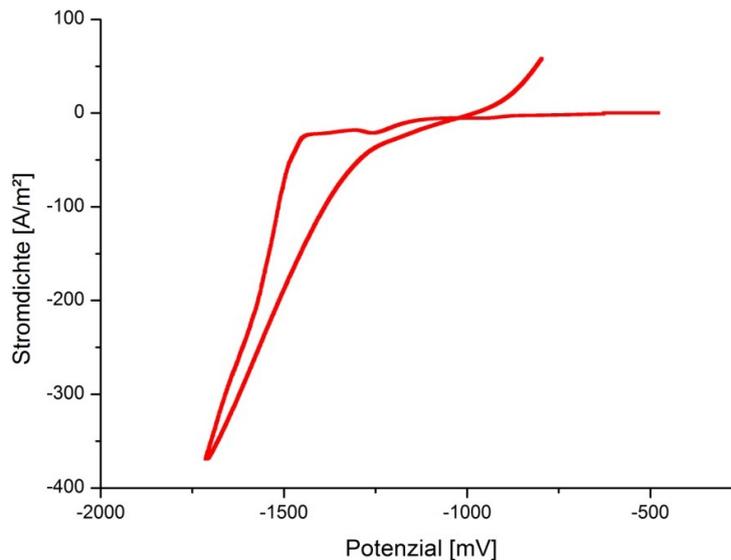


Abbildung 33: Stromdichte-Potenzial-Verlauf für Edelstahl

Die Untersuchung brachte die Erkenntnis, dass eine selektive Abscheidung der Wertmetalle nicht möglich ist. Ihre Charakteristika, wie das Auftreten lokaler Maxima, können nur zwischen Potenzialen von -750 bis -1400 mV und geringen Stromdichten beobachtet werden. Dieser Bereich ist in Abbildung 34 nochmals vergrößert dargestellt. Im Fall der Elektrolyse erfolgt jedoch eine Überschreitung dieser Stromdichten um das Vielfache.

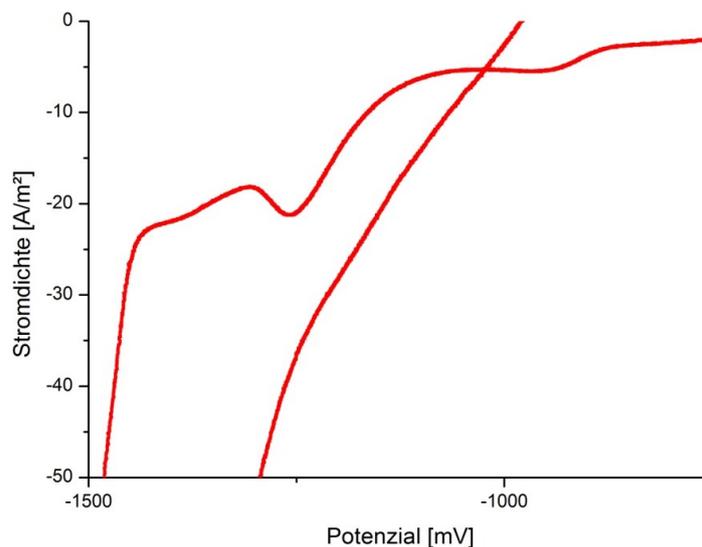


Abbildung 34: Vergrößerte Darstellung des Bereiches mit lokalen Maxima

Ab einem Potenzial von rund -1400 mV steigen die Stromdichten sehr stark an, was einerseits auf die zunehmende Metallabscheidung, andererseits auf die steigende Wasserstoffentwicklung zurückzuführen ist. Die Abbildungen 33 und 34 lassen somit erkennen, dass für eine Elektrolyse mindestens 1,5 V Badspannung notwendig sind.

7. Statistische Versuchsplanung

Bevor auf die Elektrolyseversuche unter Punkt 8 eingegangen wird, soll an dieser Stelle ein Überblick von der statistischen Versuchsplanung erfolgen. Ihre Aufgabe ist es, signifikante Einflüsse (Faktoren) und deren Wechselwirkungen zu ermitteln.

7.1 Allgemeine Betrachtung der statistischen Versuchsplanung

Die statistische Versuchsplanung ist ein wichtiges Hilfsmittel beim systematischen Planen und Auswerten von Versuchen. Ihr Vorteil gegenüber der herkömmlichen Vorgehensweise, das heißt Änderung eines Faktors und sämtliche anderen bleiben konstant, ist die Möglichkeit, in Experimenten mehrere Faktoren gleichzeitig zu ändern und Rückschlüsse auf ihre Wirkung (Effekt) bzw. ihre Wechselwirkung treffen zu können. Unter Wechselwirkung versteht man die Tatsache, dass der Effekt eines Faktors nicht nur von seiner eigenen Faktoreinstellung, sondern auch von den Einstellungen anderer Faktoren abhängig sein kann. Somit besteht durchaus die Möglichkeit, dass der Haupteffekt des Faktors X durch gleichzeitige Änderung anderer Einstellparameter stärker oder schwächer ausfällt, als würden sämtliche anderen Parameter konstant gehalten [26]. Für jeden Faktor sind unterschiedliche Einstellstufen möglich. Dabei ist jedoch der Einfluss Letzterer auf die Versuchsanzahl nicht zu unterschätzen. Die möglichen Kombinationen lassen sich mit Hilfe von Gleichung 19 berechnen, wobei x die Anzahl möglicher Kombinationen, k die Anzahl der Stufen und n die Anzahl der Faktoren darstellt.

$$x = k^n$$

Gleichung 19

Auf Grund der bei vielen Faktoren und Einstellstufen steigenden Zahl an Versuchen ist somit oftmals die Wirtschaftlichkeit bzw. die Durchführbarkeit eines vollfaktoriellen Versuchsplanes (testet alle möglichen Kombinationen) nicht gegeben. Die statistische Versuchsplanung ermöglicht es, sogenannte teilfaktorielle Versuchspläne (Screening) zu generieren [26]. Dies bedeutet, dass nicht sämtliche Kombinationen der Einstellwerte, wie durch Gleichung 19 berechnet, getestet werden, sondern eine geringere Versuchsanzahl ausreicht, um die Zusammenhänge zwischen Faktoren und Qualitätsmerkmal zu untersuchen. Die dabei auftretenden Informationsverluste können bei der Wahl des richtigen Versuchsplanes bzw. der korrekten Auflösungsstufe jedoch vernachlässigt werden.

Basierend auf der Versuchsreihe soll mit Hilfe des Computerprogrammes MODDE 7 eine mathematische Beschreibung der Zielgröße erfolgen. Jene Gleichung setzt sich aus den Haupteffekten und Wechselwirkungen der einzelnen Faktoren zusammen. Ein lineares Beschreibungsmodell beinhaltet deshalb alle Haupteffekte und die Kombinationen derer, den Wechselwirkungen. Nichtlineare Zusammenhänge können durch Funktionen höherer Ordnung, wie Gleichung 20, erfasst werden. Diese setzt sich deshalb aus einem linearen Anteil, einem Wechselwirkungsanteil, einem nichtlinearen Anteil, sowie einem Fehleranteil zusammen [27]. Für jeden weiteren Faktor muss eine Ergänzung der Gleichung um weitere Terme erfolgen.

$$z = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + \dots + \varepsilon \quad \text{Gleichung 20}$$

Abbildung 35 zeigt beispielhaft die grafische Darstellung eines quadratischen Beschreibungsmodells (Gleichung 20) mit zwei Faktoren.

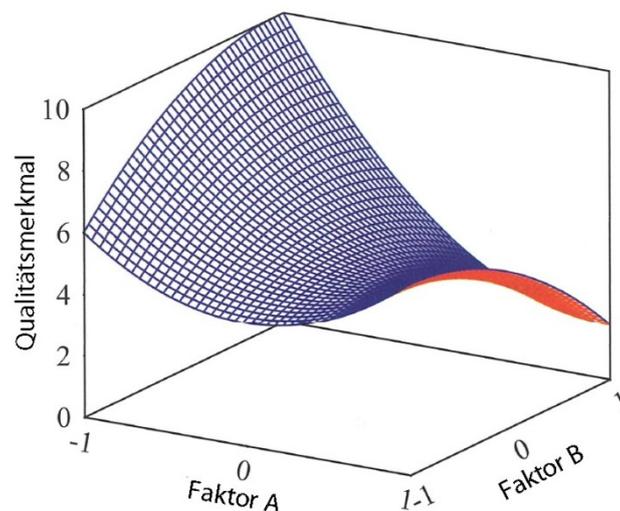


Abbildung 35: Quadratisches Beschreibungsmodell mit zwei Faktoren [26]

Ein bedeutender Aspekt der statistischen Versuchsplanung ist die Wahl des Versuchsplanes. Hierbei stehen im Fall eines quadratischen Modells unter anderem das CCD-Design, Box-Behnken-Design und das Monte-Carlo-Verfahren zur Verfügung, wobei auf ersteres unter Punkt 7.2 näher eingegangen wird.

Das Box-Behnken-Design ordnet die Versuchspunkte im Faktorraum so an, dass die Eckpunkte frei bleiben. Es findet daher Anwendung sollten die Ecken kritisch sein [26].

Das Monte-Carlo-Verfahren besitzt auf Grund der hohen Zahl an zufällig gewählten Faktoreinstellungen, geringere Bedeutung für praktisch durchzuführende Experimente, findet jedoch durchaus bei computerunterstützten Versuchsabläufen Verwendung [26].

7.2 Beschreibung des verwendeten Modells

Auf Grund der Annahme der Nichtlinearität zwischen den Faktoren und dem Qualitätsmerkmal, der Stromausbeute, fiel die Wahl auf den Versuchsplantypen CCC. Dieser gehört zur Gruppe des Central-Composite-Designs (CCD). Charakteristisch für diese Versuchspläne ist, dass der Versuchsraum stets aus einem Würfel und einem Stern besteht, wobei der Kubus in der Regel einen Teilfaktorplan darstellt. Die sternförmige Anordnung entsteht durch Variation der Faktoren um den Mittelpunkt des Würfels [26]. Hierbei ist der Unterschied der zwei Modelle des CCD zu suchen. Während das sogenannte CCC-Modell (Central-Composite-Circumscribed) die Sternpunkte mit Ausnahme des Zentralpunktes außerhalb des Würfels anordnet, befinden sich beim CCF (Central-Composite-Face) die Sternpunkte auf den Seitenflächen des Würfels. Diese Anordnung ist in Abbildung 36 dargestellt. Blau hinterlegt sind die Eckpunkte des Würfels. Rot stellt die Punkte des Sterns dar.

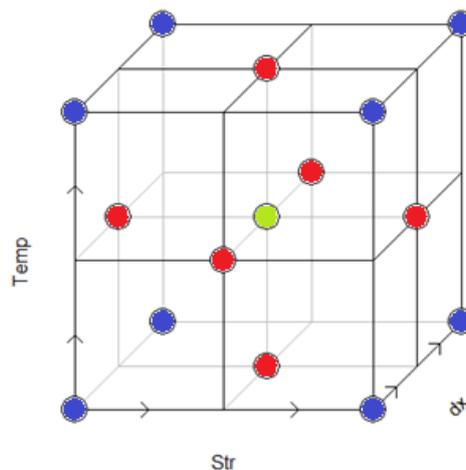


Abbildung 36: Designregion des Central-Composite-Face-Modells [MODDE 7]

Das CCF-Design bringt allerdings Nachteile mit sich und ist im Vergleich zum konventionellen Modell (CCC) schlechter, da quadratische Effekte untereinander korrelieren [26]. Dieser Nachteil wurde jedoch im konkreten Anwendungsfall durch die Wahl des CCC-Modells ausgeschlossen. Da sich die vorgeschlagenen Einstellwerte des Computerprogramms MODDE 7 jedoch über Verlängerungsfaktoren berechnen und diese nicht in allen Fällen einstellbar sind (z.B. zu geringer Abstand zwischen den Elektroden), musste der Versuchsplan manuell modifiziert werden. Die Designregion des CCC-Modells ist exemplarisch in Abbildung 37 dargestellt.

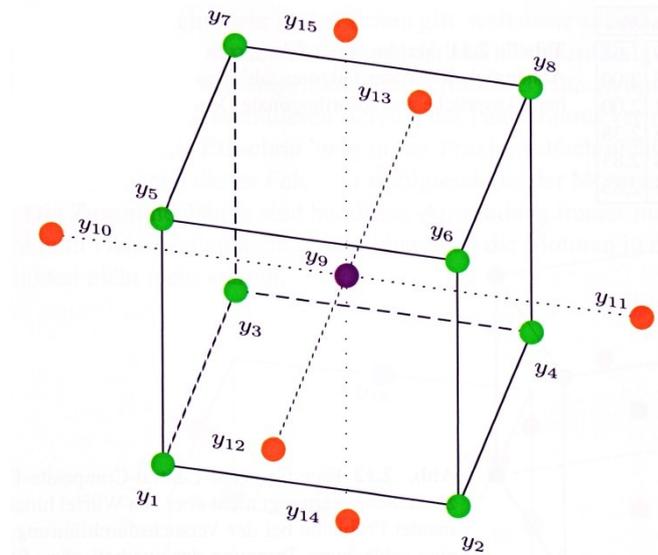


Abbildung 37: Designregion des CCC-Modells [26]

Die Verlängerungsfaktoren ergeben sich in Abhängigkeit der Faktoren und je nach Literaturstelle zu 1,29 nach Siebertz et al. [26], $\sqrt{2}$ [28] und 1,68 laut MODDE 7.

7.3 Versuchsplan

Im Fall des Central-Composite-Designs kommen insgesamt 15 Versuchspunkte zur Anwendung, wobei zusätzlich zwei Versuche im Zentrum unternommen werden. Als Zielgröße ist die Stromausbeute definiert. Zudem ist der Versuchsplan vollständig randomisiert. Die Begründung für diese Vorgehensweise bereits bei der Erstellung des Versuchsplanes beschreiben Siebertz et al. [26] durch den Satz: „Es kann sein, dass man „signifikante“ Faktoreinflüsse erkennt, die in Wahrheit auf den Einfluss der Störgrößen zurückzuführen sind.“ Dies bedeutet, dass durch die zufällige Wahl der Reihenfolge der Experimente der Beitrag des systematischen Fehlers zu den Faktoreffekten verkleinert wird [26].

Tabelle 14 zeigt den Versuchsplan bereits mit den tatsächlich eingestellten Werten für Temperatur, Stromdichte und Elektrodenabstand. Die daraus ermittelte Masse an Feststoff ist bereits eingetragen. Sie dient wiederum zur Berechnung der Stromausbeute nach Gleichung 21.

$$\text{Stromausbeute} = \frac{\text{Masse abgeschieden}}{\text{Masse theoretisch abgeschieden}} \cdot 100 \% \quad \text{Gleichung 21}$$

Die Berechnung der theoretisch abgeschiedenen Masse erfolgt durch Umformung von Gleichung 22 (Seite 53) auf „m“.

Tabelle 14: Versuchsplan und Ergebnisse der Elektrolyseversuche

Versuchsnummer (*)	Run Order	Temperatur [°C]	Stromdichte [A/m ²]	Elektrodenabstand [m]	Masse [g]	Stromausbeute [%]
N1	4	40	150	0,01	0,8	77,25
N2	5	80	150	0,01	0,17	16,42
N3	7	40	356,25	0,01	1,73	70,34
N4	9	80	350	0,01	1,48	61,25
N5	3	41	150	0,03	0,76	73,39
N6	15	80	150	0,03	0,16	15,45
N7	2	40	343,75	0,03	1,64	69,10
N8	8	80	356,25	0,03	1,51	61,40
N9	13	30	250	0,02	1,37	79,40
N10	10	80	256,25	0,02	1,15	65,00
N11	6	60	87,5	0,02	0,28	46,35
N12	1	60	437,5	0,02	1,49	49,33
N13	12	60	256,25	0,01	1,08	61,05
N14	16	60	250	0,01	1,05	60,83
N15	14	60	250	0,02	1,08	62,57
N16	11	60	256,25	0,02	0,96	54,26
N17	17	60	256,25	0,02	1,03	58,22

(*) Sämtliche in dieser Arbeit angeführten Abbildungen und Tabellen beziehen sich auf die Versuchsnummer und nicht auf die Run Order

Dieser Versuchsplan wurde um fünf Versuche erweitert, um die Sterneinstellungen exakter in das Modell integrieren zu können. Basierend auf der statistischen Auswertung von Punkt 9.2 wird im Anhang (Punkt 15) auf diesen erweiterten Versuchsplan näher eingegangen.

8. Elektrolyse

Die Durchführung der Elektrolyseversuche basiert mit Ausnahme zweier Vorversuche auf dem unter Punkt 7 erstellten Versuchsplan. In den folgenden Punkten 8.1 bis 8.4 ist der Versuchsaufbau bis zur Probenvorbereitung der gewonnenen Feststoffe für die Analysen eingehend beschrieben. Punkt 8.6 beschreibt den Ablauf und das Ergebnis eines durchgeführten Langzeitversuches.

8.1 Versuchsaufbau

Abbildung 38 zeigt den Versuchsaufbau (ohne Spannungsquelle) für die durchgeführten Elektrolyseversuche. Die einzelnen Komponenten werden in den folgenden Punkten näher beschrieben.

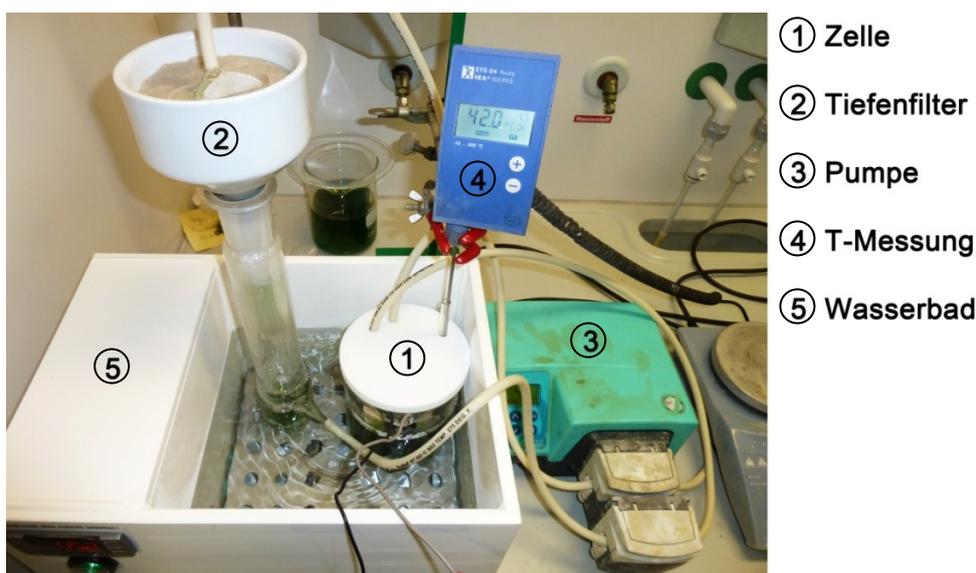


Abbildung 38: Versuchsaufbau für die Elektrolyseversuche

8.1.1 Zelle

Die elektrochemische Zelle ist in Form eines Becherglases mit Abdeckung ausgeführt. Drei Bohrungen in der Teflonabdeckung der Zelle dienen zum Anschluss eines Temperaturmessgeräts, sowie zweier Schläuche, um den Elektrolyten durch den unter Punkt 8.1.2 beschriebenen Tiefenfilter im Kreislauf zu führen.

Das Elektrodenpaket besteht aus einer quadratischen Edelstahlkathode (Werkstoffnummer 1.4301) und einer aus feinkörnigem Grafit ausgeführten Anode mit jeweils 1600 mm² Fläche. Diese 10 mm dicken Elektroden sind in „Poly Quick“ eingebettet, wobei das Polymer mit Bohrungen versehen ist, um mit Hilfe von Gewindestangen, ebenfalls aus Edelstahl, und

PMMA-Glasröhren definierte Abstände (1, 2 und 3 cm) zwischen den beiden Elektroden einstellen zu können. Als Kontaktierung finden handelsübliche isolierte Kupferkabel Verwendung. Abbildung 39 zeigt ein Elektrodenpaket mit PMMA-Glasröhren als Abstandhalter.

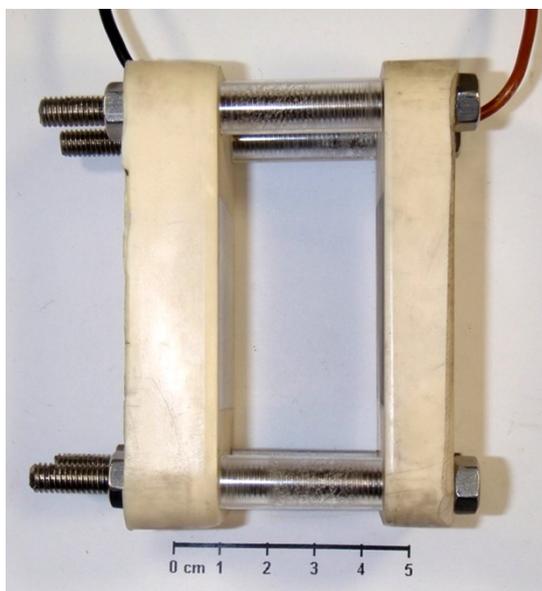


Abbildung 39: Elektrodenpaket mit Abstandhalter

8.1.2 Tiefenfilter

Wie unter Punkt 3 erwähnt, kommt es beim Aufheizprozess sowie während der Elektrolyse zu einer Trübung der Lösung. Dieser Feststoff könnte die elektrochemische Abscheidung stören. Deshalb ist es von großer Notwendigkeit einen Filter im Versuchsaufbau vorzusehen. Als anlagentechnische Lösung im Labormaßstab bietet sich ein Tiefenfilter in Form einer mit hochreinem Quarzsand (Korngröße: 0,1–0,3 mm) gefüllten Filternutsche an. Um einen weiteren Filtrationseffekt zu erzielen und ein Durchdringen des Quarzsandes zu vermeiden, wird der Boden mit einer säurebeständigen Membran ausgelegt. Im Anschluss daran befindet sich ein aus einer säurebeständigen Membran gefertigtes zylindrisches, Rückhaltesystem, um eventuell durchdringenden Sand daran zu hindern in den untersten Teil des Filtergehäuses zu gelangen, von wo aus er leicht in die Zelle gespült werden könnte. Das Umpumpen des Elektrolyten durch den Filter und zurück in die Zelle erfolgt mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe.

Das in Abbildung 40 ersichtliche kleine Stück Membran (weiß) dient zur Verhinderung der Auswaschung des Sandes, um eine möglichst konstante Höhe der Filterschicht zu erreichen. Sowohl die Elektrolysezelle, als auch der Absetzbereich des Tiefenfilters befinden sich im Wasserbad, um eine konstante Temperatur des Elektrolyten zu gewährleisten.



