

Entwicklung einer magnetisch stabilisierbaren Wirbelschichtelektrode auf Basis elektrojeteter Kompositpartikel

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

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

genehmigte
DISSERTATION

von
M. Sc. Marvin Klaiber
aus Hausen ob Verena

Referent: Prof. Dr.-Ing. Matthias Franzreb
Korreferent: Prof. Dr. Jörg Lahann
Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juni 2023

Für meine Eltern Steffi und Maik und meinen Bruder Jonas

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. Jörg Lahann dafür, dass er mir die besondere Möglichkeit gab, meine Promotion in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen. In dieser Zeit konnte ich sehr viel von ihm lernen, allem voran eine gute wissenschaftliche Praxis. Vielen Dank für die große Freiheit bei der Wahl meiner Projekte, die Unterstützung in allen Phasen dieser Arbeit und die Möglichkeit gleich zweimal an der University of Michigan zu forschen.

Gleichauf möchte ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Matthias Franzreb für die Übernahme der Co-Betreuung bedanken und dafür, dass er immer ein offenes Ohr bei Fragen hatte. Sein freundliches Verhalten und sein vorbildlicher Umgang gegenüber seinen Mitmenschen prägen das Arbeitsklima am gesamten Institut für Funktionelle Grenzflächen.

Besonders möchte ich mich bei M. Sc. Katharina Cu dafür bedanken, dass sie stets eine zuverlässige und strukturierte Kooperationspartnerin war. Das Arbeiten im Labor wurde dadurch sehr viel angenehmer. Das zeitgleiche Verfassen unserer Dissertationen hat mich sehr motiviert und das Schreiben sehr viel schöner gestaltet.

Ich möchte mich bei Dr.-Ing. André Tschöpe bedanken, der weit mehr als nur ein guter Kooperationspartner war. Als guter Freund und Mitbewohner, hatte ich mit ihm immer einen erfahrenen Doktoranden und später einen Postdoc als Ansprechpartner bei Fragen rund um meine Promotion.

Gleichsam bedanke ich mich bei den Studierenden, die in Form einer Abschlussarbeit oder als HiWi zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Vielen Dank an M. Sc. Theresa Hauth, B. Sc. Sebastian Putz, M. Sc. Isabel Waibel, B. Sc. Annika Kugel, B. Sc. Felix Mecklenburg, B. Sc. Felix Stierle, Herr Jaime Valdez Ixta und Herr Antonio Reichert für die durchweg hervorragende Arbeit. Ich hatte großes Glück mit fachlich so hervorragenden und menschlich so großartigen Studierenden zusammenarbeiten zu dürfen.

Weiter gilt mein Dank den Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe am KIT und in Michigan. Besonders danke ich Dr. Dylan Neale, Dr. Seongjun Moon, M. Sc. Ava Mauser, M. Sc. Jonathan Gerszberg und Dr. Ayşe Muñiz, die meine Aufenthalte an der University of Michigan sowohl im Labor als auch im privaten Umfeld sehr angenehm gestaltet haben. Dr. Jason Gregory danke ich dafür, dass er sich die Zeit genommen hat mir vieles im Labor zu zeigen, obwohl er selbst sehr beschäftigt war.

Mit Dr. Julio Diaz habe ich außerhalb des Labors in Michigan einen guten Freund

gewonnen.

Ich danke der gesamten AG Franzreb für die Aufnahme in eine zusätzliche Arbeitsgruppe und für die vielen, leckeren Kuchen, die ich während meiner Zeit am IFG essen durfte. Besonders danke ich Dr.-Ing. Ruijie Tan, die mit ihren tiefgründigen Gesprächen und ihren kritischen Fragen zum Leben meinen Arbeitsalltag interessant gestaltete. Das gemeinsame Badminton spielen brachte einen hervorragenden Ausgleich zur geistigen Arbeit. Ebenso danke M. Sc. Sefkan Kendir für die zahlreichen 3D-gedruckten Rahmen, die meine Forschung beschleunigten und für das manchmal sehr intensive Joggen nach der Arbeit zusammen mit B. Sc. Dominik Moosmann, dem niemand im Sprinten das Wasser reichen kann. Zusammen mit M. Sc. Laura Kuger und B. Sc. Andreas Ehrismann nahmen wir an der badischen Meile teil, was ich nie vergessen werde. Großer Dank geht an M. Sc. Juliane Diehm, die mir bei Fragen zum Thema IT immer sofort half.

Dr. David Stenzel danke ich für die abwechslungsreichen Mittagspausen, die einmal wöchentlich eine willkommene Unterbrechung des Arbeitsalltags darstellten.

Ich danke Dr. Judith Witte für die zahlreichen, hilfreichen Ratschläge zur Durchführung dieser Doktorarbeit. Durch unsere wöchentlichen Accountability-Partner Meetings, wurde ich nicht nur motiviert, sondern meine Projekte bekamen auch mehr Struktur.

Ich danke Dr. Matthias Schwotzer für die Hilfe am SEM sowie die große Neugier und Motivation, wenn es darum ging neue Proben zu untersuchen, Prof. Dr. Ute Schepers und Dr. Xenia Kempter für die Unterstützung bei der Konfokalmikroskopie in der Anfangsphase meiner Promotion, M. Sc. Jonas Kaltenbach für den gemeinsamen Dreh eines Lehrvideos zum Einbetten von Proben in Epoxidharz, der mir sehr viel Freude bereitete, Dipl.-Ing. Frank Kirschhöfer für Unterstützung bei HPLC Versuchen im Rahmen der Bachelorarbeit von B. Sc. Sebastian Putz, Dr. Nadja Werling und Prof. Dr. Katja Emmerich für das Durchführen kalorimetrischer Untersuchungen, M. Sc. Felix Krause für das Beibringen, wie man Proben in Epoxidharz einbettet und schleift, Dr. Stefan Heißler für die Durchführung der Raman-Spektroskopie und M. Sc. Lukas Englert für die Analyse meiner Proben mittels Mikro-Computertomographie.

Dr. Mirella Wawryszyn danke ich für die angenehme Zeit als Büropartnerin und M. Sc. Ilona Wagner für die netten Gespräche auf dem Weg in die Labore und dem zufälligen, aber erstaunlich häufig vorkommenden Tragen derselben Kleidungsfarben.

Frau Astrid Biedermann danke ich für die großartige organisatorische Unterstützung, ohne die es am IFG sicher chaotisch geworden wäre.

Dr. Angela Weiss danke ich für die Beantwortung meiner vielen Fragen.

Ich möchte allen danken, die mich während meiner Promotion begleitet und unterstützt haben und hier nicht aufgezählt wurden.

Allen voran danke ich aber meiner Familie meinen Eltern Steffi und Maik und meinem Bruder Jonas für die bedingungslose Unterstützung, ohne die es nicht zu dieser Arbeit gekommen wäre.

Zusammenfassung

Wirbelschichtelektroden eignen sich aufgrund ihres besonders hohen Oberfläche-Volumen-Verhältnisses für ein breites Spektrum elektrochemischer Reaktionen. Zusätzlich weisen diese fluidisierten Elektroden eine Toleranz gegenüber Feststoffkontaminationen und Gasblasen im Reaktionsraum auf. Im Vergleich zu anderen Reaktortypen, wie beispielsweise Festbettreaktoren, weisen Wirbelschichtreaktoren einen außergewöhnlich hohen Wärme- und Stoffaustausch vor und besitzen einen von der Strömungsgeschwindigkeit nahezu unabhängigen axialen Druckverlust. Des Weiteren zeichnen sich Wirbelschichtreaktoren durch geringe Betriebskosten, eine geringe Fehleranfälligkeit des Betriebes und ein homogenes Mischen des Reaktionsraumes aus. Besonders komplex ist beim Einsatz von Wirbelschichtelektroden die Vereinigung der drei Punkte I) Fluidisierbarkeit der Partikel, II) Transport der elektrischen Ladung innerhalb der Partikelelektrode und III) Inertheit des Elektrodenmaterials gegenüber Sekundärreaktionen. Insbesondere ein ausreichender Kontakt zwischen den Partikeln der Wirbelschicht bildet dabei eine Herausforderung. Eine mögliche Lösung bietet die magnetische Stabilisierung der Wirbelschicht, die jedoch die Verwendung magnetischer Elektrodenmaterialien erfordert. Die Synthese von Elektrodenpartikeln mit hoher magnetischer Suszeptibilität ist dennoch nach wie vor eine Herausforderung. Ziel dieser Dissertation war daher die Entwicklung einer Wirbelschichtelektrode, welche I) fluidisiert werden kann, II) sich zur Verbesserung der Partikelkontaktierung magnetisieren lässt und III) gegenüber Nebenreaktionen inert ist. Zusätzlich sollte ein Herstellungsverfahren entwickelt werden, welches die Fertigung der Partikel in ausreichenden Mengen für eine Pilotanlage ermöglicht. Keine der vorausgesetzten Stoffeigenschaften zur Bildung einer Wirbelschichtelektrode wurden von einem einzelnen Material erfüllt, weshalb in dieser Arbeit ein Kompositmaterial synthetisiert wurde. Dieses Kompositmaterial besteht aus einem magnetischen Kern und einer elektrisch leitfähigen sowie gegenüber Sekundärreaktionen inerten Hülle. Eisenoxid wurde dabei als magnetisierbare Komponente für den Partikelkern ausgewählt und zusammen mit Graphit in einer Polymethylmethacrylat-Lösung dispergiert, um eine magnetische Suspension zu erstellen. Graphit hat sich in einer Vielzahl an elektrochemischen Prozessen als Elektrodenmaterial bewährt und wurde aus diesem Grund zur Umhüllung des magnetischen Kerns ausgewählt. Zur Herstellung der Partikel wurden Verfahren entwickelt, welche magnetische Suspensionstropfen mithilfe einer angelegten, elektrischen Hochspannung versprühen

konnten. In Richtung des Beschichtungsmaterials beschleunigt, wurden die Suspensionstropfen vom Graphitpulver aufgefangen. Das Ausbreiten und anschließende Trocknen der Polymethylmethacrylat-Lösung im Beschichtungspulver sorgte für das Anbinden der Partikelhülle. Zur gleichmäßigen Verteilung der Suspensionstropfen im Beschichtungsmaterial wurde das Pulver durch den Bereich des Sprühkegels zunächst manuell hindurchbewegt. Der spätere Einsatz eines Förderbandes ermöglichte den automatisierten Transport des Pulvers durch den Sprühkegel hindurch, was eine kontinuierliche Synthese der Partikel gewährte und letztendlich zu einer Optimierung dieses Herstellungsverfahrens führte.

Eine umfangreiche Charakterisierung der Elektrodenpartikel bestätigte mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie, Raman-Spektroskopie, Hellfeldmikroskopie und Elektronenmikroskopie den Kern-Hülle-Aufbau. Die elektrische Leitfähigkeit, eine Grundvoraussetzung der Partikel für den Einsatz als Partikelelektrode, wurde für die trockene Schüttung auf 28 S/m bestimmt. Im Rahmen der Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften ergab sich eine zur magnetischen Stabilisierung ausreichend hohe Sättigungsmagnetisierung von 11,1 Am²/kg und eine niedrige Remanenz von 1,3 Am²/kg. Die Analyse der Partikelgrößenverteilung ergab einen Sauterdurchmesser von 172 µm, wodurch eine minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit der Elektrodenpartikel von 2,26·10⁻⁴ m/s berechnet werden konnte. Eine experimentelle Analyse des Expansionsverhaltens der Wirbelschichtelektrode ergab, dass die Partikel, aufgrund der Größenverteilung, bereits unterhalb der berechneten minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit bei 0,95·10⁻⁴ m/s fluidisiert wurden. Darüber hinaus ergab die Rasterelektronenmikroskopie eine raue Partikeloberfläche, welche die Oberfläche im Vergleich zu glatten Partikeln erhöhte und somit auch die Gesamtoberfläche der Elektrode. Die Analyse der Partikelform ergab eine Sphärizität von 0,91. Diese runde Partikelform ist eine Voraussetzung für das homogene Fluidisieren der Wirbelschicht und wurde durch Anaglyphenbilder, zur dreidimensionalen Betrachtung der synthetisierten Partikel veranschaulicht. Die magnetische Stabilisierung der Wirbelschicht erhöhte beim Einsatz der Partikelelektrode in einem Wirbelschichtreaktor die Partikelkontaktierung. Hierdurch wurde die Raum-Zeit-Ausbeute des Umsatzes für das Redoxsystem Kaliumferricyanid / Kaliumferrocyanid um das 2,7-fache gesteigert. Im Vergleich zu literaturbekannten Wirbelschichtelektroden zeigten die Kern-Hülle-Partikel eine höhere Leitfähigkeit der trockenen Partikelschüttung. Zudem wiesen die Kern-Hülle-Partikel eine rundere Partikelform, eine höhere Dichte und minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit, eine deutlich größere effektive Elektrodenoberfläche, eine höhere magnetische Remanenz und eine geringere Sättigungsmagnetisierung als die literaturbekannten Partikel auf. Diese Partikeleigenschaften sorgten in Reaktorexperimenten mit der in dieser Arbeit synthetisierten Wirbelschichtelektrode für 2-fach höhere Stromdichten bei der Umsetzung des Redoxsystems als unter Verwendung der bereits literaturbekannten Partikelelektrode. Diese Ergebnisse unterstreichen das Potenzial der in dieser Arbeit entwickelten Partikel für den Einsatz als Wirbelschichtelektrode in elektrochemischen Reaktionen.

Abstract

Fluidized bed electrodes are suitable for a wide range of electrochemical reactions due to their particularly high surface-to-volume ratio. In addition, these fluidized electrodes exhibit tolerance to solid contaminations and gas bubbles in the reaction chamber. Compared to other reactor types, such as fixed-bed reactors, fluidized bed reactors exhibit exceptionally high heat and mass transfer and have an axial pressure drop that is virtually independent of flow velocity. Furthermore, fluidized bed reactors are characterized by low operating costs, low susceptibility to operating errors and homogeneous mixing of the reaction chamber. Particularly complex in the use of fluidized bed electrodes is the unification of the three points I) fluidizability of the particles, II) transport of the electric charge within the particle electrode, and III) inertness of the electrode material toward secondary reactions. In particular, sufficient contact between the particles of the fluidized bed forms a challenge. Magnetic stabilization of the fluidized bed offers a possible solution, but this requires the use of magnetic electrode materials. Nevertheless, the synthesis of electrode particles with high magnetic susceptibility is still a challenge. Therefore, the aim of this dissertation was to develop a fluidized bed electrode that I) can be fluidized, II) can be magnetized to improve particle contact, and III) is inert to side reactions. In addition, a manufacturing process should be developed that would allow the particles to be fabricated in sufficient quantities for a pilot plant.

None of the prerequisite material properties for forming a fluidized bed electrode were met by a single material, so a composite material was synthesized in this work. This composite material consists of a magnetic core and an electrically conductive shell that is inert to secondary reactions. Iron oxide was selected as the magnetizable component for the particle core and dispersed together with graphite in a poly(methyl methacrylate) solution to create a magnetic suspension. Graphite has a proven track record as an electrode material in a variety of electrochemical processes and for this reason was selected to encase the magnetic suspension. To produce the particles, processes were developed that could spray magnetic suspension droplets with the aid of an applied electrical high voltage. Accelerated towards the coating material, the suspension droplets were captured by the graphite powder. The spreading and subsequent drying of the polymethyl methacrylate solution in the coating powder ensured the binding of the particle shell. For uniform distribution of the suspension droplets in the coating material, the powder was manually

moved through the area of the spray cone. The use of a conveyor belt enabled automated transport of the coating material through the spray cone, which ensured continuous synthesis of the particles and ultimately led to optimization of this manufacturing process. Extensive characterization of the electrode particles confirmed the core-shell structure using energy dispersive X-ray spectroscopy, Raman spectroscopy, bright field microscopy and electron microscopy. The electrical conductivity, a basic requirement of the particles for use as particle electrodes, was determined to be 28 S/m for the dry bulk. Characterization of the magnetic properties revealed a saturation magnetization of 11.1 Am²/kg, sufficiently high for magnetic stabilization, and a low remanence of 1.3 Am²/kg. Analysis of the particle size distribution revealed a Sauter diameter of 172 μm, allowing calculation of a minimum fluidization velocity of the electrode particles of 2.26·10⁻⁴ m/s. An experimental analysis of the expansion behavior of the fluidized bed electrode showed that the particles, due to the size distribution, were already fluidized below the calculated minimum fluidization velocity at 1 ml/min. In the fluidized bed reactor, this fluidization rate corresponded to a flow rate of 2.39 ml/min. In addition, scanning electron microscopy revealed a rough particle surface, which increased the surface area compared to smooth particles, and thus increased the total surface area of the electrode. Analysis of the particle shape revealed a sphericity of 0.91. This round particle shape is a prerequisite for homogeneous fluidization of the fluidized bed and was illustrated by anaglyph images, for three-dimensional viewing of the synthesized particles. Magnetic stabilization of the fluidized bed increased particle contact when the particle electrode was used in a fluidized bed reactor. This increased the space-time yield of conversion for the redox system potassium ferricyanide / potassium ferrocyanide by 2.7 times. Compared with fluidized bed electrodes known from literature, the core-shell particles showed higher dry particle bed conductivity. In addition, the core-shell particles exhibited a rounder particle shape, higher density and minimum fluidization velocity, significantly larger effective electrode surface area, higher magnetic remanence, and lower saturation magnetization than the literature-known particles. These particle properties provided 2-fold higher current densities in reactor experiments with the fluidized bed electrode synthesized in this work during the conversion of the redox system than using the particle electrode already known from the literature. These results underline the potential of the particles developed in this work for use as a fluidized bed electrode in electrochemical reactions.

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	III
Formelverzeichnis	V
Abkürzungsverzeichnis	VII
1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Theoretischer Hintergrund	3
2.1. Elektrohydrodynamik und elektrohydrodynamisches Jetting	3
2.2. Beschichtung	10
2.2.1. Pulverbeschichtung	11
2.2.2. Nassbeschichten	12
2.2.3. Elektrostatische Oberflächenbeschichtung	12
2.3. Grundlagen des Magnetismus	13
2.3.1. Kenngrößen des Magnetismus	13
2.3.2. Einteilung magnetischer Stoffe	14
2.3.3. Magnetisierungskurve	16
2.4. Grundlagen zu Wirbelschichten	17
2.4.1. Wirbelschichten und Wirbelschichtreaktoren	17
2.4.2. Minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit	18
2.4.3. Austragsgeschwindigkeit	19
2.4.4. Magnetisch stabilisierte Wirbelschicht	19
2.4.5. Magnetisch durchmischte Wirbelschicht	20
2.4.6. Ausdehnungsverhalten	21
2.4.7. Stoffübergang in Wirbelschichten	21
2.4.8. Stabilität der Wirbelschicht	22
2.5. Elektrochemie	23
2.5.1. Nernst-Gleichung	23
2.5.2. Zyklische Voltammetrie	25
2.5.3. Elektrolyse	26

2.5.4.	Chronoamperometrie	27
2.5.5.	Faradaysches Gesetz	28
2.5.6.	Effektive Elektrodenoberfläche	28
2.5.7.	Elektroden	29
2.5.8.	Wirbelschichtelektroden	30
3.	Material und Methoden	31
3.1.	Chemikalien	31
3.2.	Messinstrumente und Geräte	32
3.3.	Software	33
3.4.	Aufbau des Beschichtungsverfahrens	34
3.5.	Partikelherstellung	35
3.6.	Partikelherstellung mittels coaxialen EHD Jettings	35
3.7.	Partikelcharakterisierung	36
3.7.1.	Dichte	36
3.7.2.	Leitfähigkeit	36
3.7.3.	Magnetische Eigenschaften	37
3.7.4.	Lösungsmittelbeständigkeit der Partikel	38
3.7.5.	Größenverteilungen	38
3.7.6.	Erstellung der Querschnittproben	39
3.7.7.	Elektronenmikroskopie	39
3.7.8.	Raman Spektroskopie	40
3.7.9.	Mikro-Computertomographie zur Partikelkernanalyse	40
3.8.	Einsatz als Wirbelschichtelektrode	40
3.8.1.	Bestimmung der Wirbelschichtexpansion	42
3.8.2.	Zyklisch-Voltammetrische Untersuchung	43
3.8.3.	Chronoamperometrische Untersuchung	43
3.8.4.	Berechnung des theoretischen maximalen Stroms	44
3.8.5.	Berechnung der effektiven Elektrodenoberfläche	44
3.8.6.	Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten	45
3.9.	Prozessvarianten	46
3.9.1.	Prozessvariante 1: Manuelle Bewegung der Kollektorplatte	46
3.9.2.	Prozessvariante 2: Automatisierte Bewegung der Kollektorplatte	46
3.9.3.	Prozessvariante 3: Beschichtung mithilfe einer Wirbelschicht	47
4.	Ergebnisse und Diskussion	49
4.1.	Design der Elektrodenpartikel und des Herstellungsverfahrens	49
4.2.	Aufbau des Beschichtungsprozesses	53
4.3.	Charakterisierung der Partikel	57
4.3.1.	Partikelbeschichtungen	57

4.3.2.	Struktur der Partikel	59
4.3.3.	Die Partikelform	66
4.3.4.	Partikelgrößenverteilung	72
4.3.5.	Magnetische Eigenschaften der Partikel	73
4.3.6.	Dichte der Partikel	74
4.3.7.	Elektrische Leitfähigkeit der Partikel	75
4.4.	Einsatz als Partikelelektrode	76
4.4.1.	Zyklische Voltammetrie der Partikelelektrode	77
4.4.2.	Minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit	78
4.4.3.	Expansionsverhalten der Wirbelschichtelektrode	79
4.4.4.	Umsatz der Modellreaktion	81
4.5.	Effektive Elektrodenoberfläche	86
4.6.	Vergleich der Partikelelektroden	89
4.7.	Varianten des Beschichtungsprozesses	95
4.7.1.	Prozessvariante 1: Manuelle Bewegung der Kollektorplatte	95
4.7.2.	Prozessvariante 2: Automatisierte Bewegung der Kollektorplatte	96
4.7.3.	Prozessvariante 3: Beschichtung mithilfe einer Wirbelschicht	97
5.	Fazit und Ausblick	103
	Literaturverzeichnis	107
	Anhang	119
A.	Zusätzliche Aufnahmen	119

Tabellenverzeichnis

2.1. Einteilung magnetischer Stoffe	15
2.2. Klassifizierung magnetischer Stoffe	17
2.3. Korrelation für den Stoffübergang in Wirbelschichten	22
3.1. Chemikalien und Hersteller	31
3.2. Messinstrumente und Geräte mit Hersteller	32
3.3. Software und Herausgeber	33

Abbildungsverzeichnis

2.1. Vorliegende Kräfte am Taylorkegel	4
2.2. Jetting Modi	5
2.3. Beeinflussung der Fasergeometrie	8
2.4. Geschichtliche Entwicklung des elektrohydrodynamischen Jettings	8
2.5. Einflüsse auf die Fasergeometrie	11
2.6. Magnetisierungskurve eines ferromagnetischen Stoffes, ausgehend vom unmagnetisierten Zustand	16
2.7. Wirbelschichtzustände	18
2.8. Zykovoltammogramm einer reversiblen Reaktion	26
3.1. Kleinförderband	34
3.2. Leitfähigkeitsmesszelle	37
3.3. Experimenteller Aufbau zur Analyse magnetischer Wirbelschichtelektroden	41
3.4. Fahrweg der motorisierten Lineartische relativ zur Sprühposition	47
3.5. Skizze des experimentellen Aufbaus zur Beschichtung in einer Wirbelschicht	48
4.1. Geplanter Aufbau der Elektrodenpartikel	51
4.2. EHD Jetting mit koaxialer Kanülenanordnung	52
4.3. Aufbau des Beschichtungsprozesses	54
4.4. Eindringtiefe der Suspension in das Beschichtungsmaterial	55
4.5. Partikelentstehung	56
4.6. Variationen der Beschichtungen	58
4.7. Kern-Hülle-Struktur der Partikel	60
4.8. Partikelquerschnitt	61
4.9. Vergleich der Beschaffenheit von Partikeloberfläche und -kern	63
4.10. Raman-Mapping des Partikelquerschnitts	64
4.11. Vergleich des reinen Graphits mit der Partikeloberfläche mittels Raman-Spektroskopie	65
4.12. Rasterelektronenmikroskopie der synthetisierten Partikel	67
4.13. Anaglyphenbilder der Partikel	69
4.14. Mikro-Computertomographie der synthetisierten Partikel	70
4.15. Verhalten der Partikel in Wasser und Chloroform	71

4.16. Volumetrische Partikelgrößenverteilung	72
4.17. Magnetisierungskurve der Kern-Hülle-Partikel	73
4.18. Zyklische Voltammetrie zur elektrochemischen Charakterisierung der Partikelelektrode	78
4.19. Expansionsverhalten der Wirbelschichtelektrode	80
4.20. Einfluss der Volumenströme auf den relativen Umsatz	84
4.21. Einfluss der magnetischen Überlagerung auf den relativen Umsatz	85
4.22. Effektive Elektrodenoberfläche	87
4.23. Vergleich der effektive Elektrodenoberflächen	88
4.24. Vergleich der synthetisierten Kern-Hülle-Partikel mit Elektrodenpartikel von Mandel et al.	93
4.25. Vergleich der Stromdichten unter Verwendung verschiedener Partikelelektroden	94
4.26. Prozessvariante 1: Manuelle Bewegung der Kollektorplatte	96
4.27. Prozessvariante 2: Automatisierte Bewegung der Kollektorplatte	97
4.28. Prozessvariante 3: Beschichtung mithilfe einer Wirbelschicht	98
4.29. Verteilung der Kernsuspension im Beschichtungsprozess	100
4.30. Störungen des Beschichtungsprozesses mittels Wirbelschicht	101
4.31. Partikel aus dem Beschichtungsprozess mittels Wirbelschicht	102
A.1. Anaglyphenbild eines Partikelbruchstücks	119
A.2. Graphit und Eisenoxid	119
A.3. Raman-Spektroskopie	120
A.4. Siebturm	120
A.5. Suspensionstropfen auf Beschichtungsmaterial	121

Formelverzeichnis

Lateinische Formelzeichen

A	Fläche [m^2]
Ar	Archimedes-Zahl [-]
A_v	Elektrodenoberfläche pro Reaktorvolumen [m^{-1}]
B	Magnetische Flussdichte [T]
c	Konzentration [$molL^{-1}$]
c_0	Anfangskonzentration [$molL^{-1}$]
c_w	Widerstandsbeiwert [-]
d_p	Partikeldurchmesser [m]
\bar{d}_p	Sauterdurchmesser [m]
D	Diffusionskoeffizient [m^2s^{-1}]
e_z	Äquivalenzzahl der Elektroden [-]
E	Elektrodenpotential [V]
E_0	Standardelektrodenpotential [V]
F	Faraday-Konstante [$Asmol^{-1}$]
F_K	Kraft [N]
F_A	Auftriebskraft [N]
F_G	Gewichtskraft [N]
F_R	Strömungswiderstand [N]
g	Erdbeschleunigung [ms^{-2}]
ΔG_0	Änderung der Gibbs-Energie (Standardbedingung) [$Jmol^{-1}$]
h	Höhe [m]
H	Magnetische Feldstärke [Am^{-1}]
H_0	Äußeres Magnetfeld [Am^{-1}]

H_c	Koerzitivfeldstärke [Am^{-1}]
H_d	Demagnetisierungsfeld [Am^{-1}]
H_i	Inneres Magnetfeld [Am^{-1}]
H_s	Sättigungsfeldstärke [Am^{-1}]
I	Stromstärke [A]
j	Stromdichte [Am^{-2}]

Griechische Formelzeichen

β	Stoffübergangskoeffizient [ms^{-1}]
δ	Diffusionsschichtdicke [m]
ε	Porosität [-]
ε_{mf}	Porosität am Lockerungspunkt [-]
η	Dynamische Viskosität [Nsm^{-2}]
μ_0	Magnetische Feldkonstante [NA^{-2}]
μ_r	Permeabilitätszahl [-]
ν	Kinematische Viskosität [m^2s^{-1}]
Θ	Überspannung [V]
ρ_f	Fluiddichte [kgm^{-3}]
ρ_p	Partikeldichte [kgm^{-3}]
ς	Spezifischer Widerstand [Ωm]
φ_s	Sphärizität [-]
χ	Magnetische Suszeptibilität [-]
χ_i	Intrinsische Suszeptibilität [-]

Abkürzungsverzeichnis

PMMA	Polymethylmethacrylat
DMF	Dimethylformamid
FPLC	Fast Protein Liquid Chromatography
EHD	elektrohydrodynamisches
PLGA	Poly(lactid-co-glycolid)
EDX	Energiedispersiven Röntgenspektroskopie