Abbildung 40: Tiefenfilter mit ausgefallenem Feststoff (braun-orange) während der Elektrolyse

8.1.3 Strom-/Spannungsversorgung

Für die Spannungs- und Stromversorgung findet eine Gleichstromquelle vom Typ POWER SUPPLY EA-PS 9018-100 Verwendung. Zur exakten Regelung der Stromdichte zwischen Anode und Kathode werden ein Ampere- und ein Voltmeter eingesetzt, wobei die Schaltung stromrichtig eingesetzt wird. Dies bedeutet, dass der Widerstand des Voltmeters, welcher im Allgemeinen sehr klein sein sollte, keinen Fehler bei der Messung der Stromstärke verursacht. Die gemessene Spannung weicht in diesem Fall aber von der wahren, an der Zelle anliegenden, Potenzialdifferenz ab. Der Schaltplan ist in Abbildung 41 schematisch dargestellt.

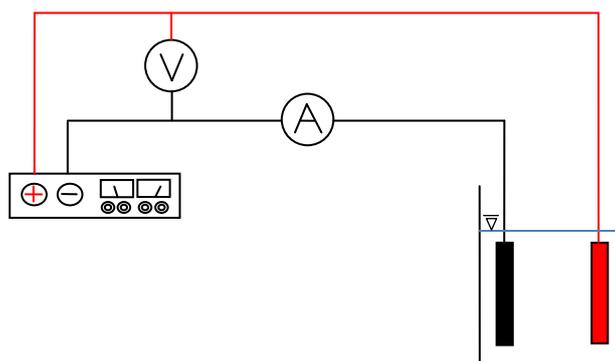


Abbildung 41: Schematischer Schaltplan für die Stromversorgung, Spannungs- und Strommessung

8.2 Versuchsdurchführung

Der Aufbau der Elektrolyseeinheit inklusive Tiefenfilter und Spannungsversorgung erfolgt wie unter Punkt 8.1 beschrieben. Um eine möglichst konstante Temperatur schon von Beginn der Elektrolyse an zu erreichen, wird der Elektrolyt nach einer pH-Wert-Messung extern auf

einer Heizplatte, 5 °C über der späteren Einsatztemperatur, vorgeheizt. Ebenso findet ein Aufheizen des im Tiefenfilter verwendeten Sandes im Trockenschrank statt. Seine Temperatur liegt 10 °C über der gewünschten Temperatur des Elektrolyten. Das Einbringen der Lösung in den Kreislauf geschieht über eine erste Filtration durch den Tiefenfilter. Sowohl die Edelstahl- als auch die Grafitelektrode erfahren vor ihrem Einsatz in der Zelle eine Reinigung durch Abschleifen mit Schleifpapier P 400 und Nachwaschen mit destilliertem Wasser und Ethanol. Sie werden nach der mechanischen Behandlung zu einem Elektrodenpaket, wie unter Punkt 8.1.1 näher erläutert, zusammengesetzt.

Sobald die gesamte Lösung in die Zelle eingebracht ist und die Elektroden bedeckt sind, erfolgt die Einstellung der für den jeweiligen Versuch geplanten Stromstärke. Zudem wurde bei einigen Versuchen die an der Zelle anliegende Spannung mit Hilfe eines Multimeters und der Messsoftware (UT 70B Interface, Version 3.04) gemessen, um später Aussagen über die verbrauchte Energie tätigen zu können. Nach vierstündiger Elektrolyse wird der Versuch beendet, das Elektrodenpaket vorsichtig aus der Zelle entnommen, in einer Fritte gestrippt und der erhaltene Feststoff mit destilliertem Wasser nachgewaschen. Die Fritte inklusive des abgeschiedenen Materials erfährt eine Trocknung über einen Zeitraum von 24 Stunden bei 120 °C im Trockenschrank. Schließlich kann über die Massendifferenz zwischen leerer und beladener Fritte die Masse an abgeschiedenen Feststoff ermittelt werden.

Nach kurzer Abkühldauer des Elektrolyten erfolgt eine erneute Messung des pH-Wertes.

8.3 Berechnung der theoretischen Elektrolysedauer für eine vollständige Abscheidung

Die Dauer einer vollständigen Abscheidung des im Elektrolyten enthaltenen Metallanteils errechnet sich aus Gleichung 22.

$$t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I} \quad \text{Gleichung 22}$$

Es erfolgte die Berechnung für die Stromdichten 150, 250, 350 und 400 A/m². Durch Umrechnung auf die Fläche der Elektrode (1600 mm²) ergeben sich die Stromstärken zu 0,24, 0,40, 0,56 und 0,64 Ampere. Tabelle 15 zeigt die Berechnung der Zeit und die dafür notwendigen Parameter mit Ausnahme der Faradaykonstante welche 96485 C/mol beträgt. Auf Grund der in der Lösung enthaltenen Mengen an Wertmetallen und unter Berücksichtigung des elektrochemischen Äquivalents ergeben sich für Nickel die längsten Abscheidezeiten. Das Elektrolytvolumen wird mit 800 ml angenommen, da jenes Volumen auch für die Elektrolyseversuche Verwendung findet. Zudem erfolgte die Annahme, dass sämtliche Metallionen in der Lösung zweiwertig sind.

Tabelle 15: Berechnung der theoretischen Abscheidedauer für eine vollständige Abscheidung

Element	Analyse nach Fällung [g/l]	Ladung	Masse in 800 ml [g]	Mol-masse [g/mol]	Dauer bei 150 A/m ² [h]	Dauer bei 250 A/m ² [h]	Dauer bei 350 A/m ² [h]	Dauer bei 400 A/m ² [h]
Ni	11,5	2	9,20	58,69	35,01	21,01	15,00	13,13
Co	0,99	2	0,79	58,93	3,00	1,80	1,29	1,13
Fe	4,5	2	3,60	55,85	14,40	8,64	6,17	5,40
Zn	0,42	2	0,34	65,39	1,15	0,69	0,49	0,43

8.4 Probenvorbereitung

Um die erhaltenen Feststoffe einer Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analyse unterziehen zu können, empfiehlt es sich eine Probenvorbereitung durchzuführen. Diese beinhaltet das Einbetten des Feststoffes, sowie das anschließende Schleifen und Polieren. Jene Feststoffe, die sich als Bleche abtrennen lassen, werden senkrecht in „Poly Quick“ eingebettet, um einen eventuell vorhandenen Konzentrationsgradienten über die Dicke des Feststoffes feststellen zu können. Sämtliche anderen Feststoffe werden ebenfalls in „Poly Quick“ eingebettet, jedoch in Form kleiner Kristalle bzw. Pulver. Anschließend erfolgt das Schleifen und Polieren auf eine Oberflächenrauheit von 1 μm . Abbildung 42 zeigt eine Feststoffprobe vor dem Einbetten. Zu diesem Zweck wird das Fragment in eine Kunststoffhalterung eingespannt und am Boden der zweiteiligen Einbettform angeklebt, um ein „Aufschwimmen“ der Probe während der Aushärtezeit des Einbettmaterials zu vermeiden.



Abbildung 42: Probe in einer Kunststoffhalterung für das senkrechte Einbetten

8.5 Analysen

Die Analysenergebnisse der einzelnen Proben sowie die Abbildungen der Mappings finden sich im Anhang unter Punkt 15.

8.6 Langzeitversuch

Aus der statistischen Auswertung und der qualitativen Analyse der Feststoffe ist erkennbar, dass die Versuche bei 40 °C und Stromdichten von 350 A/m² gute Stromausbeuten und kompakte Niederschläge erzielen.

Der Langzeitversuch soll klären, wie tief der pH-Wert mittels Elektrolyse abgesenkt werden kann, bzw. ob es durch die zunehmende Verarmung des Elektrolyten zu einem Anstieg der Zellspannung kommt.

8.6.1 Versuchsdurchführung

Verwendung finden Elektroden aus den gleichen Materialien wie unter Punkt 8.1.1 beschrieben, jedoch bedarf es einer größeren Elektrodenfläche von 80 x 80 mm, um die Elektrolysedauer für eine vollständige Abscheidung der Wertmetalle in akzeptablen Grenzen zu halten.

Der Verzicht auf das Filtrationssystem bei diesem Versuch kann dahin begründet werden, als dass einerseits beim Aufheizvorgang des Elektrolyten, auf Grund der niedrigen Temperaturen, kein Feststoffausfall zu erwarten ist, andererseits die Filtrationswirkung für die während der Elektrolyse durch Oxidation des Eisens gebildeten mikroskopisch feinen Partikel nicht ausreicht.

2,5 Liter Elektrolytlösung sind erforderlich, um das Elektrodenpaket vollständig zu bedecken. Mit Hilfe der Analysenergebnisse aus Tabelle 6 errechnet sich die theoretische Abscheidedauer zu rund 17 h 30 min. Die Annahme einer mittleren molaren Masse und die Zweiwertigkeit sämtlicher in der Lösung vorhandenen Ionen dienen als Vereinfachung. Tabelle 16 gibt die Werte der Abscheidedauer für ein Elektrolytvolumen von 1 Liter und in Abhängigkeit der jeweiligen Stromdichte an. Das grau hinterlegte Feld entspricht den Einstellungen des Langzeitversuches. Aus oben genanntem Grund muss der Wert der Abscheidedauer mit dem Faktor 2,5 multipliziert werden.

Tabelle 16: Theoretische Elektrolysedauer unter Annahme einer durchschnittlichen Molmasse

Element	Analyse nach Fällung [g/l]	Ladung	Durchschnittliche Molmasse [g/mol]	Dauer bei 87,5 A/m ² [h]	Dauer bei 150 A/m ² [h]	Dauer bei 250 A/m ² [h]	Dauer bei 350 A/m ² [h]	Dauer bei 400 A/m ² [h]
Mx	17,41	2+	59,72	27,91	16,28	9,77	6,98	6,10

Da nicht von einer 100%igen Stromausbeute auszugehen ist, wurde die Versuchsdauer des Langzeitversuches mit 18 Stunden festgelegt. Der am Gerät einzustellende Strom errechnet sich bei einer Stromdichte von 350 A/m² und einer Elektrodenoberfläche von 6400 mm² zu 2,24 A.

8.6.2 Ergebnis

Die wiederholte Messung des pH-Wertes ergab das Diagramm aus Abbildung 43. Deutlich zu erkennen sind lokale pH-Wert-Minima und ein deutlicher Abfall der H⁺-Ionen-Konzentration und somit ein Anstieg des pH-Werts ab ca. 70 % der Versuchsdauer.

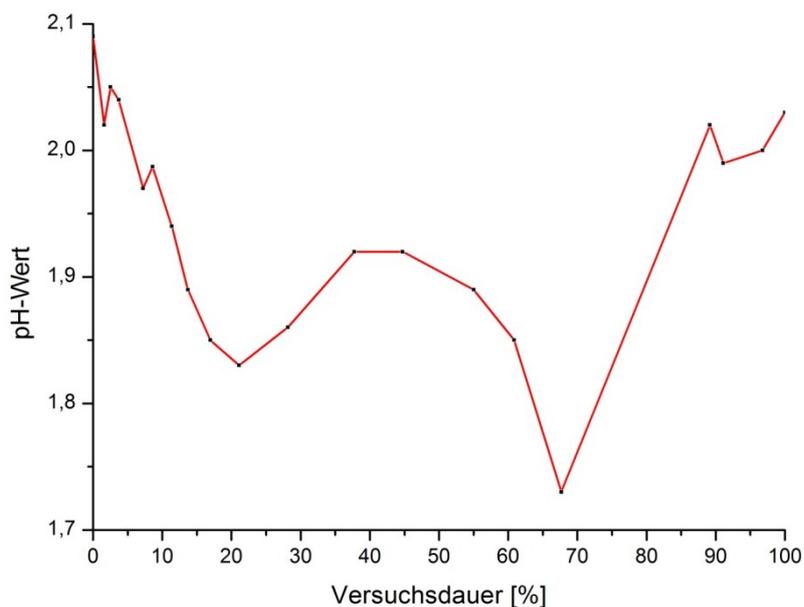


Abbildung 43: pH-Wert-Änderung während des Langzeitversuches

Abbildung 44 zeigt den beobachteten Spannungsverlauf des Langzeitversuches. Einige Werte weichen von der Kurve signifikant ab. Sie können jedoch als Messfehler interpretiert werden, da der Ausschlag der Spannungsmaxima von kurzer Dauer ist und die Kurve keine sonstigen Sprungstellen aufweist.

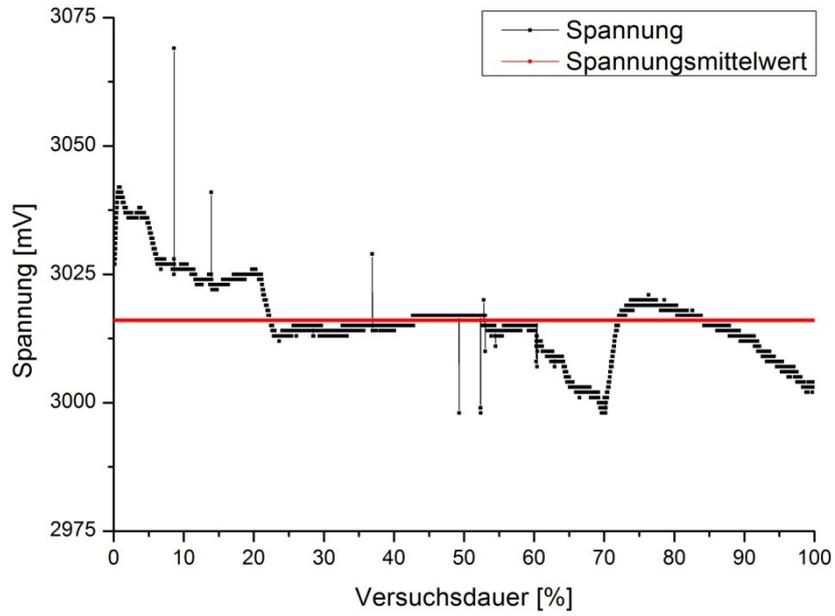


Abbildung 44: Beobachteter Spannungsverlauf des Langzeitversuches

Tabelle 17 zeigt die Berechnung der Stromausbeute des Langzeitversuches. Diese liegt bei 40,3 %.

Tabelle 17: Stromausbeute des Langzeitversuches

Masse in 18 h theoretisch abgeschieden [g]	Masse abgeschieden [g]	Stromausbeute [%]
44,92	18,12	40,3

9. Statistische Auswertung

Basierend auf den Ergebnissen der Elektrolyseversuche, welche in Tabelle 14 angeführt sind, erfolgt die statistische Auswertung mit Unterstützung des Computerprogrammes MODDE 7.

9.1 Auswerteparameter

Die Auswertung des Versuchsplanes sowie die Diskussion derer beruht auf den hier angeführten Auswerteparametern. Diese Zusammenfassung der wesentlichsten Aspekte, soll zudem einen Überblick über die Kalkulationsmethoden des Programms MODDE 7 geben.

9.1.1 Modellanpassung (FIT)

Mit Hilfe der sogenannten multiplen linearen Regression erfolgt die Anpassung des Modells an die Versuchsergebnisse. Im Gegensatz zur einfachen linearen Regression bietet die multiple lineare Regression die Möglichkeit, einen Zusammenhang zwischen der abhängigen Variablen y_i (also dem Messwert) und mehreren unabhängigen Variablen (den Faktoren) zu finden [29]. Dabei beinhaltet das Modell sowohl die lineare Regression, als auch mögliche Interaktionen unter den Variablen und Ansätze höherer Ordnung. Um einen möglichst guten Fit (Anpassung) des Modells mit den Versuchsergebnissen zu erhalten, bedient sich MODDE der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, also einer Minimierung der Summe der Quadrate der Differenzen (SS_{res}) zwischen den Mess- (y_i) und Modellschätzwerten (\hat{y}_i). Im Fall eines linearen Beschreibungsmodells für das Qualitätsmerkmal muss somit die Quadratsumme aus Gleichung 23 ein Minimum annehmen [27].

$$SS_{\text{res}} = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - (b_0 + b_1x_1 + b_2x_2))^2 \quad \text{Gleichung 23}$$

Der Modellschätzwert in Gleichung 23 wird durch das lineare Beschreibungsmodell ersetzt, wobei b_0 eine Konstante, b_1 und b_2 jeweils die Koeffizienten und x_1 sowie x_2 Einstellwerte der Faktoren darstellen.

9.1.2 Bestimmtheitsmaß R^2

Sind die Koeffizienten der Modellgleichung berechnet, so führt MODDE 7 automatisch einen Test der Anpassung durch, um das sogenannte Bestimmtheitsmaß R^2 zu ermitteln. Dieser

basiert auf der Zerlegung der Summe der quadratischen Abweichungen [27]. So setzt sich die um den Mittelwert korrigierte Gesamtquadratsumme ($SS_{\text{tot,korr}}$) aus Gleichung 24, aus den Quadratsummen der Differenzen des um den Mittelwert korrigierten und durch das Modell geschätzten Wertes (SS_{reg} , Gleichung 25) und aus der Quadratsumme der Residuen (Differenz zwischen dem gemessenen und dem geschätzten Wert, SS_{res} , Gleichung 26) zusammen.

$$SS_{\text{tot,korr}} = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \quad \text{Gleichung 24}$$

$$SS_{\text{reg}} = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad \text{Gleichung 25}$$

$$SS_{\text{res}} = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad \text{Gleichung 26}$$

\bar{y} bezeichnet in den Gleichungen 24 und 25 den arithmetischen Mittelwert der Messwerte. Seine Berechnung erfolgt laut Gleichung 27.

$$\bar{y} = 1/N \cdot \sum_{i=1}^N y_i \quad \text{Gleichung 27}$$

R^2 ergibt sich schließlich zu:

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{\text{res}}}{SS_{\text{tot,korr}}} = \frac{SS_{\text{reg}}}{SS_{\text{tot,korr}}} \quad \text{Gleichung 28}$$

9.1.3 PRESS-Maß Q^2

Ein weiterer durch MODDE 7 berechneter Parameter, um zu erkennen ob das Modell die Fehler modelliert, ist das PRESS-Maß (Q^2 oder Prediction Residual Error Sum of Squares). Dieser Wert dient zur Beurteilung wie das Modell auf neue Versuchseinstellungen reagiert, bzw. wie gut es diese abbildet [30]. Dazu wird der zu untersuchende Messwert für die Modellvorhersage ausgenommen und geschätzt. Mathematisch ergibt sich Gleichung 29 für das PRESS-Maß [27].

$$Q^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad \text{Gleichung 29}$$

Hierbei stellt \hat{y}_i den Modellschätzwert dar, ohne den Wert i bei seiner Berechnung einzubeziehen [27].

9.1.4 Reproduzierbarkeitsmaß

Unter der Voraussetzung wiederholter Versuche, verfügt der Benutzer zur weiteren Beurteilung der Modellqualität über die Möglichkeit das Reproduzierbarkeitsmaß aus der Varianz der wiederholt durchgeführten Versuche und der Varianz aller Versuche zu berechnen. Dies ergibt Gleichung 30.

$$Rep = 1 - \frac{\frac{1}{r-1} \cdot \sum (y_{i,\text{Zentrum}} - \bar{y}_{\text{Zentrum}})^2}{\frac{1}{n-1} \cdot \sum (y_i - \bar{y})^2} \quad \text{Gleichung 30}$$

9.1.5 Modellqualität

Zur Bestimmung der Modellqualität ist ein statistischer Test (F-Test) erforderlich, welcher die Varianzen des Lack of Fit (LoF, Anpassungsfehler) und des Pure Error vergleicht. Um diese Werte zu erhalten, ist zu Beginn eine Aufspaltung der Quadratsumme der Residuen (Gleichung 26) notwendig. Diese setzt sich einerseits aus der Quadratsumme des Lack of Fit, andererseits aus der des Pure Error zusammen. Die Summe der Quadrate des Pure Error errechnet sich aus den Zentrumsversuchen nach Gleichung 31, die des Lack of Fit nach Gleichung 32.

$$SS_{PE} = \sum_{j=1}^r (y_j - \bar{y}_{\text{Zentrum}})^2 \quad \text{Gleichung 31}$$

$$SS_{LoF} = SS_{res} - SS_{PE} \quad \text{Gleichung 32}$$

Abbildung 45 dient zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Kenngrößen.

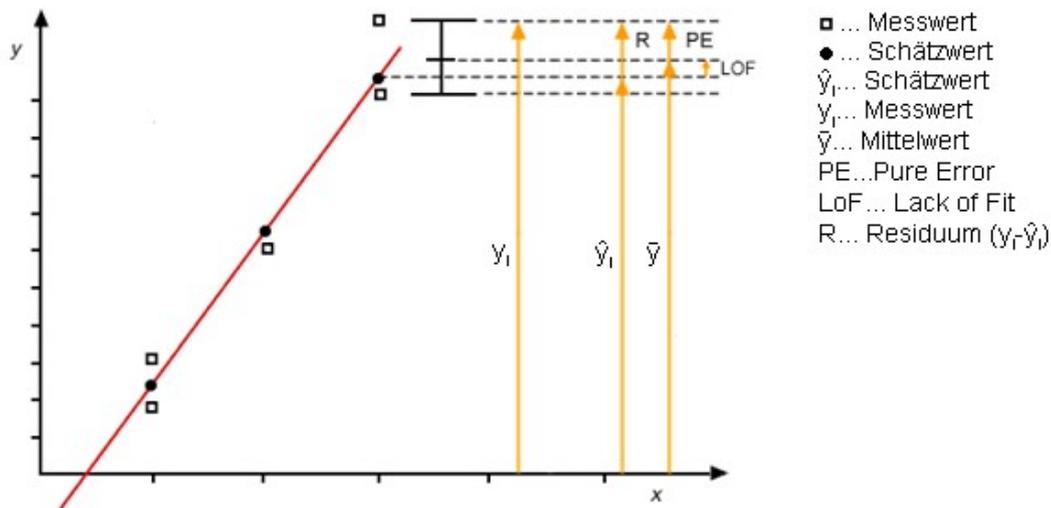


Abbildung 45: Grafische Darstellung der wichtigsten Parameter zur Modellbeschreibung [31]

Durch Division der erhaltenen Werte aus den Gleichungen 25 und 26 mit den jeweiligen Freiheitsgraden erhält man nun die Varianzen MS_{reg} und MS_{res} ($MS = \text{Mean of Squares}$). Mit Hilfe des bereits angesprochenen F-Tests wird nun untersucht, welche Größenordnung der Fehler durch das Modell annimmt. Der Vergleich der Standardabweichungen des Lack of Fit und der Standardabweichung des Pure Error, multipliziert mit der Wurzel des kritischen F-Wertes (aus den Quantilen der F-Verteilung für $F_{1-\alpha, f_1, f_2}$), lässt eine Aussage über die Gültigkeit eines Modells zu. Ist die Standardabweichung des LoF gleich oder kleiner als die des Pure Error multipliziert mit der Wurzel von $F_{kritisch}$, so ist die Gültigkeit des Modells gegeben.