1. Einleitung und Zielsetzung

Mikropartikel zeichnen sich durch ein hohes Oberflächen-Volumen-Verhältnis aus, welches sie für die Verwendung als Partikelelektroden prädestiniert. Eine interessante Variante solcher Partikelelektroden bilden die sogenannten Wirbelschichtelektroden,[1, 2] die in den Bereichen der Metallabscheidung aus wässrigen Lösungen, der Abwasserreinigung sowie in elektro-biotechnologischen Prozessen eingesetzt werden.[3, 4] Der Einsatz von Wirbelschichtelektroden bringt eine Reihe von Vorteilen mit sich. Zu diesen Vorteilen zählen geringe Betriebskosten,[5] eine hohe Resistenz gegen Störungen,[6] eine homogene Durchmischung des Reaktionsraumes und hohe Wärme- und Stoffübertragungsraten.[7] In elektrochemischen Reaktionen ist die Stoffumwandlung von der Oberflächengröße der Elektroden abhängig, weshalb eine Maximierung der Elektrodenoberfläche sinnvoll ist.[1] Trotz vieler Vorteile der Wirbelschichtelektroden kann der unzureichende Kontakt zwischen den Partikeln sowie den Partikeln und der Stromquelle eine große Herausforderung darstellen.[8] In Wirbelschichten nimmt der Kontakt zwischen den Partikeln typischerweise mit zunehmender Fluidisierung ab.[8] Dies kann bei Wirbelschichtelektroden zur Unterbrechung der elektrischen Ladungsweitergabe führen und in elektrochemischen Reaktionen für Umsatzeinbußen sorgen. Zur Lösung des verringerten Partikelkontaktes führten Tschöpe et al. die magnetische Stabilisierung einer Wirbelschichtelektrode ein und berichteten von einer Steigerung der effektiven Elektrodenoberfläche.[9] Dieser Ansatz erfordert Partikel mit magnetischen Eigenschaften.[10–12] Zusätzlich müssen die eingesetzten Partikel zur Bildung einer Elektrode elektrisch leitfähig sein und eine Inertheit gegenüber Nebenreaktionen aufweisen, sodass nur ausgewählte Reaktionen katalysiert werden. Während mehrere Materialien zwei dieser Eigenschaften vereinen, ist die Kombination aller drei Eigenschaften eine große Herausforderung, die bisher nur teilweise gelöst werden konnte. Partikel aus rostfreiem Stahl, sind zum Beispiel magnetisierbar und elektrisch leitfähig, aber nicht inert gegenüber Nebenreaktionen. Graphitpartikel sind hingegen elektrisch leitfähig und inert gegenüber Nebenreaktionen, können jedoch nicht magnetisiert werden. Mandel et al.

entwickelten zur Vereinigung der drei notwendigen Eigenschaften eine erste Wirbelschichtelektrode, welche von Tschöpe et al. charakterisiert wurde.[9, 13] Die Elektrodenpartikel wurden aus einer Suspension hergestellt, die Aktivkohle, Eisenoxid-Nanopartikel, Leitruß, und Styrol-Butadien-Kautschuk enthielt.[13, 14] Diesen Elektrodenpartikeln mangelte es jedoch noch an einer ausreichenden elektrischen Leitfähigkeit, da die Partikeloberfläche teils aus elektrisch leitfähigen, teils aus isolierenden Materialien bestand. Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit muss die komplette Partikeloberfläche aus elektrisch leitfähigem Material gefertigt sein. Möglicherweise bietet ein Kompositmaterial, welches aus einem elektrisch leitfähigen und inerten Material besteht, das einen magnetischen Kern umhüllt, die Lösung. Die zusätzliche Beschichtung eines Kerns stellt eine Möglichkeit dar Materialien zu kombinieren. Dabei können Substrate unterschiedlicher Größe, von makroskopischen Objekten bis hin zu Partikeln im Submikrometerbereich, beschichtet werden. Die eingesetzten Beschichtungsmaterialien können aus Lösungen,[15] Dispersionen,[16] Schmelzen,[17] oder Pulvern[18] bestehen. Generell können Kern-Hülle-Partikel entweder aus verschiedenen Materialien oder aus demselben Material mit unterschiedlichen Eigenschaften, wie beispielsweise einem festen Kern und einer porösen Hülle, hergestellt werden.[19] Das Spektrum der verschiedenen Kern-Hülle-Partikel reicht dabei von weichen Mikrogelen[20] über katalytisch aktive Nanopartikel,[21] und magnetischen Partikeln[22] bis hin zu festen Siliziumkugeln.[23] Die möglichen Wege zur Herstellung von Kern-Hülle-Strukturen umfassen unter anderem Layer-by-Layer-Verfahren,[23] das Aufbringen einer Schale auf einen Kern,[24] tropfenbasierte, mikrofluidische Methoden,[25–27] und koaxiales elektrohydrodynamisches (EHD) Jetting.[28–30]. Zur Bestimmung des Umsatzes elektrochemischer Reaktionen, wie beispielsweise der Reduktion von Kaliumferricyanid zu Kaliumferrocyanid mittels Wirbelschichtelektroden, können chronoamperimetrische Messungen werden werden. Dabei wird mit einem angelegten Potential eine elektrochemische Reaktion erzwungen und die Stromantwort gemessen, welche durch die in der Reaktion transferierten Elektronen hervorgerufen wird.[31–33]

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von Kompositpartikeln, die für den Einsatz in einem elektrochemischen Wirbelschichtreaktor optimiert sind. Hierfür sollten die drei Eigenschaften Magnetisierbarkeit, elektrische Leitfähigkeit und chemische Inertheit gegenüber Nebenreaktionen vereint werden. Die magnetische Stabilisierbarkeit sollte dabei die Kontaktierung der Partikel untereinander und mit der Stromquelle verbessern. Die elektrische Leitfähigkeit der Partikel sollte den Transport elektrischer Ladung überhaupt erst ermöglichen. Die chemische Inertheit gegenüber Nebenreaktionen sollte die Umsetzung der Modelreaktion ohne Nebenreaktionen erlauben. Gleichzeitig sollte die Elektrode eine große Elektrodenoberfläche aufweisen. Da die Synthese eines solchen Materials nicht mit herkömmlichen Methoden möglich ist, sollte ein Verfahren zur Herstellung der Kern-Hülle-Partikel entwickelt werden. Zusätzlich sollten die Elektrodenpartikel synthetisiert und charakterisiert werden und der Einsatz als Wirbelschichtelektrode getestet werden.

2. Theoretischer Hintergrund

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen erklärt, welche dieser Doktorarbeit zugrunde liegen. Dabei wird zunächst auf das elektrohydrodynamische Jetting und verschiedene Beschichtungsverfahren eingegangen. Anschließend werden die Grundlagen des Magnetismus und der Wirbelschichten erklärt und zuletzt die für diese Arbeit wichtigen elektrochemischen Hintergründe erläutert.

2.1. Elektrohydrodynamik und elektrohydrodynamisches Jetting

Die Elektrohydrodynamik beschreibt den Transport von elektrischer Ladung in einer Flüssigkeit unter einem angelegten elektrischen Feld. Dabei übt die bewegte elektrische Ladung eine Kraft auf die Flüssigkeit aus und versetzt diese wiederum in Bewegung.[34] Beim Anlegen eines elektrischen Feldes an eine Flüssigkeit kann es zu elektrohydrodynamischen Phänomenen kommen. Der Taylor-Kegel und der von ihm ausgehende Strahl bilden zwei dieser Phänomene. Eine elektrisch halbleitende Flüssigkeit, kann durch das Anlegen einer Potenzialdifferenz zwischen einer Kapillare und einer geerdeten Plattenelektrode, einen Taylor-Kegel bilden, sobald eine kritische Ladung erreicht ist.[35, 36] Zur Erhaltung von Masse und Ladung, wird ein dünner Strahl geladener Flüssigkeit aus der Spitze des Kegels ausgestoßen.[37] Nach dem Austreten zerfällt dieser Strahl in einen feinen Sprühnebel und bildet Partikel, was als Elektrospraying bekannt ist. Oder der Strahl verfestigt sich zu Fasern und wird als Elektrospinning bezeichnet.[38] Beide elektrostatischen Fertigungstechniken ermöglichen die Herstellung von Partikeln bzw. Fasern mit Durchmessern bis in den Nanometerbereich und werden im Folgenden zusammengefasst als elektrohydrodynamisches (EHD) Jetting bezeichnet.[39]

Die Funktionsweise des EHD Jettings beruht auf dem Auftreten verschiedener Kräfte im Bereich der Kanülenspitze. Hierbei wirken, wie in Abbildung 2.1 veranschaulicht, die

hydrodynamische Kraft F_h , welche für die Versorgung von Flüssigkeit an der Kanülenspitze verantwortlich ist, die Kapillarkraft F_γ , die den Tropfen an der Kanülenspitze hält und die elektrostatische Kraft F_E , welche durch das elektrische Feld verursacht wird.[40] Durch das Pumpen einer Polymerlösung durch eine Kanüle entsteht zunächst ein halbkugelförmiger Meniskus. Zu diesem Zeitpunkt befinden sich die hydrodynamische Kraft F_h , die Kapillarkraft F_γ und die elektrostatische Kraft F_E im Gleichgewicht. Durch eine Erhöhung des angelegten elektrischen Potentials zwischen Kanüle und Kollektor wird der Meniskus gestreckt. Dabei bewegen sich Ionen zur Meniskusoberfläche und bewirken eine Zunahme des Potentials am Tropfen. Aus dieser Potentialzunahme resultiert eine kegelförmige Verformung des Meniskus, der sogenannte Taylor-Kegel.[40] Bei einem ausreichend hohen elektrischen Feld, dominiert die elektrostatische Kraft F_E gegenüber der Oberflächenspannung und sorgt für das Auswerfen von Tropfen aus der Spitze des Taylor-Kegels.[39]

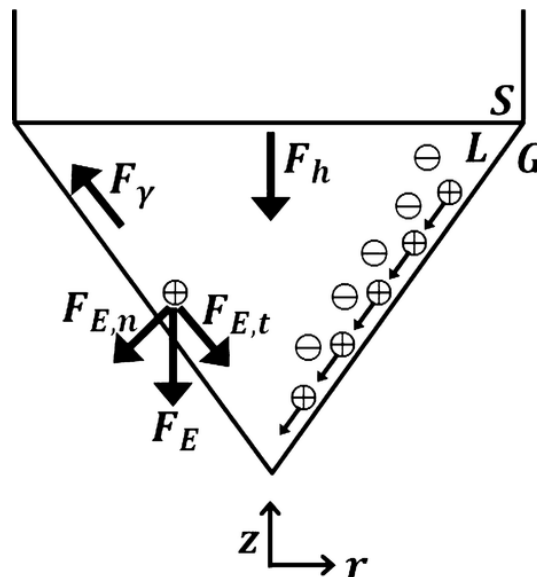


Abbildung 2.1.: Vorliegende Kräfte am Taylorkegel: Der kegelförmige Meniskus entsteht durch Zusammenwirken der hydrodynamischen Kraft, der Kapillarkraft und der elektrostatischen Kraft.[40]

In Abhängigkeit der Meniskusform, des Bewegungsmusters sowie der Zerfallsart des ausgestoßenen Strahls ergeben sich unterschiedliche Jet-Typen. Diese unterschiedlichen Jet-Typen lassen sich zunächst in Tropfen-Modi und Strahlungsmodi unterteilen. Im tropfenden Modus werden Flüssigkeitsfragmente direkt aus der Metallnadel ausgestoßen. Dabei können sich regelmäßige große Tropfen (Tropfen-Modus), feinere Mikrotropfen (Mikrotropf-Modus), längliche Einzelspindeln (Spindel-Modus), längliche Mehrspindeln oder unregelmäßige Fragmente (Mehrspindel-Modus) ausbilden. Der Strahl-Modus zeichnet sich durch die an der Kanülenspitze zu feinen Längsstrahlen gedehnte Flüssigkeit

aus. Hierbei wird weiter unterteilt zwischen gleichmäßigen und stabilen Jets (Kegelstrahl-Modus), bewegten Jets (Oszillations-Modus und Präzessions-Modus) und mehrstrahligen Jets (Multistrahle-Modus). Die beschriebenen Zerfallsarten des Meniskus sind in Abbildung 2.2 dargestellt.[41]

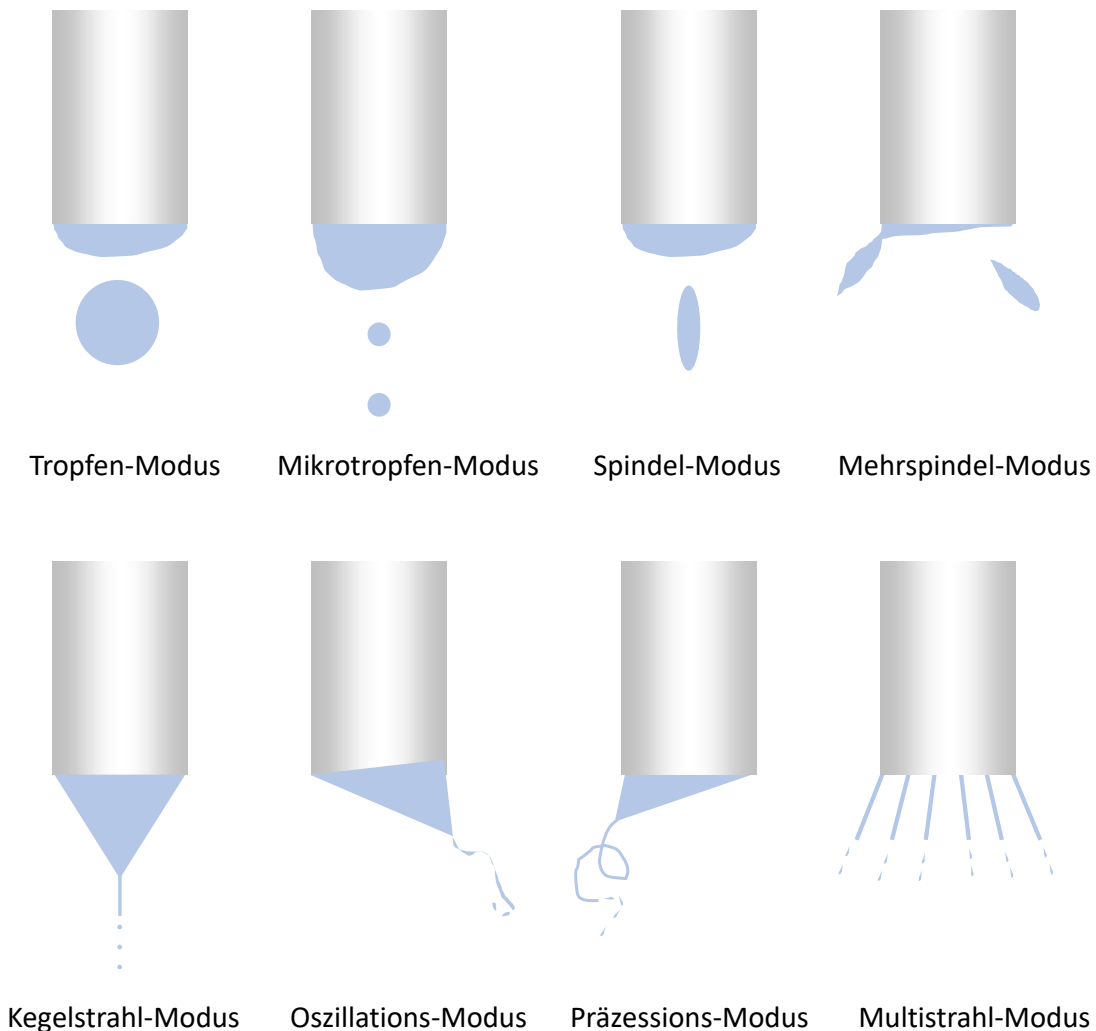


Abbildung 2.2.: Jetting Modi: Die Unterteilung erfolgt in Tropfen-Modus, Mikrotropfen-Modus, Spindel-Modus, Mehrspindel-Modus, Kegelstrahl-Modus, Oszillations-Modus, Präzessions-Modus und Multistrahle-Modus.[41]

Beim EHD Jetting beeinflussen Lösungs-, Prozess- als auch Umgebungsparameter die Bildung von Partikeln bzw. Fasern.

Zu den Lösungsparametern gehören das Molekulargewicht und die Konzentration des gelösten Polymers sowie die Viskosität der Lösung, das eingesetzte Lösungsmittel, die Oberflächenspannung und die Leitfähigkeit der Lösung.[42] Polymere mit niedrigem Molekulargewicht sorgen für eine niedrigere Viskosität der Lösung, die wiederum die Entstehung von Partikeln begünstigt. Im Gegensatz dazu bilden Lösungen von Polymeren mit höherem Molekulargewicht, aufgrund der höheren Viskosität, eher Fasern aus. Dies ist auf

niedrige bzw. hohe Verflechtungen der Polymerketten in Lösung zurückzuführen. Eine Erhöhung der Polymerkonzentration und somit auch der Viskosität, führt zum Übergang von Partikeln über perlenschnurartige Strukturen zu Fasern.[43–46] Die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst sowohl die Viskosität, die Oberflächenspannung, als auch die Leitfähigkeit der Lösung. Geeignete Lösungsmittel besitzen eine niedrige, jedoch ausreichend hohe Oberflächenspannung, eine ausreichende Löslichkeit des Polymers und einen hohen Dampfdruck, welcher eine Ablagerung der Struktur auf dem Kollektor und das Verdampfen des Lösungsmittels während des Prozesses gewährleistet. Ein extrem hoher Dampfdruck des Lösungsmittels kann eine poröse Oberflächenmorphologie der gejeteten Strukturen hervorrufen und das Verstopfen der Kanüle, durch welche die Polymerlösung strömt, verursachen. Ein zu geringer Dampfdruck des Lösungsmittels beeinträchtigt hingegen die Verdunstung des Lösungsmittels während des Prozesses und somit auch die Bildung von Partikeln bzw. Fasern.[47–49] Die Überwindung der Oberflächenspannung ist für die Durchführung des EHD Jettings unerlässlich. Eine minimale Oberflächenspannung ist jedoch erforderlich, um die Prozessinstabilität zu gewährleisten. Lösungen mit geringer Oberflächenspannung erfordern eine niedrigere elektrische Spannung, als Lösungen mit höherer Oberflächenspannung. Eine zu hohe Oberflächenspannung verhindert jedoch den EHD Jettingprozess. Durch Zugabe von Tensiden kann die Oberflächenspannung verringert werden.[48, 50–52] Lösungen mit hoher Leitfähigkeit bilden stärker geladene Jets, wodurch glattere Strukturen mit geringeren Durchmessern entstehen, als beim Einsatz von Lösungen mit niedrig Leitfähigkeit. Eine übermäßige Leitfähigkeit kann jedoch das Gleichgewicht zwischen Ladung, Tropfen und der angelegten Spannung stören, was zu einer Instabilität des Strahls und zu morphologischen Veränderungen in Form größerer Durchmesser und verformter Strukturen führt.[46, 48, 49]

Zu den Prozessparametern zählen die angelegte Spannung, die Flussrate der Lösung, die Beschaffenheit der Kanüle sowie der Abstand zwischen Kanüle und Kollektor.[42] Die angelegte elektrische Spannung ist zur Überwindung der Oberflächenspannung entscheidend. Eine hohe angelegte Spannung führt durch die Verjüngung des Jets in der Regel zu Strukturen mit geringeren Durchmessern als bei niedrigen Spannungen. Dabei kann es jedoch auch zur Dehnung von elektrosprayten Tropfen kommen. Eine zu hohe Spannung destabilisiert den Taylor-Kegel und trägt zur Bildung von Strukturen mit größeren Durchmessern und breiterer Größenverteilung bei.[45, 46, 53, 54] Niedrige Flussraten der Polymerlösung begünstigen das Entstehen sphärischer Partikel. Hohe Flussraten können hingegen zur Entstehung von perlenschnurartigen Fasern führen, ein unvollständiges Verdampfen des Lösungsmittels bewirken und zum Verschmelzen der Partikel und Fasern führen. Ein stationärer Zustand wird erreicht, wenn die Zuflussrate der Polymerlösung der Austragung durch den Jet entspricht. Die Flussrate der Polymerlösung ist einer der wichtigsten Parameter zur Beeinflussung des Durchsatzes an erzeugten Partikel und

Fasern.[45, 46, 54] Die Beschaffenheit der Kanüle, durch welche die vorgelegte Polymerlösung laminar strömt, beeinflusst den Jetting-Prozess. Auch wenn widersprüchliche Aussagen in der Literatur zum Einfluss der Kanülenbeschaffenheit zu finden sind, wird dem Kanüledurchmesser ein Einfluss auf die Größe und die Stabilität des Taylor-Kegels zugeschrieben. Geringere Durchmesser können beim Elektrojetting zum Verblocken der Kanüle führen und werden deshalb hauptsächlich für Polymerlösungen mit niedriger Viskosität verwendet.[45, 54] Der Abstand zwischen Kanülenspitze und Kollektor beeinflusst die beim Elektrojetting notwendige elektrische Spannung. Je größer der Abstand zwischen Spitze und Kollektor ist, desto größer muss die angelegte elektrische Spannung zur Erzeugung eines stabilen Taylor-Kegels sein. Zu geringe Abstände zwischen Kanülenspitze und Kollektor begünstigen eine unvollständige Verdampfung des Lösungsmittels und führen zur Verschmelzung von Partikeln bzw. Fasern auf dem Kollektor.[46, 54]

Zu den Umgebungsparametern zählen die relative Luftfeuchtigkeit sowie die Temperatur. Der Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf den Elektrojettingprozess hängt maßgeblich vom eingesetzten Polymer ab und kann einen durchmessersteigernden, -senkenden oder keinen Einfluss auf die Partikel bzw. Fasern bewirken. Ebenso sind Veränderungen der Morphologie der Partikel oder Fasern durch die relative Luftfeuchtigkeit möglich. Hierbei begünstigt eine hohe relative Luftfeuchtigkeit das Ausbilden poröser Strukturen. Durch das Herabsetzen der elektrostatischen Ladung an der Kanülenspitze, kann eine hohe relative Luftfeuchtigkeit den Elektrojettingprozess inhibieren.[49, 52, 55, 56] Niedrige Temperaturen erhöhen die Viskosität der Polymerlösung und führen dadurch zu höheren Durchmesser- und Größenverteilungen, als bei hohen Temperaturen. Sehr hohe Temperaturen verringern den Durchmesser gejetter Strukturen aufgrund erhöhter Lösungsmittelverdunstung.[57, 58]

Die Ausbildung von Partikeln oder Fasern in Abhängigkeit der Polymerkonzentration, der Flussrate der Lösung und der angelegten elektrischen Spannung ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Bei sehr geringen Polymerkonzentrationen berichten Zamani et al. von kollabierten Polymerpartikeln in Form von Ringen und Scheiben. Durch Erhöhung der Polymerkonzentration geht die Form der erzeugten Strukturen in sphärische Partikel über. Durch Variation der Flussrate und der angelegten elektrischen Spannung, kann die Partikelgröße beeinflusst werden. Eine weitere Erhöhung der Polymerkonzentration führt zur Bildung von perlenschnurartigen Strukturen. Ab einer kritischen Polymerkonzentration bilden sich gleichmäßige Fasern aus. Obwohl die von Zamani et al. beschriebenen Beeinflussungen der Partikel- und Fasergeometrie einen Anhaltspunkt geben, können sich Lösungen mit hoher elektrischer Leitfähigkeit anders verhalten.[59]

Bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts führte Zeleny Versuche zur Elektrohydrody-

namik durch und erzeugte, mittels eines durch elektrische Ladung deformierten Tropfens, einen feinen Strahl.[60] Formhals verwendete dieses Verfahren erstmals zur Herstellung von Kunststofffasern.[61] Die Anwendungsbereiche elektrogejetteter Strukturen sind vielfältig. Nachdem das EHD Jetting anfangs hauptsächlich zur Textilgarnherstellung genutzt wurde, bilden heutzutage die Herstellung von Sensoren und Filtermembranen weitere Einsatzgebiete.[62] Zusätzlich werden elektrogejettete Strukturen in medizinischen Anwendungsbereichen verwendet, wie beispielsweise dem Wirkstofftransport mittels Polymerpartikel.[63] Rahmani et al. entwickelten beispielsweise Mikropartikel als Trägersystem, welche in der Lage sind selektiv zwei Therapeutika einzukapseln.[64]

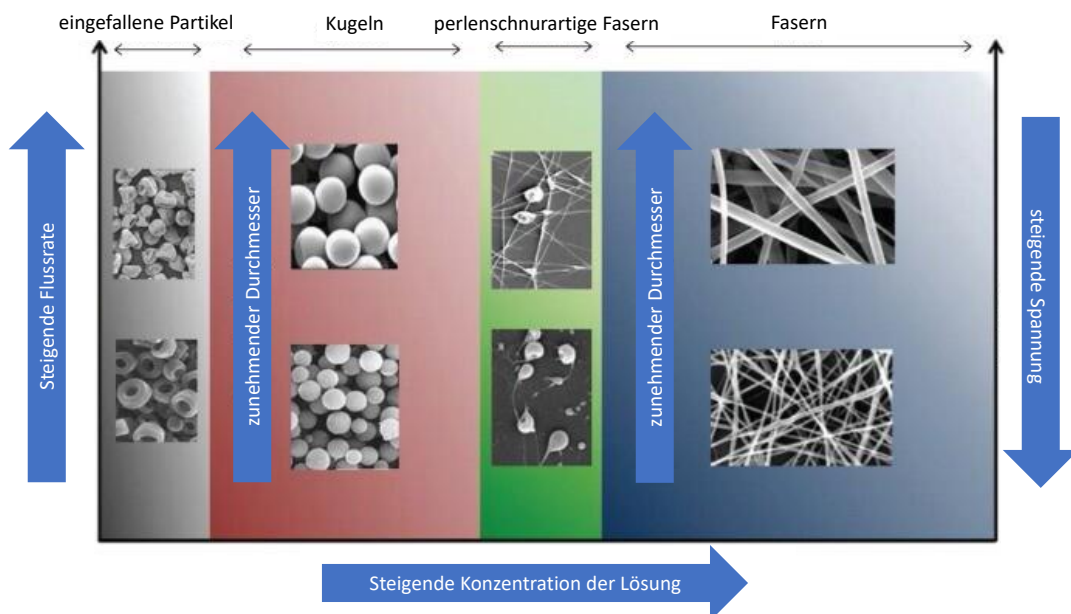


Abbildung 2.3.: Beeinflussung der Fasergeometrie: In Abhängigkeit der Polymerkonzentration, der Flussrate der Lösung und der angelegte elektrische Spannung entstehen die Partikel, Fasern oder Zwischenstufen dieser Geometrien.[59]

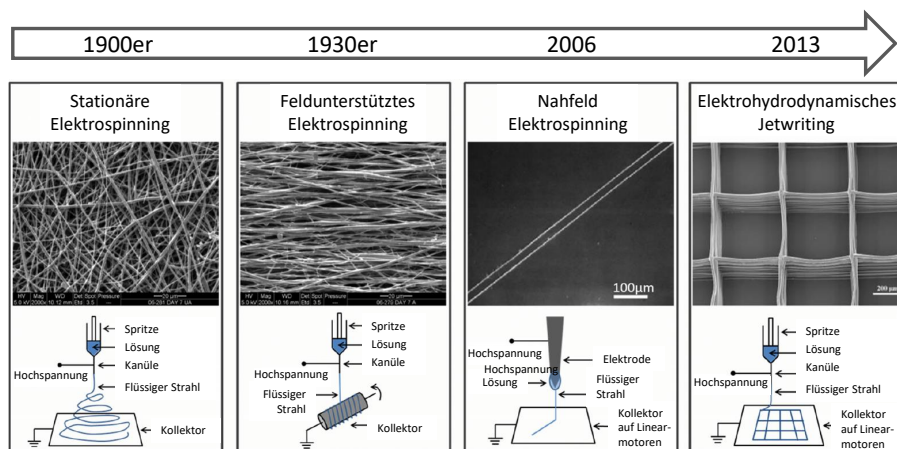


Abbildung 2.4.: Geschichtliche Entwicklung des elektrohydrodynamischen Jettings.[65]

Die Geschichte des EHD Jettings lässt sich in Bezug auf die Herstellungsweise am Beispiel von Fasern und deren Depositionsart in vier Bereiche aufteilen (siehe Abbildung 2.4). Zu den Unterteilungen zählen (I) das Erzeugen willkürlich angeordneter Fasern auf einer statischen Plattenelektrode, (II) die Möglichkeit zur Ausrichtung der Fasern mittels Rotationskollektor, (III) die Positionierung der Fasern mittels Nahfeld Jettings auf einer bewegten Kollektorplatte und (IV) die dreidimensionale Anordnung der Fasern mittels 3D Jettings.[65]

Das EHD Co-Jetting, eine spezielle Form des EHD Jettings, ermöglicht den Einsatz mehrerer Polymerlösungen und resultiert somit in Polymerpartikeln bzw. -fasern, welche aus zwei oder mehreren Polymeren bestehen.[30, 64, 66–72] Hierfür werden die verwendeten Polymerlösungen durch nebeneinander angeordnete Nadeln gepumpt.[30, 73] Die verwendeten Polymerlösungen vermischen sich bei den vorliegenden laminaren Strömungen kaum und erzeugen somit multikompartimentelle Strukturen nebeneinander angeordneter Polymere.