9.2 Ergebnisse

Die unter Punkt 9.1 beschriebenen Auswerteparameter kann MODDE 7 berechnen und visualisieren. Die Werte zur Beschreibung der Modellanpassung erfahren eine Zusammenfassung in Abbildung 46. Zu erkennen sind jeweils gute Daten bei der Bestimmtheit, dem PRESS-Maß und der Reproduzierbarkeit. Die Modellqualität erfüllt ebenfalls deutlich die an sie gestellte Anforderung, einem Wert über 0,25. Dies ist dann der Fall, wenn die SS_{LOF} bei einem Konfidenzniveau von 95 % nicht signifikant ist [27]. Beispielsweise ist die Modellgültigkeit bei „1“ sollte die SS_{LOF} den Wert „0“ annehmen.

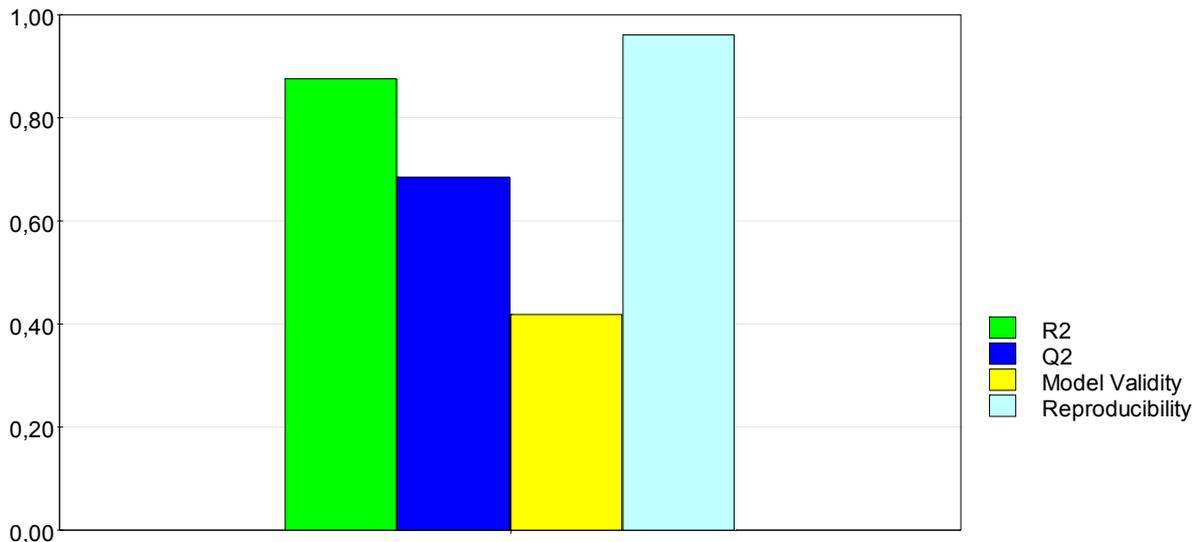


Abbildung 46: Zusammenfassung der Parameter für die optimale Modellanpassung des Qualitätsmerkmals Stromausbeute

Dieses Teilergebnis ist jedoch in dieser Form nicht von Beginn an zugänglich. Im Folgenden soll die Anpassung des Modells an die Versuchsergebnisse näher besprochen werden.

9.2.1 Modell ohne Ausschluss nicht signifikanter Faktoren für das Qualitätsmerkmal Stromausbeute

Zu Beginn der Elektrolyseversuche wurde davon ausgegangen, dass Abstand, Stromdichte und Elektrolyttemperatur bei sonst konstant gehaltenen Parametern wie Elektrodenmaterial, Oberflächenbeschaffenheit etc. einen Einfluss auf die Stromausbeute bzw. abgeschiedene Masse zeigen. Die das Qualitätsmerkmal – Stromausbeute – beschreibende Modellgleichung besitzt demnach für jeden Faktor und deren Wechselwirkungen Koeffizienten. Diese beschreiben den durchschnittlichen Effekt auf das Qualitätsmerkmal für einen bestimmten Faktor oder Faktorwechselwirkung. Die Berechnung der Koeffizienten erfolgt über eine Varianzanalyse und Fehlerfortpflanzungsrechnung [27]. Die von MODDE 7 berechneten Werte der ANOVA (Analysis of Variance) sind in Tabelle 18 dargestellt. Daraus lässt sich erkennen, dass bei einem Konfidenzniveau von 95 % ein Lack of Fit (fehlende Modellanpassung) vorherrscht.

Tabelle 18: ANOVA-Tabelle für das Modell mit nicht signifikanten Faktoren

Stromausbeute	DF (Freiheitsgrade)	SS (Summe der Quadrate)	MS (Varianz)	F	p	SD (Standardabweichung)
Total	17	61889,6	3640,56			
Konstante	1	56677	56677			
Total korrigiert	16	5212,61	325,788			18,0496
Regression	9	4593,91	510,434	5,77508	0,015	22,5928
Verbleibend	7	618,699	88,3856			9,40136
Lack of Fit (Modellfehler)	4	580,801	145,2	11,4941	0,037	12,0499
Pure Error (Replicate Error)	3	37,8978	12,6326			3,55424
N = 17 Q2 = -0,115 Cond. Nr. = 4,3230 DF = 7 R2 = 0,881 Y-miss = 0 R2 Adj. = 0,729 RSD = 9,4014						

Dieser Sachverhalt ist ebenso in der grafischen Darstellung der ANOVA (Abbildung 47) und des Lack of Fit (Abbildung 48) ersichtlich. Verglichen wird einerseits die Standardabweichung der Regression (SD-regression) mit der Residuen-Standardabweichung (RSD) multipliziert mit der Quadratwurzel von F_{kritisch} . Im Fall der Gültigkeit eines Modells sollte sich für letztgenannte Multiplikation ein viel geringerer Wert ergeben als für die Standardabweichung der Regression. Die Berechnung und Darstellung des Lack of Fit wurde bereits unter Punkt 9.1 besprochen.

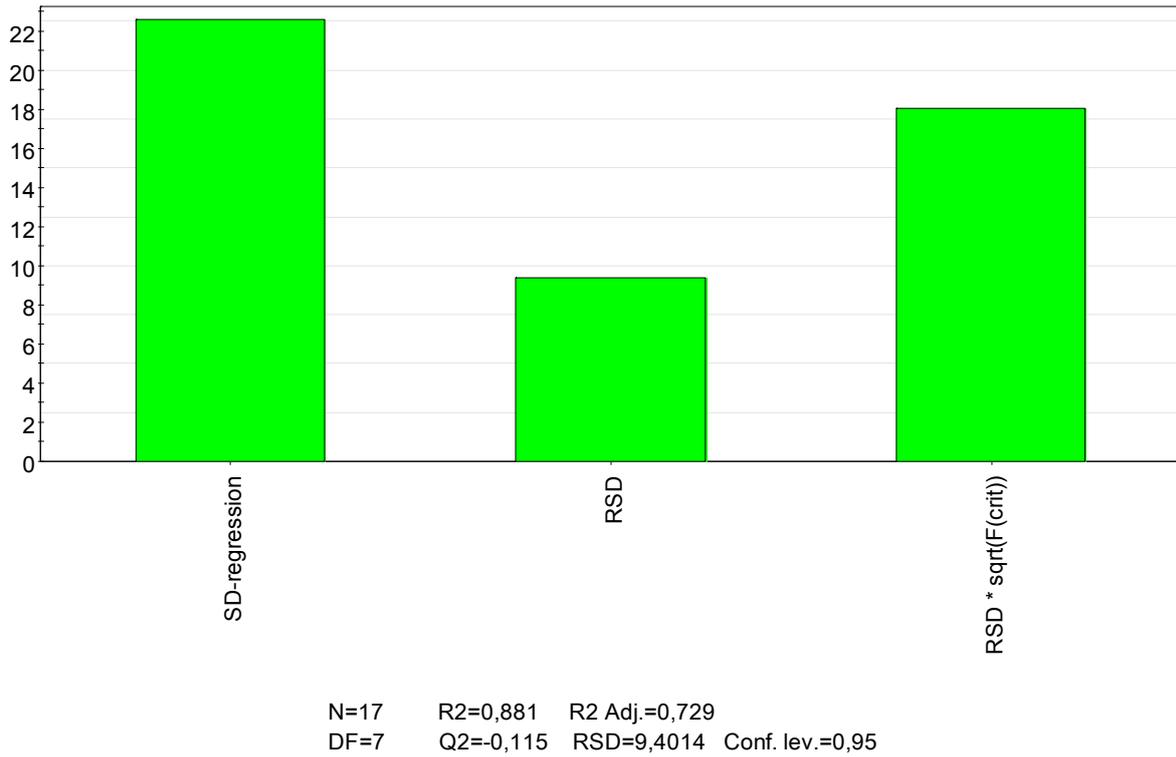


Abbildung 47: Grafische Darstellung der ANOVA für das Qualitätsmerkmal Stromausbeute

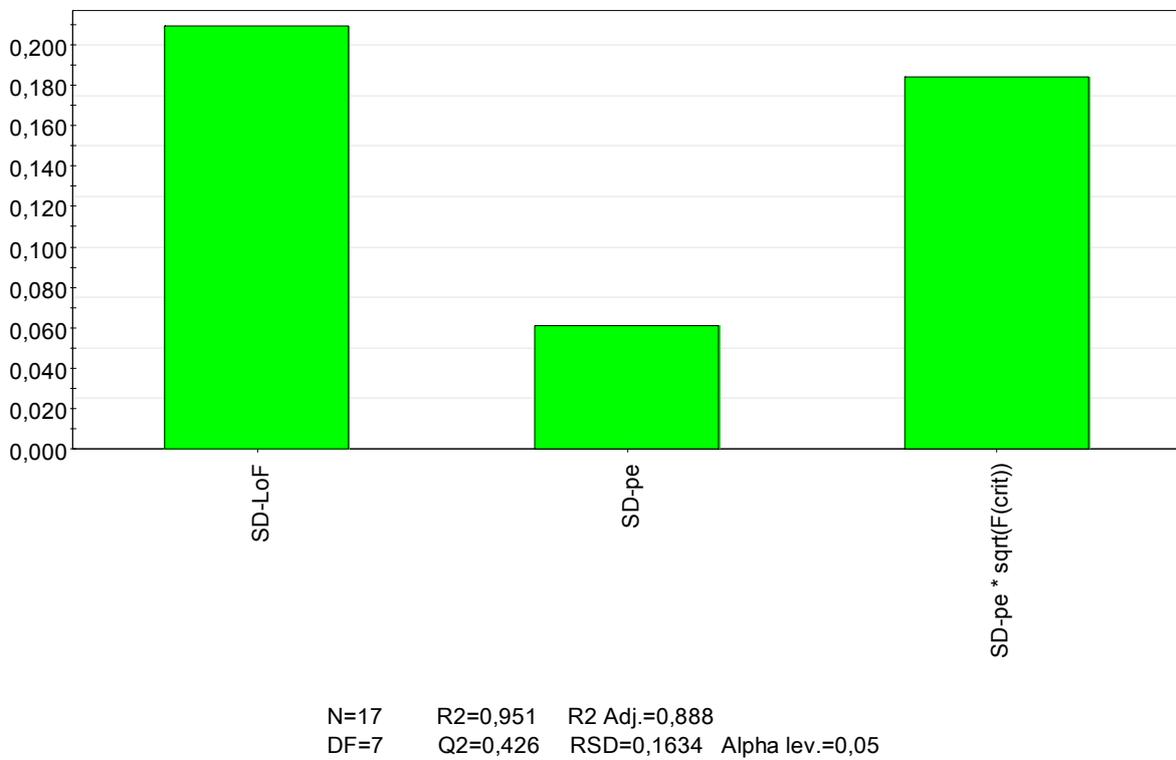
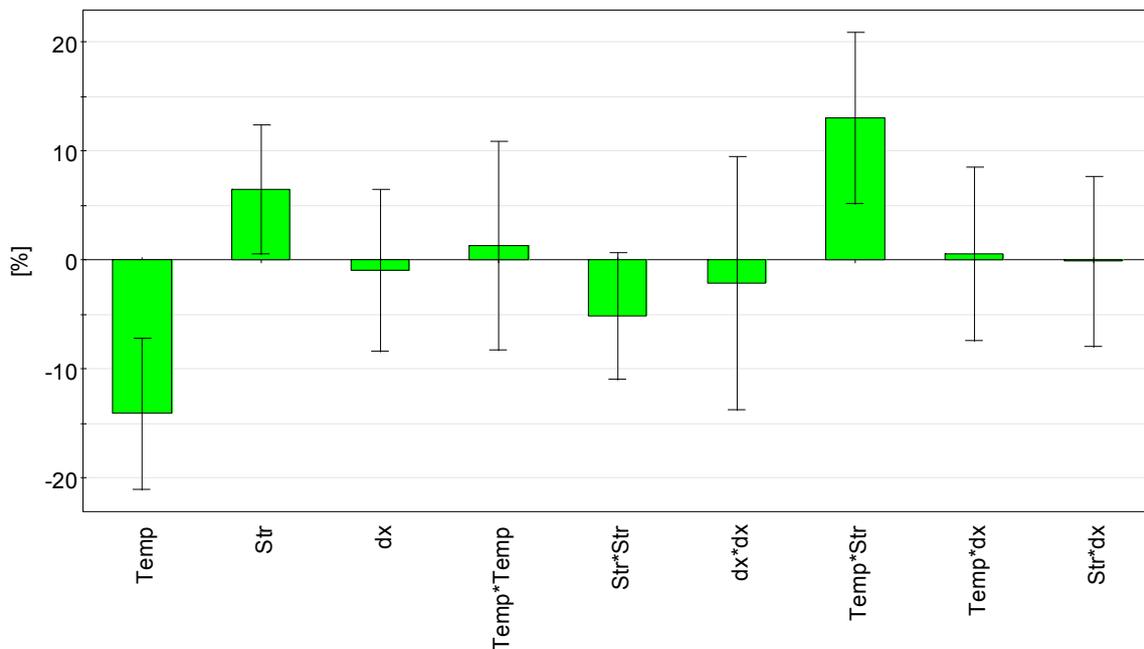


Abbildung 48: Grafische Darstellung des Lack of Fit

Grund für die schlechte Anpassung des Modells an die Versuchswerte ist die Anwesenheit nicht signifikanter Koeffizienten bzw. Faktoren in der Modellgleichung. Mit Hilfe des Auswerteprogramms ist es möglich, diese Faktoren zu identifizieren. Da es sich bei der Angabe der Koeffizienten um Schätzwerte handelt, ist eine Berechnung von Konfidenzintervallen, wie in Abbildung 49 dargestellt, notwendig.



N=17 R2=0,881 R2 Adj.=0,729
 DF=7 Q2=-0,115 RSD=9,4014 Conf. lev.=0,95

Abbildung 49: Skalierte und zentrierte Koeffizienten für das Qualitätsmerkmal Stromausbeute mit den zugehörigen Konfidenzintervallen

Zu erkennen ist, dass sechs der neun Koeffizienten (Konstante ausgenommen) zunächst keine Signifikanz zeigen. In Tabelle 19 sind die zu Abbildung 49 zugehörigen Daten ersichtlich. Hierbei fällt die Unabhängigkeit des Qualitätsmerkmals (Stromausbeute) vom Abstand der Elektroden (dx) auf.

Tabelle 19: Zahlenwerte der Koeffizienten mit Konfidenzintervallen und Wahrscheinlichkeiten

Stromausbeute	Koeff. SC	Std. Err.	P	Konf. Int(±)
Constant	61,6839	4,67395	3,3504e-006	11,0523
Temp	-14,1251	2,91604	0,00186934	6,89543
Str	6,45599	2,51314	0,0370676	5,94271
dx	-0,94599	3,13549	0,771643	7,41434
Temp*Temp	1,30933	4,05081	0,755966	9,57877
Str*Str	-5,12744	2,45435	0,0750675	5,8037
dx*dx	-2,11758	4,91234	0,679378	11,616
Temp*Str	12,9777	3,32159	0,00584535	7,85441
Temp*dx	0,54542	3,3473	0,875168	7,91521
Str*dx	-0,143009	3,30154	0,966658	7,80699

9.2.2 Anpassung des Modells

Die Anpassung des Modells erfolgt durch Eliminierung sämtlicher nicht signifikanter Koeffizienten bzw. Terme der Modellgleichung, wobei deren Ausschluss schrittweise durchgeführt wurde. Einen ersten, jedoch nicht quantifizierbaren Überblick von der Anpassung des Modells bietet die Darstellung aus Abbildung 50, eine Auftragung der gemessenen Werte in Abhängigkeit der vom Modell prognostizierten.

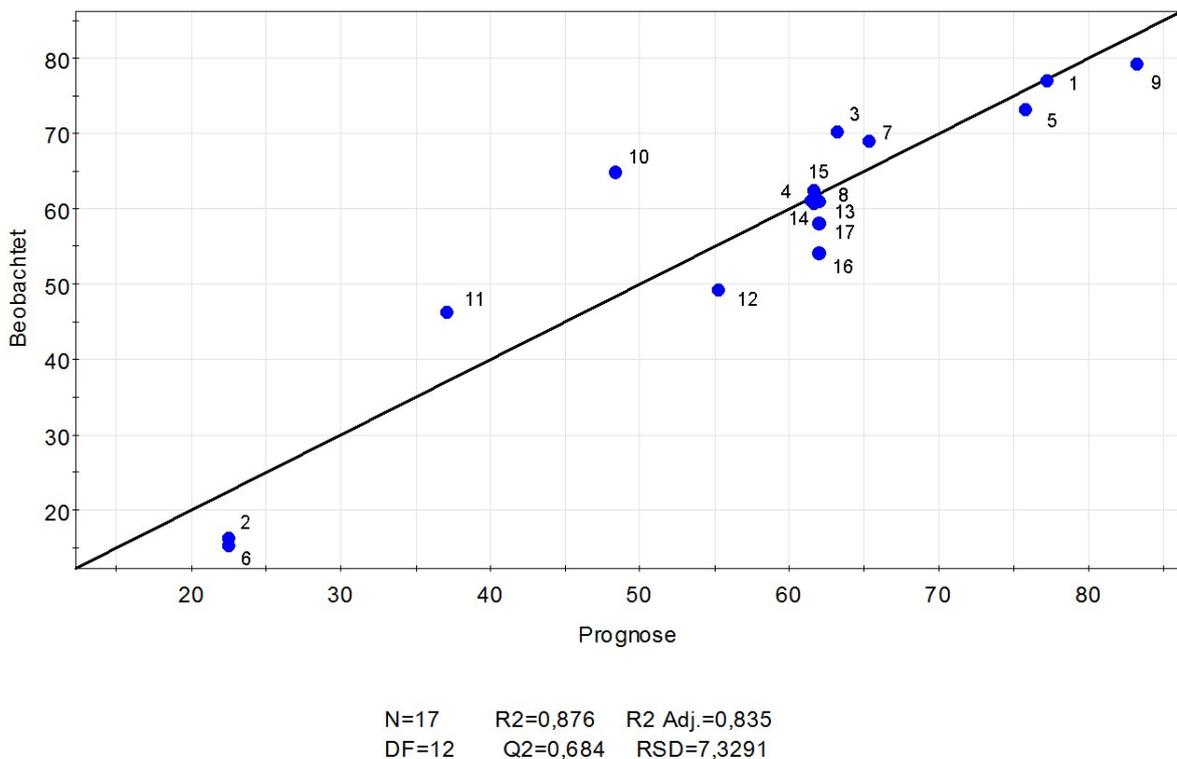


Abbildung 50: Auftragung der beobachteten Werte gegen die Prognose

Bei absoluter Übereinstimmung zwischen Prognosedaten und beobachteten Werten liegen sämtliche Punkte auf der eingezeichneten 45° Geraden. Eine gewisse Streuung ist trotz Anpassung des Modells dennoch vorhanden.

Nach der Eliminierung des Faktors dx (Elektrodenabstand) und des quadratischen Temperaturterms (Abbildung 51) fand eine erneute Auswertung der ANOVA und des Lack of Fit statt.