Beim koaxialen EHD Jetting ermöglicht eine koaxiale Kanülenanordnung, unter Verwendung mehrerer Polymerlösungen, die Herstellung von Partikeln bzw. Fasern mit Kern-Hülle-Struktur.[28–30] Wenn es aufgrund der Anwendung erforderlich ist, dass eines der eingesetzten Materialien das andere umhüllt, dann können Kern-Hülle Partikel zum Einsatz kommen. Generell können Kern-Hülle-Partikel aus verschiedenen Materialien oder aus demselben Material mit unterschiedlichen Eigenschaften, wie beispielsweise einem festen Kern und einer porösen Schale, bestehen.[19] Die Variationen an Kern-Hülle-Partikel reichen von weichen Mikrogelen[20] über kerngrößenabhängigen Katalysator-Nanopartikeln[21] bis hin zu Magnetpartikel[22] und größenkontrollierten Au-Cu₂Se-Nanopartikeln[74] bis hin zu festen Silikakugeln.[23] Die Herstellungsmöglichkeiten von Kern-Hülle-Partikel umfassen Layer-by-Layer-Ansätze,[23] die Synthese von Schalen auf Kernen,[24] tröpfchenbasierte mikrofluidische Methoden,[25–27] und koaxiales elektrohydrodynamisches Jetting.[28–30] In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele mittels koaxialen EHD Jettings erzeugten Partikeln. So synthetisierten Hwang et al. Mikrokapseln mit einem Kern aus Polystyrol sowie Poly(methylmethacrylat) und einer Hülle aus Polycaprolacton her.[75] Farook et al. setzten ein Glycerin-Luft-System für die koaxiale elektrohydrodynamische Zerstäubung von Mikrobläschen-Suspensionen ein.[76, 77] Mit einem ähnlichen Prozessaufbau wurden Mikrobläschen mit verschiedenen Hüllen wie Phospholipiden, PLGA und PMSQ hergestellt.[76, 78, 79] Xie et al. verkapselten Rinderserumalbumin und Lysozym in einer PLA-Hülle durch koaxiales Elektrospray.[80] Im medizinischen Bereich, ermöglichen Kern-Hülle-Partikel die Verkapselung von Wirkstoffen.[79] So nutzten beispielsweise Nie et al. das koaxiale Elektrojetting, um Paclitaxel und Suramin in Polymer-Mikrokugeln, zur Behandlung von Hirntumoren, einzubringen.[81] Wu et al. integrierten eine mikrofluidische Methode mit koaxialem Elektrospray zur Herstellung von theranostischen Lipoplexen.[82]

Zhang et al. erweiterten die Anwendung des coaxialen Elektrosprays zur Verbesserung der oralen Absorption von schlecht wasserlöslichen Medikamenten.[83] Lee et al., Kim et al. und Ahmad et al. entwickelten coaxiale Elektrospray-Systeme mit drei Nadeln, um mehrere Wirkstoffe in monodispersen Polymerpartikel einzukapseln.[84–86]

Neben Partikeln und Fasern, können mittels einer steuerbaren Plattenelektrode, komplexe, dreidimensionale Strukturen erzeugt werden.[87, 88] Zur Herstellung dieser komplexen Polymerstrukturen, kann basierend auf dem EHD Jetting eine Endlosfaser erzeugt werden, welche sich auf einer relativ zur Kanülenspitze bewegten Kollektorplatte, anordnet. Die erzeugte Faser kreuzt sich dabei selbst und ermöglicht somit beispielsweise die Erzeugung von Gitterstrukturen[87] oder spinnennetzförmige Anordnungen.[89] Ähnlich wie beim klassischen 3D-Druck kann hierbei Schicht für Schicht, bis zur erwünschten Produkthöhe, aufgebaut werden. Eine Herausforderung beim EHD Jetting kann das Austrocknen des Taylor-Kegels an der Nadelspitze darstellen,[90, 91] was durch den Austausch des in der Polymerlösung vorhandenen Lösungsmittels oder der Lösungsmittelmischung verhindert werden kann.[92–94] Beim Einsatz von Suspensionen kann es zusätzlich, besonders beim Einsatz von Partikeln mit einem Durchmesser über 200 nm, zum Verstopfen der Kapillare kommen.[92]

2.2. Beschichtung

Die Beschichtung von Partikeln und anderen Objekten ist in einer Vielzahl von Bereichen der chemischen Industrie von großer Bedeutung. Insbesondere in der Herstellung von Pharmazeutika, Lebensmitteln, Düngemitteln und Kosmetika, werden Beschichtungen verwendet und auch in der Biomedizin und Nukleartechnik häufig eingesetzt. In der Regel wird der Beschichtungsprozess durchgeführt, um eines oder mehrere der folgenden Ziele zu erreichen: (I) Schutz von Pulvern vor Sauerstoff, Feuchtigkeit oder Licht, (II) Verzögerung oder Anpassung der Freisetzung von Wirkstoffen, (III) Erhalten von Partikeln mit gewünschten Grenzflächeneigenschaften, die diese für die endgültigen Zielanwendungen geeigneter machen (z.B. Dispersion in Kunststoffen, elektronische Pulverisolation, usw.), (IV) Verringerung der Affinität von Pulvern gegenüber wässrigen oder organischen Lösungsmitteln, (V) Vermeidung der Aggregation bei Lagerung und Transport, (VI) Verbesserung der Optik, des Geschmacks oder der Gerüche von Produkten, (VII) Erhaltung der in Lebensmitteln enthaltenen Nährstoffe, (VIII) Funktionalisierung von Pulvern (z.B. Katalysatoren und enzymbeschichtete Detergenzien), oder (IX) Erhöhung der Partikelgröße.[95]

Beschichtungsverfahren werden auf einer Vielzahl von Substraten angewendet, von Submikronpartikeln bis hin zu großen Objekten. Die Schichtdicke kann dabei von wenigen

Nanometern, wie bei der chemischen Abscheidung, bis zu mehreren Mikrometern, wie bei Filmbeschichtungen, oder sogar mehreren Millimetern, wie bei einer Zuckerbeschichtung, variieren. Es gibt verschiedene Methoden, um das Beschichtungsmaterial in das System einzubringen: (I) dispergiert oder gelöst in einem leicht verdampfbaren Lösungsmittel, (II) geschmolzen oder (III) in Form eines sehr feinen und trockenen Pulvers aufgetragen. Die durch Beschichtung erzeugte Überzugsschicht bildet häufig einen Feststoff und wird als Schale oder Hülle bezeichnet.[95]

2.2.1. Pulverbeschichtung

Im Bereich der Pulverbeschichtung stehen entsprechend der gewünschten Beschichtung verschiedene Verfahren zur Verfügung. Zu den möglichen Beschichtungsverfahren zählen das Trockenbeschichten, das Nass- und Schmelzbeschichten sowie die Einkapselung. Die Verfahren sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Allen abgebildeten Beschichtungsverfahren gemein sind die Kernmaterialien, Pulver, Samen und Pellets, wohingegen die Beschichtungsmaterialien je nach Beschichtungsprozess variieren. Beim Trockenbeschichten werden die Kernmaterialien mithilfe eines feinen Pulvers beschichtet. Als Resultat entstehen mit Pulver beschichtete Partikel. Bei dem Verfahren des Nass- und Schmelzbeschichtens sind die aufzutragenden Stoffe gelöst und werden in Tropfenform auf das einzusetzende Kernmaterial aufgetragen.









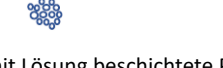

Beschichtungsprozess	Rohmaterial		Endprodukt
	Substrat	Beschichtungsmaterial	
Trockenbeschichtung	 Pulver Samen Granulat	+  feines Pulver	 pulverbeschichtete Partikel
Nass- und Schmelzbeschichtung		+  dispergierte Flüssigkeit	 mit Lösung beschichtete Partikel
Verkapselung	 flüssige Phase 1	+  flüssige Phase oder nicht mischbare flüssige Phase 2	 mit Lösung beschichtete Partikel  filmbeschichtete oder pulverbeschichtete Partikel

Abbildung 2.5.: Einflüsse auf die Fasergeometrie: Die Polymerkonzentration, die Flussrate der Lösung und die angelegte elektrischen Spannung beeinflussen die Partikel- und Fasergeometrie. Bearbeitet nach Salman et al.[95]

Durch das Trocknen der Lösung bleibt nur der zuvor gelöste Stoff auf der Kernoberfläche zurück und bildet die Hülle. Beim Einkapseln stehen mehrere Kern-Hüllen-Kombinationen

zur Verfügung. Es kann eine kontinuierliche, flüssige Phase verwendet werden, die den Kern umhüllt und dort anschließend trocknet. Hieraus entstehen ähnlich zum Nass- und Schmelzbeschichten Beschichtungen aus zuvor gelösten Stoffen. Zusätzlich kann beim Einkapseln eine flüssige Phase durch eine zweite, nicht-mischbare Phase oder durch ein Pulver umhüllt werden, was zur Entstehung von filmbeschichteten oder pulverbeschichteten Tröpfchen führt.[95] Zusätzlich zu den aufgezählten Beschichtungsmethoden gibt es mechanische Verfahren, zu denen das Beschichten mittels einer Beschichtungsmühle zählt, chemische Verfahren, wie das spontane Zementieren und physikalische Verfahren, zu welchen das Bedampfen gehört.[96]

2.2.2. Nassbeschichten

Bei der Nassbeschichtung handelt es sich um ein Verfahren, bei welchem die Beschichtungsmittel in einem leicht verdampfbaren Lösungsmittel gelöst oder suspendiert werden. Diese Lösungen und Suspensionen werden zur Bildung eines Überzuges auf die zu beschichtenden Partikel gegeben. Anschließend verdampft das Lösungsmittel und hinterlässt eine Feststoffschicht, bestehend aus dem zuvor in der Flüssigkeit gelösten oder suspendierten Material. Die entstandenen Teilchen bleiben stabil, wenn die Kohäsionskräfte die Auflösungskräfte überwiegen. Ist dies nicht der Fall, zerfällt das Kern-Hülle-Partikel in kleinere Teile oder Teile der Beschichtung lösen sich ab.[97]

2.2.3. Elektrostatische Oberflächenbeschichtung

Das elektrostatische Oberflächenbeschichten ist ein Verfahren, bei dem elektrische Feldkräfte das Auftragen einer Schicht auf ein Kernmaterial ermöglichen. Das Beschichtungsmaterial und der zu beschichtende Stoff werden hierzu entgegengesetzt geladen. Die elektrostatischen Kräfte, welche auf die geladenen Teilchen wirken, sorgen für das Abstoßen gleichnamig geladener und das Anziehen ungleichnamig geladener Teilchen. Dabei wirken die elektrischen Kräfte als Flächenkräfte. Diese elektrostatischen Kräfte sind vor allem dann relevant, wenn sie die Schwerkraft und die Zentrifugalkraft, die sogenannten Massekräfte, überwiegen. Hierfür ist ein großes Oberflächen-Masse-Verhältnis notwendig, was bei kleinen Partikeln im Bereich von 10 μm bis 2 mm und bei Fasern sowie Folien vorhanden ist. Die elektrostatische Kraft ist proportional zur Feldstärke und nimmt mit steigender Ladung zu. Dabei wirkt die elektrostatische Kraft in Richtung des vorherrschenden Spannungsfeldes. Die elektrostatische Haftkraft ist bei der Entstehung von Pulverbeschichtungen von großer Bedeutung und entscheidet, ob das aufgetragene Material an der Kernoberfläche haftet. Dazu muss die Coulomb-Kraft die Schwerkraft überwiegen. Die elektrostatische Oberflächenbeschichtung wird durch die Eigenschaften des verwendeten Beschichtungspulvers, wie beispielsweise der Partikelgröße, beeinflusst da die Ladung der Teilchen proportional zur Partikeloberfläche ist.[98]

2.3. Grundlagen des Magnetismus

Als Magnetismus werden alle Erscheinungen des magnetischen Feldes sowie dessen Auswirkungen auf Materie bezeichnet. Hierbei werden die von einem Magneten generierten Kräfte magnetisches Feld genannt. Magnetische Momente von Elementarteilchen und die Migration elektrischer Ladung erzeugen magnetische Felder, wie dies beispielsweise bei Permanentmagneten und stromdurchflossenen Leitern der Fall ist. Magnetische Felder erscheinen, wie in der Maxwellschen Gleichung beschreiben, grundsätzlich immer zusammen mit elektrischen Feldern.[99–101]

2.3.1. Kenngrößen des Magnetismus

Die Möglichkeit magnetische Felder mittels stromdurchflossener Leiter zu erzeugen, wird beim Einsatz von Elektromagneten genutzt. Überlagert ein Magnetfeld einen elektrischen Leiter, so wirkt auf den Leiter eine Kraft F_k . Dabei verlaufen die Feldlinien orthogonal zum Magnetfeld. Die senkrecht zur Stromrichtung stehende Kraft F_k wird durch Gleichung 2.1 beschrieben.[99–101]

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

Die Kraft F_k wird durch die magnetische Flussdichte B , die Stromstärke I und die Länge des Leiters L beschrieben. Die magnetische Flussdichte ist ein Vektor und besitzt die gleiche Richtung, wie das Magnetfeld und steht somit senkrecht zur Kraft- und Stromrichtung.

Neben der magnetischen Flussdichte bildet die magnetische Feldstärke H eine weitere wichtige Kenngröße. Mithilfe des Durchflutungsgesetzes, 1. Maxwellsche Gleichung der Magnetostatik, leitet sich die magnetische Feldstärke H her.[99] Gleichung 2.2 wird zur Beschreibung der magnetischen Feldstärke H innerhalb einer stromdurchflossenen Spule verwendet.

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

Dabei beschreiben die Stromstärke I , die Anzahl der Windungen N und die Länge der Spule L die magnetische Feldstärke H . Analog zur magnetischen Flussdichte, stellt die magnetische Feldstärke einen Vektor derselben Richtung dar. Die magnetische Flussdichte und die magnetische Feldstärke stehen wie in Gleichung 2.3 dargestellt in Verbindung.

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

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

μ_0 beschreibt hierbei die magnetische Feldkonstante und μ_r die Permeabilitätszahl. Die magnetische Feldkonstante entspricht der Permeabilitätszahl im Vakuum und kann Gleichung 2.4 entnommen werden.[99] Der abschwächende bzw. verstärkende Einfluss von Materie in einer Spule auf das Magnetfeld wird durch μ_r beschrieben. Die materialabhängige relative Permeabilität μ_r besitzt im Vakuum sowie näherungsweise auch in Luft den Wert Eins. Wird Materie in ein Magnetfeld eingebracht, so wird diese magnetisiert und bewirkt eine Änderung der magnetischen Flussdichte. Die Änderung der magnetischen Flussdichte kann durch die magnetische Polarisation J (Gleichung 2.5) sowie durch die Magnetisierung M (Gleichung 2.6) beschrieben werden.[99–101]

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

Die scheinbare Erhöhung der magnetischen Feldstärke, durch Einbringen eines Stoffes in das Magnetfeld, wird als Magnetisierung M bezeichnet.

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

Die magnetische Polarisation J bzw. die Magnetisierung M verhalten sich bei vielen Stoffen proportional zur magnetischen Feldstärke (Gleichung 2.7). Bei ferro- bzw. ferromagnetischen Stoffen ist die Polarisation jedoch nicht proportional zur magnetischen Feldstärke. Dann ist die Permeabilitätszahl eine Funktion der magnetischen Feldstärke H [99–101]

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

Die magnetische Suszeptibilität χ ist eine dimensionslose Größe, deren Zusammenhang mit der Permeabilitätszahl μ_r in Gleichung 2.8 beschrieben ist.

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

Für die magnetische Feldstärke H und die magnetische Flussdichte B werden in der Literatur teilweise andere Bezeichnungen verwendet. Die magnetische Flussdichte H wird dann als magnetische Erregung oder H-Feld und die magnetische Flussdichte B als magnetisches Feld beschrieben.2,4[100, 102]

2.3.2. Einteilung magnetischer Stoffe

Prinzipiell können alle Stoffe, entsprechend ihrem Verhalten in einem magnetischen Feld, in verschiedene Magnetisierungsarten eingeteilt werden. Innerhalb magnetischer Stoffe kreisen Elektronen um Atomkerne und erzeugen dadurch auf makroskopischer Sicht ein

magnetisches Dipolverhalten. Die zufällige Ausrichtung der Atome sorgt für ein Aufheben der magnetischen Dipole. Wird ein Stoff jedoch magnetisch überlagert, bewirkt dies, dass sich die magnetischen Dipole teilweise gleich ausrichten. Hieraus resultiert die magnetische Polarisierung bzw. Magnetisierung eines Stoffes. Paramagnetische Stoffe werden dabei parallel und in Richtung der magnetischen Flussdichte magnetisiert, diamagnetische Stoffe hingegen entgegengesetzt.[102] Mittels der Größe der Stoffkennwerte χ und μ_r lassen sich magnetische Stoffe in dia-, para- sowie ferro- und ferrimagnetische Stoffe unterteilen (Tabelle 2.1).[99]

Tabelle 2.1.: Einteilung magnetischer Stoffe [99]

Substanz	μ_r	χ	Beispiele
diamagnetisch	$\mu_r < 1$	$\chi < 0$	Cu, Bi, H ₂ O, NaCl
paramagnetisch	$\mu_r > 1$	$\chi > 0$	O ₂ , Al, Pt
ferro- und ferrimagnetisch	$\mu_r \gg 1$	$\chi \geq 1$	Fe, Co, Ni, Legierungen

Dia- und paramagnetische Stoffe weisen im Vergleich zu ferri- und ferromagnetischen Stoffen geringere Werte der magnetischen Suszeptibilität auf und gelten dadurch im technischen Sinne nicht als magnetisch. Dia- und paramagnetische Stoffe weisen eine konstante Suszeptibilität auf, was in einer zur magnetischen Feldstärke proportionalen Magnetisierung resultiert. Während diamagnetische Stoffe eine Abschwächung des Magnetfeldes bewirken, kommt es bei paramagnetischen Materialien zu einer Verstärkung. Bei ferri- und ferromagnetischen Stoffen verhält sich die Permeabilität hingegen nicht konstant, sondern ist eine Funktion der magnetischen Feldstärke.[99, 101] Stoffe wie Eisen, Nickel und Kobalt sind ferromagnetisch und weisen einen stärker ausgeprägten Magnetismus auf, als dia- und paramagnetische Stoffe.[101], Eisenoxid oder auch Magnetit genannt, weist hingegen ein ferrimagnetisches Verhalten auf. Der bei ferri- und ferromagnetischen Stoffen auftretende Magnetismus beruht auf Weiss-Bezirken, Domänen mit parallel ausgerichteten magnetischen Momenten. Zunächst sind die Weiss-Bezirke willkürlich orientiert, wodurch der Stoff unmagnetisch wirkt. Wird der Stoff jedoch von einem magnetischen Feld überlagert, richten sich die Weiss-Bezirke als Ganzes entsprechend dem Magnetfeld aus und erreicht bei der Sättigungsfeldstärke die maximale Magnetisierung. Form und Vorbehandlung beeinflussen die Magnetisierung ferri- und ferromagnetischer Stoffe, wodurch eine Restmagnetisierung, selbst bei Entfernen des überlagerten Magnetfeldes, zurückbleibt. Während bei ferromagnetischen Stoffen eine parallele Orientierung der magnetischen Momente vorliegt, richten sich die magnetischen Momente bei ferrimagnetischen Stoffen von unterschiedlichen, kristallinen Teilgittern des Stoffes entgegengesetzt aus. Das magnetische Moment wird dadurch teilweise kompensiert.[99, 101, 103]

2.3.3. Magnetisierungskurve

Die Magnetisierungskurve dient zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften eines Stoffes. Für dia- und paramagnetische Stoffe stellt die Magnetisierungskurve eine Gerade im M-H-Kennlinienfeld dar und verläuft durch den Ursprung. Folglich kommt es bei dia- und paramagnetischen Stoffen zu keiner Restmagnetisierung. Die Magnetisierungskurve ferri- und ferromagnetischer Stoffe weist hingegen keinen linearen Verlauf im M-H-Kennlinienfeld auf, sondern ist durch eine Hysterese (Abbildung 2.1) gekennzeichnet. Ausgehend vom unmagnetisierten Zustand des Stoffes im Ursprung des M-H-Kennlinienfeldes kommt es durch die Erhöhung der magnetischen Feldstärke zu Magnetisierung des Stoffes, wobei die Magnetisierungskurve steigt, in eine Sättigung übergeht und die Sättigungsmagnetisierung M_s im globalen Maximum erreicht. Wird nun die magnetische Feldstärke auf 0 A/m reduziert, sinkt die Magnetisierung, nicht auf dem ursprünglichen Verlauf, auf die Restmagnetisierung M_r . Der Stoff behält bei $H=0$ eine sogenannte Remanenz. Zur Aufhebung dieser Remanenz kann ein zum ursprünglichen Magnetfeld entgegengesetztes Magnetfeld eingesetzt werden. Die dafür benötigte Feldstärke entspricht der Koerzitivfeldstärke H_c . Ferri- und ferromagnetische Stoffe können mittels der Koerzitivfeldstärke H_c in hart- und weichmagnetische sowie in magnetisch halbharte Stoffe unterteilt werden (Tabelle 2.2).1,3,7 [99, 101, 103]

Charakteristisch für weichmagnetische Werkstoffe sind eine leichte Magnetisierbarkeit, kleine Koerzitivkraft sowie niedrige Ummagnetisierungsverluste. Hohe Koerzitivkräfte und hohe Remanenzpolarisationen sind hingegen typisch für hartmagnetische Werkstoffe.[101, 103, 104].

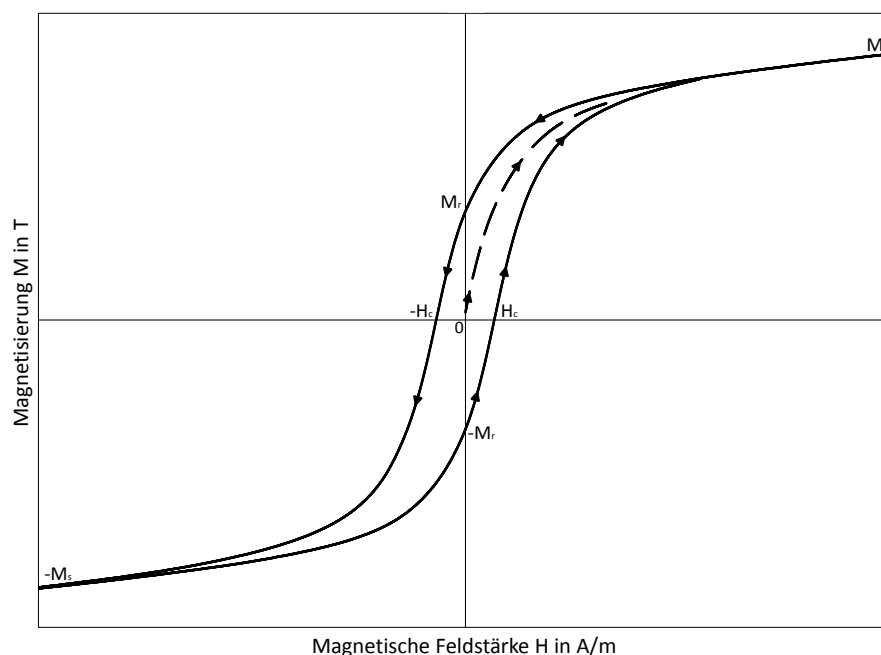


Abbildung 2.6.: Magnetisierungskurve eines ferromagnetischen Stoffes, ausgehend vom unmagnetisierten Zustand.[103]

Tabelle 2.2.: Klassifizierung magnetischer Stoffe [99]

Klassifizierung	Koerzitivfeldstärke
Weichmagnetische Werkstoffe	$0,001A/cm < H_c < 5A/cm$
Magnetisch halbharte Werkstoffe	$5A/cm < H_c < 100A/cm$
Hartmagnetische Werkstoffe	$100A/cm < H_c$

2.4. Grundlagen zu Wirbelschichten

2.4.1. Wirbelschichten und Wirbelschichtreaktoren

Unter einer Wirbelschicht wird eine Partikelschüttung verstanden, welche durch den Einsatz eines aufwärtsströmenden Fluides aufgewirbelt wird. Die komplette Wirbelschicht weist ein fluidähnliches Verhalten auf und die einzelnen, sich in Schwebelage befindenden, Partikel können sich innerhalb der Wirbelschicht bewegen. Eine nicht aufgewirbelte Partikelschüttung wird stattdessen als Festbett bezeichnet. Dabei strömt das Fluid durch eine feste Partikelschüttung.[105, 106] In Abhängigkeit der Anströmungsgeschwindigkeit des Fluides auf die Partikel, entstehen unterschiedliche Zustände in der Wirbelschicht. Befindet sich die Anströmungsgeschwindigkeit des Fluides unterhalb der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit, ruht das Partikelbett und liegt somit als Festbett vor. Zur Partikelbewegung kommt es erst, sobald die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit überschritten wird. Übersteigt die Anströmungsgeschwindigkeit die Sinkgeschwindigkeit, kommt es zum Austrag der Partikel. Die Sinkgeschwindigkeit ist dabei die Geschwindigkeit, mit welcher die Partikel in Abwesenheit einer Fluidströmung sedimentieren. Die Bewegungen der einzelnen Teilchen in einem Fluid hängen von der Geschwindigkeit ab, mit der ein Fluid durch die Partikelschüttung strömt. Die Art der Verwirbelung der Teilchen ändert sich dabei je nach Geschwindigkeit. Bei einer Geschwindigkeit unter einer bestimmten minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit, bewegen sich die Teilchen nicht und die Teilchenschicht bleibt unverändert. Wenn die Geschwindigkeit erhöht wird, verändern sich die Kräfte auf die Teilchenschicht und die einzelnen Teilchen beginnen sich zu bewegen. Bei einer Geschwindigkeit, die diese minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit erreicht, wird die Teilchenschicht aufgelockert und die einzelnen Teilchen sind nicht mehr permanent miteinander verbunden. Von diesem Zeitpunkt an sind die Teilchen im Fluid suspendiert und die Kräfte, die auf sie wirken, bestehen aus ihrem Gewicht, Auftrieb und dem Widerstand des Fluids.[106, 107]

Die Ausdehnung der Wirbelschicht erfolgt idealerweise homogen. Ist dies nicht der Fall, können Störungen in Form von Blasenbildung oder dem Ausbilden von Kanälen auftreten und zu unerwünschter axialer Vermischung führen (siehe Abbildung 2.7). Um diese Auswirkungen zu verringern, muss bei Strömungsgeschwindigkeiten knapp über der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit gearbeitet werden. Um axiale Dispersion bei

höheren Strömungsgeschwindigkeiten zu verringern, kann die Wirbelschicht magnetisch stabilisiert werden. Die magnetische Stabilisierung erfolgt in diesem Fall mittels einer externen magnetischen Quelle, welche idealerweise ein homogenes Magnetfeld im Bereich der Wirbelschicht produziert.[10, 108]

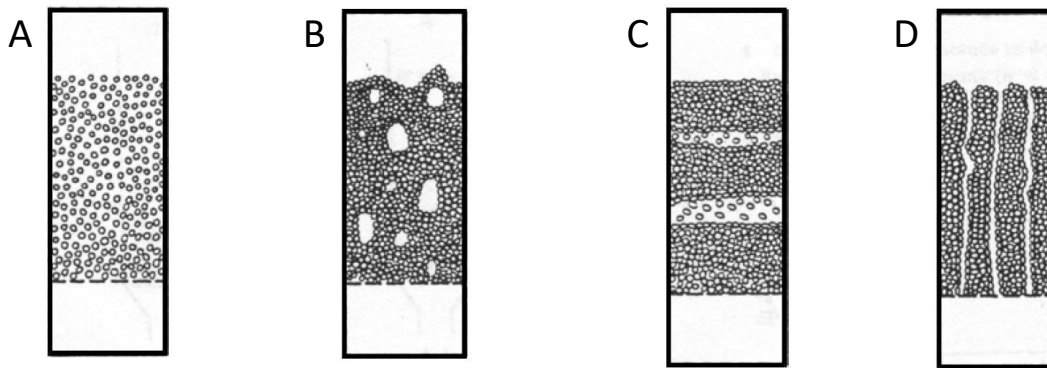


Abbildung 2.7.: Wirbelschichtzustände unterteilen sich in A: homogene Wirbelschicht, B: blasenbildende Wirbelschicht, C: stoßende Wirbelschicht und D: Kanalbildung.[108]

Ein erster Reaktor, basierend auf einer Wirbelschicht, ein sogenannter Wirbelschichtreaktor, wurde 1922 von Winkler für die Kohlevergasung entwickelt.[61] Im Vergleich zu anderen Reaktortypen, wie beispielsweise Festbettreaktoren, weisen Wirbelschichtreaktoren einen außergewöhnlich hohen Wärme- und Stoffaustausch vor und besitzen einen von der Strömungsgeschwindigkeit nahezu unabhängigen axialen Druckverlust. Zusätzlich können breite Partikelgrößenverteilung eingesetzt werden.[105, 109] Des Weiteren zeichnen sich Wirbelschichtreaktoren durch geringe Betriebskosten,[5] geringe Fehleranfälligkeit des Betriebes[6] und homogenes Mischen des Reaktionsraumes aus.[7] Wirbelschichtreaktoren werden deshalb zum Trocknen, Heizen, Kühlen oder zur Durchführung einer chemischen Reaktion verwendet. Dabei findet der Prozess zwischen der aufgewirbelten Feststoffphase und dem Fluid statt.[105, 110].

2.4.2. Minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit

Der Lockerungspunkt beschreibt bei angeströmten Partikelschüttungen den Übergang von einem Festbett zu einer fluidisierten Wirbelschicht. Die am Lockerungspunkt vorliegende Fluidgeschwindigkeit wird minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} genannt.[111, 112] Die durch die Strömung ausgeübten Kräfte wirken der Gewichtskraft der Partikel entgegen und lockern die Partikelschüttung auf.[113, 114] Bei Strömungsgeschwindigkeiten, welche die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit übersteigen, wird das Bett expandiert und liegt

als Wirbelschicht vor. Die minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit kann mittels der von Boger und Yeow gegebenen Gleichung 2.9 berechnet werden. [10, 115]

$$u_{mf} = \frac{(\rho_s - \rho_f) \cdot g \cdot d_p^2 \cdot \varepsilon^3}{150 \cdot \eta \cdot (1 - \varepsilon)} \quad Re_{mf} < 10 \quad (2.9)$$

Hierbei beschreibt u_{mf} die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit, ρ_s die Dichte der Partikel, ρ_f die Dichte des Fluids, g die Erdbeschleunigung, d_p den Partikeldurchmesser, ε die Porosität des Bettes und η die dynamische Viskosität des Fluids.

Zur Berechnung der Reynolds-Zahl kann Gleichung 2.10 verwendet werden. Hierfür wurde Gleichung 2.9 von Wen und Yun optimiert.[105] Dabei beschreibt Re_{mf} die Reynolds-Zahl und Ar die Archimedes-Zahl. Die Archimedes-Zahl kann nach Gleichung 2.11 bestimmt werden.[116]

$$Re_{mf} = 33,7 \cdot (\sqrt{1 + 3,6 \cdot 10^{-5} \cdot Ar} - 1) \quad (2.10)$$

$$Ar = \frac{(\rho_s - \rho_f) \cdot g \cdot d_p^3}{\rho_f \cdot \nu^2} \quad (2.11)$$

2.4.3. Austragsgeschwindigkeit

Die Austragsgeschwindigkeit von Partikeln in Wirbelschichten hängt von der Sinkgeschwindigkeit der Partikel ab. Wenn die Strömungsgeschwindigkeit die Sinkgeschwindigkeit übertrifft, führt dies zum Austrag der Partikel aus der Wirbelschicht. Folglich ergibt sich der Einsatzbereich von Wirbelschichten zwischen der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} und der Sinkgeschwindigkeit u_s der Partikel. Unter Annahme homogener Partikelgrößenverteilung und sphärischer Partikel, kann die Austragsgeschwindigkeit, mittels der Sinkgeschwindigkeit u_s , abgeschätzt werden.[117] Die Sinkgeschwindigkeit u_s eines Partikels im Lockerungszustand kann mit Hilfe des Kräftegleichgewichtes bestehend aus der Auftriebskraft F_A , des Strömungswiderstandes F_R und der entgegenwirkenden Gewichtskraft F_G berechnet werden (siehe Gleichung 2.12).[113]

$$F_G - F_A = (\rho_p - \rho_f) \cdot \frac{d_p^3 \cdot \pi}{6} \cdot g = F_R = c_w \cdot \frac{d_p^3 \cdot \pi}{4} \cdot \rho_f \cdot \frac{u_s^2}{2} \quad (2.12)$$

Dabei bezeichnet c_w , den dimensionslosen Widerstandsbeiwert einer umströmten Kugel und ist von der dimensionslosen Reynolds-Zahl abhängig.

2.4.4. Magnetisch stabilisierte Wirbelschicht

Filippov et al. untersuchten erstmals magnetische Wirbelschichten unter dem Einfluss eines Magnetfeldes.[118] Ein überlagertes Magnetfeld kann das Verhalten einer Wirbel-

schicht in Abhängigkeit des eingesetzten Fluids, der Partikelgröße und der Magnetisierung der Partikel beeinflussen. In diesem stabilisierten Bereich wird die Ausbildung von Blasen und Kanälen innerhalb der Wirbelschicht verhindert und dadurch das Passieren des durchströmenden Fluids ohne Feststoffkontakt nahezu komplett unterbunden.[119, 120] Das Verhalten dieser sogenannten magnetisch stabilisierten Wirbelschicht ist dabei von der Partikelmagnetisierung sowie der Stärke und Ausrichtung des Magnetfeldes abhängig. Durch die magnetische Überlagerung der Partikel, welche dann magnetisiert sind, befindet sich die Wirbelschicht in einem Zustand zwischen Festbett und Wirbelschicht.[11] Dabei ist die Struktur der Wirbelschicht abhängig von der Vorgeschichte der Partikel. Die Reihenfolge von Fluidisierung und Magnetisierung spielt im Hinblick auf die Ausbildung der Wirbelschicht nach Siegel eine große Rolle.[121] Im „flow-first“ Modus wird zuerst eine Wirbelschicht aus unmagnetisierten Partikeln erzeugt, bevor diese dann magnetisch überlagert werden. Orientiert am statischen Magnetfeld, bilden sich Partikelketten aus, da durch das vorhandene Magnetfeldstärke die interpartikulären Kräfte erhöht werden.[11] Homogene Magnetfelder werden dabei typischerweise parallel zur Strömungsrichtung des Fluids ausgerichtet. Die Erzeugung eines zur Fluidstromrichtung orthogonal ausgerichteten magnetischen Feldes ruft hingegen waagrechte Partikelketten hervor.[119, 122, 123] Eine mögliche Anwendung magnetisch stabilisierter Wirbelschichten beschreiben Fan et al. zur Aufreinigung von Feinkohle.[124] In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele magnetisch stabilisierter Wirbelschichten für biotechnologische Anwendungen.[11, 123, 125–127] Bahar und Celebi setzen dabei immobilisierte Glucoamylase ein, während Al-Qodah die Herstellung eines Antibiotikums untersuchte.[126, 127]

2.4.5. Magnetisch durchmischte Wirbelschicht

Ähnlich der magnetischen Stabilisierung, wird auch bei der magnetischen Durchmischung einer Wirbelschicht mithilfe eines Elektromagneten ein Magnetfeld erzeugt. Das angelegte Magnetfeld unterscheidet sich jedoch von dem einer stabilisierten Wirbelschicht durch einen alternierenden Stromfluss in der Spule und ruft deshalb ein Wechselfeld hervor. Die Wechselwirkung zwischen dem Magnetfeld und den Partikeln mit einem permanenten magnetischen Moment verursachen eine Drehbewegung. Die daraus resultierende Bewegung bewirkt eine Durchmischung, wodurch der flüssigkeitsseitige Stoffaustausch und somit die Reaktionsgeschwindigkeit, im Falle einer Stoffübergangslimitierung, begünstigt wird.[10] Mit der Bezeichnung als infinitesimale Rührer, schlägt Reichert die Partikel für den Einsatz heterogene Katalyse vor, da dort häufig eine Stoffübergangslimitierung vorliegt.[119] Herschler untersuchte die Nutzung von Wechselfeldern zur Durchmischung einer Wirbelschicht und setzte dabei unter anderem auf magnetischen Partikeln immobilisierte Enzyme zum Einsatz in einem kontinuierlichen Reaktor.[128, 129]

2.4.6. Ausdehnungsverhalten

Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit beginnt eine Wirbelschicht ab dem Lockerungspunkt zu expandieren, bis die Austragungsgeschwindigkeit erreicht wird und die Wirbelschichtpartikel daraufhin aus dem System ausgetragen werden. Um das Ausdehnungsverhalten einer Wirbelschicht abschätzen zu können haben Richardson und Zaki Gleichung 2.13 aufgestellt.[130]

$$\frac{u_0}{u_s} = \frac{Re}{Re_s} = \varepsilon^n \quad (2.13)$$

Hierbei beschreibt u_0 die Strömungsgeschwindigkeit, u_s die Sinkgeschwindigkeit eines einzelnen Partikels, Re die Reynolds-Zahl zur Strömungsgeschwindigkeit, Re_s die Reynolds-Zahl eines einzelnen Partikels und n eine Funktion dieser dimensionslosen Kennzahl. Für den Exponenten n werden die in Gleichung 2.14 bis 2.18 aufgeführten Zusammenhänge angegeben. Dabei beschreibt d_p den Durchmesser des Partikels, D_R den Durchmesser des Reaktors und Re_s die Reynolds-Zahl eines Partikels.

$$n = 4,65 + 19,5 \cdot \frac{d_p}{D_R} \quad Re_s < 0,2 \quad (2.14)$$

$$n = (4,35 + 17,5 \cdot \frac{d_p}{D_R}) \cdot Re_s^{-0,03} \quad 0,2 < Re_s < 1 \quad (2.15)$$

$$n = (4,35 + 18 \cdot \frac{d_p}{D_R}) \cdot Re_s^{-0,1} \quad 1 < Re_s < 200 \quad (2.16)$$

$$n = 4,45 \cdot Re_s^{-0,1} \quad 200 < Re_s < 500 \quad (2.17)$$

$$n = 2,39 \quad 500 < Re_s \quad (2.18)$$

2.4.7. Stoffübergang in Wirbelschichten

In Zusammenhang mit dem Stoffübergangskoeffizienten in Wirbelschichten stehen in der Literatur mehrere Korrelationen in Form der Sherwood-Zahl zur Verfügung, da sich die genaue hydrodynamische Lösung des Stofftransports durch die komplexen Strömungsverhältnisse schwierig gestaltet.[131]. So sind in der Literatur unterschiedliche Korrelationen für den Stoffübergangskoeffizienten gegeben. Allen Korrelationen gemein ist der grundsätzliche Aufbau um Formel 2.19.[131–134]

$$Sh = A \cdot \varepsilon^a \cdot Re^b \cdot Sc^c \quad (2.19)$$

Die Sherwood-Zahl Sh ist abhängig von der Porosität der Wirbelschicht ε , der Reynolds-Zahl Re sowie der Schmidt-Zahl Sc . Dabei unterscheiden sich die einzelnen Gleichungen

in den Potenzen a , b , c und im Faktor A . Livingston und Noble stellten keinen erheblichen Anstieg des Exponenten der Reynolds-Zahl Re fest.[131] Dementgegen zeigen die Korrelationen von Koloini et al. sowie Rahmant und Streat einen Anstieg für kleine Reynolds-Zahlen.[132, 133] In Tabelle 2.3 sind die oben genannten Korrelationen dargestellt.

Tabelle 2.3.: Korrelation für den Stoffübergang in Wirbelschichten [119]

Korrelation	Gültigkeitsbereich	Autoren
$Sh = 0,7 \cdot \varepsilon^{-1} \cdot Re \cdot Sc^{1/3}$	$0,22 < Re < 1$	Koloni et al. (1977)
$Sh = 0,8 \cdot \varepsilon^{-1} \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$	$5 < Re < 100$	Koloni et al. (1977)
$Sh = 0,86 \cdot \varepsilon^{-1} \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$	$2 < Re < 25$ $8,4 < Re_s < 56$	Rahmant u. Streat (1981)
$Sh = 0,284 \cdot Ar^{1/3} \cdot Sc^{1/3}$	$0,4 < \varepsilon < 1$	Agarwal (1988)
$Sh = 0,65 \cdot \varepsilon^{-1} \cdot Re^{0,468} \cdot Sc^{1/3}$	$368 < Sc < 2896$ $0,7 < Re_s < 50$ $0,55 < \varepsilon < 1$	Livingston u. Noble (1993)

Durch die Analyse der Messungen von Fleischmann[135] erlangte Pickett eine weitere Korrelation für den Stoffübergangskoeffizienten in Wirbelschichten zum Einsatz für elektrochemische Reaktionen.[136] Die Korrelation von Pickett ist in Gleichung 2.20 dargestellt. Hierbei wurde die Sherwood-Zahl Sh in Abhängigkeit der Wirbelschichtporosität ε , der dimensionslosen Schmidt-Zahl und der dimensionslosen Reynolds-Zahl Re ausgedrückt. Dabei ist zu beachten, dass die von Pickett erstellte Korrelation, aufgrund ihrer Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit, nur innerhalb des Stokesbereiches $Re < 1$ ihren Einsatz findet.

$$Sh = 1,52 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^{0,5}}{\varepsilon} \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33} \quad (2.20)$$

2.4.8. Stabilität der Wirbelschicht

Die Stabilität einer Wirbelschicht ist sowohl von den eingesetzten Partikeln, als auch von dem durchströmenden Fluid abhängig.[137] Wilhelm und Kwauk entwickelten eine Gleichung zur Beschreibung des Zustandes einer homogen fluidisierten Wirbelschicht. In dieser Gleichung (Gleichung 2.21) wird der Zustand der Wirbelschicht mithilfe der Froude-Zahl beschreiben.[138]

$$Fr = \frac{u_{mf}^2}{g \cdot d_p} \ll 1 \quad (2.21)$$

Dabei beschreibt Fr die Froude-Zahl, u_{mf} die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit, g die Erdbeschleunigung und d_p den Durchmesser der Partikel. In der Wirbelschicht kann es

zur Entstehung von Blasen oder Kanälen kommen, welche das kontaktlose Durchfließen des Fluids durch die Wirbelschicht erlauben. Blasen und Kanäle entstehen vor allem bei steigender Strömungsgeschwindigkeit. Eine solche Wirbelschicht wird als instabil bezeichnet.[137, 138]

2.5. Elektrochemie

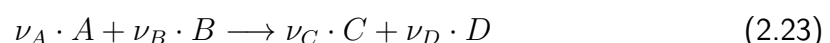
Kommen zwei leitfähige Phasen, wie ein Elektrolyt und ein Metall in Kontakt, so bildet sich zwischen ihnen eine Potentialdifferenz aus. Dies ist auf den Übergang von elektrischen Ladungen, wie Ionen oder Elektronen zurückzuführen, die sich von einer Phase zur anderen bewegen. Dabei wird die Bindung in der ursprünglichen Phase gelöst und eine neue Bindung mit der anderen Phase eingegangen. Aufgrund der vorliegenden Potentialdifferenz ist diese Reaktion nicht nur chemisch, sondern wird als elektrochemische Reaktion bezeichnet.[139] Durch das Anlegen eines Potentials an der Arbeitselektrode kann in elektrochemischen Systemen eine chemische Reaktion beeinflusst werden, wodurch sich die Reaktionsrichtung und -kinetik ändern. Die Konzentration des reagierenden Stoffes und die Temperatur beeinflussen zusätzlich das elektrochemische System. Diese Stell-schrauben werden in der chemischen Industrie sowie in der Elektroanalytik genutzt. Die Elektrolyten müssen dabei nicht zwingend aus wässrigen Lösungen bestehen, sondern können aus organischen Lösungsmitteln, Salzschnmelzen oder auch aus Festkörperelektrolyten bestehen.[140]

2.5.1. Nernst-Gleichung

Die Nernst-Gleichung beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit des Elektronenpotentials einer Redoxreaktion und ist in Gleichung 2.22 aufgeführt.

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z_e \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (2.22)$$

Dabei beschreibt E das Elektrodenpotential, E^0 das Standardelektrodenpotential, R die universelle Gaskonstante, T die absolute Temperatur, z_e die Anzahl der übertragenen Elektronen, F die Faraday-Konstante mit 96.485,33 As/mol und a die Aktivität des Redoxsystems.[141] Um die Nernst-Gleichung herzuleiten, wird angenommen, dass eine elektrochemische Reaktion nach Gleichung 2.23 aufgestellt werden kann. Dabei beschreiben A, B, C und D verschiedene Spezies und ν die Stoffmenge [142].



Für die freie Enthalpie eines Mols des Stoffes A kann Gleichung 2.24 aufgestellt werden. Für ν_A mol wird hingegen Gleichung 2.25 verwendet. Dabei beschreibt $G_{m,A}$ die freie

Enthalpie eines Mols der Spezies A , G_A^0 die freie Standardenthalpie, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, a die Aktivität des Stoffes A und ν die Stoffmenge.

$$G_{m,A} = G_A^0 + RT \cdot \ln a_A \quad (2.24)$$

$$G_A = \nu_A G_{m,A} = \nu_A G_A^0 + \nu_A RT \cdot \ln a_A = \nu_A G_A^0 + RT \cdot \ln a_A^{\nu_A} \quad (2.25)$$

Für die Differenz der freien Enthalpie ergibt daraus bei stöchiometrischem Umsatz Gleichung 2.26. Wird nun Gleichung 2.26 mit Gleichung 2.27 kombiniert, entsteht daraus Gleichung 2.28. Dabei beschreibt ΔG die Änderung der freien Enthalpie, $G_{m,X}$ die freie Enthalpie eines Mols der Spezies X , G_X^0 die freie Standardenthalpie einer Spezies X , R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, a_X die Aktivität der Spezies X , ν_X die Stoffmenge eines Stoffes X und A, B, C und D verschiedene Stoffe. Zusätzlich beschreibt E das Elektrodenpotential, n die Stoffmenge, F die Faraday-Konstante mit 96.485,33 As/mol und ΔG^0 die Änderung der Gibbs-Energie beim Ablauf der Reaktion unter Standardbedingungen.

$$\begin{aligned} \Delta G &= \nu_C G_{m,C} + \nu_D G_{m,D} - \nu_A G_{m,A} - \nu_B G_{m,B} \\ &= \nu_C G_C^0 + \nu_D G_D^0 - \nu_A G_A^0 - \nu_B G_B^0 \\ &\quad + RT \cdot (\ln a_C^{\nu_C} + \ln a_D^{\nu_D} - \ln a_A^{\nu_A} - \ln a_B^{\nu_B}) \\ &= \Delta G^0 + RT \cdot \ln \left(\frac{a_C^{\nu_C} \cdot a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}} \right) \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned} -n \cdot F \cdot E &= \Delta G^0 + RT \cdot \ln \left(\frac{a_C^{\nu_C} \cdot a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}} \right) \\ \Rightarrow E &= -\frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{a_C^{\nu_C} \cdot a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}} \right) \end{aligned} \quad (2.28)$$

Dabei kann Gleichung 2.28 in Gleichung 2.29 umgeschrieben werden. Die entstandene Gleichung wird Nernst-Gleichung genannt. Dabei beschreibt n die Anzahl umgesetzter Elektronen, E^0 ist die reversible Zellspannung, unter der Voraussetzung, dass alle Spezies im Standardzustand sind, E die Zellspannung, wenn die Spezies in den Aktivitäten a_A, a_B, a_C, a_D vorliegen, ν die Stoffmenge, A, B, C und D unterschiedliche Spezies, R

die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und G die freie Enthalpie.[141, 143]

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{a_C^{\nu_C} \cdot a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}}\right) \quad (2.29)$$

2.5.2. Zyklische Voltammetrie

Bei der zyklischen Voltammetrie handelt es sich um ein analytisches Verfahren, das zur Untersuchung von potentialabhängigen Phasengrenzflächenreaktionen eingesetzt wird.[144–146] Diese Methode wird auch als Dreieckspannungsmethode bezeichnet, aufgrund des dreiecksförmigen Verlaufs des Potentials gegenüber der Zeit. [141] Die zyklische Voltammetrie eignet sich auch zur Untersuchung von Elektrokristallisationsphänomene,[147, 148] Ladungstransferreaktionen zwischen nicht mischbaren Elektrolyten [149] oder an Halbleiterelektroden.[150, 151] In der praktischen Durchführung werden die Elektroden in die ruhende Elektrolyt-Lösung getaucht. Anschließend wird das Anfangspotential variiert. Beim Erreichen des Umkehrpotentials wird das Potential zurückgeführt. Dabei wird das Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode analysiert.[152]

Im Zyklovoltammogramm wird die erzeugte Stromantwort des eingestellten Potentials aufgetragen.[153] Im Falle wässriger Lösungen ist zum Erhalten eines aussagekräftigen Signals wichtig, dass der Verlauf des Potentials zwischen den Bereichen der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung liegt.[141] Laut Kissinger und Heineman gilt die zyklische Voltammetrie als das vielseitigste elektroanalytische Verfahren zur Untersuchung elektroaktiver Stoffe.[153] Abbildung 4.18 zeigt das Zyklovoltammogramm einer reversiblen Reaktion. Die Form, Höhe und Position der Strommaxima im Zyklovoltammogramm sind dabei von der Reaktionskinetik, dem Elektrodenmaterial, dem Elektrolyten und dem Potentialvorschub abhängig.[154]

Die Nernst-Gleichung für das in Abbildung 4.18 dargestellte Beispiel einer Lösung aus 3 mmol/L Kaliumhexacyanoferrat (II), 3 mmol/L Kaliumhexacyanoferrat (III) und 1 mol/L KCl in Wasser ist in Gleichung 2.30 beschrieben.

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z_e \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}} \quad (2.30)$$

Wird das Potential auf einen Wert ungleich E_0 geändert, stellt sich ein neues Aktivitätsverhältnis ein. Bei einer Potentialverringerung auf -100 mV, muss die reduzierte Spezies überwiegen, damit Gleichung 2.30 erfüllt wird. Dies erfolgt durch die Reduktion von Kaliumferricyanid an der Arbeitselektrode, was einen kathodischen Stromfluss verursacht. In Abbildung 4.18 ist dies als Strecke a bis b dargestellt. An der Elektrode entsteht zusätzlich ein Konzentrationsgradient, was bewirkt, dass die oxidierte Spezies zur Elektrode hin, die reduzierte Spezies jedoch von der Elektrode weg diffundiert. Das Aktivitätsverhältnis

entspricht im Punkt b dem durch das Potential eingestellten Wert, weshalb in diesem Punkt kein Strom gemessen wird. Bei weiterer Erhöhung des Potentials, steigt der Wert des Aktivitätsquotienten ebenfalls an. Die Konzentration der oxidierten Spezies nimmt dadurch zu. Die Oxidation an der Arbeitselektrode bewirkt einen anodischen Strom, welcher als Strecke b bis c dargestellt ist. Das Maximum des Stromes ist durch den Punkt c gekennzeichnet. Im Bereich der Arbeitselektrode befinden sich zu diesem Zeitpunkt kaum mehr reduzierte Spezies. Wenn das Potential dann noch weiter steigt, sind keine reduzierten Moleküle mehr an der Oberfläche der Arbeitselektrode vorhanden. Dies bewirkt ein Absinken des Stromflusses und ist als Strecke c bis e gekennzeichnet. Das maximale Potential wird in Punkt d erreicht. Anschließend wird das Potential auf den Startwert verringert. Das Potential entspricht im Punkt e dem Quotienten der Aktivitäten, weshalb kein Strom fließt. Die Rückführung der Kurve verhält sich analog.[154]

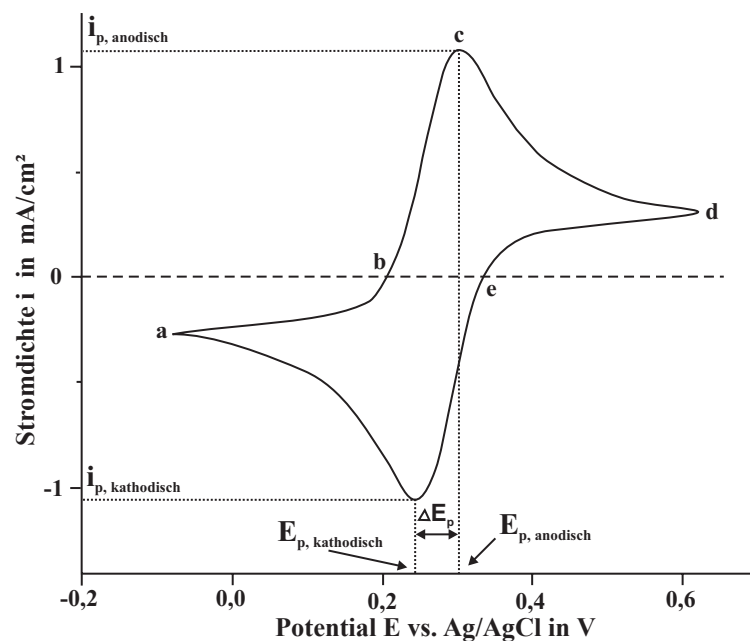
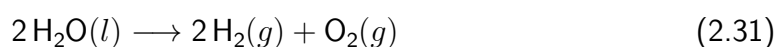


Abbildung 2.8.: Zyklovoltammogramm einer reversiblen Reaktion: Platinelektroden in einer Lösung aus 3 mM Kaliumferricyanid, 3 mM Kaliumferrocyanid und 1 M Kaliumchlorid. Abbildung nach Hikl et al.[154]

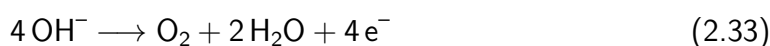
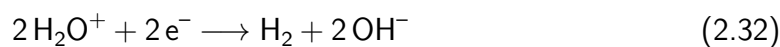
2.5.3. Elektrolyse

Die elektrochemische Zerlegung eines Stoffes wird als Elektrolyse beschrieben. Dabei wird elektrische Energie in chemische Energie umgewandelt. Damit eine solche Reaktion stattfinden kann, muss die sogenannte Zersetzungsspannung überschritten werden. Hamann und Vielstich geben 1,37 V als Zersetzungsspannung für eine wässrige Salzsäure-Lösung bei 25°C und einer Konzentration von 1,2 mol/L an. Bei den meisten Elektrolysen liegt die Zersetzungsspannung im Bereich zwischen 1 und 4 V liegt.[141] Im oben genannten Beispiel einer Salzsäure-Lösung wird bei der Elektrolyse Chlor an der positiv geladenen Anode abgeschieden. An der negativ geladenen Kathode erfolgt die Umwandlung eines

Oxonium-Ions zu Wasserstoff. Folglich wurde Salzsäure in seine Bestandteile Wasserstoff und Chlor zerlegt. Die mittels der Nernst-Gleichung berechnete Zersetzungsspannung ist vor allem bei gasbildenden Elektrodenreaktionen nicht ausreichend, um eine Reaktion hervorzurufen. Die tatsächliche Zersetzungsspannung ist höher als die berechnete. Die Differenzspannung wird Überspannung genannt. Die kinetische Hemmung der Reaktion, das Elektrodenmaterial, die Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode, die Temperatur, die Stromdichte und den abgeschiedenen Stoff beeinflussen die benötigte Spannung und erzeugen dadurch die Überspannung. Eine besondere Variante der Elektrolyse bildet die Wasserelektrolyse und dient zur Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser. Bei der Betrachtung der Gesamtreaktion der Elektrolyse von Wasser im basischen Milieu, ergibt sich Gleichung 2.31.



Die Reaktion der Gleichung 2.31 setzt sich aus zwei an der Anode und der Kathode ablaufenden Teilreaktionen zusammen. Gleichung 2.32 beschreibt die Reaktion an der Kathode. Die positiv geladenen Oxonium-Ionen wandern zur negativ geladenen Kathode, wo sie ein Elektron aufnehmen. Hierdurch entstehen Wasser und ein Wasserstoffatom. Zusammen mit einem anderen Wasserstoffatom entsteht molekularer Wasserstoff. Negativ geladene Hydroxid-Ionen wandern im Anodenraum zur positiv geladenen Anode, wo unter Elektronenabgabe aus vier Hydroxid-Ionen ein Sauerstoff-Molekül und zwei Wasser-Moleküle entstehen. Die entsprechende Reaktion ist in Gleichung 2.33 dargestellt.