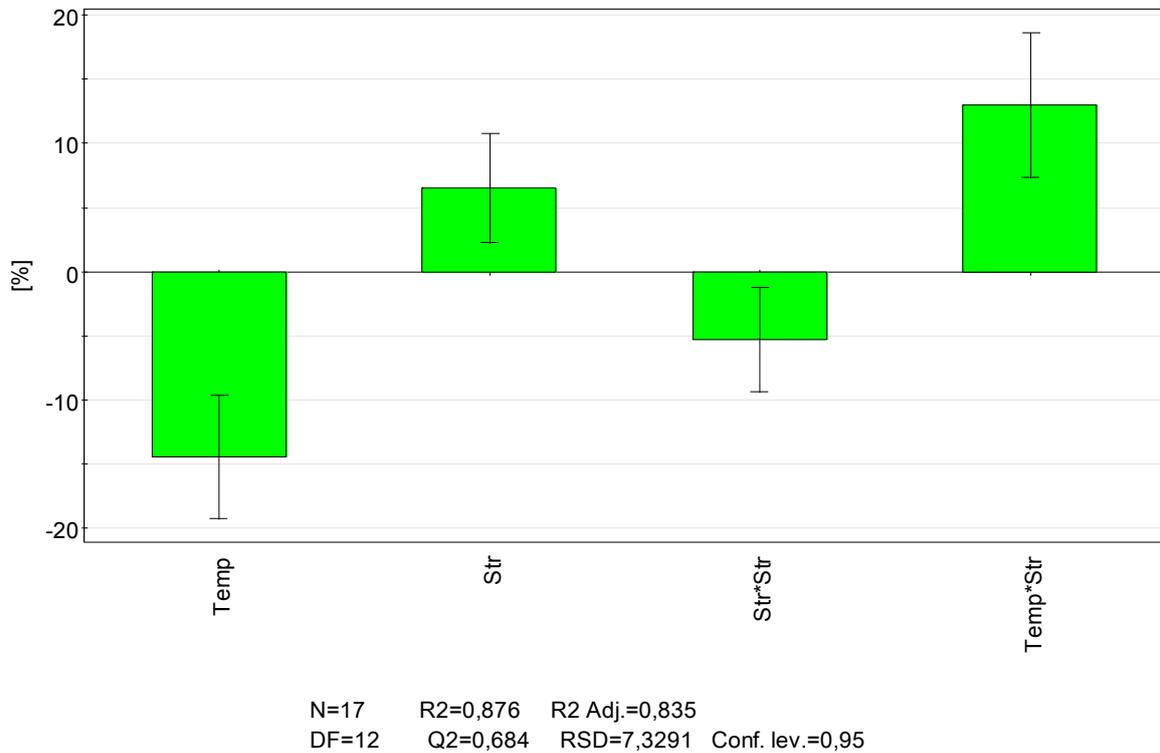


Abbildung 51: Skalierte und zentrierte Koeffizienten für das Qualitätsmerkmal Stromausbeute nach Ausschluss nicht signifikanter Koeffizienten

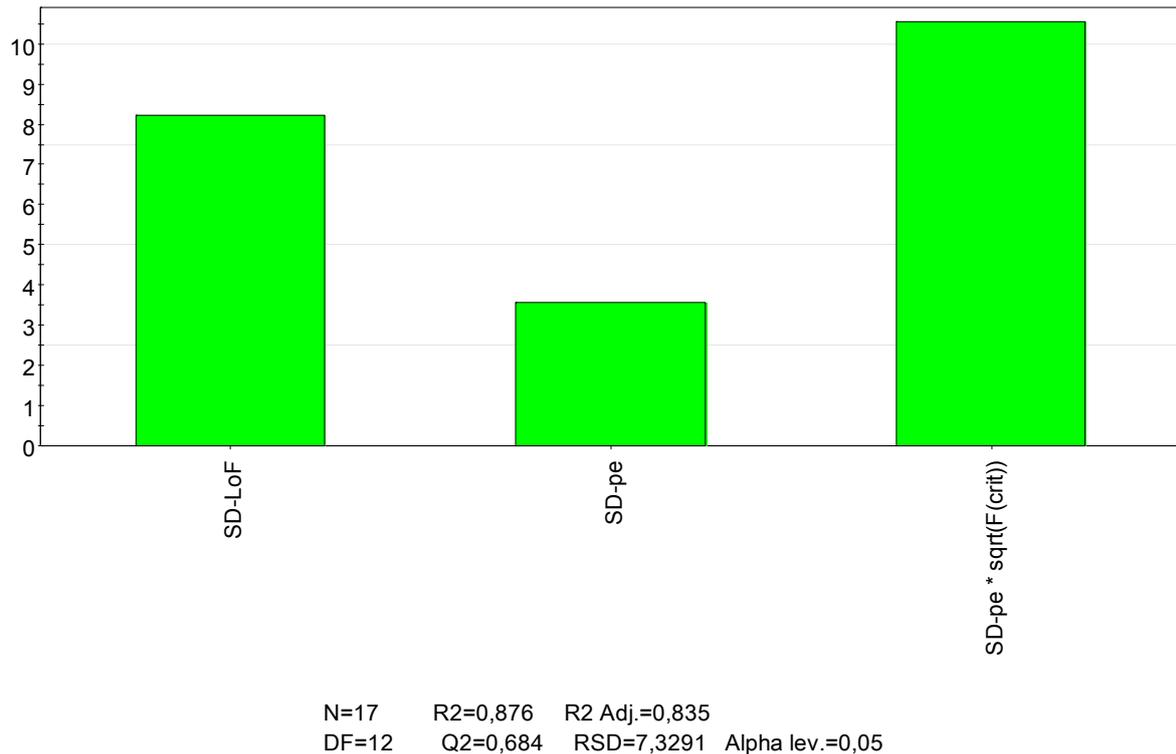
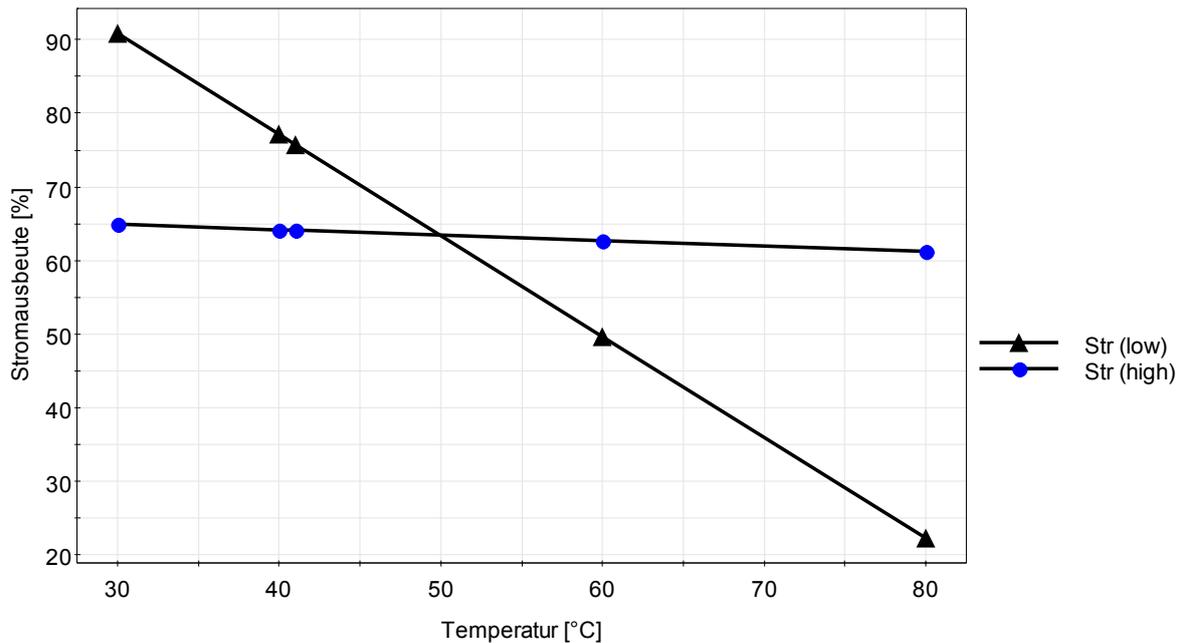


Abbildung 52: Grafische Darstellung des Lack of Fit für das Qualitätsmerkmal Stromausbeute

Die Konfidenzintervalle überschreiten in diesem Fall nicht die Nulllinie. Es kann daher mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 Prozent davon ausgegangen werden, dass der wahre Wert innerhalb des Konfidenzintervalls liegt. Wie bereits vorhin erwähnt, besitzt der Elektrodenabstand keinen signifikanten Einfluss auf die Stromausbeute der elektrolytischen Abscheidung. Die Koeffizienten von Temperatur und Stromdichte, sowie der Wechselwirkung von Temperatur und Stromdichte und der quadratische Term der Stromdichte verbleiben in der Modellgleichung.

Deutlicher erkennbar ist die Wechselwirkung zwischen Stromdichte und Temperatur mit Hilfe eines Wechselwirkungsdiagramms, welches in Abbildung 53 dargestellt ist.



N=17 R2=0,876 R2 Adj.=0,835
 DF=12 Q2=0,684 RSD=7,3291

Abbildung 53: Wechselwirkungsdiagramm

Während bei niedrigen Stromdichten der Temperatureinfluss auf die Stromausbeute gering bleibt, kommt es bei hohen Werten zu einer deutlichen Abnahme der Stromausbeute unter dem Einfluss erhöhter Temperaturen.

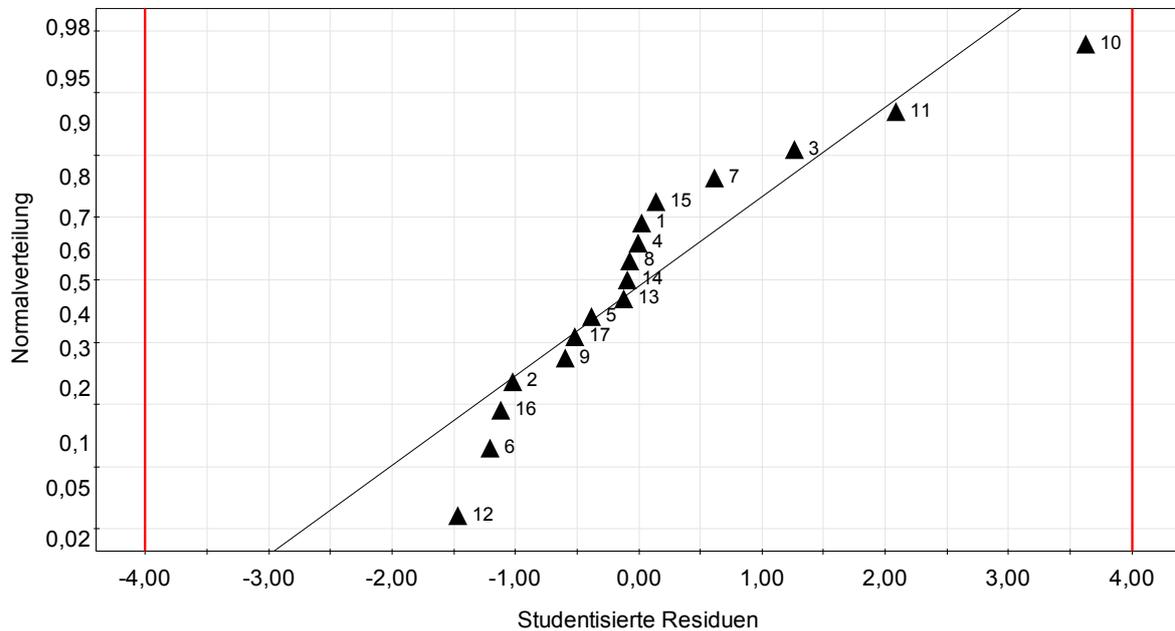
Neben der Auffindung signifikanter Faktoren ist es von Interesse, mit Hilfe des Computerprogrammes MODDE 7 die Verteilungsfunktion der Residuen zu ermitteln bzw. Ausreißer zu identifizieren. Dafür bietet sich eine Auftragung der studentisierten oder standardisierten Residuen gegen die Normalverteilung in einem doppellogarithmischen Diagramm an. Liegen sämtliche Werte auf einer Geraden zwischen -4 und +4 (Grenzwerte ergeben sich aus den studentisierten Residuen) so unterliegen die Residuen einer Normalverteilung. Befinden sich sämtliche Werte innerhalb der vorhin genannten Grenzen, so gibt es statistisch gesehen keinen Ausreißer. Dieses Diagramm ist in Abbildung 54 dargestellt, wobei unter studentisierten Residuen die Differenz des Messwertes zum angepassten Wert des Modells zu verstehen ist, welcher sich ergeben würde, wenn man die i-te Beobachtung zur Anpassung des Modells nicht heranzieht [32]. Die Berechnung erfolgt laut den Gleichungen 33 und 34, wobei s_i die Standardabweichung ohne das Element i und h_i das i-te Diagonalelement der Hat-Matrix angibt [30]. An dieser Stelle soll für zusätzliche Informationen auf die einschlägige Literatur verwiesen werden.

$$e_i = y_i - \hat{y}_i$$

Gleichung 33

$$e_i = \frac{e_i}{s_i \cdot \sqrt{1 - h_i}}$$

Gleichung 34



N=17 R2=0,876 R2 Adj.=0,835
 DF=12 Q2=0,684 RSD=7,3291

Abbildung 54: Doppellogarithmisches Diagramm der Normalverteilung aufgetragen gegen studentisierte Residuen

Aus Abbildung 54 ist ersichtlich, dass keine Normalverteilung der Residuen vorherrscht, da die Werte kurvenähnlich um die eingezeichnete Linie streuen. Zudem zeigt das Diagramm, dass keiner der Versuchspunkte außerhalb der Grenzen liegt und deshalb kein Ausreißer zu verzeichnen ist.

9.2.3 Modellfunktion

Wie bereits erwähnt wurde, ergeben sich aus der Modellfunktion die Prognosewerte in Abhängigkeit der Faktoren Stromdichte und Temperatur. Somit ist es möglich vorherzusagen, welche Einstellparameter für die Elektrolyse am zielführendsten sind. Die höchsten Stromausbeuten lassen sich bei niedrigen Temperaturen und mittleren Stromdichten erreichen, wie unter Punkt 10.4 ausführlicher dargelegt ist, wobei sich der in Abbildung 55 gezeigte rote Bereich im Fall des erweiterten Versuchsplanes weiter erstreckt.

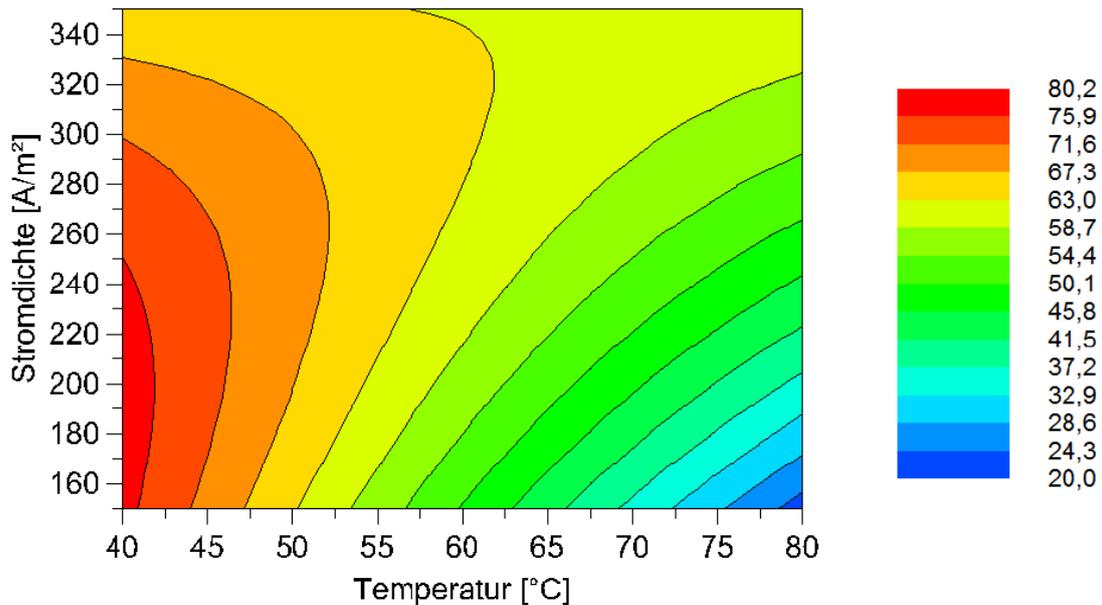


Abbildung 55: Grafische Darstellung des Vorhersagemodells (Basis = 17 Versuche)

Die Modellgleichung für den kleinen Versuchsplan lautet somit:

$$y = 152,705 - 2,34066 * \text{Temp} - 0,0597783 * \text{Str} + 0,00648038 * \text{Temp} * \text{Str} - 0,00052795 * \text{Str}^2$$

Temperatur und Stromdichte können hier in ihren gültigen Bereichen bereits nicht skaliert, mit den Einheiten °C und A/m² eingesetzt werden.

Um die Randbereiche des Versuchsplanes besser erfassen zu können, erfolgte eine Erweiterung von diesem. Die Berechnung der Modellfunktion liefert Abbildung 56. Sämtliche Versuche, sowie die Verteilung der Versuchspunkte im Versuchsraum sind im Anhang angeführt.

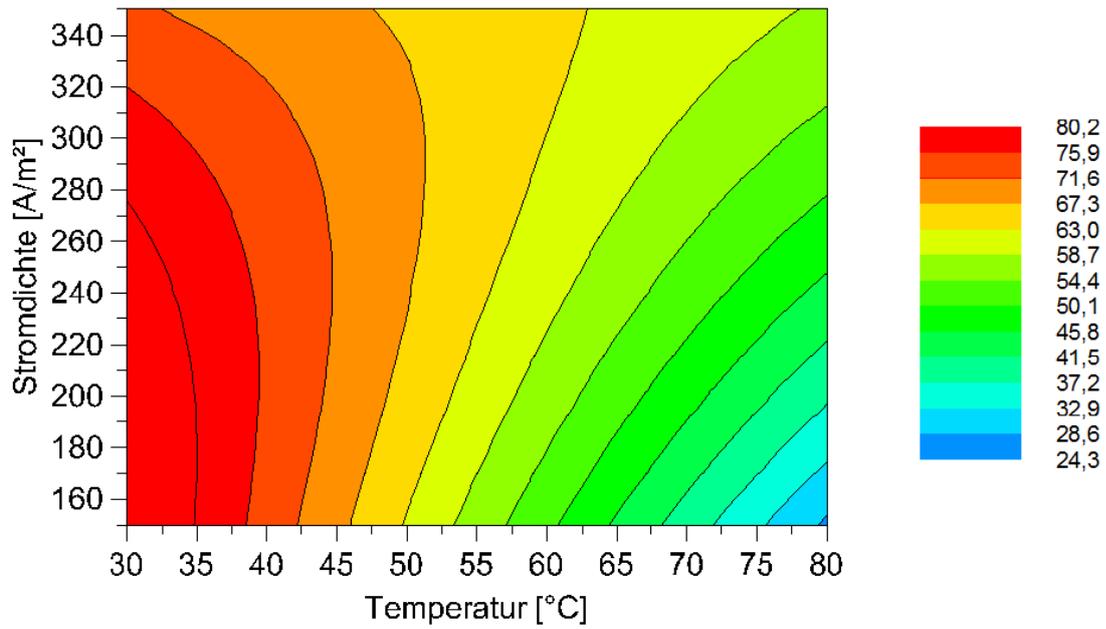


Abbildung 56: Grafische Darstellung des Vorhersagemodells (Basis = 21 Versuche)

Die Modellgleichung ergibt sich in diesem Fall zu:

$$y = 134,06 - 1,81789 * \text{Temp} - 0,0429131 * \text{Str} + 0,00438755 * \text{Temp} * \text{Str} - 0,000312666 * \text{Str}^2$$

10. Diskussion der Ergebnisse

Im Folgenden soll nochmals kurz auf die Ergebnisse der einzelnen durchgeführten Versuche eingegangen werden.

10.1 Eisenfällung

Die Analyse des durch Aufheizen der Lösung erhaltenen Feststoffes mittels EDX ergibt eine Zusammensetzung, die jener eines Eisenoxidhydroxids ähnlich ist.

Neben Eisen und Sauerstoff (Wasserstoff kann nicht analysiert werden) finden sich in dem braun-orangen Feststoff größere Gehalte an Natrium, Chlor und geringe Mengen an Cobalt und Nickel. Auf Grund der Feinkörnigkeit des Feststoffes ist es jedoch nicht auszuschließen, dass trotz wiederholtem Waschens von diesem, Elektrolytlösung im Feststoff verblieb, anschließend während der Trocknungsphase verdampfte und Nickel- bzw. Cobaltsalze auskristallisierten.

Der Versuch, durch das Einblasen von Luft in die Lösung eine Koagulation der feinen Feststoffpartikel zu erreichen, gelang nicht. Die Filtration dieser feinen Fraktion ist demnach sehr zeitintensiv und verlangt Fritten kleinster Porosität. Wie die Auswertung der Elektrolyseversuche ergab, werden im Temperaturbereich des verstärkten Eisenausfalls niedrigste Stromausbeuten gemessen. Das Filtersystem konnte den feinkörnigen Feststoff nicht restlos aus der Lösung entfernen. Durch eine Adsorption an Quarzsand mit Hilfe des unter Punkt 8.1.2 beschriebenen Filtersystems kann die Menge des ausgefallenen Feststoffes in der Lösung lediglich reduziert werden.

10.2 Leitfähigkeitsmessung des Elektrolyten

Das Ergebnis der Leitfähigkeitsmessung bestätigt eine Abnahme des Elektrolytwiderstands mit steigender Temperatur. Höhere Temperaturen verursachen in Elektrolytlösungen stärkere Dissoziationsgrade. Somit sind mehr Ladungsträger (Ionen) vorhanden, welche die Leitfähigkeit erhöhen und den Widerstand senken.

10.3 Stromdichte-Potenzial-Messung

Die Untersuchung des Abscheidemechanismus während der Elektrolyse wurde mit Hilfe von Stromdichte-Potenzial-Messungen evaluiert. Die Möglichkeit einer selektiven Abscheidung im Zuge des elektrochemischen Prozesses stand dabei im Vordergrund. Die Analyse der aufgenommenen Kurven zeigte jedoch, dass bei Potenzialen knapp unter -1500 mV die Stromdichte deutlich zunahm. Dieses Verhalten lässt demnach keine selektive Abscheidung

der im Elektrolyt vorhanden Ionen (hauptsächlich Nickel, Cobalt, Eisen) zu. Die Analyse des Kathodenniederschlages bestätigt diese Aussage.

10.4 Elektrolyseversuche

Im Folgenden sollen sämtliche Ergebnisse, die Elektrolyseversuche betreffend, zusammengefasst werden. Hierzu zählen die Resultate der statistischen Auswertung der Versuchspläne, der qualitativen Analyse der Feststoffmorphologie, des Energieverbrauches, sowie des Langzeitversuches.

10.4.1 Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung der Versuchsergebnisse brachte die Erkenntnis, dass niedrige Temperaturen und hohe Stromdichten die günstigsten Versuchsbedingungen darstellen. Zudem zeigte die Analyse der Daten keine signifikante Abhängigkeit der Stromausbeute vom Elektrodenabstand. Weiters ist anzumerken, dass die Elektrolyseversuche bei erhöhten Temperaturen (60 und 80 °C) durch einen verstärkten Ausfall einer Eisenverbindung, bereits von Beginn an, gekennzeichnet waren. Bei niedrigen Elektrolyttemperaturen zeigte sich dieser Effekt ebenfalls, jedoch in abgeschwächter Form und erst nach geraumer Zeit während des Versuches. Trotz eines Filtersystems gelang es nicht, diesen vollständig abzutrennen, weshalb die Elektrolytlösung in der Zelle verunreinigt war. Dieser Feststoff könnte mitunter zu geringeren Stromausbeuten beitragen. Abbildung 57 veranschaulicht diese Aussagen anhand einer von MODDE 7 generierten dreidimensionalen Grafik, welche jedoch nur für den ersten Versuchsplan mit 17 Versuchen Gültigkeit besitzt.