2.5.4. Chronoamperometrie

Die Amperometrie, und somit auch die spezielle Form der Chronoamperometrie, können zur qualitativen Bestimmung chemischer Stoffe eingesetzt werden. Bei dieser Messmethode wird ein Potential an die Arbeitselektrode angelegt, welches die Oxidation oder Reduktion des Analyten hervorruft. Der dadurch entstandene Stromfluss wird aufgezeichnet. Die Stromstärke ist zu Beginn maximal und fällt anschließend ab. Die Cottrell-Gleichung kann diesen zeitlichen Verlauf beschreiben (siehe Gleichung 2.34).

$$I = \frac{z \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{D}}{\sqrt{\pi \cdot t}} \cdot c \quad (2.34)$$

Hierbei beschreibt I den Elektrolysestrom, z die Anzahl der übertragenen Elektronen, F die Faraday-Konstante, D die Diffusionskonstante, A die Elektrodenoberfläche, t die Zeit und c die Ausgangskonzentration des Analyten. Während der Messung bleibt $I \cdot \sqrt{t}$ konstant, was Aufschluss über die Anfangskonzentration des Analyten, den Diffusionskoeffizienten oder die Elektrodenoberfläche durch die Cottrell-Gleichung ermöglicht.[31–33]

2.5.5. Faradaysches Gesetz

Mithilfe des Faradayschen Gesetzes lässt sich der Zusammenhang zwischen der elektrischen Ladung und dem Stoffumsatz in elektrochemischen Reaktionen beschreiben. Die umgesetzte Stoffmenge ist dabei proportional zur entstandenen elektrischen Ladung, was in Gleichung 2.35 beschrieben ist. Das Faradaysche Gesetz berücksichtigt jedoch nicht die elektrische Ladung, die durch Nebenreaktionen entstanden ist. Eine zusätzlich quantitative Bestimmung der umgesetzten Stoffe ist deshalb sinnvoll.[143, 155]

$$I = \dot{n} \cdot F \quad (2.35)$$

Dabei beschreibt I die elektrische Stromstärke, \dot{n} der Stoffmengenstrom aufgrund der umgesetzten Stoffmenge und F die Faraday-Konstante mit 96485,33289 As/mol.

Der Stoffmengenstrom des Edukts \dot{n} kann am Beispiel einer mit Lösung umströmten Elektrode durch Gleichung 2.36 berechnet werden. Hierbei beschreibt \dot{n} den Stoffmengenstrom, c die Konzentration einer Lösung und \dot{V} den Volumenstrom.[143]

$$\dot{n} = c \cdot \dot{V} \quad (2.36)$$

2.5.6. Effektive Elektrodenoberfläche

Zur Berechnung der effektiven Elektrodenoberfläche veröffentlichten Fleischmann et al. Gleichung 2.37.[135, 136, 156] Dabei wird die Änderung der differentiellen Konzentration des reagierenden Stoffes dc mithilfe der differentiellen Reaktorlänge dx bestimmt. Der maximale Massentransport sorgt hierbei dafür, dass an der Elektrodenoberfläche die Konzentration des reagierenden Stoffes nahezu null ist. Dadurch wird der Konzentrationsgradient des stagnierenden Nernst-Films um die Partikel maximal.[136, 157]

$$\frac{u \cdot dc}{dx} = -\varepsilon \cdot \frac{D \cdot A_v \cdot c}{\delta} \quad (2.37)$$

In der obenstehenden Gleichung beschreibt u die Strömungsgeschwindigkeit des Fluides, dx die differentielle Länge in Strömungsrichtung, A_v die volumenbezogene Oberfläche der Elektrode und ε die Bettporosität.[156] Der Quotient D/δ kann dabei durch den Stoffübergangskoeffizienten β substituiert werden.[136]

2.5.7. Elektroden

Elektroden werden die aktiven Bestandteile eines elektrochemischen Reaktors genannt, an deren Grenzfläche zur umgebenden Lösung elektrochemische Prozesse stattfinden. Diese Prozesse werden durch den Wärme- und Stofftransport zwischen Elektrolyten und der Elektrode beeinflusst.[158] Die Beschaffenheit der Elektroden besitzt großen Einfluss auf den ablaufenden elektrochemischen Prozess. Bei gasentwickelnden Reaktionen, zum Beispiel, kann die Gasphasenbildung im Elektrolyten durch sinnvoll aufgebaute Elektroden, reduziert werden und so eine Limitierung des Stofftransportes verringert werden.[159, 160] In technischen Prozessen ist es notwendig, dass die verwendeten Elektroden bestimmte Anforderungen erfüllen. Die Überspannung bildet einer dieser Aspekte und soll für die gewollte elektrochemische Reaktion möglichst niedrig und für unerwünschte Nebenreaktionen möglichst hoch sein. Von Vorteil sind zudem eine hohe elektrische Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials, eine große aktive Elektrodenoberfläche und eine chemische sowie elektrochemische Stabilität der Elektrode. Die Auswahl des Elektrodenmaterials wird dabei auch von der Verfügbarkeit des Stoffes und den Materialkosten, unter der Betrachtung der Wirtschaftlichkeit, beeinflusst.[158] Das auf die elektrochemische Reaktion angepasste Elektrodendesign ist daher von großer Bedeutung.[158–160]

In der technischen Elektrochemie wird für einen möglichst großen elektrochemischen Umsatz eine möglichst große aktive Elektrodenoberfläche im Verhältnis zum Reaktorvolumen angestrebt. Eine Möglichkeit zur Vergrößerung einer glatten, zweidimensionalen Elektrode besteht dabei in der Einführung einer rauen Oberflächenstruktur, wodurch sich eine poröse Struktur bildet. Die Porosität charakterisiert dabei das Verhältnis zwischen innerer Oberfläche und Volumen der Elektrode. Sogenannte dreidimensionale Elektroden sind jedoch nicht auf poröse Elektroden beschränkt. Vielmehr werden sie in drei Kategorien eingeteilt, (I) poröse Elektroden, (II) Gasdiffusionselektroden und (III) Partikelelektroden. Da dreidimensionale Elektroden gegenüber zweidimensionalen Elektroden eine deutlich höhere spezifische Elektrodenoberfläche aufweisen, besitzen sie den Vorteil selbst Reaktionslösungen mit sehr geringen Konzentrationen umsetzen zu können. Dreidimensionale Elektroden weisen bei der Behandlung von Abwässern, bei der Schwermetalle in niedriger Konzentration vorkommen, eine gute Anwendbarkeit auf.[158]

In der Regel bestehen Partikelelektroden aus einer leitenden Partikelschüttung kugelförmiger Partikel. Der Partikelgrößenbereich erstreckt sich dabei von Mikrometern bis

Millimeter. Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit als Elektrode ist der Kontakt der Partikel zur Stromquelle. Diese elektrische Kontaktierung erfolgt in der Regel mithilfe einer festen Elektrode. Partikelelektroden besitzen die besondere Eigenschaft, je nach Intensität der vorliegenden Fluidströmung, als Festbett oder Wirbelschicht vorliegen zu können.[158]

2.5.8. Wirbelschichtelektroden

Eine spezielle Form der Wirbelschichten bilden die sogenannten Wirbelschichtelektroden. Der Einsatz von Wirbelschichtelektroden in der Elektrochemie ermöglicht Wirbelschichtreaktoren die Steigerung der aktiven Elektrodenoberfläche und dadurch auch des chemischen Umsatzes im Vergleich zu herkömmlichen Elektroden. Das Oberfläche-Volumenverhältnis wird durch den Einsatz der kleinen, eingesetzten Partikel, aufgrund deren großen spezifischen Oberfläche, maximiert.[1, 2] Wie auch Wirbelschichten, zeichnen sich Wirbelschichtelektroden durch eine große spezifische Oberfläche, niedrige Druckverluste sowie Toleranzen gegenüber Feststoffsuspensionen aus.[161, 162] Der hervorragende Stoff- und Wärmetransport und die geringen Temperaturgradienten innerhalb des Reaktionsraumes bilden weitere Vorteile von Wirbelschichtelektroden.[163] Zusätzlich zeichnen sich Wirbelschichten durch die homogene Verteilung des Elektrolyten im Reaktionsraum aus.[164] Das Verblocken des Elektrodenraumes durch in der Reaktionslösung vorhandene Feststoffe, wird im Vergleich zu konventionellen Elektroden, beim Einsatz von Wirbelschichten reduziert.[165] Wirbelschichtelektroden weisen jedoch auch einige Herausforderungen in Bezug auf eine homogene Fluidisierung und die Kontaktierung der Elektrodenpartikel untereinander sowie mit der Stromquelle aus.[8, 162, 164, 166] Die Kontaktierung der Wirbelschichtelektrode hängt dabei von deren Expansionszustand ab. Bei steigender Strömungsgeschwindigkeit nimmt die Expansion der Wirbelschicht zu und die Partikelkontaktierung ab.[8, 162, 167] Diese reduzierte Kontaktierung der Elektrodenpartikel ruft eine geringere Leitfähigkeit der Wirbelschichtelektrode hervor, wodurch es zum Spannungsabfall über die Wirbelschichtlänge kommt. Der Spannungsabfall resultiert direkt in Umsatzeinbußen bei der Umsetzung elektrochemischer Reaktionen, da ein geringerer Teil der Elektrodenoberfläche elektrisch kontaktiert wird.[8, 156, 168] Durch den Einsatz einer magnetisch stabilisierten Wirbelschichtelektrode konnten Tschöpe et al. Herausforderungen, wie die inhomogene Fluidisierung und die schlechte elektrische Kontaktierung von Wirbelschichten überwinden und dadurch den Umsatz einer elektrochemischen Reaktion deutlich steigern.[9] In der Literatur wurden Wirbelschichtelektroden hauptsächlich zur Abscheidung von Metallen, wie Kupfer, Nickel, Kobalt, Silber und Zink eingesetzt.[4, 169–174] Dabei finden sich zahlreiche Anwendungen im Bereich der Metallurgie,[2, 4, 167, 169–175] der Speicherung von Energie und deren Umwandlung,[4, 176–178] sowie im Bereich des Umweltschutzes[4, 179, 180] und der Wasseraufreinigung.[4, 181, 182]

3. Material und Methoden

3.1. Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien besaßen Analysequalität und wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Das verwendete Reinstwasser wurde mit einem MilliQ-Plus System (Merck Millipore, Darmstadt, Deutschland) aufbereitet.

Tabelle 3.1.: Übersicht der verwendeten Chemikalien mit Hersteller

Chemikalien	Hersteller
Chloroform	Sigma-Aldrich
Dimethylformamid	Sigma-Aldrich
Eisen(II,III)oxid	Sigma-Aldrich
Graphit	Sigma-Aldrich
Titandioxid	Sigma-Aldrich
Aktivkohle	Merck KGaA
Kaliumchlorid	Merck KGaA
Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat	Merck KGaA
Kaliumhexacyanoferrat(III)	VWR International BVBA
PMMA (MW: 15 kDa)	Sigma-Aldrich

3.2. Messinstrumente und Geräte

In Tabelle 3.2 ist eine Auflistung der verwendeten Messinstrumente und Geräte dargestellt, welche zur Durchführung dieser Arbeit verwendet wurden.

Tabelle 3.2.: Übersicht der verwendeten Messinstrumente und Geräte mit Hersteller

Messinstrumente und Zubehör	Hersteller
Äkta purifier 100	GE Healthcare
Alternating Gradient Magnetometer	
MicroMag 2900	Princeton Measurements
Analysensiebe	Retsch
Digitales Multimeter UT139A	Uni-Trend Technology
ElektronenMikroskop VEGA3	TESCAN GmbH
EyeTech Particle Size and Shape Analyzer	Ankersmid
Gleichspannungsnetzgerät für Elektromagnet	
RND 320-KS3005D	Distrelec GmbH
Gleichspannungsnetzgerät RND 320-KA3005D	Distrelec GmbH
Hochspannungsnetzgerät HCP 14-20000	FuG Elektronik GmbH
Kleinförderband KFB45-24VDC-BLE2-180-400	Fedotec GmbH
Lichtmikroskop VHX-5000	Keyence
Mixer Mini Vortex 230 V	VWR International
Olympus MPLAN 20× objective NA 1.4	Olympus
Partikelgrößenmessgerät CIS 100-S	Galai Production Ltd.
Pipetten Research Plus, diverse Größen	Eppendorf
Potentiostat Interface 5000	Gamry Instruments
Redoxelektrode Orbisint CPS12-OPA2GSA	Endess + Hauser
Reinstwasseranlage MilliQ-Plus	Merck Millipore
Scheibenmagnet S-45-30-N	Webcraft GmbH
Senterra Raman Mikroskop	Bruker Optics
Siebmaschine Type A2, Nr. 1686	RHEWUM GmbH
Spritzenpumpe LA100	Landgraf Laborsysteme GmbH
Sputterer MED 020	Bal-Tec AG
XFlash Detector 610 M	Bruker
YXLON Precision μ CT	Comet Yxlon GmbH

3.3. Software

In Tabelle 3.3 ist die in dieser Arbeit verwendete Software aufgelistet.

Tabelle 3.3.: Übersicht der verwendeten Software mit Herausgeber

Software	Herausgeber
Gamry Echem Analyst	Gamry
Gamry Framework	Gamry
OPUS	Bruker
Unicorn 5.3	GE Healthcare
DMC	Direct Machining Control
ImageJ	National Institutes of Health
Origin	OriginLab Corporation
VGStudio MAX	Volume Graphics GmbH

3.4. Aufbau des Beschichtungsverfahrens

Zur Synthese der Elektrodenpartikel wurde ein Verfahren zur Pulverbeschichtung von Suspensionstropfen entwickelt. Die Beschichtungsanlage konnte, entsprechend den Teilfunktionen, in die drei Module, Jetting-Modul, Beschichtungs-Modul und Partikel-Separations-Modul, unterteilt werden. Das Jetting-Modul entsprach einem herkömmlichen EHD Jetting Apparat zum Versprühen von Tropfen. Dazu wurde die magnetische Suspension in einer Spritze vorgelegt und mithilfe einer Spritzenpumpe (LA100, Landgraf Laborsysteme GmbH) gefördert, so dass der am Kanülenende gebildete Taylorkegel kontinuierlich mit Suspension versorgt wurde. Zur Erzeugung eines elektrischen Feldes und der daraus resultierenden Versprühung der an der Kanülenspitze austretenden Suspension wurde die Kanüle an ein Hochspannungsnetzgerät (HCP 14-20000, FuG Elektronik GmbH, Schechen, Deutschland) angeschlossen. Das Beschichtungsmaterial wurde als Schüttung von 5 mm Höhe und 50 mm Breite auf einem Kleinförderband (Fedotec GmbH, Murg, Deutschland) (siehe Abbildung 3.1) vorgelegt. Dazu wurde das Reservoir des Beschichtungsmaterials durch einen Rüttler in Schwingung versetzt, woraufhin das Pulver durch eine Öffnung im unteren Teil des Reservoirs abfließen konnte. Dabei wurde die Spalthöhe zwischen Reservoir und Förderband so eingestellt, dass die Betthöhe des Beschichtungspulvers 5 mm entsprach. Das elektrisch geerdete Kleinförderband transportierte das Beschichtungsmaterial mit einer Fördergeschwindigkeit von 0,03 m/s unter der Sprühvorrichtung vorbei, sodass der Beschichtungsprozess nach Eintreffen der Suspensionstropfen im Beschichtungsmaterial stattfinden konnte. Die beschichteten Partikel wurden abtransportiert und vom Partikel-Separations-Modul aufgefangen, während das überschüssige Beschichtungsmaterial in einem Auffangbehälter zur Wiederverwendung landete. Das Partikel-Separations-Modul bestand aus einem im System platzierten Scheibenmagnet (Webcraft GmbH, Gottmadingen, Deutschland), an welchem sich die beschichteten Partikel akkumulierten.

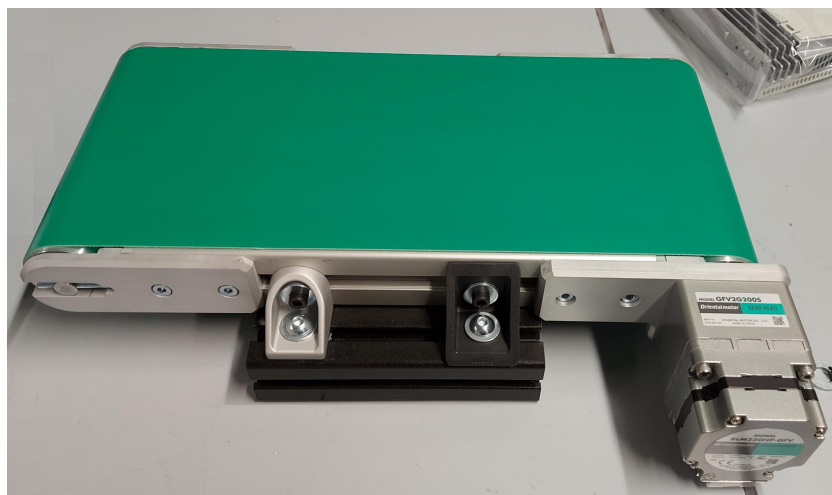


Abbildung 3.1.: Das Kleinförderband fördert das Beschichtungsmaterial durch den Sprühbereich der Suspension und ermöglicht so einen kontinuierlichen Prozess.

3.5. Partikelherstellung

In diesem Abschnitt wird die Herstellung von Elektrodenpartikeln beschrieben, die für die Anwendung in einer Wirbelschicht bestimmt waren. Das Ziel der Partikelherstellung bestand darin, magnetisierbare, elektrisch leitfähige und gegenüber Sekundärreaktionen inerte Elektrodenpartikel mit einer einstellbaren Größe zu synthetisieren. Dabei war von besonderer Bedeutung sicherzustellen, dass kein isolierendes Material, wie beispielsweise Polymer, auf der Partikeloberfläche vorhanden ist. Aus diesem Grund wurde eine räumliche Trennung der Kern- und Hüllensynthese implementiert. Zum Erreichen der gewünschten Eigenschaften, Magnetisierbarkeit, elektrische Leitfähigkeit und Inertheit gegenüber Sekundärreaktionen, wurden mehrere Materialien benötigt. Dabei sollte der Partikelkern magnetisierbar und die Hülle elektrisch leitfähig und inert sein.

Zur Herstellung der magnetischen Kernsuspension wurden 1,5 g PMMA in 29,1 mL Chloroform und 0,9 mL DMF gelöst. Anschließend wurden 1,5 g Eisenoxid und 1,5 g Graphit in der PMMA-Lösung dispergiert. Im nächsten Schritt wurde die Suspension für 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt, um eine homogene Dispersion zu erhalten. Nach erfolgreicher Homogenisierung wurde die Suspension in eine 30-mL-Glasspritze überführt, an welcher eine Kanüle mit einem Innendurchmesser von 1 mm angebracht wurde. Anschließend wurde die Spritze samt Kanüle in einer Spritzenpumpe eingespannt. Mit einer Flussrate von 1,1 ml/min und einem Abstand zum Kollektor von 5 cm wurde die Suspension, zur Erzeugung von Partikeln mit einem Durchmesser von ca. 200 μm , bei einer Spannung von 6 kV versprüht. Die Partikelgröße konnte dabei durch die angelegte Spannung beeinflusst werden. Eine 5 mm hohe und 50 mm breite Spur aus Beschichtungsmaterial wurde mittels eines Kleinförderbandes (Fedotec GmbH, Murg, Deutschland) durch den Sprühbereich der Suspension befördert. Das Förderband wurde dazu mit 20 μm dickem Aluminiumblech bedeckt und elektrisch geerdet. Die im Beschichtungsmaterial gelandeten Tropfen wurden von Beschichtungsmaterial umhüllt und anschließend zum Ende des Förderbands transportiert. Dort schied ein Scheibenmagnet, mit einem Durchmesser von 45 mm und einer Höhe von 30 mm, die magnetischen Partikel ab. Ein abnehmbare Polyethylenfolie ermöglichte das Ablösen der Partikel vom Scheibenmagneten.

3.6. Partikelherstellung mittels koaxialen EHD Jettings

Zur Synthese von Kern-Hülle-Partikel mittels koaxialen EHD Jettings wurde eine Kanülenanordnung, bestehend aus zwei Kanülen errichtet. Dabei wurde eine Kanüle geringeren Durchmessers, mit einem Innendurchmesser von 0,61 mm, in einer Kanüle größeren Durchmessers, mit einem Innendurchmesser von 1,54 mm, platziert. Zwei verschiedene Suspensionen, eine zur Herstellung des Kerns und eine zur Hüllensynthese, wurden erstellt. Dabei wurden für die Kernsuspension 50 mg PMMA in 970 μl und 30 μl DMF gelöst. Anschließend wurden 50 mg Eisenoxid in der erstellten PMMA-Lösung dispergiert. Die

Suspension zur Synthese der Partikelhülle bestand aus der gleichen PMMA-Lösung, in welcher 50 mg Graphit dispergiert wurden. Der Abstand zwischen Kanüle und Plattenkolektor wurde auf 20 cm eingestellt. Ein Hochspannungsnetzgerät kontaktierte die Kanüle mit einer Spannung von 9 kV. Dabei wurde die Kollektorplatte elektrisch geerdet.

3.7. Partikelcharakterisierung

3.7.1. Dichte

Die Dichte ist eine wichtige Eigenschaft der Elektrodenpartikel und beeinflusst maßgeblich die Fluidisierbarkeit in einer Wirbelschicht. Aus diesem Grund wurde die Dichte der synthetisierten Partikel, durch Eintauchen in Wasser und Bestimmung des verdrängten Volumens, ermittelt. Der Quotient aus der Masse der Partikel und dem Volumen des Verdrängten Wassers ergab die Dichte der Partikel (siehe Gleichung 3.38).

$$\rho_{Partikel} = \frac{m_{Partikel}}{V_{verdrängtesWasser}} \quad (3.38)$$

Hierbei beschreibt $\rho_{Partikel}$ die Dichte der Partikel, $m_{Partikel}$ die Masse der eingesetzten Partikel und $V_{verdrängtesWasser}$ das Volumen der verdrängten Wassers. Zur Durchführung der Dichtebestimmung wurden 12,42 g Partikel verwendet.

3.7.2. Leitfähigkeit

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Graphits und der Kern-Hülle-Partikel erfolgte mittels einer von Tschöpe konzipierten Leitfähigkeitsmesszelle (siehe Abbildung 3.2).[14] Zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit wurden die Stromstärken zwischen zwei gegenüberliegenden Elektroden bei unterschiedlichen Spannungen gemessen. Dazu wurden die trockenen Partikel in die Messzelle gefüllt und leicht angepresst. Der Aufbau der Leitfähigkeitsmesszelle ermöglichte die Messung der Stromstärke bei unterschiedlichen Füllhöhen.

Die Messung der Stromstärke erfolgte mit dem Potentiostaten Interface 5000 (Gamry, Warminster, USA). Hierbei wurde die Stromstärke bei 10, 100, 500 und 1000 mV aufgezeichnet. Zur Berechnung der Leitfähigkeit wurde der Kehrwert des spezifischen Widerstandes verwendet. Hieraus konnte die spezifische Leitfähigkeit nach Gleichung 3.39, basierend auf dem Abstand der beiden Elektroden L , dem angelegten Potential U , der

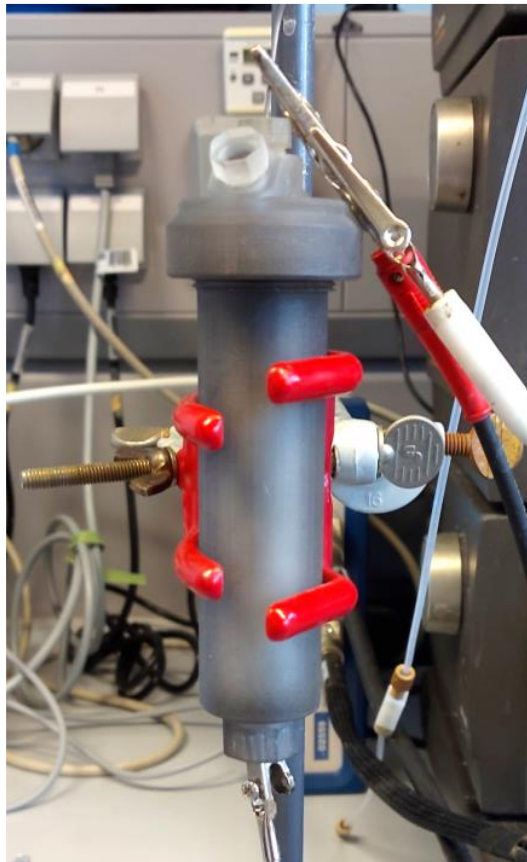


Abbildung 3.2.: Leitfähigkeitsmesszelle: Abstandshalter im inneren der Messzelle ermöglichen die reproduzierbare Messung unterschiedlicher Schütthöhen des analysierten trockenen Pulvers. Elektroden im unteren und oberen Teil der Messzelle kontaktieren den Analyten und ermöglichen so die Messung des spezifischen Widerstandes, welcher zur Bestimmung der Leitfähigkeit verwendet werden kann. Diese Aufnahme wurde bereits in ACS Applied Engineering Materials veröffentlicht[183].

gemessenen Stromstärke I und der Querschnittsfläche der Messzelle A , berechnet werden.

$$\sigma = \frac{L}{\frac{U}{I} \cdot A} \quad (3.39)$$

3.7.3. Magnetische Eigenschaften

Mithilfe des Alternating-Gradient Magnetometer (Micromag 2900, Princeton Measurements, Princeton, USA) wurde die Magnetisierung des Elektrodenpartikel als Funktion der angelegten Feldstärke ermittelt. Dazu überlagerte ein alternierendes Magnetfeld die definierte, magnetisierte Probenmenge. Durch die Erzeugung eines Feldgradienten kam es zur Wechselwirkung zwischen der Probe und dem magnetischen Feld. Durch das resul-

tierende magnetische Moment erfuh die Probe eine Auslenkung. Mithilfe eines piezoelektrischen Elementes wurde diese Bewegung bei variierendem Magnetfeld in ein elektrisches Signal umgewandelt und als Hysterese- bzw. Magnetisierungskurve aufgezeichnet.[184] Zur Untersuchung des Elektrodenpartikel wurden 3 - 4 mg der Kern-Hülle-Partikel ohne Lufteinschlüsse im Probenrohr verschlossen. Vor der Analyse der Proben wurde das Alternating-Gradient Magnetometer mittels Nickelstandard kalibriert. Anschließend wurde eine Dreifachbestimmung der Proben durchgeführt und die Magnetisierung durch die Probenmasse normalisiert.

3.7.4. Lösungsmittelbeständigkeit der Partikel

Zur Analyse der Lösungsmittelbeständigkeit der Partikel, wurden Versuche in Wasser sowie in Chloroform durchgeführt. Grundvoraussetzung für den geplanten Einsatz der Partikel als Wirbelschichtelektrode zur Umsetzung des Redoxsystems Kaliumferricyanid / Kaliumferrocyanid, ist die Beständigkeit in wässrigen Lösungen. Zusätzlich diente dieser Versuch zur Analyse der Bindenden Kräfte zwischen Kern und Hülle. Hierzu wurde eine Spatelspitze der Kern-Hülle-Partikel in 25 ml Chloroform dispergiert. Zusätzlich wurde dieselbe Menge an Partikeln in 25 ml Reinstwasser dispergiert. Beide Suspensionen wurden anschließend für 19 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Die Analyse der Proben erfolgte anschließend im Hellfeld, wobei besonders auf die Partikelgröße sowie deren Form geachtet wurde.

3.7.5. Größenverteilungen

Die Partikelgröße sowie deren Verteilung beeinflusst die Fluidisierungseigenschaften der Partikelelektrode maßgeblich. Die Größenverteilung der synthetisierten Partikel wurde mithilfe eines Partikelgrößenmessgeräts (CIS 100-S, Galai, Migdal Haemek, Israel) analysiert. Die Bildanalyse erfolgt optisch mittels Helium-Neon-Lasers bei einer Wellenlänge von 660 nm. Der rotierende Laser erfasste die in Suspension dispergierten Partikel, wodurch mittels des Detektors die Aufenthaltszeit jedes Partikels im Laserstrahl bestimmt werden konnte. Der Partikeldurchmesser wurde durch die Rotationsgeschwindigkeit des Lasers und der Aufenthaltszeit der Partikel innerhalb des Strahls ermittelt. Mittels dynamischen Video-Analyse wurde die Partikelform bestimmt.[185, 186] Der Messbereich des Partikelgrößenmessgeräts lag zwischen 0,1 μm und 600 μm . Zur Messung der Größenverteilung wurde eine Spatelspitze der zu untersuchenden Partikel mit einem Milliliter Reinstwasser in eine PMMA-Küvette gegeben. Zur homogenen Durchmischung während der Messung, wurde die Suspension manuell mit einer Pipette (Eppendorf Research® plus (blau), Eppendorf AG, Hamburg, Deutschland) durchmischt. Während der gesamten Messung wurde die Reproduzierbarkeit durch das interne Steuerprogramm geprüft. Die Messdauer betrug 60 s. Alle Proben wurden als Dreifachbestimmung durchgeführt.

3.7.6. Erstellung der Querschnittproben

Die Analyse des Kerns kann sich bei umhüllten Partikeln schwierig gestalten, da dieser von der Partikelhülle verdeckt wird. Selbst die Untersuchung von Partikelfragmenten, bei welchen der Kern teilweise freigelegt wurde, ermöglicht nur eine beschränkte Betrachtung des Partikelbaus. Aufnahmen des Partikelquerschnitts ermöglichen die Ermittlung des Volumenverhältnisses zwischen Partikelkern und -hülle. Weiter kann die Kern- und Hüllenform in einem Querschnitt, da sie in einer Ebene liegen verglichen und analysiert werden. Zur Herstellung von Proben, welche die Betrachtung des Partikelquerschnitts ermöglichten, wurden die zu betrachtenden Partikel in Epoxidharz eingebettet. Hierfür wurde das Epoxyharzsystem 2000 (Cloeren Technology GmbH, Wegberg, Deutschland) zur Einbettung der intakten Kern-Hülle-Partikel verwendet. Epoxyharz und Härter wurden im Verhältnis 2:1 zusammengemischt. Das Gießen des flüssigen Epoxidharzes in die Einbettungsform erfolgte in einem Exsikkator bei einem Unterdruck von 90 kPa zur Vermeidung von Luftblasen in der ausgehärteten Probe. Die Einbettungsform wurde dabei 1,5-2cm hoch mit Harz befüllt. Nach dem Einbetten der Partikel härteten die Proben, bevor sie weiterverarbeitet werden konnten, für 24 Stunden aus. Anschließend wurden die diskusförmigen Epoxidharzblöcke bis zum Erreichen des Partikelkerns geschliffen. Hierzu wurde ein AutoMet 250 (Buehler, Leinfelden-Echterdingen, Deutschland) verwendet. Die abrasive Bearbeitungszeit variierte dabei bei den unterschiedlichen Proben zwischen 30 Sekunden und 20 Minuten.

3.7.7. Elektronenmikroskopie

Zur Analyse der Oberflächenstruktur, Form, Größe und Aufbau der synthetisierten Partikel wurde ein Rasterelektronenmikroskop VEGA 3 (TESCAN GmbH, Dortmund, Germany) verwendet. Dabei wurde der Arbeitsabstand auf 5 mm eingestellt. Eine Beschleunigungsspannung von 8 kV und eine Strahlintensität von 10 wurden eingestellt. Elektrisch isolierende Proben, wie die in Epoxydharz eingebettete Partikel, wurden vor der Analyse mit einer 4 nm dicken Schicht aus Gold und Platin beschichtet, damit es nicht zur elektrischen Aufladung kam. Hierfür wurde ein Sputterer MED 020 (Bal-Tec AG, Pfäffikon, Schweiz) verwendet.

Zur Bestimmung der in der Probe vorhandenen chemischen Elemente wurde ein EDX XFlash Detector 610 M (Bruker, Ettlingen, Germany) eingesetzt. Hierfür wurde die Analyse im Hochvakuum durchgeführt. Ein Arbeitsabstand von 13 mm wurde eingestellt. Die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV und die Strahlintensität wurde auf 12 eingestellt.

3.7.8. Raman Spektroskopie

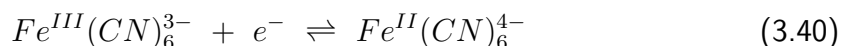
Die Untersuchung der Querschnittsproben, des Graphit und der Partikelhülle erfolgte mit einem Senterra Raman-Mikroskop (Bruker Optics, Ettlingen, Deutschland) und einem Olympus MPLAN 20× Objektiv NA 1.4. (Olympus, Tokyo, Japan) zur Kollimation des von der Probe rückgestreuten Lichtes. Bei der Raman-Spektroskopie wird die inelastische Streuung des Lichts an Molekülen analysiert. Dadurch wird ausschließlich die Probenoberfläche untersucht.[187] Die Fokussierung des Lasers führte zu einem Laserspot von 5 µm Durchmesser auf die Probenoberfläche. Für das Raman-Mapping wurde ein Bereich von 110 × 125 µm mit einem Raster von 30 × 30 Messpunkten abgebildet und umfasste den Partikelkern, die Partikelhülle sowie das Einbettmedium Epoxidharz. Als Anregungsquelle diente ein temperaturstabilisierter Diodenlaser $\lambda = 785$ nm mit einer Leistung von 1 mW. Die Integrationszeit jedes Messpunktes betrug 30 s mit drei Koadditionen (3×10 s). Für die chemischen Identifizierung der einzelnen Bereiche wurden die Banden bei 1610 cm^{-1} , $1583,5\text{ cm}^{-1}$ und $666,5\text{ cm}^{-1}$ integriert, und ihre Verteilung aufgezeichnet. Für den Betrieb des Raman-Mikroskops als auch für die Datenverarbeitung wurde die Bruker OPUS Software Version 7.5 verwendet.

3.7.9. Mikro-Computertomographie zur Partikelkernanalyse

Die Mikro-Computertomographie wurde mit einem YXLON Precision µCT (Comet Yxlon GmbH, Hamburg, Deutschland) durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung und die Stromstärke betragen 165 kV und 0,05 mA. Für die Rekonstruktion der Partikelkerne wurden 2048 Projektionen über eine 360° Rotation auf einem Perkin Elmer XRD1620 AN-Flachbilddetektor mit 2048×2048 Pixeln und einem Pixelabstand von 0,2 mm aufgenommen. Die Bildrekonstruktion erfolgte mit VGStudio MAX (Volume Graphics GmbH) unter Verwendung des FDK-Algorithmus mit Shepp-Logan Filterung.

3.8. Einsatz als Wirbelschichtelektrode

Zur Charakterisierung der Kern-Hülle-Partikel in Bezug auf deren Eignung als Wirbelschichtelektrode wurde das Expansionsverhalten der Wirbelschicht mit und ohne Magnetfeldüberlagerung untersucht. Die elektrochemischen Vorgänge bei der Umsetzung einer Modellreaktion in einem Wirbelschichtreaktor wurden mittels zyklischer Voltammetrie und chronoamperimetrischer Studien analysiert. Als Modellreaktion diente das Redoxsystem Kaliumferricyanid / Kaliumferrocyanid, wobei Kaliumferricyanid in der Arbeitselektrodenkammer mithilfe der synthetisierten Partikel als Elektrodenerweiterung reduziert und Kaliumferrocyanid ohne Elektrodenerweiterung in der Gegenelektrodenkammer reduziert wurde. Die Modellreaktion ist in Gleichung 3.40 dargestellt.



Zur Durchführung der Wirbelschichtversuche wurde ein von Dr. André Tschöpe entwickelter, 3D-gedruckter Reaktor verwendet.[14] Der Wirbelschichtreaktor wurde an ein Fast Protein Liquid Chromatography-System (FPLC-System) (Äkta purifier 100, GE Healthcare, Buckinghamshire, UK) angeschlossen, wodurch der Volumenstrom der beiden Reaktionskammern einzeln eingestellt werden konnte. Das komplette System ist in Abbildung 3.3 abgebildet. Die Arbeitselektrodenkammer war durch eine Ionenaustauschmembran von der Gegenelektrodenkammer getrennt.

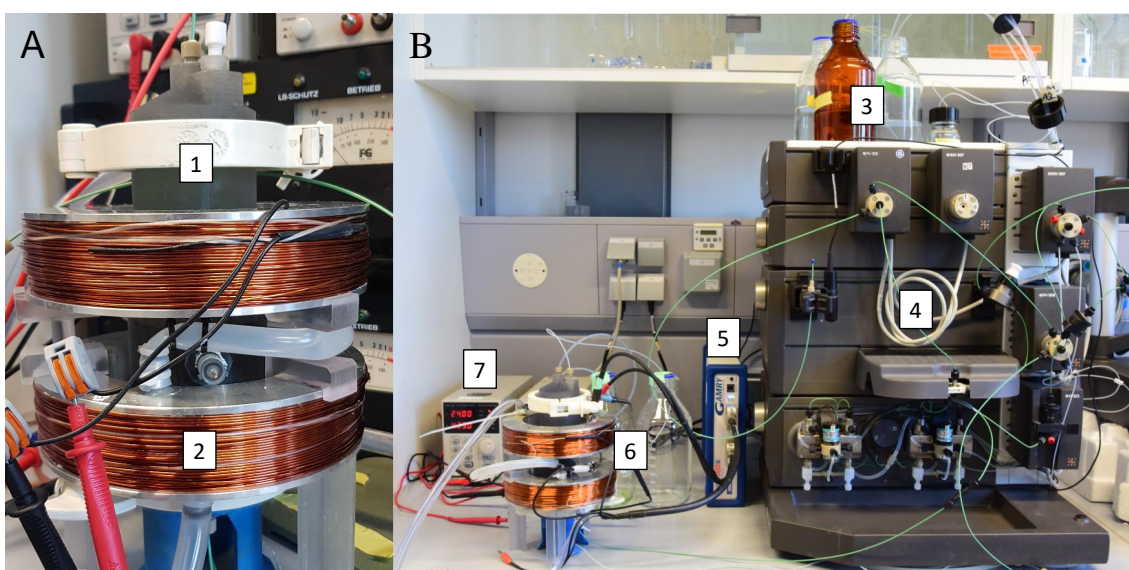


Abbildung 3.3.: Experimenteller Aufbau zur Analyse magnetischer Wirbelschichtelektroden bei der Umsetzung des Modellreaktionssystems Kaliumferricyanid / Kaliumferrocyanid nach Tschöpe[14]: A: 1: Der elektrochemische Wirbelschichtreaktor ermöglichte die simultane Reduktion von Kaliumferricyanid in der Arbeitselektrodenkammer und die Oxidation von Kaliumferrocyanid in der Gegenelektrodenkammer. Die beiden Kammern wurden durch eine Ionenaustauschmembran getrennt. Die Arbeitselektrode bot Platz für Elektrodenpartikel als Erweiterung der Arbeitselektrode. 2: Der Elektromagnet, bestehend aus einer Helmholtz-Spulen-Anordnung, mit Wasserkühlung ermöglichte die magnetische Überlagerung der Wirbelschichtelektrode in der Arbeitselektrodenkammer des Wirbelschichtreaktors. B: 3: Reservoir der Reaktionslösungen für Arbeits- und Gegenelektrodenkammer. 4: Ein FPLC-System ermöglichte das Anströmen der Wirbelschicht im Reaktor mit einstellbaren Flussraten. 5: Ein Potentiostat (Interface 5000, Gamry, Warminster, USA) ermöglichte das Anlegen eines Potentials zwischen Arbeits- und Referenzelektrode sowie das Aufnehmen der durch die chemische Umsetzung des Redoxreaktionssystems entstandene Stromantwort. 6: Der an das FPLC-System angeschlossene elektrochemische Wirbelschichtreaktor. 7: Gleichspannungsquelle (RND 320-KA3005D, Distrelec Group AG, Nänikon, Schweiz) zur Stromversorgung des Elektromagneten.[14]

Die Software des FPLC-Systems, Unicorn 5.3 (GE Healthcare, UK), gestattete die Echtzeit-Erfassung der Leitfähigkeit, des UV-Signals und des pH-Wertes der Reaktionslösung. Zur Überwachung der Reaktionsprozesse wurde der Potentiostat Interface 5000 (Gamry Warminster, USA) verwendet, welcher das Anlegen eines definierten Potentials zwischen Arbeits- und Referenzelektrode des Reaktors ermöglichte. Zur magnetischen Überlagerung der synthetisierten Kern-Hülle-Partikel innerhalb der Arbeitselektrodenkammer des Wirbelbettreaktors, wurde eine Helmholtz-Spule um den Reaktor platziert. Für alle Versuchsdurchführungen wurde die Magnetfeldorientierung parallel zur Strömungsrichtung des Fluids angeordnet. Hierbei diente eine Gleichspannungsquelle (RND 320-KA3005D, Distrelec Group AG, Nänikon, Schweiz) zur Versorgung der Helmholtz-Spule mit einem elektrischen Strom von maximal 8 A, wodurch Magnetfeldstärken bis zu 30 mT erzeugt werden konnten. Details zum Aufbau des verwendeten Systems finden sich in der Veröffentlichung von Tschöpe et. al.[9]

3.8.1. Bestimmung der Wirbelschichtexpansion

Zur Bestimmung der Expansion der Wirbelschicht in Abhängigkeit verschiedener Flussraten, wurde der Wirbelschichtreaktor modifiziert. Zum direkten Ablesen der Wirbelschichthöhe, wurden die Arbeits- und Gegenelektrodenkammer entfernt und durch ein PMMA-Rohr mit Längenskala ersetzt. Das 10 cm lange und transparente Rohr wurde zwischen Reaktorboden und Reaktordeckel eingebaut und ermöglichte so das Bestimmen der Position der Wirbelschichtoberkante. Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit zwischen Expansionsversuch und dem späteren Einsatz der Wirbelschicht im Wirbelbettreaktor, wurde der Durchmesser der Arbeitselektrodenkammer beibehalten. Zum Anströmen der Wirbelschicht wurde ein FPLC-System verwendet, welches das Einstellen des Volumenstroms ermöglichte. Das zugeführte Reinstwasser wurde von unten in den Wirbelbettbereich eingeleitet. Zur Untersuchung des Expansionsverhaltens der Wirbelschicht wurde zunächst die Anfangshöhe des ruhenden Partikelbettes ermittelt. Anschließend wurde die Partikelschüttung von unten angeströmt. Dabei wurden Volumenströme von 0 – 4 ml/min verwendet und in 0,5 ml Schritten erhöht. Die durch Steigerung der Flussrate expandierende Wirbelschicht erreichte nach wenigen Minuten eine stabile Höhe. Das Ablesen der Wirbelschichthöhe erfolgte deshalb erst nach 10 Minuten. Das Expansionsverhalten wurde im Anschluss unter Magnetfeldeinfluss untersucht. Dazu wurde ein Elektromagnet in Form einer Helmholtz-Spulenordnung um den Wirbelschichtbereich angebracht. Die Stromversorgung des Elektromagneten erfolgte mittels Spannungsquelle (RND 320-KS3005D; Distrelec GmbH; Uster, Schweiz). Durch eine Spannung von 31 V und einer Stromstärke von 4,35 A wurde ein, im Bereich der Wirbelschicht, homogenes Magnetfeld von 20 mT erzeugt. Der Elektromagnet wurde zur Temperaturregulierung wassergekühlt. Die Expansionsversuche unter Magnetfeldeinfluss wurden im Flow-First-

Modus und im Field-First-Modus durchgeführt. Im Flow-First-Modus wurde zunächst die Flussrate des Reinstwassers erhöht und anschließend die Wirbelschicht magnetisch überlagert. Die Erhöhung der Flussrate erfolgte analog zur Untersuchung der Expansion ohne Magnetfeldeinfluss. Vor jeder Änderung der Flussrate wurde das Magnetfeld ausgeschaltet. Die Untersuchung der Expansion im Field-First-Modus erfolgte analog zum Flow-First-Modus mit dem Unterschied, dass das Magnetfeld über die komplette Versuchsdauer aufrecht gehalten wurde.

3.8.2. Zyklisch-Voltammetrische Untersuchung

Zur ersten Charakterisierung der magnetischen und elektrisch leitfähigen Partikel als Elektrodenpartikel zur Umwandlung einer Modellreaktion wurden diese mittels zyklischer Voltammetrie untersucht. Die zyklische Voltammetrie wird zur Untersuchung reversibler, potentialabhängiger Phasengrenzflächenreaktionen an Elektrodenoberfläche verwendet und erlaubt dabei mithilfe des zyklischen Strom-Spannungsverlaufs Rückschlüsse auf den effektiven Spannungsbereich der Oxidations- und Reduktionsreaktion zu ziehen.[188–190] Zur Durchführung des Versuchs wurden 3 g der synthetisierten Elektrodenpartikel in die Arbeitselektrodenkammer des Wirbelschichtreaktors gefüllt. Eine Reaktionslösung aus 3 mM Kaliumferricyanid, 3 mM Kaliumferrocyanid und 1 M Kaliumchlorid wurde vorbereitet und zum Entfernen des gelösten Sauerstoffs 30 Minuten mit Stickstoff begast. Die hergestellte Lösung wurde anschließend mithilfe des FPLC-Systems bei einer Flussrate von jeweils 1 ml/min durch die beiden Kammern des Reaktors geströmt. Mit einem Startwert von 0 V erstreckte sich der Spannungsbereich von 0 V bis 0,5 V. Das Potential wurde zwischen Arbeits- und Referenzelektrode angelegt. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 10 mV/s.

3.8.3. Chronoamperometrische Untersuchung

Die quantitative Analyse der elektrochemischen Umsetzung erfolgte mittels chronoamperometrischer Untersuchungen. Hierfür wurden zwei verschiedene Lösungen, eine zur Durchführung der Reduktion in der Arbeitselektrodenkammer und eine weitere für die Oxidation in der Gegenelektrodenkammer. Zur Durchströmung der Arbeitselektrodenkammer wurde eine 3 mM Kaliumferricyanid- und 1 M Kaliumchlorid-Lösung vorbereitet. Zur Durchströmung der Gegenelektrodenkammer wurde eine 3 mM Kaliumferrocyanid- und 1 M Kaliumchlorid-Lösung erstellt. Die Reaktionslösungen wurden zum Entfernen des gelösten Sauerstoffs 30 min mit Stickstoff begast. Die durch eine Ionenaustauschermembran getrennten Kammern der Arbeits- und der Gegenelektrode wurden mit gleichen konstanten Flussraten durchströmt. Dabei erlaubte ein FPLC-System die genaue Einstellung der Flussraten. Zur Erzwingung der elektrochemischen Reaktionen wurden mithilfe eines Potentiostaten (Interface 5000 von Gamry, Warminster, USA) konstante Potentiale von -0,2, -0,4, -0,6 und -0,8 V zwischen Arbeits- und Referenzelektrode eingestellt.

Die durch die Redoxreaktion erzeugten elektrischen Ströme wurden aufgenommen. Zur Durchführung der chronoamperometrischen Untersuchung wurde eine Partikelmasse von 3 g verwendet und Flussraten von 1, 2, 3 und 4 mL/min eingestellt. Zur magnetischen Überlagerung der Wirbelschichtelektrode wurde eine Helmholtz-Spulen-Anordnung um den Reaktor platziert. Mittels dieses Elektromagneten konnte ein konstantes Magnetfeld von 20 mT im Flow-First-Modus erzeugt werden.

3.8.4. Berechnung des theoretischen maximalen Stroms

Zur Berechnung des maximal möglichen, elektrischen Stromes bei vollständigem Umsatz des durch den Stoffstrom in das System eingebrachten Eduktes, konnte das Faradaysche Gesetz (siehe Gleichung 2.35) verwendet werden.[191] Zusätzlich ermöglichte der Vergleich des maximal möglichen Stroms, mit der während der Umsetzung der elektrochemischen Reaktion gemessenen Stromantwort, die Ermittlung des prozentualen Umsatzes. Der maximal mögliche Strom wurde mithilfe der Äquivalenzzahl der in der Reaktion transferierten Elektronen, der Faraday-Konstante und dem Stoffstrom berechnet. Entsprechend Gleichung 3.41 wurde der Stoffstrom \dot{N} durch den Volumenstrom \dot{V} und der Konzentration der reagierenden Spezies c beschrieben.

$$\dot{N} = c \cdot \dot{V} \quad (3.41)$$

3.8.5. Berechnung der effektiven Elektrodenoberfläche

Zur Bestimmung der effektiven Elektrodenoberfläche in einer Wirbelschicht entwickelten Fleischmann et al. Gleichung 2.37.[135, 136, 156] Die maßgeblichen Parameter dieser Gleichung sind dabei die Strömungsgeschwindigkeit u , die differentielle Änderung der Konzentration des reagierenden Stoffes dc über die differentielle Länge des Reaktors dx , die Elektrodenoberfläche pro Reaktorvolumen A_v und der Bettporosität ε . [156] Dabei kann der Quotient aus dem Diffusionskoeffizienten und der Diffusionsschichtdicke durch den Stoffübergangskoeffizienten substituiert werden, wie in Gleichung 3.42.[136]

$$\beta = \frac{D}{\delta} \quad (3.42)$$

Nach der Integration von Gleichung 2.37 entlang der Wirbelbettlänge, ergibt sich Gleichung 3.43.

$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{-\varepsilon \cdot A_v \cdot \beta \cdot x}{u} \quad (3.43)$$

Dabei beschreibt c_0 die Eingangskonzentration des Eduktes und c die Konzentration nach

der elektrochemischen Umsetzung. Durch Anwendung von Gleichung 3.44 kann die Elektrodenoberfläche pro Reaktorvolumen A_v in Relation der gegebenen Reaktorbedingungen dargestellt werden.

$$\frac{A_v \cdot x}{u} = \frac{A_v \cdot x \cdot A}{u \cdot A} = \frac{A_v \cdot V}{\dot{V}} = \frac{A}{\dot{V}} \quad (3.44)$$

Die effektive Elektrodenoberfläche kann mithilfe von Gleichung 3.45, welche sich durch das Einsetzen der Gleichung 3.44 in Gleichung 3.43 ergibt, berechnet werden.

$$A = -\frac{\dot{V}}{\varepsilon \cdot \beta} \cdot \ln \frac{c}{c_0} \quad (3.45)$$

Der Quotient aus der Eingangskonzentration c_0 und der Ausgangskonzentration c entspricht der prozentualen elektrochemischen Umsetzung des Eduktes. Zur Berechnung der effektive Elektrodenoberfläche wurde der Quotient der Konzentrationen in Relation mit dem ermittelten elektrischen Strom gesetzt. Das Faradaysche Gesetz ermöglicht die Berechnung des aufgrund des Stoffmengenstromes maximal möglichen Stromes I_{max} . Die prozentuale elektrochemische Umsetzung ergibt sich dann aus Gleichung 3.46.

$$\frac{c}{c_0} = \frac{I_{max} - I}{I_{max}} \quad (3.46)$$

3.8.6. Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten

Zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten wurde Gleichung 3.47 verwendet. Hierbei konnte der Stoffübergangskoeffizient mithilfe der Sherwood-Zahl Sh , des Diffusionskoeffizienten D und des Partikeldurchmesser d_P eines Partikels abgeschätzt werden.[192] Die in Gleichung 2.19 beschriebene Sherwood-Zahl beschreibt den flüssigkeitsseitigen Stoffübergang.

$$\beta = \frac{Sh \cdot D}{d_P} \quad (3.47)$$

Die Korrelation von Pickett wurde zur Beschreibung der Sherwood-Zahl verwendet und ist in Gleichung 2.20 dargestellt. Hierbei wurde die Sherwood-Zahl in Abhängigkeit der Wirbelschichtporosität, der dimensionslosen Schmitt-Zahl und der dimensionslosen Reynolds-Zahl ausgedrückt.

3.9. Prozessvarianten

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Varianten des Beschichtungsverfahrens zur Synthese von Elektrodenpartikeln entwickelt. Die verschiedenen Beschichtungsprozesse unterschieden sich im Durchsatz der produzierten Partikel und in im Falle der Beschichtung mithilfe einer Wirbelschicht auch in der Auftragung der Partikelhülle. Allen gemein ist jedoch das Sprühen einer magnetischen Suspension, hervorgerufen durch elektrische Hochspannung.

3.9.1. Prozessvariante 1: Manuelle Bewegung der Kollektorplatte

Der experimentelle Aufbau der ersten Prozessvariante umfasste nur die nötigsten Bestandteile zum Beschichten von Suspensionstropfen. Hierzu wurde eine Spritzenpumpe zur Förderung der in einer 1 ml Einwegspritze vorgelegten Suspension verwendet. Die an der Einmalspritze angebrachte Kanüle wurde mit einem Hochspannungsnetzgerät verbunden. Auf einer geerdeten Kollektorplatte wurde ein 12 x 12 cm großen Bettes aus Beschichtungsmaterial mit einer Höhe von 5 mm bereitgestellt. Die verwendete Suspension bestand aus 970 μl Chloroform, 30 μl DMF, 50 mg Graphit, 50 mg Eisenoxid und 50 mg PMMA. Das PMMA wurde in dem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und DMF gelöst, bevor das Graphit und Eisenoxid in der entstandenen Lösung dispergiert wurden. Die Suspension wurde 30 min im Ultraschallbad bis zur Entstehung einer homogenen Dispersion behandelt. Zu Versprühen der Suspension wurde eine Flussrate von 1,2 ml/h eingestellt und eine elektrische Spannung von 5 kV angelegt. Während des Sprühvorgangs wurde die mit Beschichtungsmaterial bedeckte Kollektorplatte manuell unter dem Sprühbereich bewegt, sodass die Suspensionstropfen gleichmäßig über den Bereich des Beschichtungsmaterials verteilt wurden. Die Abtrennung der entstandenen, magnetischen Kern-Hülle-Partikel vom unmagnetischen Beschichtungsmaterial erfolgte ebenfalls manuell mit einem Permanentmagneten.

3.9.2. Prozessvariante 2: Automatisierte Bewegung der Kollektorplatte

Die zweite entwickelte Version des Beschichtungsprozesses stellte eine Teilautomatisierung der ersten Prozessvariante dar. Hierfür wurden zwei motorisierte Lineartische (Newport Corporation, USA) zur automatischen Bewegung der Kollektorplatte eingesetzt. Die Ansteuerung der Lineartische erfolgte dabei mit der DMC-Software (Direct Machining Control, Litauen). Die mit Beschichtungsmaterial bedeckte Kollektorplatte wurde systematisch unter der Kanüle bewegt, sodass das komplette Pulverbett gleichmäßig besprüht wurde. Der Bewegungspfad der Lineartische relativ zur Kanüle ist in Abbildung 3.4 veranschaulicht. Der Sprühvorgang sowie die Prozessparameter blieben dabei unverändert. Die magnetische Separation der fertigen Partikel vom übrigen Beschichtungsmaterial erfolgte analog zur ersten Prozessvariante.

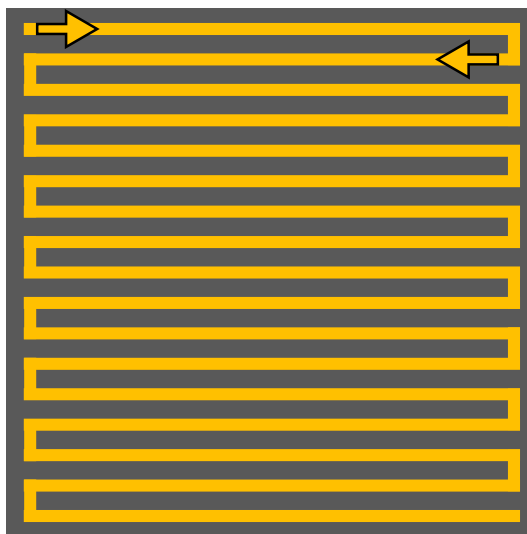


Abbildung 3.4.: Der Fahrweg der motorisierten Lineartische relativ zur Sprühposition deckte den gesamten Bereich des Beschichtungsmaterials auf der Kollektorplatte während des 45-minütigen Beschichtungsprozesses ab.

3.9.3. Prozessvariante 3: Beschichtung mithilfe einer Wirbelschicht

Der experimentelle Aufbau der dritten Prozessvariante unterschied sich wesentlich von den beiden zuvor gezeigten Varianten, da der Beschichtungsprozess in einer Wirbelschicht stattfand. Eine Skizze dieser Prozessvariante ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Zur Beschichtung in fluidisiertem Beschichtungsmaterial wurde eine 19 cm lange Glassäule mit Zweihalsaufsatz als Wirbelschichtkammer verwendet. Das in der Glassäule vorgelegte Beschichtungsmaterial wurde durch einen aufwärtsgerichteten Luftstrom fluidisiert. Hierfür wurden pro Beschichtungsdurchlauf 20 g Beschichtungsmaterial verwendet. Zur Fluidisierung der Beschichtungsmaterialien wurden Flussraten knapp über dem Lockerungspunkt eingestellt. Die Abluft wurde durch die nicht-zentrierte Öffnung des Zweihalsaufsatzes und anschließend durch einen Abluftfilter abgeleitet. Im oberen Teil der Glassäule wurde die geerdete Gegenelektrode platziert, sodass diese bei Expansion der Wirbelschicht vom Beschichtungsmaterial umschlossen wurde. Als Gegenelektrode wurden Kupferringe mit Öffnungen von 2,00, 2,42, und 5,75 cm² und einer Drahtdicke von 0,1 und 0,3 cm verwendet. Die Kanüle wurde an ein Hochspannungsnetzgerät angeschlossen. Durch die zentrierte, obere Öffnung des Zweihalsaufsatzes wurde die Kanüle in die Wirbelschichtkammer geleitet. Mit einer Flussrate von 1,2 ml/h und einer angelegten, elektrischen Spannung von 5,5 – 19 kV wurde die Suspension in die Wirbelschicht gesprüht. Ein an der Glassäule von außen befestigter Permanentmagnet akkumulierte die erzeugten, magnetischen Partikel während des laufenden Beschichtungsprozesses. Nach jedem Beschichtungsdurchlauf wurden die akkumulierten Partikel aus der Glassäule entnommen. Zur Bilanzierung des im Prozess verlorenen Eisenoxids, wurden die abgetrennten Partikel in Chloroform aufgelöst. Anschließend wurde das Eisenoxid magnetisch von den restlichen, unmagnetischen Partikelbestandteilen Bestandteilen, Aktivkohle und PMMA, abgetrennt

und gewogen. Zur Bestimmung des verlorenen Eisenoxids wurde die Massenbilanz 3.48 aufgestellt.