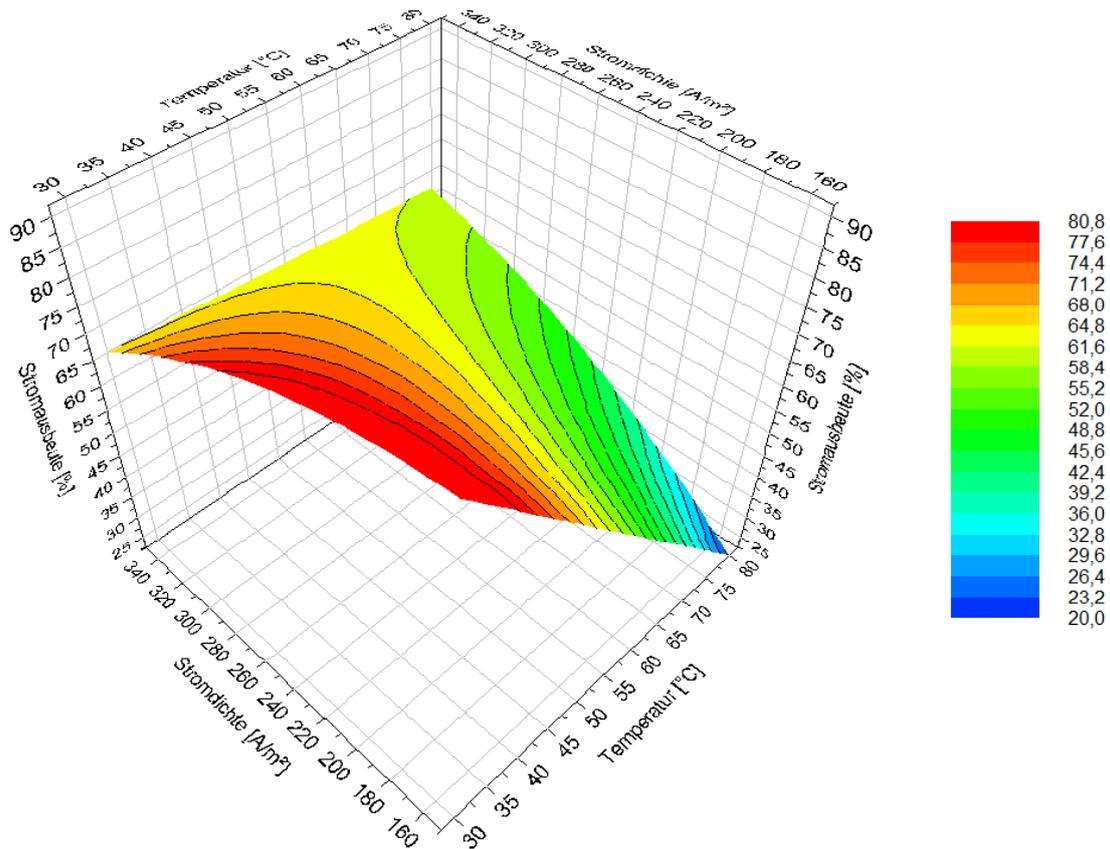


Abbildung 57: Abhängigkeit der Stromausbeute von der Temperatur und der Stromdichte (Basis = 17 Versuche)

Zudem lässt sie erkennen, dass sehr hohe Stromdichten die Stromausbeute bei niedriger Temperatur abfallen lassen, jedoch im restlichen Bereich hohe Stromausbeuten begünstigen, wengleich diese nicht die Werte bei abgesenkten Temperaturen annehmen. Die Auswertung des erweiterten Versuchsplanes (durchgeführt im Anhang unter Punkt 15) bestätigt dieses Ergebnis, obwohl der Bereich höchster Stromausbeuten bei niedrigen Temperaturen weiter gesteckt ist (siehe Abbildung 58). Durch Hinzufügen von Versuchen bei höheren Temperaturen erfährt die Modellanpassung eine deutliche Verschlechterung. Die Identifikation von Versuch 21 als Ausreißer, welche unter Punkt 15 näher erläutert ist lässt vermuten, dass die Trübung des Elektrolyten in Verbindung mit niedrigen Stromdichten den Abscheidungsprozess verändert und somit eine schlechtere Modellanpassung die Folge ist. Deshalb wird der Bereich erhöhter Temperaturen und geringen Stromdichten als kritisch angesehen. Außerdem werden hier die, bis auf Versuch 21, geringsten Stromausbeuten verzeichnet.

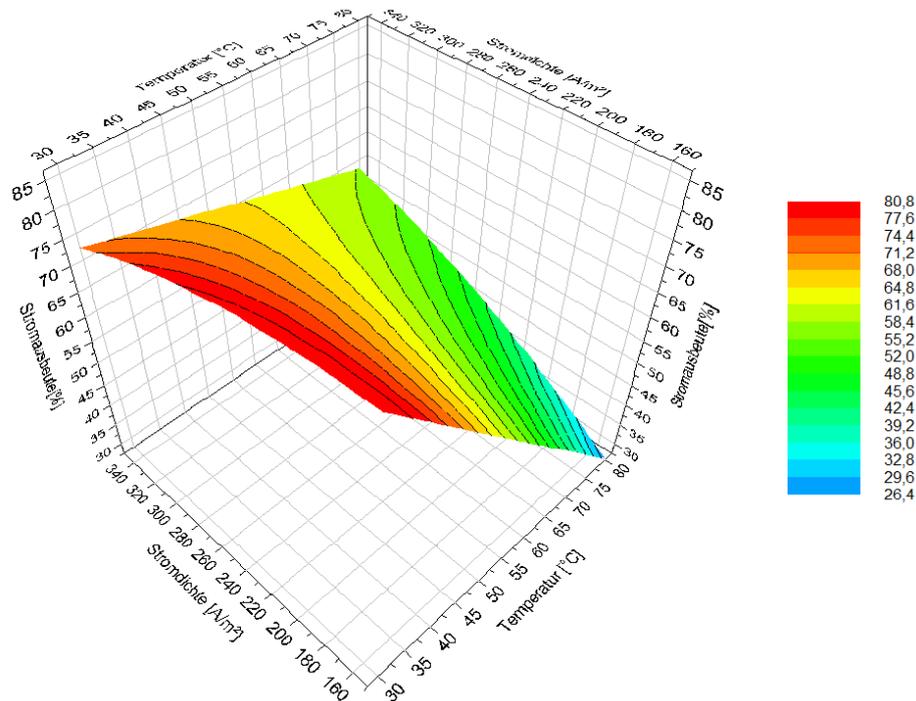


Abbildung 58: Abhängigkeit der Stromausbeute von der Temperatur und der Stromdichte (Basis = 21 Versuche)

Die pH-Messungen des Elektrolyten vor und nach der Elektrolyse ergaben durchwegs Abnahmen. Der Abfall des pH-Wertes bei Versuch 22 erwies sich als Maximum. Die Differenz zwischen beiden Messungen lag bei 0,95. Zu erkennen ist, dass hohe Stromdichten positiv auf die pH-Änderung wirken und die Ergebnisse reproduzierbar sind. Bei einer Temperatur von 60 °C und 250 A/m² Stromdichte erhält man pH-Wert-Änderungen zwischen 0,56 bis 0,62.

10.4.2 Feststoffmorphologie

Die abgeschiedenen kathodischen Niederschläge sind durch Porosität und dendritische Strukturen geprägt. Jedoch lassen sich Unterschiede zwischen ihnen feststellen. Folgende Punkte sind zu berücksichtigen:

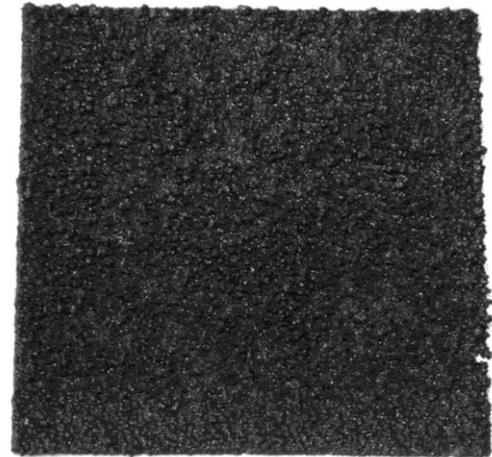
- Niedrige Stromdichten und hohe Temperaturen führen zu geringen Niederschlagsmengen, die mit Rissen behaftet sind.
- Höhere Stromdichten führen auf Grund der Gasentwicklung zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit der Rissbildung im Niederschlag. Geringe Elektrodenabstände bedürfen daher besonderer Aufsicht, um im Fall eines Kurzschlusses (Niederschlag erhält Kontakt zur Anode) reagieren zu können.

- Versuche bei 60 °C wiesen keine Rissbildung bei Stromdichten von 87,5 A/m² auf. 250 A/m² und höher erweisen sich diesbezüglich als kritisch.
- 40 °C und 365,25 A/m² Stromdichte ergeben einen leicht dendritischen Niederschlag, welcher jedoch keine Risse aufweist.

Abbildung 59 zeigt unterschiedliche Arten von kathodischen Niederschlägen.



Versuch 2 (80 °C, 150 A/m²)



Versuch 3 (40 °C, 356,25 A/m²)



Versuch 13 (60 °C, 256,25 A/m²)

Abbildung 59: Beispiele kathodischer Niederschläge

REM/EDX-Analyse (siehe Langzeitversuch und Anhang) ausgewählter Feststoffe brachten zudem die Erkenntnis, dass die Proben große Mengen Sauerstoff enthalten, was auf ein Metall-Oxid-Gemisch hindeutet. Zudem finden sich als körnig zu identifizierende Phasen in den Feststoffen, in denen neben Eisen hohe Sauerstoffkonzentrationen zu finden sind.

10.4.3 Energieverbrauch

Die Aufzeichnung des Spannungsverlaufes für einige Versuche erlaubt es den Energieverbrauch der Elektrolyse zu bestimmen. Hierfür erfolgte die Erstellung von Diagrammen in „Origin 8.5G“ und die Berechnung der durchschnittlichen Spannung.

Mit Hilfe von Gleichung 35 erhält man die benötigte elektrische Leistung.

$$P = U \cdot I$$

Gleichung 35

Bei Betrachtung der Diagramme fällt auf, dass die Spannung keineswegs konstant bleibt. Vielmehr ist zu beobachten, dass nach dem Aktivieren der Stromzufuhr oftmals ein deutlicher Anstieg zu verzeichnen ist, die Potenzialdifferenz in der zweiten Hälfte der Elektrolysedauer jedoch absinkt. Abbildung 60 zeigt beispielhaft den Spannungsverlauf von Versuch 16, welcher dieser Charakteristik folgt. Im Anhang finden sich sämtliche aufgezeichneten Spannungsverläufe.

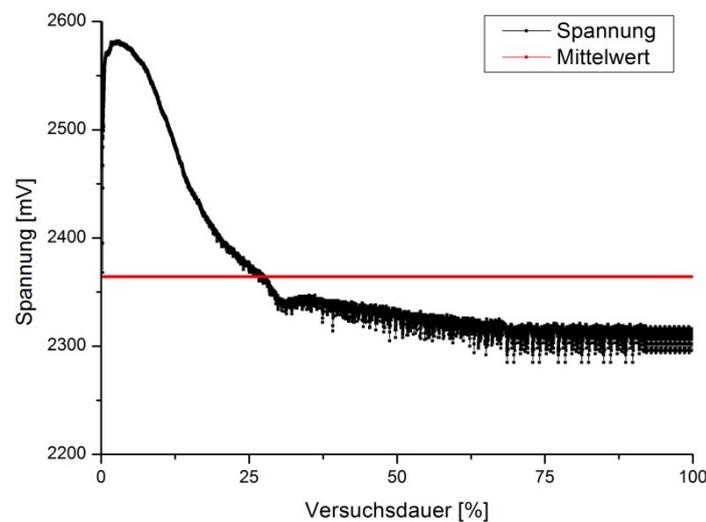


Abbildung 60: Spannungsverlauf von Versuch 16

Tabelle 20: Berechneter Leistungs- und Energiebedarf

Vers. Nr.	Stromstärke [A]	Temp. [°C]	Abstand [cm]	Spannungsmittelwert [mV]	Leistung [W]	Masse abgeschieden [g]	Energieverbrauch [kWh/kg]
3	0,57	40	1	2494	1,42	1,73	3,28
4	0,56	80	1	2151	1,20	1,48	3,24
6	0,24	80	3	1614	0,39	0,16	9,75
8	0,57	80	3	2233	1,27	1,51	3,36
9	0,4	30	2	2697	1,08	1,37	3,15
10	0,41	80	2	2079	0,85	1,15	2,96
13	0,41	60	1	2290	0,94	1,08	3,48
14	0,4	60	1	2308	0,92	1,05	3,50
15	0,4	60	2	2361	0,94	1,08	3,48
16	0,41	60	2	2364	0,97	0,96	4,04
17	0,41	60	2	2345	0,96	1,03	3,73
18	0,14	60	2	2014	0,28	0,33	3,39
20	0,71	30	2	3009	2,14	1,96	4,37
22	0,7	80	2	2355	1,65	1,93	3,42

Tabelle 20 zeigt einen steigenden Leistungsbedarf mit zunehmender Stromstärke und abnehmender Temperatur auf Grund höherer Spannungen.

10.4.4 Langzeitversuch

Wie bereits unter Punkt 8.6 gezeigt, liegt die Stromausbeute des Langzeitversuchs bei rund 40 %. Der pH-Wert des Elektrolyten weist deutliche Schwankungen auf. Zudem ist der Ausfall eines feinstkörnigen Feststoffes während der Elektrolyse zu beobachten. Minima des pH-Wertes treten nach rund vier und zwölf Stunden unter den beschriebenen Versuchsbedingungen auf. Die letzten 30 Prozent der Versuchsdauer brachten einen kontinuierlichen Anstieg des pH-Wertes mit sich.

Ausgehend von Tabelle 4 lässt sich die Menge an H^+ -Ionen berechnen, welche für eine erneute Laugung eines Akkus nötig ist (Tabelle 21).

Tabelle 21: Berechnung der benötigten Mole H^+ -Ionen zur erneuten Laugung eines Akkus

Element	Analyse [g/l]	In 8 Batterien enthaltene Masse [g]	In einer Batterie enthaltene Masse [g]	Molmasse [g/mol]	Mol des Elements X	Wertigkeit des Elements X	Mol H^+ benötigt
Ni	42,8	85,6	10,7	58,6934	0,182303291	2+	0,364606583
Co	3,58	7,16	0,895	58,9332	0,015186686	2+	0,030373372
Fe	16,2	32,4	4,05	55,845	0,07252216	2+	0,145044319
Zn	1,14	2,28	0,285	65,39	0,004358465	2+	0,008716929
La	5,553	11,106	1,38825	138,9055	0,009994205	3+	0,029982614
Ce	2,195	4,39	0,54875	140,115	0,003916426	3+	0,011749277
Pr	0,446	0,892	0,1115	140,90765	0,000791298	3+	0,002373895
Nd	2,927	5,854	0,73175	144,24	0,005073142	3+	0,015219426
Y	0,137	0,274	0,03425	88,90585	0,000385239	3+	0,001155717
Sm	0,194	0,388	0,0485	150,36	0,000322559	3+	0,000967678
Yb	0,126	0,252	0,0315	173,04	0,000182039	3+	0,000546117
Er	0,044	0,088	0,011	167,26	6,57659E-05	3+	0,000197298
Gd	0,02	0,04	0,005	157,25	3,17965E-05	3+	9,53895E-05
Dy	0,00107	0,00214	0,0002675	162,5	1,64615E-06	3+	4,93846E-06
						Summe	0,611

Bei richtiger Wahl der Versuchsdauer ergibt sich für den Langzeitversuch ein Minimum des pH-Werts von rund 1,75, was einer H^+ -Ionen-Konzentration von 0,018 mol/l entspricht. Zur erneuten Laugung eines Akkumulators ist deshalb, unter Voraussetzung stöchiometrischen Bedingungen, ein Volumen von mehr als 34 l nötig. Könnte der pH-Wert des Elektrolyten während der elektrochemischen Abscheidung auf null gesenkt werden, so würde ein Volumen von 0,611 l ausreichen, um die Seltenen Erden und die Wertmetalle Nickel, Cobalt, Eisen und Zink in Lösung zu bringen.

Die Berechnung des Abscheidungsgrades im Fall des Langzeitversuches ergibt den Wert von 41,63 %. Bei Vergleich mit dem Referenzversuch Nummer 3 des Versuchsplans (Stromausbeute 70 % bei 4 Stunden Versuchsdauer), welcher mit identen Einstellwerten für Stromdichte und Temperatur betrieben wurde fällt auf, dass hierbei lediglich 12,41 % der im Elektrolyten enthaltenen Masse an Metall Abscheidung fand.

Somit kann davon ausgegangen werden, dass die zunehmende Verarmung des Elektrolyten an Metallionen zu einer verstärkten Wasserstoffentwicklung führt und der pH-Wert steigt.

Der Feststoff zeichnet sich durch seine weitgehend wellige Oberflächenmorphologie, sowie innere Porosität aus. Beide Beobachtungen kommen durch Gasentwicklung während der Elektrolyse zustande, welche kleine Kanäle im Niederschlag bildet. An den Austritten dieser Kanäle ist zudem dendritisches Wachstum weit über den Rand der Kathode zu erkennen.



Abbildung 61: Gestripptes Kathodenblech des Langzeitversuches

Das Elektronenbild aus Abbildung 62 zeigt die starke Porosität und den inhomogenen Aufbau des Feststoffes sehr deutlich.

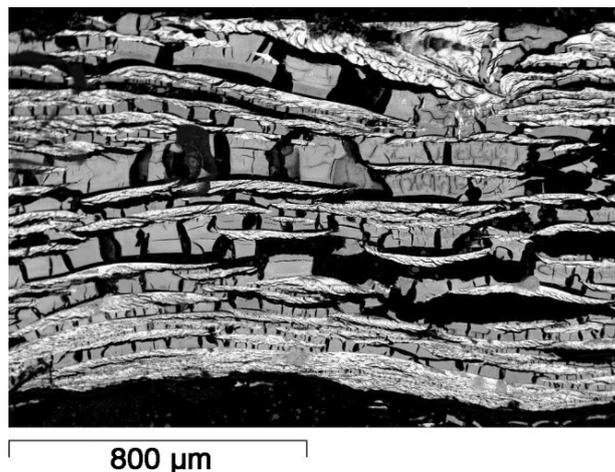


Abbildung 62: Elektronenbild des Feststoffes aus dem Langzeitversuch

Abbildung 63 zeigt zudem die Elementverteilungen von Nickel, Cobalt, Eisen und Sauerstoff. Zu sehen ist einerseits die inhomogene Verteilung der Elemente über den Querschnitt sowie ein hoher Sauerstoffanteil der Probe. Besonders hohe Konzentrationen an Eisen und Sauerstoff lassen sich in den eckigen Partikeln, im Elektronenbild dunkelgrau dargestellt, feststellen. Somit ist zu vermuten, dass die eisenhaltige Verunreinigung des Elektrolyten in den Feststoff eingebaut wird. Die Abscheidung von Nickel erfolgte zeilenförmig, wobei die Analyse ebenfalls oxidische Anteile vermuten lässt.

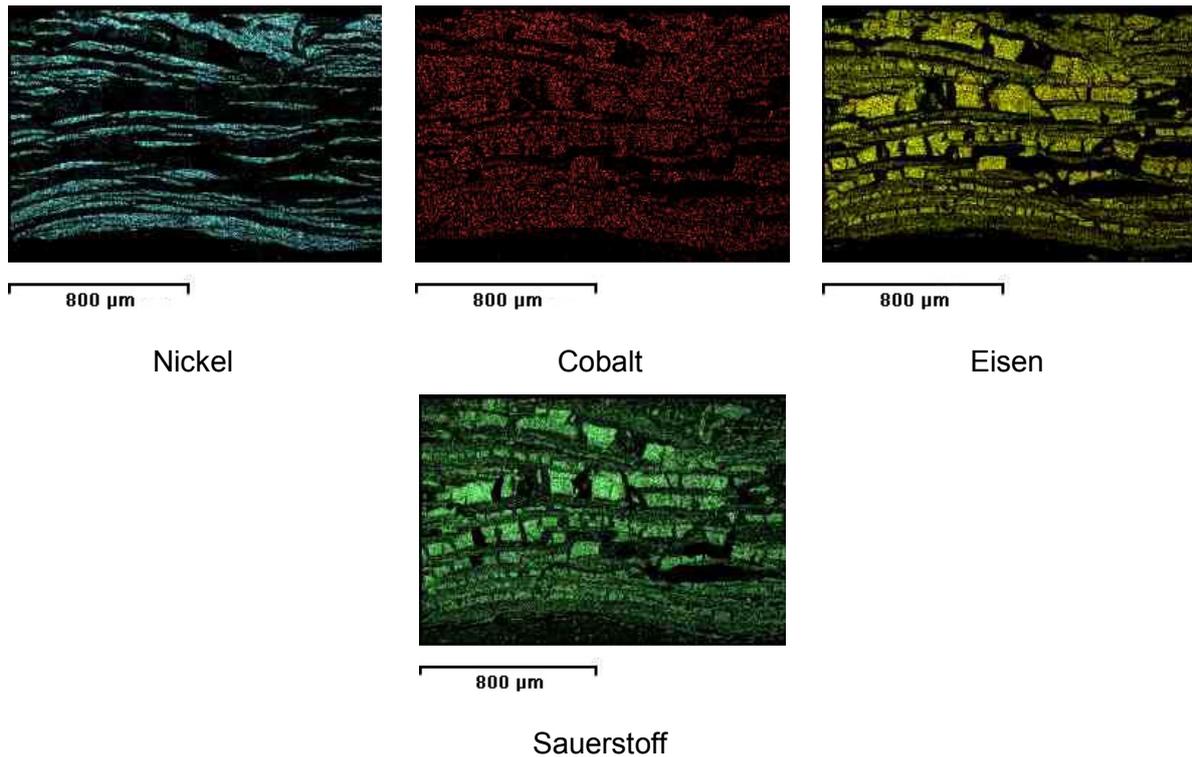


Abbildung 63: Elementverteilungen Langzeitversuch

Die Ergebnisse der REM/EDX-Analyse sind in Tabelle 22 dargestellt, wobei die Werte jeweils in Massenprozent angegeben sind. Der Anteil der Wertmetalle liegt bei rund 60 %, wobei beträchtliche Oxidgehalte nicht auszuschließen sind.

Tabelle 22: REM/EDX-Analyse (Feststoff Langzeitversuch)

O	Na	Al	Si	S	Cl	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
26,74	1,06	2,04	1,71	0,60	1,81	0,08	28,71	1,57	31,83	0,88	2,97

11. Zusammenfassung und Ausblick

Die am Beginn dieser Arbeit durchgeführte Auswertung der Literatur beschäftigt sich mit dem Abscheidungsverhalten von Nickel und Cobalt aus schwefel- und salzsauren Medien, wobei die Zellen oftmals durch spezielle Membranen in kathodische und anodische Kompartimente geteilt waren. Auf Grund wirtschaftlicher Überlegungen und der Sensibilität dieser Membranen wurde in der Versuchsreihe auf sie verzichtet. Zudem ist festzuhalten, dass in vielen Fällen eine der Elektrolyse vorhergehende Trennung der Metalle mittels Solventextraktion erfolgte, welche auf Grund des großen Lösungsmittelbedarfs weitgehend zu vermeiden ist und somit keine Option für die durchgeführten Untersuchungen darstellte.

Neben der Aufnahme von Stromdichte-Potenzialkurven zur Überprüfung einer selektiven Abscheidung der Metalle Nickel, Cobalt und Eisen erfolgten Untersuchungen hinsichtlich einer der Elektrolyse vorgeschaltene Eisenabtrennung. Das Ausfällen eines stark eisenhaltigen Feststoffes führt beim Aufheizen der Lösung und während der elektrochemischen Abscheidung zu einer Verunreinigung des Elektrolyten, wodurch mögliche negative Einflüsse auf den Abscheidungsprozess zu erwarten sind. Bei der Elektrolyse konnten hauptsächlich poröse Feststoffe gewonnen werden, wobei sich die Einstellparameter Stromdichte und Temperatur deutlich, der Elektrodenabstand in den Grenzen von 1–3 cm nicht auf die Stromausbeute auswirkte.