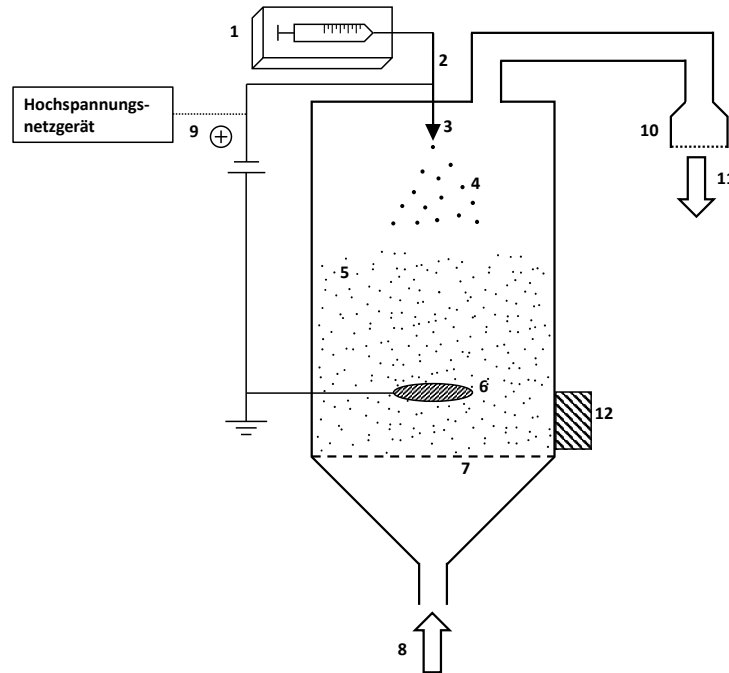


Abbildung 3.5.: Skizze des experimentellen Aufbaus zur Beschichtung in einer Wirbelschicht: 1: Eine Spritzenpumpe förderte die magnetische Suspension bei konstanten Pumpraten. 2: Die Kanüle wurde von der Suspension laminar durchströmt, wodurch sich am Kanülenende ein Meniskus bildete. 3: Der Meniskus wurde durch die angelegte Hochspannung zu einem sogenannten Taylor-Kegel gestreckt. 4: Die elektrisch geladenen Suspensionstropfen wurden in Richtung der geerdeten Gegenelektrode beschleunigt. 5: Das zu einer Wirbelschicht fluidisierte Beschichtungsmaterial umgab die Gegenelektrode. 6: Die Gegenelektrode war elektrisch geerdet. 7: Eine Fritte hinderte das Beschichtungsmaterial am Verlassen der Wirbelschichtkammer. 8: Durch den Lufterlass strömte die Zuluft in die Wirbelschichtkammer. 9: Mittels Hochspannungsnetzgerät wurde die Kanüle elektrisch geladen. 10: Ein Abluftfilter verhinderte den Partikelaustrag bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten des Fluides. 11: Der Luftauslass ermöglichte das Abfließen des Fluides. 12: Ein Permanentmagnet akkumuliert die beschichteten Suspensionstropfen und scheidete sie dadurch vom fluidisierten Beschichtungsmaterial ab.

$$\frac{dm}{dt} = \sum m_{Eisenoxid,ein} - \sum m_{Eisenoxid,Partikel} - \sum m_{Eisenoxid,Verlust} \quad (3.48)$$

Hierbei beschreibt $m_{Eisenoxid,Verlust}$ die Masse des im Beschichtungsprozess verlorenen Eisenoxids, $m_{Eisenoxid,ein}$ das in der Suspension eingesetzte Eisenoxid und $m_{Eisenoxid,Partikel}$ das in den synthetisierten Partikeln gebundene Eisenoxid. Zur weiteren Untersuchung des verlorenen Eisenoxids wurden alle Stellen des Beschichtungsprozesses auf Eisenoxid untersucht. Proben wurden dabei von der Gegenelektrode, dem Inneren der Spritze, dem Zweihalsaufsatz, der Kanüle, der Glassäule und dem Glasgefäß, in welchem die Suspension angesetzt wurde, entnommen. Dazu wurden die entnommenen Proben in Chloroform aufgelöst und das Eisenoxid magnetisch von den unmagnetischen, restlichen Bestandteilen getrennt und gewogen.

4. Ergebnisse und Diskussion

In dieser Doktorarbeit wurde eine Partikelelektrode für den Einsatz in einem magnetisch überlagerbaren, elektrochemischen Wirbelschichtreaktor entwickelt. In diesem Zusammenhang wurden mehrere Prozessvarianten des Beschichtungsverfahrens zur Herstellung der Elektrodenpartikel entwickelt und auf ihre Vor- und Nachteile untersucht. Die synthetisierten Partikel wurden charakterisiert und die Umsetzung einer elektrochemischen Modellreaktion in einem magnetisch stabilisierten Wirbelschichtreaktor evaluiert. Zusätzlich wurden die in dieser Arbeit entwickelten Elektrodenpartikel mit einer in der Literatur bereits beschriebenen Wirbelschichtelektrode verglichen. Die Ergebnisse sind in diesem Kapitel beschrieben und diskutiert. Teile dieser Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht.[183] Die Anwendung der Partikel im Wirbelschichtreaktor wurde dabei in einer im Rahmen dieser Doktorarbeit betreuten Bachelorarbeit von B. Sc. Isabel Waibel mit der Unterstützung von Dr. André Tschöpe ausgeführt. Die Aufnahme der Magnetisierungskurve sowie der zyklischen Voltammetrie erfolgte ebenfalls durch Dr. André Tschöpe. Dr. Stefan Heißler trug mit der Aufnahme von Raman-Spektren zu dieser Doktorarbeit bei. M. Sc. Lukas Englert untersuchte die Kern-Hülle-Partikel mittels Mikro-Computertomographie. Die Entwicklung des Beschichtungsverfahrens in einer Wirbelschicht erfolgte in der Durchführung der im Rahmen dieser Doktorarbeit betreuten Bachelorarbeit von B. Sc. Annika Kugel.

4.1. Design der Elektrodenpartikel und des Herstellungsverfahrens

Zentraler Bestandteil dieser Doktorarbeit war die Entwicklung von Kompositpartikeln, die für den Einsatz in einem elektrochemischen Wirbelschichtreaktor optimiert sind und dem dazugehörigen Partikelherstellungsverfahren. Dafür wurden zuerst die Anforderungen an die Partikelelektrode bestimmt, um darauf basierend das Partikelherstellungsverfahren zu planen. Die Herausforderung beim Einsatz einer Partikelelektrode in einem Wirbelschichtreaktor besteht in der Vereinigung der drei Punkte 1) Fluidisierbarkeit der Partikel,

- II) Gewährleistung des Transports der elektrischen Ladung in der Partikelelektrode und
- III) Inertheit des Elektrodenmaterials gegenüber Sekundärreaktionen.

Für eine möglichst homogene Fluidisierung der Elektrodenpartikel müssen Größe und Dichte der Partikel so gewählt werden, dass die Flussrate des Fluids im Wirbelschichtreaktor die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit überschreitet, die Austragsgeschwindigkeit hingegen nicht übertroffen wird. Zusätzlich beeinflussen die Form und die Größenverteilung der Partikel die Fluidisierungseigenschaften. Eine sphärische Form und eine geringe Größenverteilung begünstigen eine homogene Fluidisierung.

Zur elektrischen Kontaktierung der gesamten Partikelelektrode müssen sowohl die einzelnen Partikel elektrisch leitfähig sein als auch die interpartikuläre Übertragung der elektrischen Ladung möglich sein. Folglich müssen die einzelnen Partikel aus einem elektrisch leitfähigen Material gefertigt werden. Zusätzlich muss es zum Kontakt zwischen den Partikeln kommen. Hierfür kann die Partikelelektrode magnetisch stabilisiert werden. Wie von Tschöpe et al. gezeigt, kann dadurch der Anteil der kontaktierten Teilchen einer Partikelelektrode maßgeblich erhöht werden.[9] Dies bedingt den Einsatz eines magnetisierbaren Materials.

Für einen ausreichenden Kontakt zwischen den Partikeln, müssen die an der Ladungsübertragung teilnehmenden Kontaktflächen, entsprechend der Kontaktwiderstands-Theorie, maximiert werden.[193] Dies kann durch das Einführen einer rauen Oberflächen oder die Erhöhung der Partikelgröße ermöglicht werden. Dabei muss beachtet werden, dass mit steigender Partikelgröße, die Gesamtoberfläche der Partikelelektrode abnimmt.

Die Wahl eines geeigneten Materials ist also essentiell für die spätere Performance der Partikelelektrode. Stoffe wie Eisen, Eisenoxid, Nickel und Kobalt sind magnetisierbar, eignen sich jedoch nicht als Elektrodenmaterial zur Umsetzung des in dieser Arbeit verwendeten Redoxsystems Kaliumferricyanid / Kaliumferrocyanid, da sie keine inerten Eigenschaften besitzen und deshalb zu Sekundärreaktionen neigen.[194] Andersherum sind Graphit, Kupfer, Silber und Gold häufig verwendete Elektrodenmaterialien, die für den Partikel-Partikel-Kontakt notwendige magnetische Stabilisierung ist mit ihnen jedoch nicht möglich. Da kein einzelnes Material die beschriebenen Anforderungen erfüllt, wird in dieser Arbeit auf ein Kompositmaterial zurückgegriffen. Schneider et al. beschreiben die Verwendung von Eisenoxid, Aktivkohle, Leitruß und eines Polymeres zur Erzeugung leitfähiger und magnetisierbarer Partikel.[195] Die dabei eingesetzten Materialien sind allerdings gleichmäßig in den Partikeln verteilt, so dass sich auf der Oberfläche nicht nur leitfähiges Material befindet, sondern auch Eisenoxid und Polymer. Da diesen Partikeln eine ausreichende Leitfähigkeit fehlt, sollten die in dieser Arbeit geplanten Partikel eine Kern-Hülle-Struktur besitzen (siehe Abbildung 4.1). Dabei sollte der Kern magnetisierbar und die Hülle elektrisch leitfähig sein. Hierzu wurde für die Wahl des Kernmaterials Eisenoxid mit Graphit und PMMA gewählt.

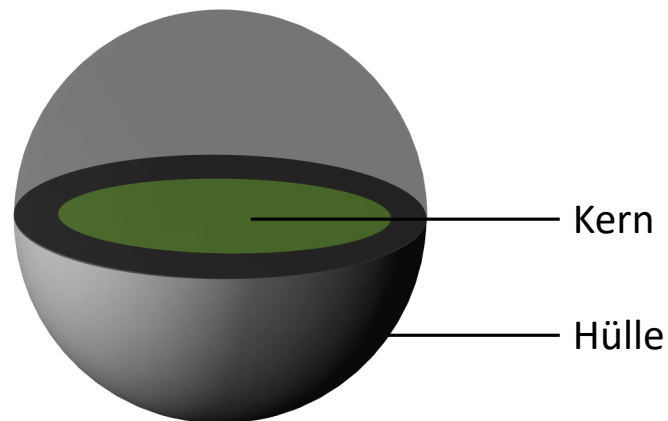


Abbildung 4.1.: Geplanter Aufbau der Elektrodenpartikel: Zum Erreichen aller für den Einsatz als Elektrodenpartikel notwendiger Eigenschaften, soll ein magnetisches Material von elektrisch leitfähigem und gegenüber Nebenreaktionen inertem Beschichtungsmaterial umschlossen werden. Dadurch entsteht eine Kern-Hülle-Struktur.

Als Hüllenmaterial wurde Graphit verwendet. Die Performance der Kern-Hülle-Partikel als Elektrodenmaterial sollte anhand der Reduktion von Kaliumhexacyanoferrat charakterisiert werden können.

Das sogenannte koaxiale EHD Jetting ermöglicht die Synthese von Partikeln die mit Kern-Hülle-Struktur.[30] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde getestet, ob sich koaxiales EHD Jetting zur Herstellung von Kern-Hülle-Partikel aus Suspensionen eignet, welche Feststoffe mit einem Durchmesser von bis zu 20 μm beinhalteten. Hierfür wurde eine koaxiale Kanülenanordnung angefertigt, bestehend aus einer Kanüle geringeren Durchmessers in einer Nadel größeren Durchmessers, wie in Abbildung 4.2 dargestellt. Eine magnetische Suspension, welche Eisenoxid mit einem Durchmesser von bis zu 100 nm beinhaltete, wurde als Kern-Suspension verwendet. Zur Erzeugung der Hülle wurde eine graphithaltige Suspension mit einem Teilchendurchmesser von bis zu 20 μm eingesetzt. Während des Jettings verblockte die äußere Kanüle mit einem Innendurchmesser von 1,54 mm nach wenigen Sekunden und die innere Kanüle mit einem Innendurchmesser von 0,61 mm nach einer Minute. Die erzeugten Partikel, sind in Abbildung 4.2 gezeigt und bestanden nur aus der getrockneten Kernsuspension, nicht jedoch aus dem für die Hülle geplanten Graphit und PMMA. Die Partikel weisen eine glatte Oberfläche auf, was auf den geringen Durchmesser von unter 10 nm des in der Kernsuspension eingesetzten Eisenoxids zurückzuführen ist. Als Feststoff in der Suspension der äußeren Kanüle wurde Graphit mit einem Durchmesser von 20 μm eingesetzt. Dies sollte aufgrund des größeren Durchmessers im Vergleich zum Eisenoxid, eine raue Partikelhülle erzeugen. Eine raue Oberfläche kann die elektrische Kontaktierung zwischen Partikeln verbessern.[193] Die

Herstellung der geplanten Kern-Hülle-Partikel mittels EHD koaxialen Jettings unter Verwendung von Suspensionen mit dispergierten Teilchen mit Durchmessern bis zu 20 μm war aufgrund der ständigen Verblockung der Kanülen nicht möglich. Das im Rahmen dieses Experiments beobachtete Verstopfen der Kanülen wird möglicherweise durch die Reduzierung des Querschnitts der äußeren Kanüle, durch die eingesetzte innere Kanüle verstärkt. Delannoy et al. beobachteten ebenfalls ein Verstopfen der Kanülen beim Fördern von Suspensionen mit Teilchendurchmessern über 200 nm.[92] Die Herstellungsmethode mittels koaxialer Kanülenanordnung birgt einen weiteren Nachteil in der Synthese von Elektrodenpartikeln.

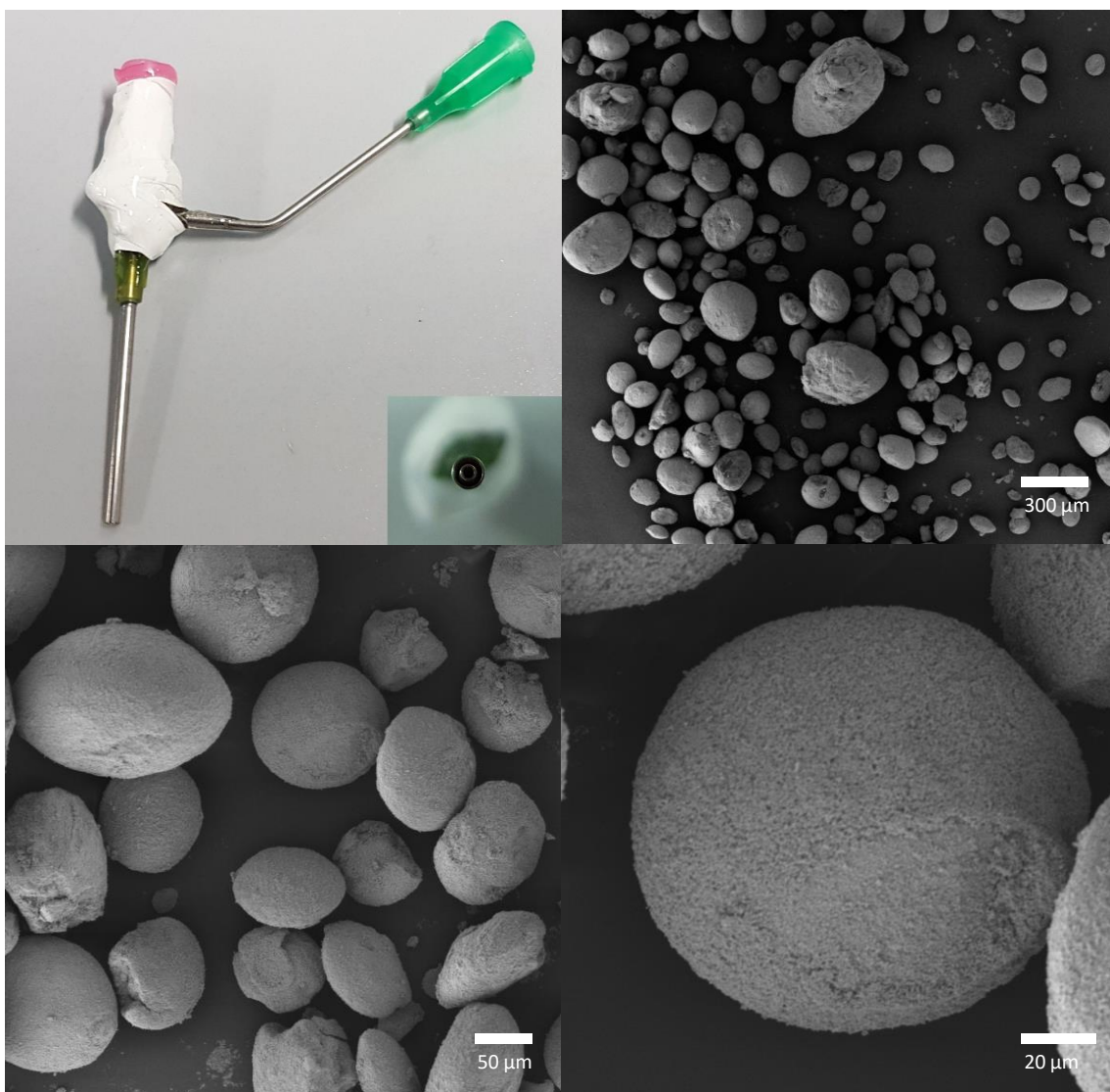


Abbildung 4.2.: EHD Jetting mit koaxialer Kanülenanordnung: Die koaxiale Kanülenanordnung (oben links) eignete sich nicht zum Sprühen von Suspensionen mit Teilchen eines Durchmessers bis zu 20 μm . Sowohl die innere als auch die äußere Kanüle verblockten während des Sprühprozesses. Die abgebildeten Partikel entstanden nur aus der Suspension der inneren Kanüle, da diese etwas später verstopfte als die äußere Kanüle.

Die Kernsuspension beinhaltete elektrisch isolierendes PMMA, was möglicherweise die Leitfähigkeit der hergestellten Partikel herabsetzt. Aus diesem Grund wurde keine Optimierung dieses Prozesses in Form einer Reduktion der Teilchengröße der verwendeten Stoffe oder die Erhöhung des Kanüldurchmessers durchgeführt. Stattdessen wurde ein neues Verfahren zur Herstellung von Kern-Hülle-Partikel entwickelt.

Als Verfahren zur Herstellung magnetischer sowie elektrisch leitfähiger und gegenüber Sekundärreaktionen inerten Kern-Hülle-Partikel wurde ein Verfahren entwickelt, dass die getrennte Herstellung von Kern und Hülle ermöglichte, damit keine elektrisch isolierenden Materialien auf der Partikeloberfläche vorhanden waren. Hierzu wurde ein Beschichtungsverfahren zum Umhüllen elektrosprühter Tropfen entwickelt. Das Verfahren sollte die Möglichkeit zur Einstellung der Partikelgröße beinhalten. Weiter sollte die Kapazität der Anlage ausreichend für eine Partikelproduktion im Kilogrammaßstab ausgelegt werden, um genug Elektrodenmaterial für Pilotanlagen herstellen zu können.

4.2. Aufbau des Beschichtungsprozesses

Die Synthese der in dieser Doktorarbeit entwickelten Elektrodenpartikeln basierte auf der Pulverbeschichtung gesprühter Suspensionstropfen. Hierzu wurde das jeweilige Beschichtungsmaterial als Schüttung mit 5 mm Höhe vorgelegt. Zusätzlich wurde eine Suspension bestehend aus 5%iger w/v Polymethylmethacrylat (PMMA)-Lösung in einer Lösungsmittelmischung aus Chloroform und Dimethylformamid (DMF) (97:3) mit 50 mg/ml Eisenoxid und 50 mg Graphit pro Milliliter PMMA-Lösung vorbereitet. Die verwendeten Feststoffe wurden in die PMMA-Lösung eingebracht und mittels Ultraschalls homogenisiert. Diese Suspension wurde in einer 30-ml-Spritze vorgelegt, sodass die Beschichtung durch das Sprühen der Suspension in die Pulverschüttung stattfinden konnte. Dabei drangen die Suspensionstropfen in das Beschichtungsmaterial ein, um dort unter Anbindung des umgebenden Pulvers zu trocknen.

Im Wesentlichen wurde das Partikelherstellungsverfahren in drei Teile unterteilt, einem Sprüh-Modul, einem Beschichtungs-Modul und einem Partikel-Separations-Modul. Das Sprüh-Modul entsprach einem herkömmlichen EHD Jetting Apparates zum Versprühen von Tropfen durch eine angelegte, elektrische Hochspannung. Dazu wurde die in einer Spritze vorgelegte magnetische Suspension mithilfe einer Spritzenpumpe durch eine Kanüle gefördert, sodass der am Kanülenende gebildete Taylorkegel kontinuierlich mit Suspension versorgt wurde. Eine Hochspannungsnetzgerät zur Erzeugung von Spannungen bis 20 kV wurde an die Kanüle und den Kollektor angeschlossen. Die zentrale Einheit des Beschichtungs-Modules, das Förderband, diente als Kollektor und wurde dazu mit 20 µm dickem Aluminiumblech umhüllt. Das leitfähige Aluminiumblech ermöglichte die elektrische Erdung des Förderbandes. Ein Vorratsbehälter mit Rüttler wurde zur Platzierung von Beschichtungsmaterial auf dem Förderband installiert. Dieses Beschichtungsmaterial

wurde mithilfe des Förderbandes unter das Sprüh-Modul transportiert, damit dort der Beschichtungsprozess stattfinden konnte. Die beschichteten Partikel wurden abtransportiert und vom Partikel-Separations-Modul aufgefangen, während das überschüssige Beschichtungsmaterial in einem Auffangbehälter zur Wiederverwendung landete. Zur Separation der beschichteten Partikel, wurde ein Permanentmagnet am Ende des Förderbandes platziert, wodurch sich die magnetischen Partikel am Magneten akkumulierten. Insgesamt bot dieses Verfahren zum Beschichten gesprühter Suspensionstropfen eine einfache Möglichkeit Pulverbeschichtungen auf ein magnetisches Substrat aufzubringen. Der Aufbau des Beschichtungsprozesses ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

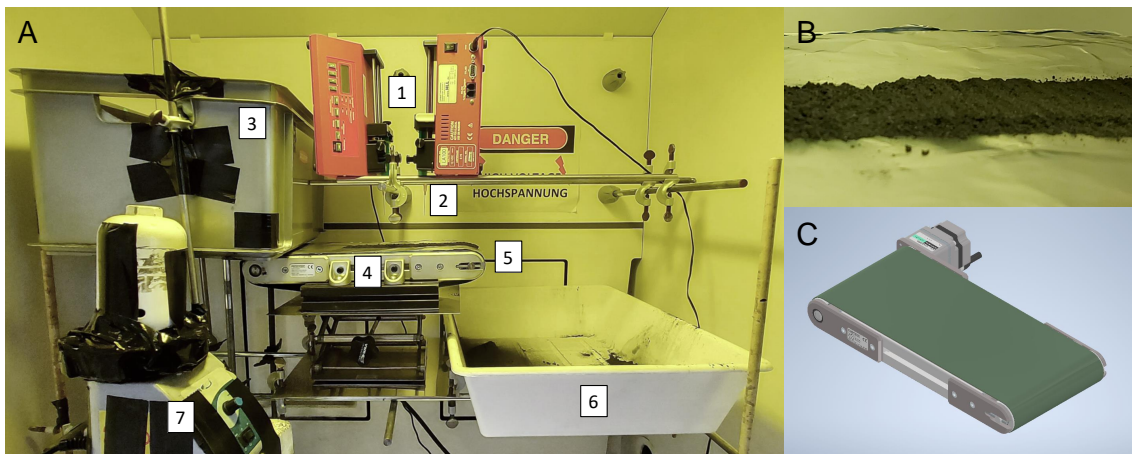


Abbildung 4.3.: Aufbau des Beschichtungsprozesses: A: Übersicht des Beschichtungsprozesses 1: Spritzenpumpen zur Förderung der magnetischen Suspension. 2: Spritzen mit elektrisch kontaktierten Kanülen zum Versprühen der Suspension. 3: Das Reservoir des Beschichtungsmaterials erzeugt eine 5 mm hohe Pulverspur auf dem Förderband. 4: Das elektrisch geerdete Kleinförderband (Fedotec GmbH, Murg, Deutschland) transportiert das Beschichtungsmaterial unter der Sprühvorrichtung vorbei. 5: Ein nahe des Förderbandes platzierter Scheibenmagnet (Webcraft GmbH, Gottmadingen, Deutschland) erlaubt die Separation der magnetischen Kern-Hülle-Partikel vom unmagnetischen Beschichtungsmaterial (nicht im Bild). 6: Auffangwanne für das verwendete Beschichtungsmaterial, welches anschließend wiederverwendet werden kann. 7: Der Rüttler versetzt das Reservoir des Beschichtungsmaterials für ein kontrolliertes Fließen des Pulvers in Bewegung. B: Nahaufnahme der 5 mm hohen und 50 mm breiten Spur aus Beschichtungsmaterial. C: Modell des im Zentrum der Beschichtungsanlage eingesetzten Kleinförderbandes. Modell durch Fedotec GmbH erstellt.

Zur Bestimmung der notwendigen Schichtdicke, des auf dem Kleinförderband bereitgestellten Beschichtungsmaterials, wurde die maximale Eindringtiefe der Suspensionstropfen ermittelt. Hierzu wurde der Beschichtungsprozess durchgeführt und anschließend die Schüttung des Beschichtungspulvers untersucht. Die von oben sichtbaren Einschlagskanäle der magnetischen Suspension im Beschichtungsmaterial wurden freigelegt und die Distanz zur Oberkante des Beschichtungsmaterials gemessen. Dabei betrug die maximale Eindringtiefe 3 mm. Folglich musste die minimale Betthöhe 3 mm entsprechen, damit die Suspensionstropfen im Beschichtungsmaterial verbleiben und nicht auf dem Kollektor landeten. Um sicherzustellen, dass wirklich alle aufgefangenen Suspensionstropfen

im Beschichtungsmaterial abgebremst wurden und nicht auf dem Kollektor einschlugen und gleichzeitig kein Beschichtungsmaterial durch eine unnötig hohe Pulverschüttung verwendet wird, wurde die Betthöhe auf 5 mm eingestellt. Das Einschlagen der Suspension auf dem Kollektor würde diesen verschmutzen und aufgrund der isolierenden Eigenschaften der Suspension, das vorliegende elektrische Feld beeinflussen. Hierdurch kann der Beschichtungsprozess beeinflusst werden oder möglicherweise komplett zum Erliegen kommen.