Die hohen Eisengehalte des Elektrolyten, die starke Wasserstoffentwicklung während der Elektrolyse und die damit einhergehende pH-Wert-Erhöhung bei längerer Elektrolysedauer sind Indikatoren für eine schlechte Eignung dieses Verfahrens zur Rückgewinnung der Wertmetalle und vor allem einer konzentrierten Säure für die Laugung von NiMeH-Akkus. Die REM/EDX-Analysen wiesen zudem hohe Sauerstoffgehalte der kathodischen Niederschläge aus, wodurch eine wirtschaftliche Nutzung dieses Verfahrens inakzeptabel erscheint.

Somit müssen weitere Forschungsschwerpunkte auf diesem Gebiet gesetzt werden.

Einerseits ist zu prüfen, ob durch eine Kombination von Aufheizen der Lösung und dem Einsatz geeigneter Filtersysteme eine vollständige Abtrennung des Eisens aus der Lösung möglich ist. Andererseits ist der Einsatz einer Membran denkbar, welche die Anode einhüllt und eine Kontamination des kathodischen Teils der Zelle, mit der an der Anode entstehenden Eisenverbindung, verhindert. Eine Alternative zu diesem Prozess stellt die Sulfidfällung der Metalle dar, wodurch diese aus der Lösung abgetrennt werden können.

Weiters ist der Einfluss unterschiedlicher Kathodenmaterialien auf den Abscheidungsprozess, bzw. auf die Wasserstoffüberspannung zu untersuchen. Wäre es möglich diese durch geeignete Wahl des Mutterblechs zu steigern, so könnten einerseits die

Stromausbeuten erhöht, andererseits der pH-Wert des Elektrolyten weiter abgesenkt werden.

Einen weiteren Ansatzpunkt stellt die zu Beginn des Verfahrens durchgeführte Fällung der Seltenen Erden dar, wo versucht wird, eine Modifikation, bzw. die Anhebung des pH-Werts mit möglichst geringer Vergrößerung des Laugenvolumens zu erreichen, also Natriumsulfat und Natriumhydroxid in fester Form zuzusetzen.

12. Literatur

- [1] Technologie der Elektrofahrzeuge. Internet: http://www.zukunft-elektroauto.de/pageID_8368725.html (Zugriff: 8.3.2011).
- [2] Richtlinie 2006/66/EG des Europäischen Parlaments und Rates vom 6. September 2006 über Batterien und Akkumulatoren sowie Altbatterien und Alttakkumulatoren und zur Aufhebung der Richtlinie 91/157/EWG. Europäisches Parlament und Rat, (2011), (2006/66/EG), 1 - 22.
- [3] Richtlinie 2008/12/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 11. März 2008 zur Änderung der Richtlinie 2006/66/EG über Batterien und Akkumulatoren sowie Altbatterien und Alttakkumulatoren im Hinblick auf die der Kommission übertragenen Durchführungsbefugnisse. Europäisches Parlament und Rat, (2011), (2008/12/EG), L 76/39 - L 76/40.
- [4] 159. Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Abfallvermeidung, Sammlung und Behandlung von Altbatterien und -akkumulatoren (Batterienverordnung). Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, (2011), (BGBl. II Nr. 159/2008), 1 - 17.
- [5] Weyhe, R.: Stoffliche Verwertung moderner Batteriesysteme. Recycling und Rohstoffe, 3 (2010) 666 - 669.
- [6] Bourget, C. et al.: CYANEX 301 binary extractant systems in cobalt/nickel recovery from acidic sulphate solutions. Hydrometallurgy, 77 (2005) 203 - 218.
- [7] Zhang, P. et al.: Recovery of metal values from spent nickel-metal hydride rechargeable batteries. Journal of Power Sources, 77 (1999) 116 - 122.
- [8] Poscher, A.: Laugung von Nickelmetallhydridakkus zur Wiedergewinnung von Seltenen Erden. Bakkalaureatsarbeit am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, Montanuniversität Leoben, Österreich (2011).
- [9] Kerfoot, D. G. E.: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition. Fort Saskatchewan: VCH Weinheim (1991).

-
- [10] Lupi, C. und Pilone, D.: Electrodeposition of nickel-cobalt alloys: the effect of process parameters on energy consumption. *Minerals Engineering*, 14 (2001) 1403 - 1410.
- [11] Jeffrey, M. I. et al.: The Effect of Additives and Impurities on the Cobalt Electrowinning Process. *Minerals Engineering*, 13 (2011) 1231 - 1241.
- [12] Lupi, C. et al.: Nickel and cobalt recycling from lithium-ion batteries by electrochemical processes. *Waste Management*, 25 (2005) 215 - 220.
- [13] Pradhan, N. et al.: Electrowinning of cobalt from acidic sulphate solutions-effect of chloride ion. *Minerals Engineering*, 14 (2001) 775 - 783.
- [14] Hybinette, N. V.: Separation of metals. US 805969 (1905).
- [15] Tzanetakis, N. und Scott, K.: Recycling of nickel-metal hydride batteries. II: Electrochemical deposition of cobalt and nickel. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79 (2011) 927 - 934.
- [16] Tyroler, G. P und Landolt, C. A.: *Extractive Metallurgy of Nickel and Cobalt*. Phoenix: The Metallurgical Society, Inc. (1988).
- [17] Diaz, G. et al.: Nickel and Iron Removal from concentrated Chloride Solutions by Electrowinning. *Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and clean Technology Rewas 99/1*, Gaballah, I., Hager, J., and Solozabal, R. San Sebastián, Spanien: TMS, Inasmet (1999) 681 - 689.
- [18] Chang, Y. et al.: Removal of iron from acidic leach liquor of lateritic nickel ore by goethite precipitate. *Hydrometallurgy*, 101 (2010) 84 - 87.
- [19] Kargl-Simard, C. et al.: Electrical conductivity and density of $\text{CoSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ solutions in the range of modern cobalt electrowinning electrolytes. *Minerals Engineering*, 16 (2003) 529 - 535.
- [20] Hamann, C. H. et al.: *Elektrochemie*, 3., vollständig überarbeitete Auflage. Weinheim: Wiley-VCH (2011).
- [21] *Praktikum Physikalische Chemie (C-2)*. Internet: https://www.fh-muenster.de/fb1/downloads/laboratorien/pc/PC_6.pdf (Zugriff: 22.7.2011).

-
- [22] Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen. Internet: <http://www.ptc.tugraz.at/leitf.pdf> (Zugriff: 21.7.2011).
- [23] Atkins, P. W.: Kurzlehrbuch Physikalische Chemie. Weinheim: Wiley-VCH (2001).
- [24] Wu, R. et al.: Electrical conductivity and density of NiSO₄/H₂SO₄ solutions in the range of modern nickel electrorefining and electrowinning electrolytes. Journal of Applied Electrochemistry, 33 (2003) 1043 - 1047.
- [25] Kleine Einführung in Mess- und Analyseverfahren. Internet: <https://www.uni-hohenheim.de/lehre370/weinbau/messen/3messen.htm> (Zugriff: 15.3.2011).
- [26] Siebertz, K. et al.: Statistische Versuchsplanung. Heidelberg: Springer (2010).
- [27] Orth, A.: Modellgestützte Versuchsplanung. Eschborn: Umesoft GmbH (2001).
- [28] Zentral zusammengesetzte Versuchspläne. Internet: www.crgraph.de/CCD.pdf (Zugriff: 12.5.2011).
- [29] Lehrstuhl für Mathematik und Statistik: Skriptum zur Vorlesung Statistik. Leoben: Lehrstuhl f. Mathematik und Statistik, Montanuniversität Leoben (2007).
- [30] Umetrics: User Guide and Tutorial to MODDE 7. Kinnelon NJ 07405: Umetrics Inc. (2011).
- [31] Lerneinheit Lack of Fit. Internet: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/daten/multivariate_datanalyse_allg/multivar_datanalyse_allg.vlu/Page/vsc/de/ch/13/anc/daten/multivar_datanalyse_allg/lackoffit.vscml.html (Zugriff: 11.8.2011).
- [32] Residuen Analyse. Internet: <http://stat.ethz.ch/~stahel/courses/regression/regresanal.pdf> (Zugriff: 18.8.2011).

13. Abkürzungsverzeichnis von A–Z

Abkürzung	Erklärung	Einheit
A	Kontrollfläche	cm ²
ANOVA	Analysis of Variance	
a _x	Aktivität	-
C	Elektrische Ladung	1C = 1As
c ⁺ , c ⁻	Konzentration	
E ₀	Elektromotorische Kraft	V
e ₀	Elementarladung	1,602176 · 10 ⁻¹⁹ C
E ₀₀ , E°	Standardelektroden-Potenzial	V
\vec{E}	Feldstärke	V/m
F	Faradaykonstante (96485,33)	C/mol
I	Stromstärke	Ampere
m	Masse	g
M	Molmasse	g/mol
n ⁺ , n ⁻	Molzahl	mol
N _A	Avogadro-Zahl (6,022 · 10 ²³)	Atome pro Mol
P	Leistung	VA
PMMA	Polymethylmetacrylat	-
Q ⁺ , Q ⁻	Ladungsmenge	
R	Gaskonstante (8,3145)	J/(mol·K)
r _l	Radius des solvatisierten Ions	m
SHE	Standardwasserstoffelektrode	-
T	Temperatur	Kelvin
t	Zeit	s
U	Spannung	Volt
\vec{v}_{\max}	Endgeschwindigkeit	cm/s
v ⁺ , v ⁻	jeweilige Endgeschwindigkeit	cm/s
z	Ladung	-
z, z ⁺ , z ⁻	Ionenwertigkeit	-
η	Zähigkeit	kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹

14. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der ermittelten Ergebnisse für pH = 3 [15].....	17
Tabelle 2: Parameterauflistung für die Aufbereitung von Ätzlösungen [17]	19
Tabelle 3: Parameterauflistung für die Produktion von Fe/Ni-Legierungen aus Stein [17]...20	
Tabelle 4: ICP-MS/AAS-Analyse der Ausgangslösung vor der Fällung der Seltene Erden.....	23
Tabelle 5: Fällungsversuche mit verwendeten Volumina an Urlösung und Additiven	23
Tabelle 6: ICP-MS/AAS-Analyse der Ausgangslösung nach der Fällung der Seltene Erden.....	24
Tabelle 7: RFA-Ergebnis (Mittelwert der drei Niederschläge)	24
Tabelle 8: Massenbilanz auf Grund aller Analyseergebnisse.....	26
Tabelle 9: Massenbilanz auf Grund der ICP-MS-Analysen und theoretische Berechnung der Feststoffzusammensetzung	27
Tabelle 10: EDX-Analyse des ausgefallenen Feststoffes.....	30
Tabelle 11: Messergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchung bei variierenden Elektrolyttemperaturen.....	36
Tabelle 12: Berechnung der Spannungsabfälle	39
Tabelle 13: Potenziale der Referenzelektrode gegenüber einer Standardwasserstoffelektrode.....	41
Tabelle 14: Versuchsplan und Ergebnisse der Elektrolyseversuche	49
Tabelle 15: Berechnung der theoretischen Abscheidedauer für eine vollständige Abscheidung.....	54
Tabelle 16: Theoretische Elektrolysedauer unter Annahme einer durchschnittlichen Molmasse	56
Tabelle 17: Stromausbeute des Langzeitversuches	57
Tabelle 18: ANOVA-Tabelle für das Modell mit nicht signifikanten Faktoren.....	63
Tabelle 19: Zahlenwerte der Koeffizienten mit Konfidenzintervallen und Wahrscheinlichkeiten	66
Tabelle 20: Berechneter Leistungs- und Energiebedarf.....	79
Tabelle 21: Berechnung der benötigten Mole H ⁺ -Ionen zur erneuten Laugung eines Akkus	80
Tabelle 22: REM/EDX-Analyse (Feststoff Langzeitversuch)	82
Tabelle 23: Erweiterung des ursprünglichen Versuchsplanes.....	II
Tabelle 24: REM/EDX-Analyse (Feststoff 1).....	VI
Tabelle 25: REM/EDX-Analyse (Feststoff 3).....	VII
Tabelle 26: REM/EDX-Analyse (Feststoff 5).....	IX
Tabelle 27: REM/EDX-Analyse (Feststoff 7).....	X
Tabelle 28: REM/EDX-Analyse (Feststoff 9).....	XI
Tabelle 29: REM/EDX-Analyse (Feststoff 19).....	XII

Abbildung 1: Darstellung der Energiedichte in Abhängigkeit der Leistungsdichte diverser Akkumulatortypen [1].....	3
Abbildung 2: Weltweiter Verkauf von wiederaufladbaren Akkumulatoren [5].....	4
Abbildung 3: Angestrebter Verfahrenszyklus	5
Abbildung 4: Einfluss von Additiven und Temperatur auf die Stromausbeute [10]	7
Abbildung 5: Einfluss der Temperatur und der Pufferzugabe auf die Stromausbeute [10] ..	8
Abbildung 6: Einfluss des Diaphragmas auf die Stromausbeute [10].....	8
Abbildung 7: Stromausbeute und spezifischer Energieverbrauch in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Temperatur	9
Abbildung 8: Stromdichte-Potenzialkurve und Massenänderung für die Co-Abscheidung auf Gold [11]	10
Abbildung 9: Einfluss des pH-Wertes auf das Abscheidungsverhalten von Cobalt [11].....	10
Abbildung 10: Einfluss des pH-Wertes auf die Stromausbeute bei 60 °C [11].....	11
Abbildung 11: Effekt der Temperatur auf die berechnete Stromdichte bei der Co-Abscheidung [11]	12
Abbildung 12: Stromausbeute als Funktion der Stromdichte bei unterschiedlichen Temperaturen [11]	12
Abbildung 13: Stromausbeute als Funktion der Potentialdifferenz gegenüber der SHE [11]	13
Abbildung 14: Einfluss der Cobalt-Konzentration auf die Stromdichte [11]	14
Abbildung 15: Diffraktogramme des Niederschlages für unterschiedliche Stromdichten [15]	17
Abbildung 16: Fließbild der ROSEL-Zelle [17]	19
Abbildung 17: Fließbild des Herstellungsprozesses einer Ni/Fe-Legierung aus Stein [17]	20
Abbildung 18: Schema der Akkuzerkleinerung	21
Abbildung 19: Versuchsaufbau bei der Laugung	22
Abbildung 20: Theoretischer [18] und praktischer Versuchsaufbau zur Goethitfällung	28
Abbildung 21: Elektronenbild des ausgefallenen Feststoffes	29
Abbildung 22: Leitfähigkeitsmessbrücke [23].....	33
Abbildung 23: Wheatstone'sche Brückenschaltung [20]	33
Abbildung 24: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Metall- und Säurekonzentration [19] ..	34
Abbildung 25: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur [19]	35
Abbildung 26: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Schwefelsäurekonzentration [19]	35
Abbildung 27: Abhängigkeit der Dichte von der Cobaltkonzentration [19]	35
Abbildung 28: Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur	37
Abbildung 29: Widerstand in Abhängigkeit der Elektrolyttemperatur bei unterschiedlichen Elektrodenabständen	37
Abbildung 30: Schematische Darstellung einer Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode [25]	41
Abbildung 31: Grafische Darstellung der Extrapolation von U_{ref}	42
Abbildung 32: Potentiostat mit Messnotebook a) und Zelle mit Referenzelektrode b)	43
Abbildung 33: Stromdichte-Potenzial-Verlauf für Edelstahl	44
Abbildung 34: Vergrößerte Darstellung des Bereiches mit lokalen Maxima	44
Abbildung 35: Quadratisches Beschreibungsmodell mit zwei Faktoren [26]	46
Abbildung 36: Designregion des Central-Composite-Face-Modells [MODDE 7]	47
Abbildung 37: Designregion des CCC-Modells [26]	48
Abbildung 38: Versuchsaufbau für die Elektrolyseversuche	50
Abbildung 39: Elektrodenpaket mit Abstandhalter	51
Abbildung 40: Tiefenfilter mit ausgefallenem Feststoff (braun-orange) während der Elektrolyse	52
Abbildung 41: Schematischer Schaltplan für die Stromversorgung, Spannungs- und Strommessung.....	52
Abbildung 42: Probe in einer Kunststoffhalterung für das senkrechte Einbetten	54
Abbildung 43: pH-Wert-Änderung während des Langzeitversuches	56
Abbildung 44: Beobachteter Spannungsverlauf des Langzeitversuches	57
Abbildung 45: Grafische Darstellung der wichtigsten Parameter zur Modellbeschreibung [31].....	61
Abbildung 46: Zusammenfassung der Parameter für die optimale Modellanpassung des Qualitätsmerkmals Stromausbeute	62

Abbildung 47: Grafische Darstellung der ANOVA für das Qualitätsmerkmal Stromausbeute	64
Abbildung 48: Grafische Darstellung des Lack of Fit	64
Abbildung 49: Skalierte und zentrierte Koeffizienten für das Qualitätsmerkmal Stromausbeute mit den zugehörigen Konfidenzintervallen	65
Abbildung 50: Auftragung der beobachteten Werte gegen die Prognose	66
Abbildung 51: Skalierte und zentrierte Koeffizienten für das Qualitätsmerkmal Stromausbeute nach Ausschluss nicht signifikanter Koeffizienten	67
Abbildung 52: Grafische Darstellung des Lack of Fit für das Qualitätsmerkmal Stromausbeute	68
Abbildung 53: Wechselwirkungsdiagramm	69
Abbildung 54: Doppellogarithmisches Diagramm der Normalverteilung aufgetragen gegen studentisierte Residuen	70
Abbildung 55: Grafische Darstellung des Vorhersagemodells (Basis = 17 Versuche)	71
Abbildung 56: Grafische Darstellung des Vorhersagemodells (Basis = 21 Versuche)	72
Abbildung 57: Abhängigkeit der Stromausbeute von der Temperatur und der Stromdichte (Basis = 17 Versuche)	75
Abbildung 58: Abhängigkeit der Stromausbeute von der Temperatur und der Stromdichte (Basis = 21 Versuche)	76
Abbildung 59: Beispiele kathodischer Niederschläge	77
Abbildung 60: Spannungsverlauf von Versuch 16	78
Abbildung 61: Gestripptes Kathodenblech des Langzeitversuches	81
Abbildung 62: Elektronenbild des Feststoffes aus dem Langzeitversuch	81
Abbildung 63: Elementverteilungen Langzeitversuch	82
Abbildung 64: Versuchspunktübersicht (von oben nach unten 1, 2 und 3 cm Elektrodenabstand)	I
Abbildung 65: Doppellogarithmisches Diagramm der gegen studentisierte Residuen aufgetragenen Normalverteilung	II
Abbildung 66: Vergleich des Feststoffes aus Versuch 21 mit einem typisch porösen Niederschlag aus Versuch 13	III
Abbildung 67: Spannungsverläufe einiger Versuche	V
Abbildung 68: Elektronenbild (Versuch 1)	VI
Abbildung 69: Elementverteilungen (Versuch 1)	VI
Abbildung 70: Elektronenbild (Versuch 3)	VII
Abbildung 71: Elementverteilungen (Versuch 3)	VII
Abbildung 72: Elektronenbild (Versuch 5)	VIII
Abbildung 73: Elementverteilungen (Versuch 5)	VIII
Abbildung 74: Elektronenbild (Versuch 7)	IX
Abbildung 75: Elementverteilungen (Versuch 7)	X
Abbildung 76: Elektronenbild (Versuch 9)	X
Abbildung 77: Elementverteilungen (Versuch 9)	XI
Abbildung 78: Elektronenbild (Versuch 19)	XI
Abbildung 79: Elementverteilungen (Versuch 19)	XII

15. Anhang

Der Anhang beinhaltet die Erweiterung des Versuchsplanes, die grafische Darstellung der gemessenen Spannungsverläufe sowie die Analyse ausgewählter Feststoffe.

15.1 Erweiterter Versuchsplan

An dieser Stelle soll die Erweiterung des Versuchsplanes näher erläutert werden. Die Auswahl der weiteren Versuchspunkte erfolgte auf Basis der folgenden drei Diagramme (Abbildung 64). Zu sehen sind die Versuchspunkte, aufgetragen für die jeweiligen Elektrodenabstände.

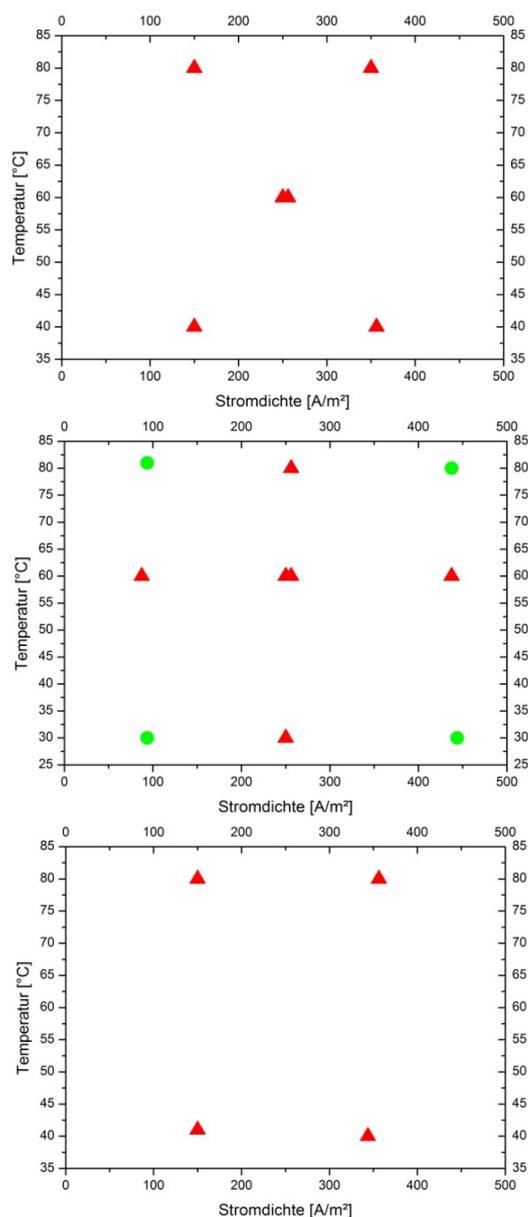


Abbildung 64: Versuchspunktübersicht (von oben nach unten 1, 2 und 3 cm Elektrodenabstand)

In Rot dargestellt sind jene, welche im von MODDE 7 ausgegebenen Versuchsplan enthalten sind. Grün symbolisiert die neu hinzugefügten Versuchspunkte (ohne Wiederholversuch). Sie werden auf Grund der Unabhängigkeit der Stromausbeute vom Elektrodenabstand einheitlich bei 2 cm Distanz zwischen den Elektroden ausgeführt und charakterisieren sowohl niedrigste als auch höchste Einstellwerte der Stromdichte und Temperatur, um die Randbereiche des Versuchsraumes besser untersuchen zu können. Somit umfasst der erweiterte Versuchsplan 22 Versuche, da eine Wiederholung des Versuches 11 (Versuch 18) stattfand.

Tabelle 23: Erweiterung des ursprünglichen Versuchsplanes

Versuchsnummer	Run Order	Temperatur [°C]	Stromdichte [A/m ²]	Elektrodenabstand [m]	Masse [g]	Stromausbeute [%]
18	18	60	87,5	0,02	0,33	54,63
19	19	30	93,75	0,02	0,51	78,80
20	20	30	443,75	0,02	1,96	63,98
21	21	80	93,75	0,02	0,5	77,25
22	22	80	437,5	0,02	1,93	63,90

Die statistische Auswertung des Versuchsplanes ergibt, unter Einbeziehungen sämtlicher durchgeführter Versuche und unter Beibehaltung der Faktoren und Faktorwechselwirkungen wie aus Punkt 0, eine unzureichende Modellanpassung. Wie Abbildung 65 zeigt, ist der Versuch 21 als Ausreißer zu werten. Wird dieser nicht in die Auswertung inkludiert, so erhält man eine durchwegs bessere Anpassung des Modells an die Versuchsreihe.

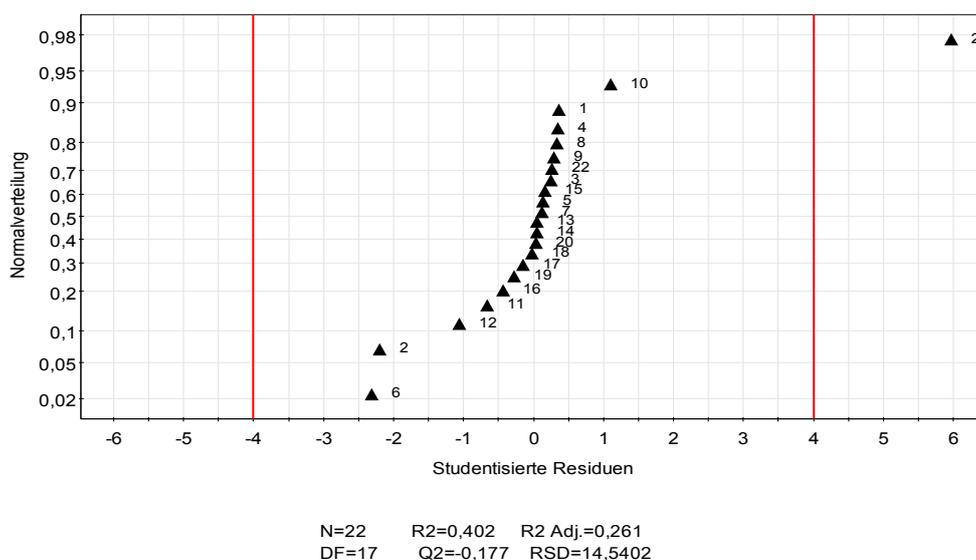


Abbildung 65: Doppellogarithmisches Diagramm der gegen studentisierte Residuen aufgetragenen Normalverteilung

Dieses Vorgehen kann darin begründet werden, dass die Abscheidungsprodukte sämtlicher bei 80 °C und niedrigen Stromdichten (bis 150 A/m²) durchgeführten Versuche eine deutlich andere Morphologie aufwiesen als dies bei höheren Stromdichten der Fall war. Abbildung 66 zeigt den optischen Vergleich zwischen dem aus Versuch 21 erhaltenen Feststoff und einem leicht dendritischen aus Versuch 13, wobei dieser stellvertretend für einen Großteil der Versuche zu sehen ist.

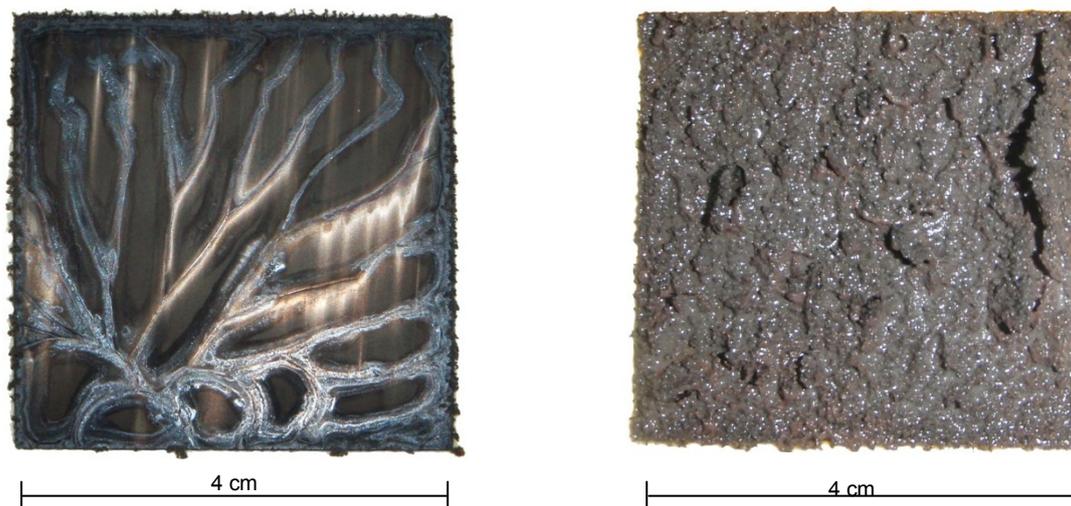
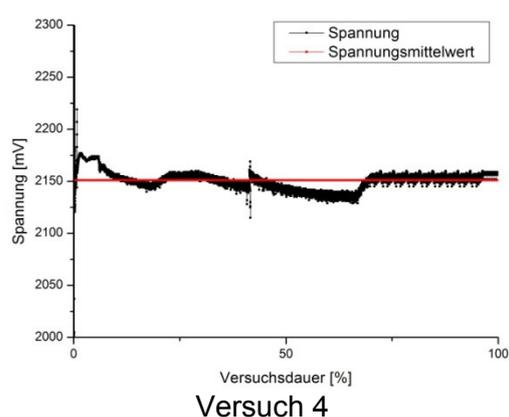
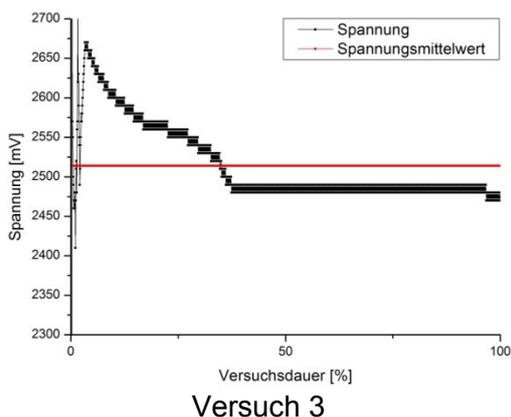
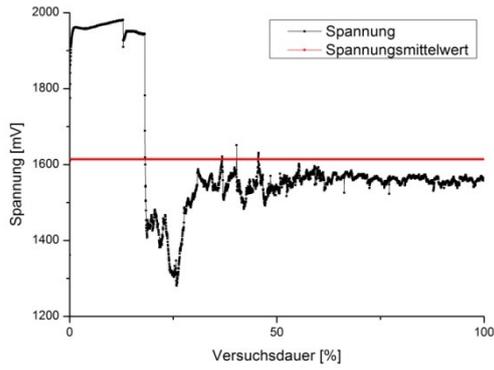


Abbildung 66: Vergleich des Feststoffes aus Versuch 21 mit einem typisch porösen Niederschlag aus Versuch 13

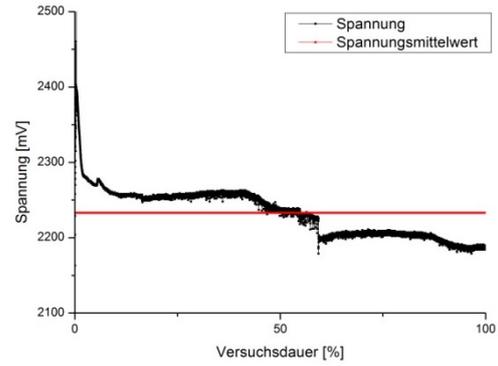
15.2 Spannungsverläufe

In Abbildung 67 sind sämtliche aufgezeichneten Spannungsverläufe dargestellt. Zu erkennen ist, dass die bei gleichen Parametern durchgeführten Versuche wie z.B. 15, 16 und 17 ähnliche Spannungsverläufe aufweisen. Die Versuche bei einer Temperatur von 80 °C wie 4, 6, 8, 10 und 22 zeigen deutlich andere Kurvenverläufe. Sie sind jedoch nur bedingt untereinander vergleichbar, da die Einstellwerte teilweise nicht ident waren.

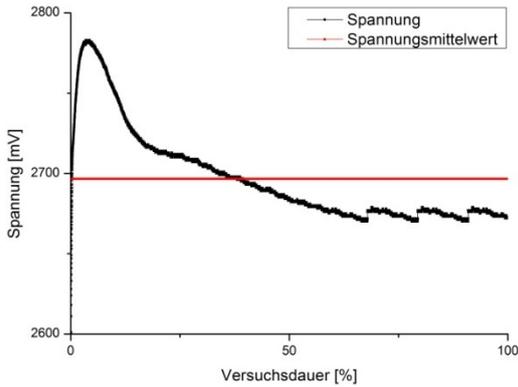




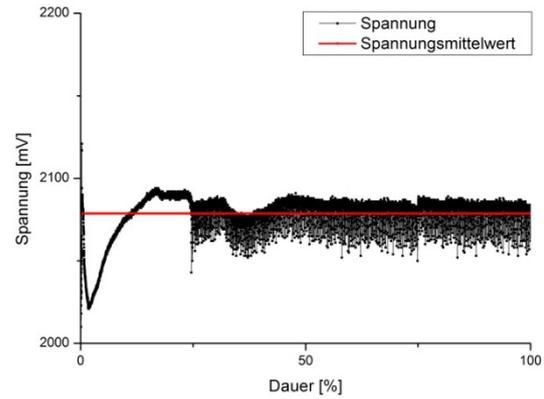
Versuch 6



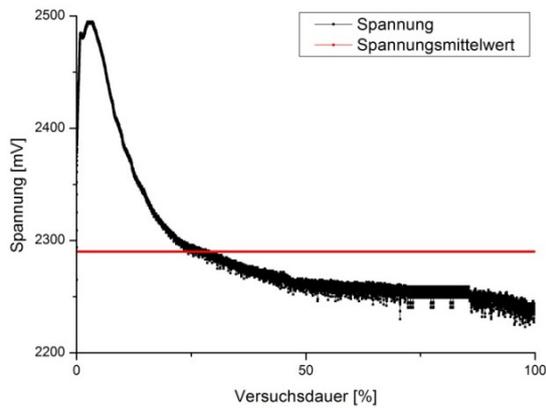
Versuch 8



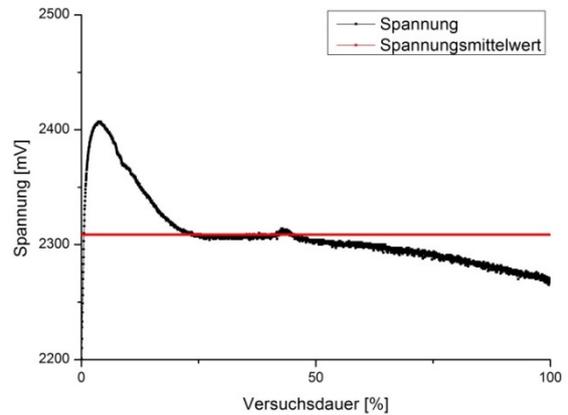
Versuch 9



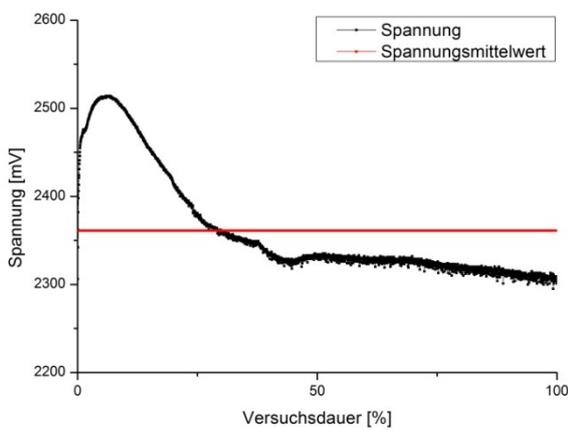
Versuch 10



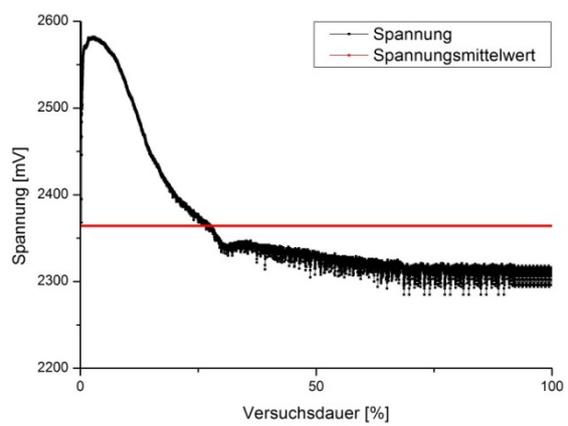
Versuch 13



Versuch 14



Versuch 15



Versuch 16

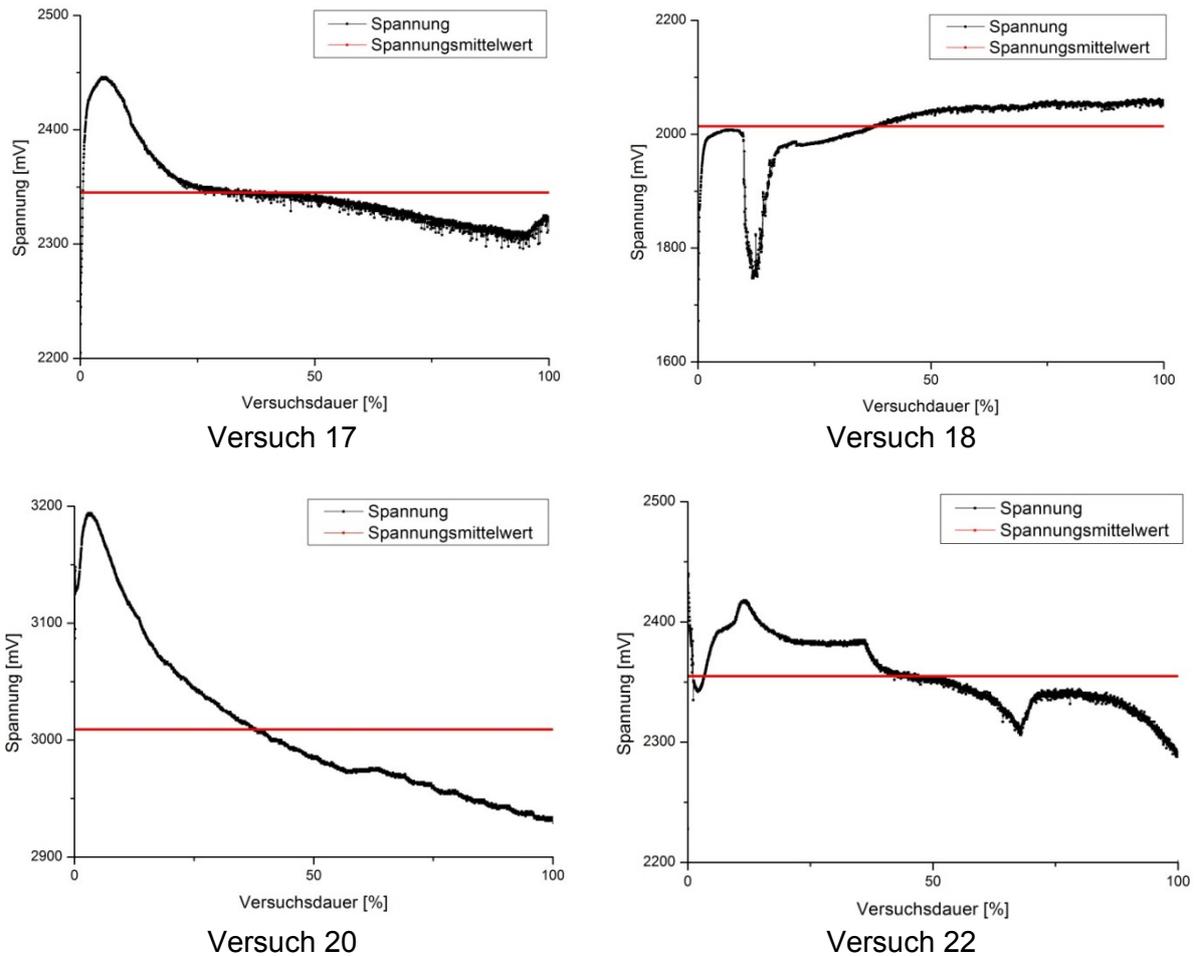


Abbildung 67: Spannungsverläufe einiger Versuche

15.3 Analyse der Feststoffe

Die Analyse, der bei der Elektrolyse gewonnenen Feststoffe, beschränkt sich auf jene Versuche mit den höchsten Stromausbeuten und den Langzeitversuch und wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop des Instituts für Metallkunde der Montanuniversität Leoben durchgeführt. Sämtliche REM/EDX-Analysenergebnisse sind in Massenprozent ausgewiesen.

15.3.1 Versuch 1

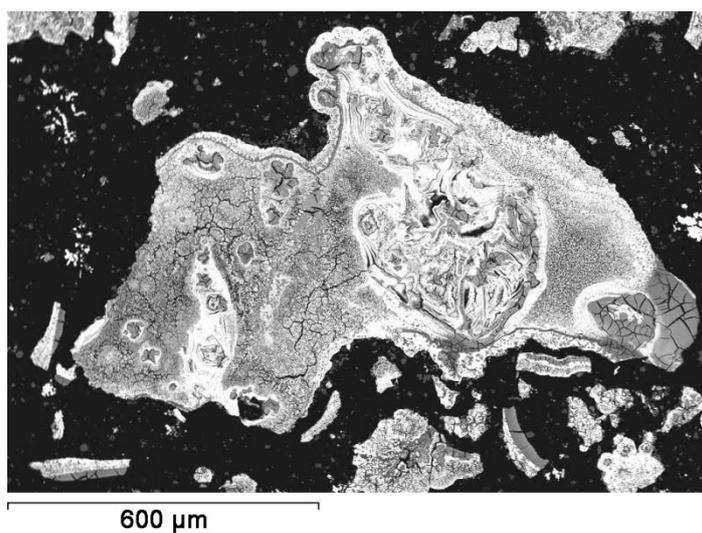


Abbildung 68: Elektronenbild (Versuch 1)

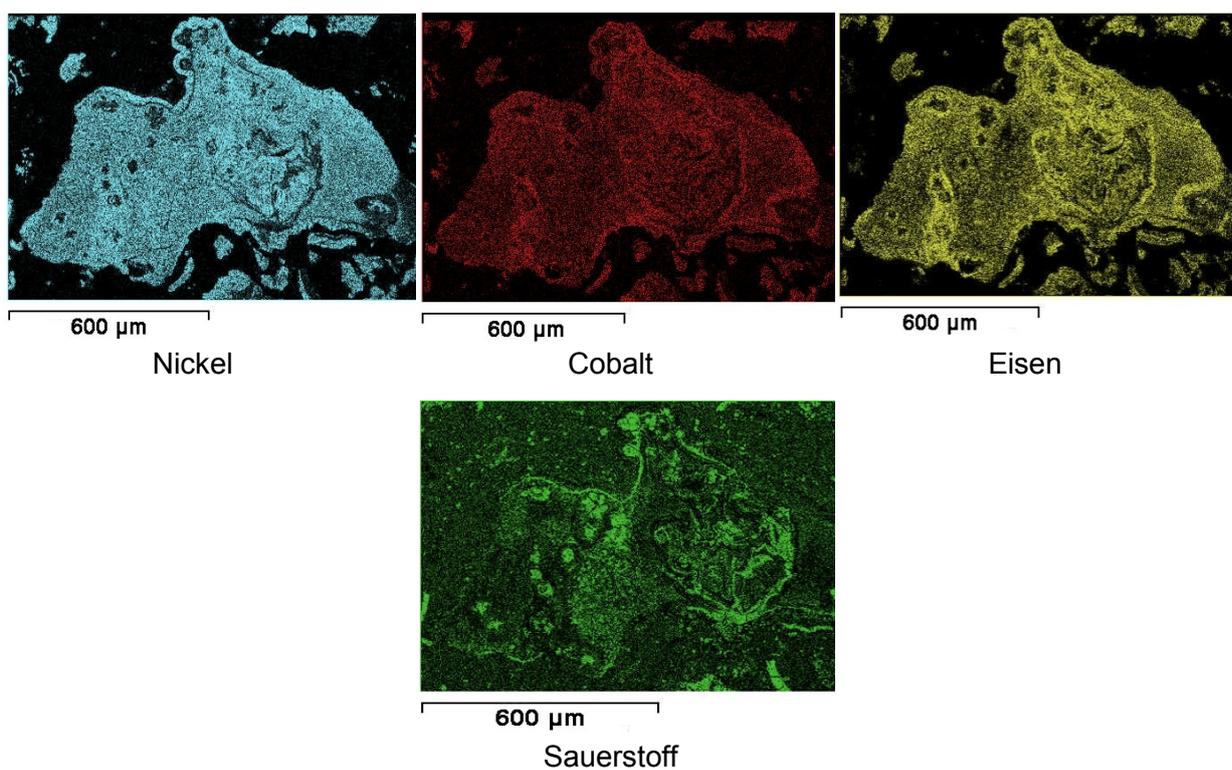


Abbildung 69: Elementverteilungen (Versuch 1)

Tabelle 24: REM/EDX-Analyse (Feststoff 1)

O	Na	Al	Si	S	Cl	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
20,02	0,92	2,38	0,86	0,99	0,57	0,23	21,71	5,64	40,26	2,45	3,98

15.3.2 Versuch 3

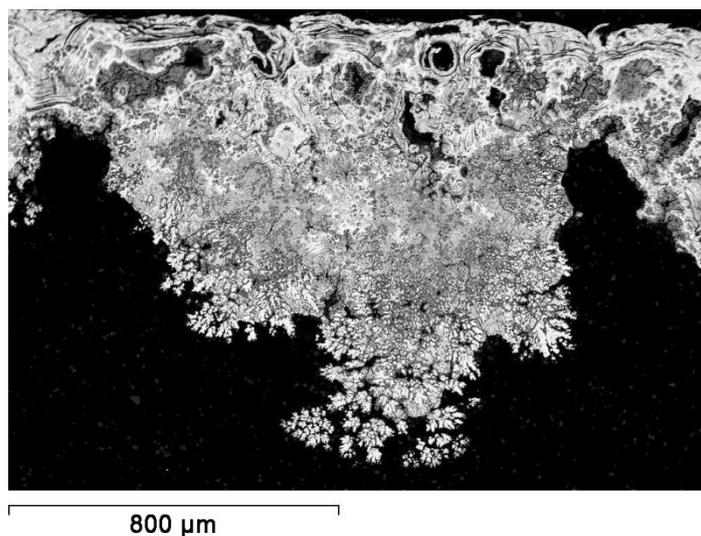


Abbildung 70: Elektronenbild (Versuch 3)

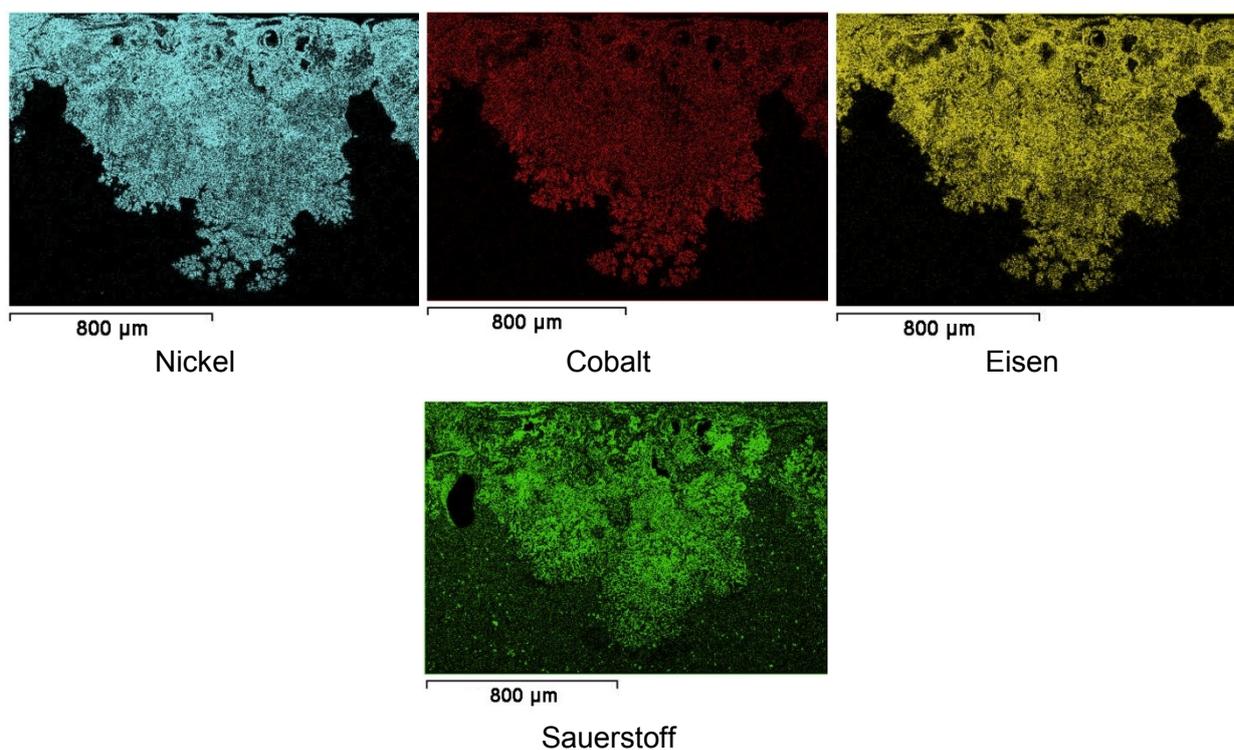


Abbildung 71: Elementverteilungen (Versuch 3)

Tabelle 25: REM/EDX-Analyse (Feststoff 3)

O	Na	Al	Si	S	Cl	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
20,77	1,04	2,83	1,14	0,99	0,67	0,47	19,24	5,86	39,54	3,77	3,68

15.3.3 Versuch 5

Das Elektronenbild aus Abbildung 72 zeigt eine pulverförmige Probe des Feststoffes aus Versuch 5. Dieser konnte nicht als kompaktes Blech von der Kathode gestrippt werden.

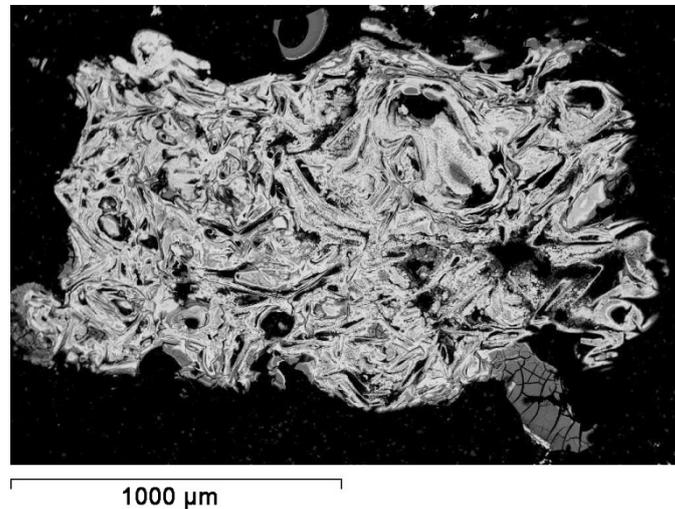


Abbildung 72: Elektronenbild (Versuch 5)

Neben einer homogenen Elementverteilung über große Teile des Feststoffpartikels, lassen sich höhere Sauerstoffkonzentrationen in den dunkelgrauen Bereichen des Elektronenbilds erkennen. Ähnliche Strukturen weisen der Feststoff des Langzeitversuchs sowie jener aus Versuch 19 auf.

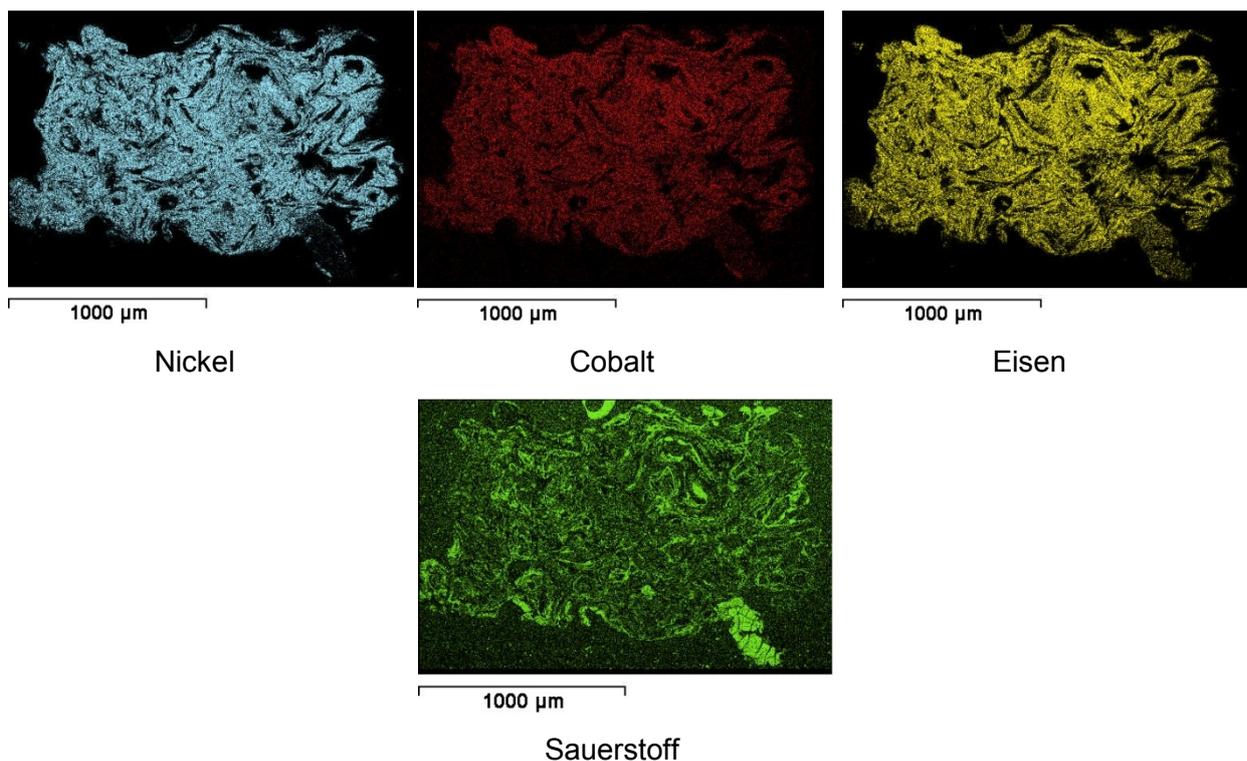


Abbildung 73: Elementverteilungen (Versuch 5)

Tabelle 26: REM/EDX-Analyse (Feststoff 5)

O	Na	Al	Si	S	Cl	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
18,45	0,60	1,83	0,63	1,09	0,40	0,38	21,66	5,01	44,28	2,69	2,96

15.3.4 Versuch 7

Die senkrecht eingebettete Probe zeigt dendritisches und inhomogenes Wachstum, sowie die Anwesenheit von Porosität.

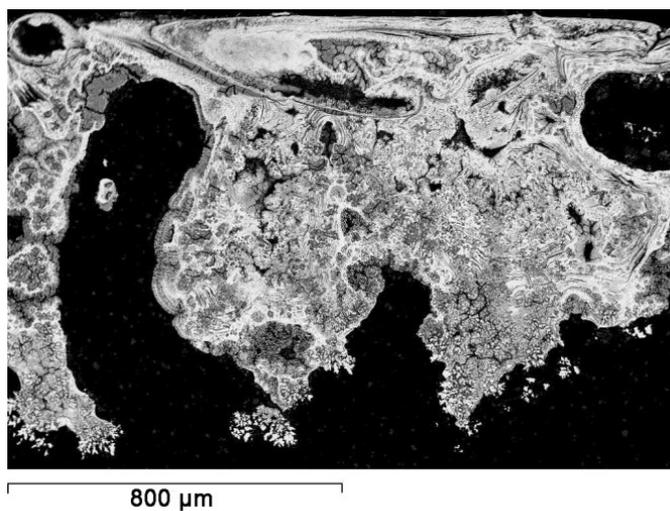
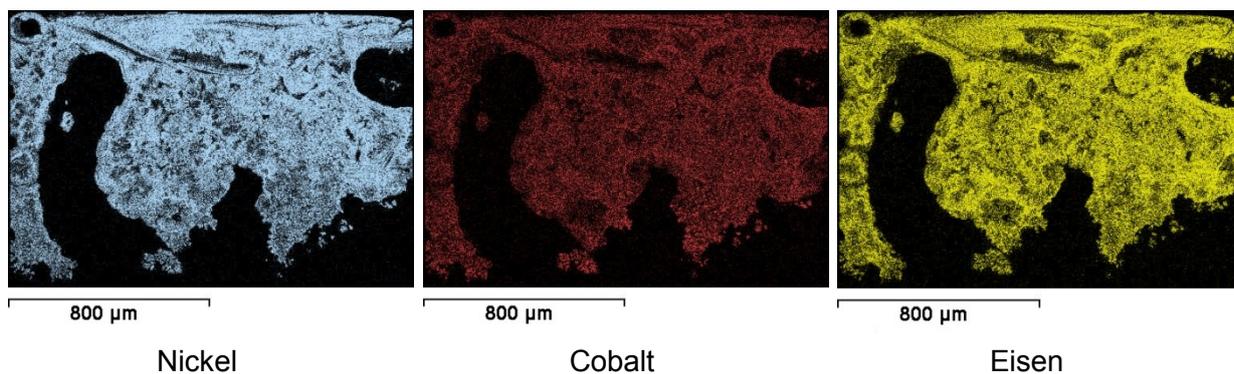
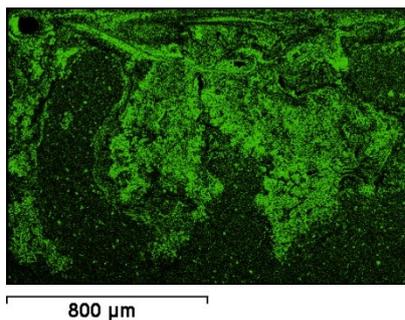


Abbildung 74: Elektronenbild (Versuch 7)

Im Gegensatz zum Feststoff des Langzeitversuches, weist der kathodische Niederschlag aus Versuch 7, wie aus Abbildung 75 zu erkennen ist, eine homogenere Elementverteilung auf.





Sauerstoff

Abbildung 75: Elementverteilungen (Versuch 7)

In der REM/EDX-Analyse der Probe sind deutlich höhere Metallgehalte zu sehen. Neben Nickel, Cobalt und Eisen konnten auch Gehalte an Kupfer, Zink und Aluminium nachgewiesen werden. Der Anteil an Sauerstoff ist dennoch sehr groß.

Tabelle 27: REM/EDX-Analyse (Feststoff 7)

O	Na	Al	Si	S	Cl	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
19,94	0,78	2,23	0,91	0,90	0,53	0,59	19,84	5,04	42,58	3,46	3,19

15.3.5 Versuch 9

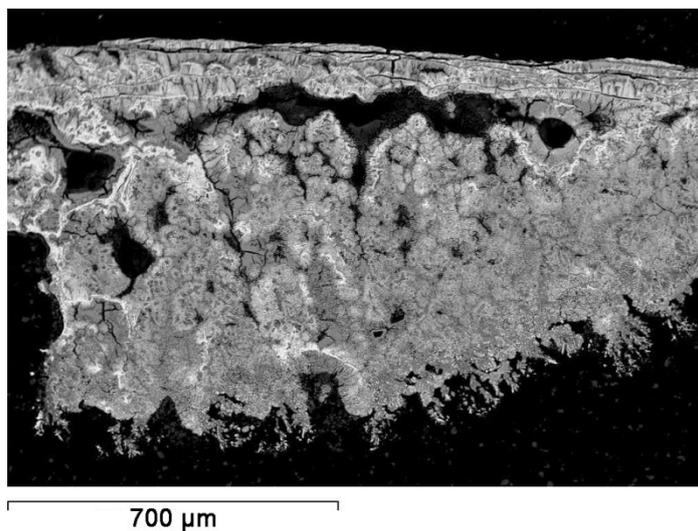


Abbildung 76: Elektronenbild (Versuch 9)

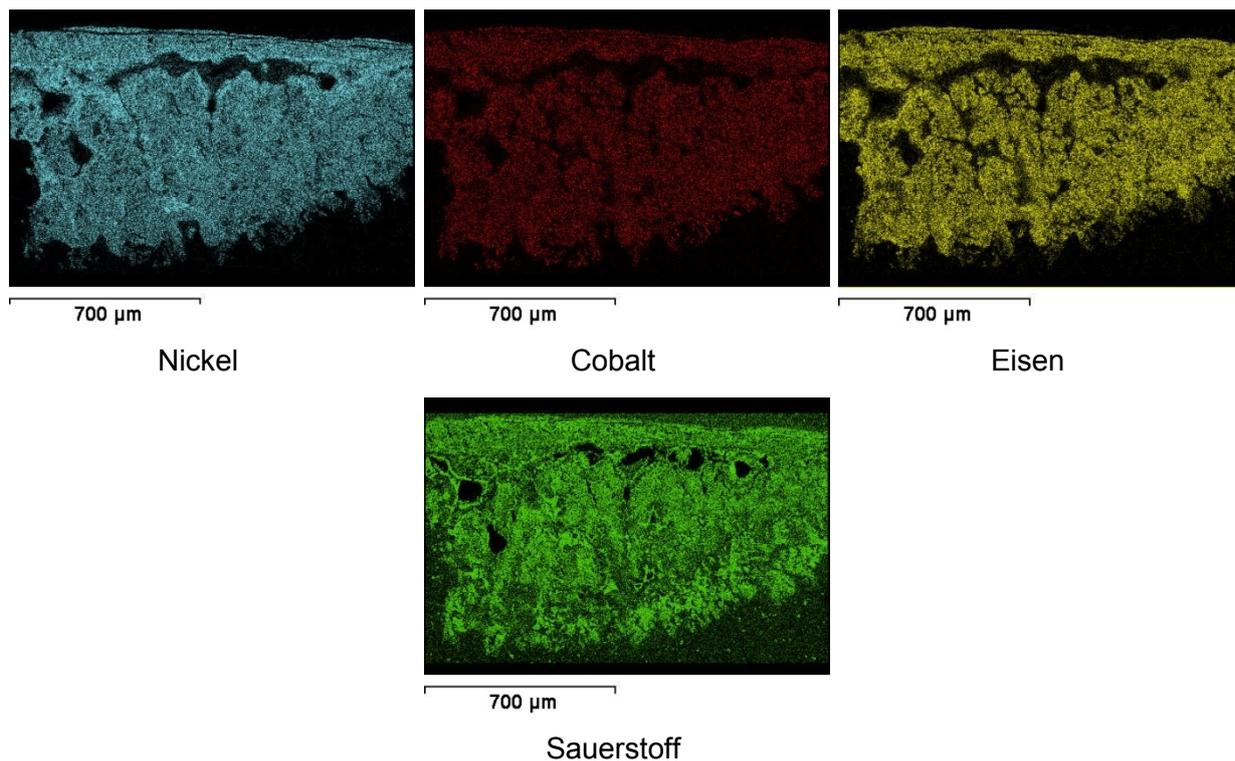


Abbildung 77: Elementverteilungen (Versuch 9)

Tabelle 28: REM/EDX-Analyse (Feststoff 9)

O	Na	Al	Si	S	Cl	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
25,78	1,02	1,71	0,83	1,33	0,99	0,94	17,71	4,51	39,46	2,94	2,77

15.3.6 Versuch 19

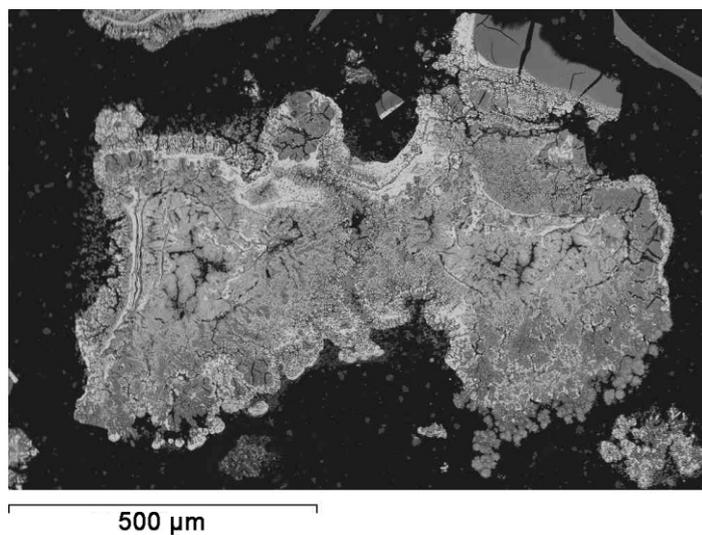


Abbildung 78: Elektronenbild (Versuch 19)

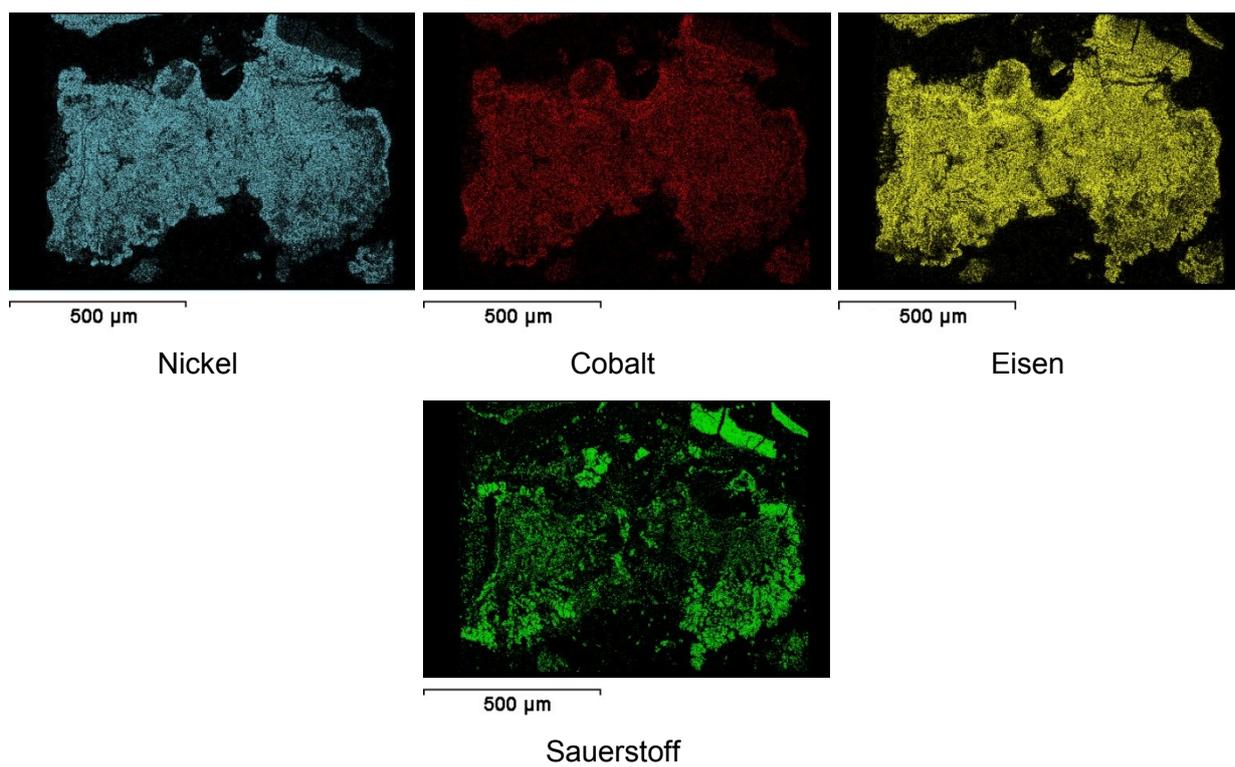


Abbildung 79: Elementverteilungen (Versuch 19)

Tabelle 29: REM/EDX-Analyse (Feststoff 19)

O	Na	Al	Si	S	Cl	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
24,79	0,81	2,91	1,02	1,55	0,71	0,24	20,74	5,08	34,36	3,35	4,44