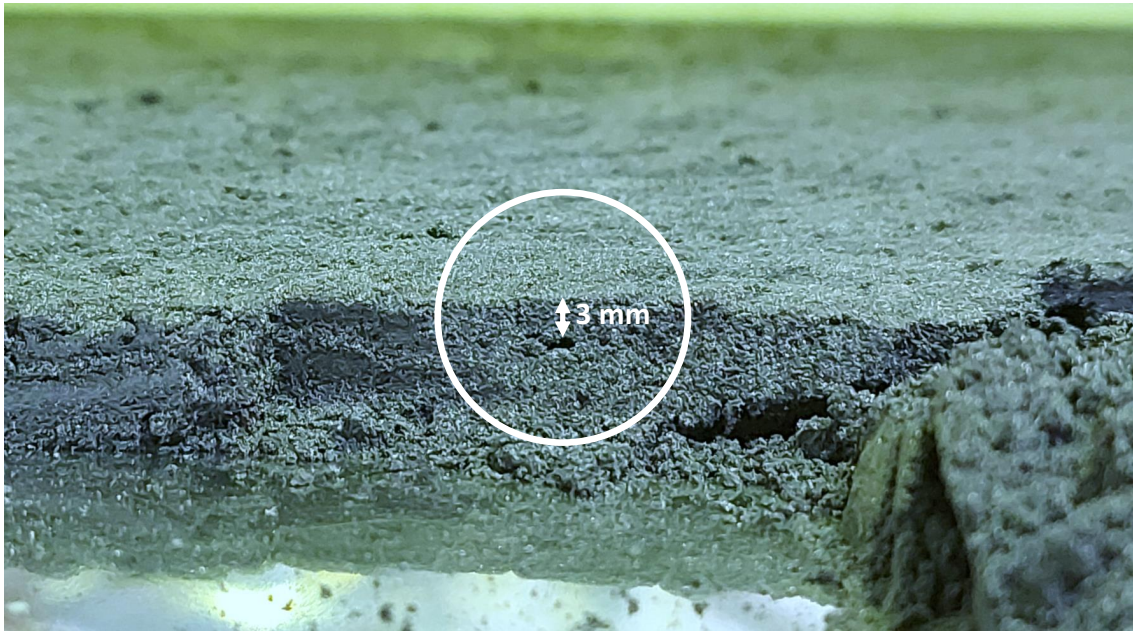


Abbildung 4.4.: Eindringtiefe der Suspension in das Beschichtungsmaterial: Der Hohlraum im Beschichtungsmaterial im Zentrum der Aufnahme demonstriert die maximale Eindringtiefe der magnetischen Suspension von 3 mm, nachdem die Tropfen durch die angelegte elektrische Hochspannung in Richtung des Kollektors und somit zum Beschichtungsmaterial hin beschleunigt wurden.

Um den Mechanismus des Beschichtungsprozesses nachvollziehen zu können, wurden Versuche zur Entstehung der Partikel durchgeführt. Hierzu wurde der Beschichtungsprozess regulär sowie ohne Beschichtungsmaterial umgesetzt. Die entstandenen Partikel sind in Abbildung 4.5 gezeigt. Bei normaler Durchführung der Partikelsynthese, drangen die mittels Hochspannung gesprühten Suspensionstropfen in die Schüttung aus Beschichtungsmaterial ein, was in der Entstehung sphärischer Partikel resultierte. Wurde das Beschichtungsmaterial jedoch im Herstellungsprozess weggelassen, schlugen die noch feuchten Suspensionstropfen auf dem Kollektor auf. Hierdurch wurden keine Partikel gebildet. Stattdessen blieb die Suspension als Fleck auf dem Kollektor zurück (siehe Abbildung 4.5 A+C). Im Gegensatz zur regulären Partikelsynthese mittels EHD Jetting, bei der Partikel im Nanometer- oder niedrigen Mikrometerbereich synthetisiert werden,[30, 196] trocknen die im Beschichtungsprozess versprühten Suspensionstropfen aufgrund ihrer Größe im dreistelligen Mikrometerbereich nicht vor dem Auftreffen auf dem Kollektor.

Hierdurch konnten die Suspensionstropfen ihre sphärische Form beim Auftreffen auf die, als Kollektor dienende, Metallplatte nicht beibehalten. Befand sich hingegen eine Partikel-schüttung des Beschichtungsmaterials auf der Kollektoroberfläche, landeten die Tropfen im Pulver und behielten ihre Form bei. Zusätzlich umhüllte das Beschichtungsmaterial die synthetisierten Partikel als fest angeklebte Hülle. Wahrscheinlich breitet sich die PMMA-Lösung, als Teil der Suspension, im Beschichtungspulver aus und trocknet, während die Feststoffe im Zentrum zurückbleiben. Möglicherweise bewirken Kapillarkräfte, wie beim Binder-Jetting,[197] einem 3D-Druck-Verfahren, bei welchem Pulver durch eine aufgesprühte Lösung zu Objekten verklebt wird, diese Ausbreitung der PMMA-Lösung. Eine Ausbreitung der Lösung in alle Richtungen aufgrund der im benetzten Pulver vorliegenden Kapillarkräfte, kann die Entstehung einer sphärischen Partikelgeometrie erklären.

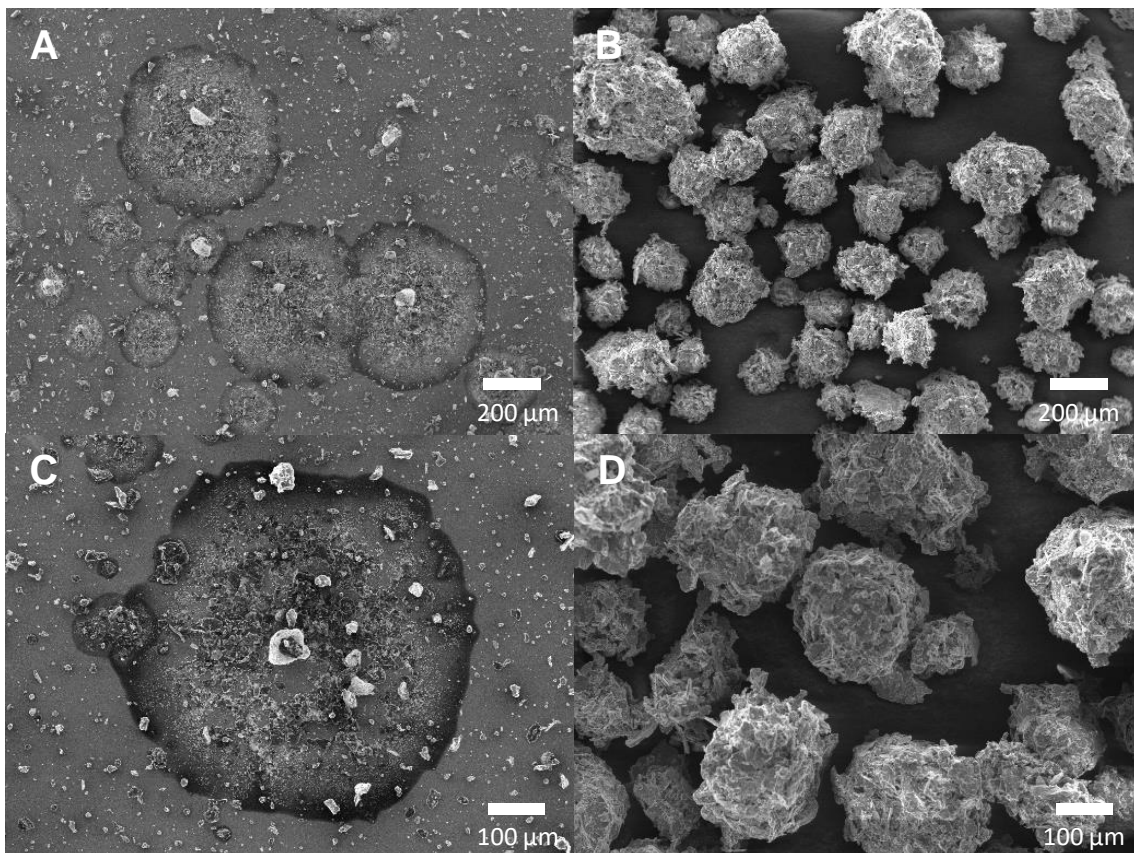


Abbildung 4.5.: Partikelentstehung: A+C: Beim Durchführen des Beschichtungsprozesses ohne Beschichtungsmaterial landeten die Suspensionstropfen im feuchten Zustand auf dem Kollektor. Dabei kam es nicht zur Bildung sphärischer Partikel. B+D: Partikel mit Graphithülle, hergestellt durch das Beschichtungsverfahren mit derselben Kernsuspension und mit einer 5 mm hohen Schüttung des Beschichtungsmaterials auf dem Kollektor.

4.3. Charakterisierung der Partikel

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften der synthetisierten Partikel dargestellt und diskutiert. Dazu werden unter anderem die Form, Größenverteilung, Morphologie, der Aufbau aus Kern und Hülle sowie die Verteilung der eingesetzten Materialien und die magnetischen Eigenschaften der Partikel betrachtet.

4.3.1. Partikelbeschichtungen

In dieser Arbeit wurde eine Eisenoxid-Graphit-PMMA-Suspension mit unterschiedlichen Pulvern beschichtet und somit verschiedene Kern-Hülle-Partikel synthetisiert, um die Möglichkeiten des Beschichtungsverfahrens in Bezug auf die einsetzbaren Beschichtungsmaterialien zu evaluieren. Wie in Abbildung 4.6 dargestellt, wurden Partikel mit Graphitbeschichtung, Silberbeschichtung, Titandioxidbeschichtung und Aktivkohlebeschichtung hergestellt. Zusätzlich wurde eine PLGA-Faser mit Graphit beschichtet, um den Einsatz des Beschichtungsprozesses zur Synthese elektrisch leitfähiger Kern-Hülle Fasern zu testen. Alle abgebildeten Partikel sowie die Faser wurden mit dem zuvor beschriebenen Verfahren zur Beschichtung gesprühter Suspensionen hergestellt und weisen vollständige Beschichtungen auf. Die Durchmesser der abgebildeten Partikel variieren von 50 μm bis 200 μm , während die dargestellte Faser einen Durchmesser von 75 μm bis 150 μm besitzt. Die Dichte der als Beschichtung aufgetragenen Materialien unterschied sich stark. Dabei wurde Graphit mit einer Dichte von 2,26 g/cm^3 , [198] Silber mit 10,49 g/cm^3 , [199] Titandioxid mit 4,17 g/cm^3 (laut Hersteller) und Aktivkohle mit 2,31 g/cm^3 (laut Hersteller), als Beschichtungspulver eingesetzt. Die Partikeldurchmesser der eingesetzten Beschichtungspulver variierten ebenfalls stark, mit Durchmessern von <100 nm für Titandioxid bis 20 μm für Graphit. Während Silber und Graphit hervorragende elektrische Leiter mit Leitfähigkeiten von $6,1 \cdot 10^7$ S/m bzw. $3 \cdot 10^6$ S/m [198] bilden, besitzen Aktivkohle und Titandioxid schlecht leitende bis isolierende Eigenschaften. Alle in Abbildung 4.6 abgebildeten Partikel und die Faser weisen komplette Beschichtungen auf und bestätigen dadurch das erfolgreiche Aufbringen verschiedener Beschichtungen. Eine vollständige Beschichtung der Partikel ist für Elektrodenpartikel für den Einsatz in einer Wirbelschicht besonders wichtig, um die Ladungsweitergabe von Partikel zu Partikel in der Wirbelschicht zu erhöhen. Weiter zeigen die erfolgreich synthetisierten Partikel, dass die Dichte des Beschichtungspulvers, im Bereich von 2,26 g/cm^3 bei Graphit bis 10,49 g/cm^3 bei Silber, [199] keinen erkennbaren Einfluss auf den Beschichtungsprozess besitzen. Ebenso konnte kein Einfluss der Partikelgröße des Beschichtungsmaterials im Bereich von <100 nm bis 20 μm festgestellt werden. Als Beschichtungsmaterialien wurden sowohl elektrisch leitfähige Materialien als auch Isolatoren verwendet. Obwohl die Erdung des Kollektors, auf welchem das Beschichtungsmaterial bereitgestellt wurde, essenziell zur Durchführung des Beschichtungsprozesses war, wurde kein Unterschied in der Qualität

zwischen isolierenden und elektrisch leitfähigen Beschichtungen beobachtet. Folglich besitzt die Leitfähigkeit der eingesetzten Beschichtungsmaterialien keinen nennenswerten Einfluss auf den Beschichtungsprozess und ermöglichte den Einsatz elektrisch leitfähiger, als auch isolierender Materialien.

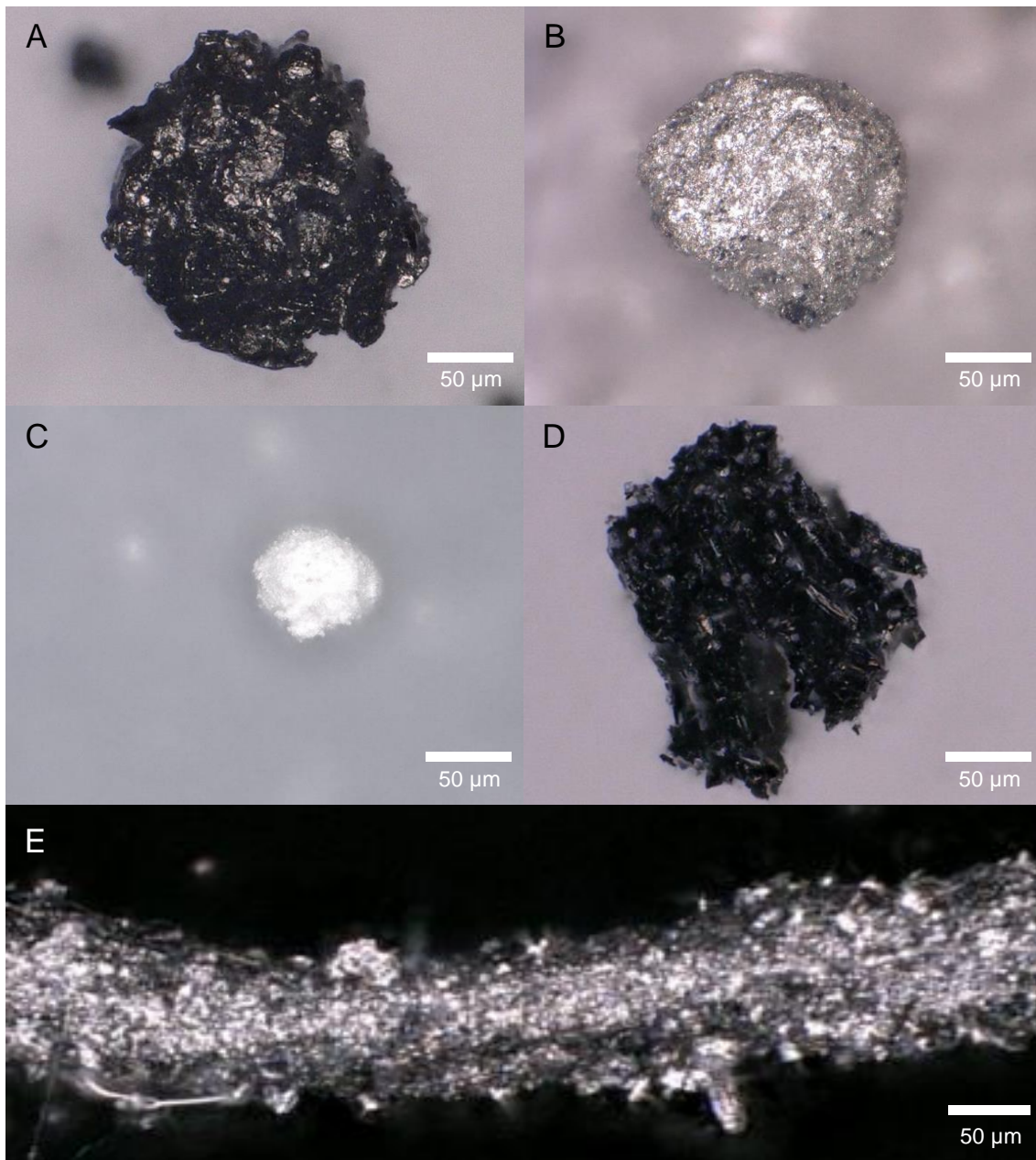


Abbildung 4.6.: Variationen der Beschichtungen: Die Hellfeldaufnahmen zeigen die unterschiedlichen, synthetisierten Partikel und eine Faser, welche mit dem in dieser Arbeit entwickelten Beschichtungsverfahren hergestellt wurden. Alle beschichteten Strukturen weisen eine komplette Beschichtung auf. Partikel mit magnetischem PMMA-Kern und A: Graphit-Hülle, B: Silber-Hülle, C: Titandioxid-Hülle, D: Aktivkohle-Hülle. E: PLGA-Faser mit Graphit-Hülle. Teile dieser Abbildung wurden bereits in ACS Applied Engineering Materials veröffentlicht[183].

Die graphitbeschichtete Faser verdeutlicht, dass der Beschichtungsprozess nicht nur zur Herstellung von Kern-Hülle-Partikel, sondern auch von beschichteten Fasern genutzt werden kann. Möglicherweise ist die Herstellung weiterer Elektrodenformen möglich, wenn wie beim 3D-Jetwriting mittels bewegter Lineartische komplexe Strukturen[89] erzeugt und beschichtet werden. Der Fokus dieser Doktorarbeit liegt jedoch im Design magnetischer Partikelelektroden, weshalb im weiteren Verlauf auf Kern-Hülle-Partikel eingegangen wird.

4.3.2. Struktur der Partikel

Zur Betrachtung des Kerns sowie der Hülle der synthetisierten Partikel, wurden Bruchstücke von graphit-, silber- und titandioxifbeschichteter Partikel untersucht. Dazu wurden die jeweiligen Partikel zerteilt, um den Kern freizulegen. Die Sekundärelektronen-Aufnahme in Abbildung 4.7 A zeigt ein Bruchstück eines graphitbeschichteten Magnetit-Graphit-PMMA Partikels. Auf den ersten Blick ist kein Kern-Hülle-Aufbau erkennbar. Das selbe Partikel ist jedoch in Abbildung 4.7 B mittels EDX-Mapping abgebildet und zeigt die Verteilung der Elemente auf der untersuchten Probe. Während in der Sekundärelektronen-Aufnahme kein Unterschied zwischen Kern und Hülle des mit Graphit beschichteten Partikels erkennbar ist, weist das EDX-Mapping zwei verschiedene Bereiche auf. Hierbei ist Eisen in Gelb und Kohlenstoff in Blau dargestellt. Im unteren Bereich weist die Aufnahme eine hauptsächlich gelbe und im oberen Bereich eine hauptsächlich blaue Färbung auf. Das im gelben Bereich des Bruchstücks nachgewiesene Eisen, ist auf das Eisenoxid zurückzuführen, welches im Beschichtungsprozess in der eingesetzten Suspension enthalten war. Im blauen Bereich des Bruchstückes wurde Kohlenstoff mittels EDX nachgewiesen, welcher auf das, als Beschichtungsmaterial verwendete, Graphit zurückzuführen ist. Folglich enthält das abgebildete, graphitbeschichtete Partikel zwei Bereiche mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Ein klarer Kern-Hülle-Aufbau ist daraus jedoch noch nicht erkennbar. Deutlich wird die Kern-Hülle-Struktur bei den mit Silber bzw. Titandioxid beschichteten Partikeln. Dabei sind die unterschiedlichen Bereiche im Hellfeld sichtbar. In Abbildung 4.7 C ist eine Hellfeldaufnahme eines silberbeschichteten Partikels dargestellt. Das Bruchstück weist einen silbernen Rand um einen schwarzen Kern auf. Dabei handelt es sich um den dunklen Kern aus Graphit, Eisenoxid und PMMA und die Hülle aus Silber. Die Lichtmikroskopieaufnahme des Bruchstücks eines titandioxidbeschichteten Partikels (Abbildung 4.7 D) zeigt zwei unterschiedlich gefärbte Hälften. Dabei weist die weiße Hälfte einen größeren Durchmesser als die graue Hälfte auf. Auch beim Bruchstück des mit Titandioxid beschichteten Partikels wurde der dunkle Graphit-Eisenoxid-PMMA-Kern freigelegt, welcher vor der Bearbeitung der Probe vollständig von Titandioxid umschlossen war. Abbildung 4.7 zeigt deutlich den Kern der beschichteten Partikel. Allerdings wurden diese Mikroskopieaufnahmen von Bruchstücken aufgenommen. Für eine genauere Untersuchung des Kern-Hülle-Aufbaus ist eine spezielle Probenpräparation erforderlich,

wie beispielsweise eine Querschnittpräparation.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten zur Einbettung von Proben, wie beispielsweise Paraffinwachs,[200], Polymere.[201] und Einbettmedien zum Kryoschneiden,[202]. In dieser Arbeit wurde Epoxidharz als Medium zum Einbetten der Kern-Hülle-Partikel, aufgrund seiner hervorragenden Verarbeitbarkeit, ausgewählt. Zur genaueren Untersuchung des Kern-Hülle-Aufbaus der synthetisierten Partikel, wurden daher silber- und graphitbeschichtete Partikel in Epoxidharz eingebettet. Die eingebetteten Proben wurden bis zum Erreichen des Kerns geschliffen und die so erzeugten Partikelquerschnitte anschließend mikroskopiert.

Abbildung 4.8 A zeigt einen diskusförmigen Epoxidharzblock mit einem Durchmesser von 31,7 mm. Die Kerne der graphitbeschichteten Magnetpartikel wurden freigelegt und sind bereits mit bloßem Auge erkennbar. Im Hellfeld ist der Kern-Hülle-Aufbau eines graphitbeschichteten Partikels deutlich erkennbar. Der Partikelquerschnitt weist einen schwarzen Kern und eine graue Hülle auf (Abbildung 4.8 B).

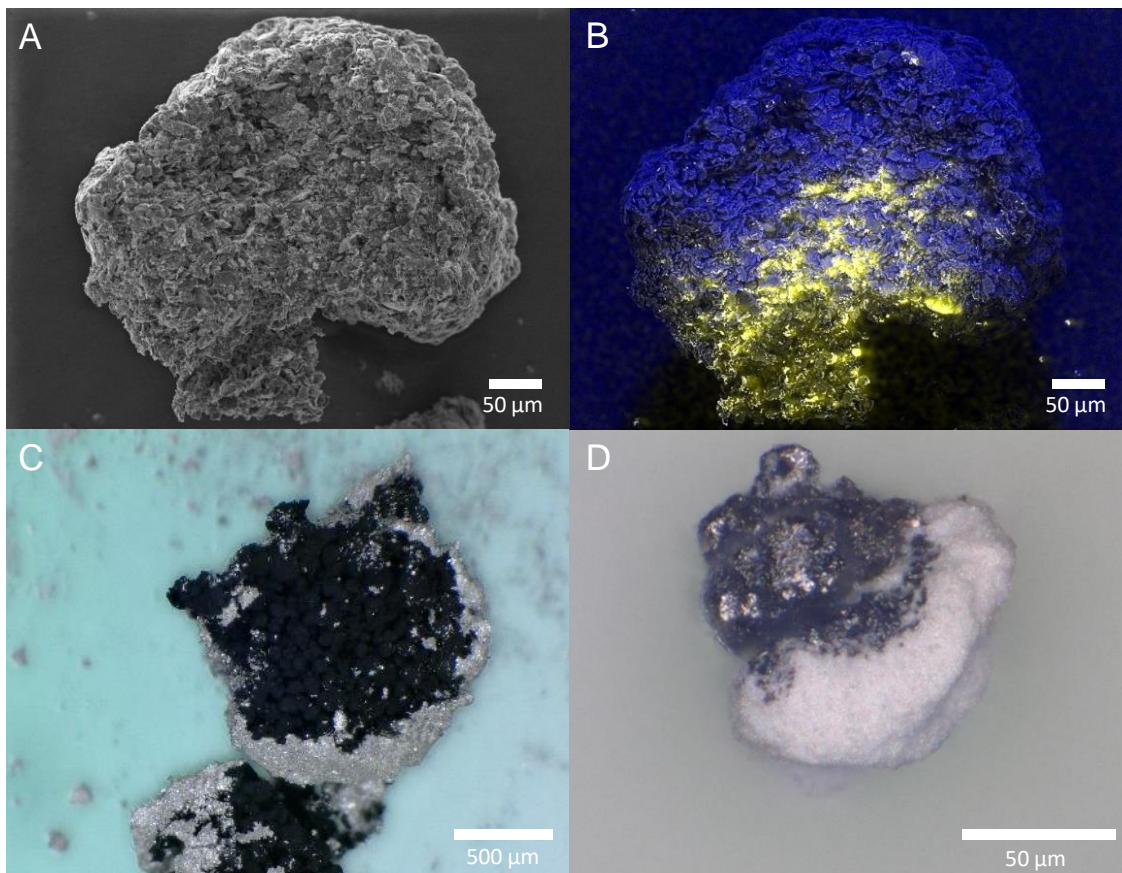


Abbildung 4.7.: Kern-Hülle-Struktur der Partikel: A: Sekundärelektronen-Aufnahme eines graphitbeschichteten Magnetit-Graphit-PMMA Partikels mit freigelegtem Kern. B: EDX-Mapping des gleichen Partikelfragments. C: Hellfeldaufnahme eines freigelegten Magnetit-Graphit-PMMA-Kerns eines silberbeschichteten Partikels. D: Hellfeldaufnahme eines freigelegten Magnetit-Graphit-PMMA-Kerns eines titandioxidbeschichteten Partikels.

Die Abgrenzung zwischen Kern und Hülle ist dabei deutlicher erkennbar, als in Abbildung 4.7. Die graue Hülle des abgebildeten Partikels besteht aus dem im Beschichtungsprozess als Beschichtungspulver eingesetzten Graphits. Der schwarze Kern besteht aus den in der Suspension vorhandenen Feststoffen, Eisenoxid und Graphit, und dem Polymer PMMA. Letzteres diente als Kleber und verband alle eingesetzten Feststoffe inklusive Beschichtungsmaterial zu einem Partikel mit magnetischem Kern und elektrisch leitfähiger Hülle. Der Querschnitt eines silberbeschichteten Magnetpartikels ist in Abbildung 4.8 C dargestellt. Der Rückstreuelektronenkontrast zeigt eine helle Hülle um einen dunklen Kern. Im Rückstreuelektronenkontrast werden Bereiche einer Probe mit einer höheren Dichte heller dargestellt als Bereiche mit geringerer Dichte.

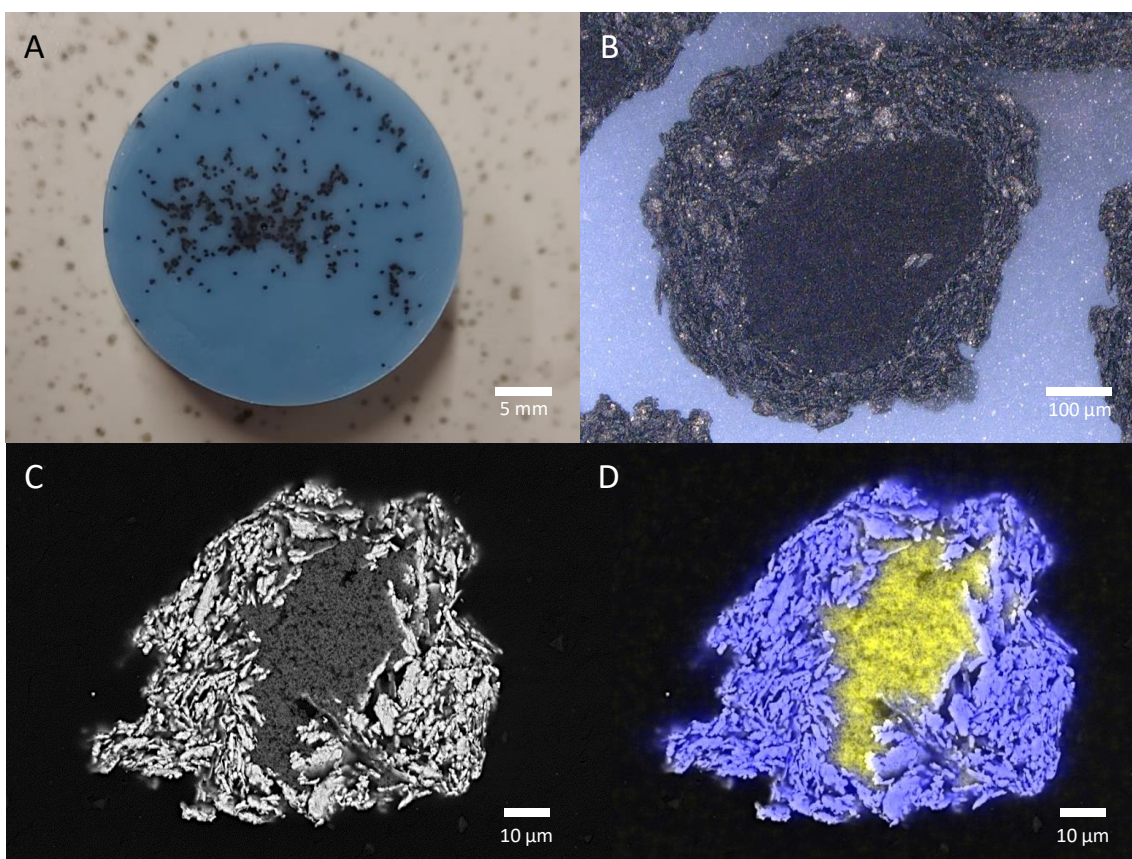


Abbildung 4.8.: Partikelquerschnitt: A: In Epoxidharz eingebettete, graphitbeschichtete Magnetpartikel. B: Die Hellfeldaufnahme des Querschnitts eines graphitbeschichteten Magnetpartikels zeigt den schwarzen Kern und die graue Hülle. C: Der Rückstreuelektronenkontrast des Querschnitts eines silberbeschichteten Magnetpartikels zeigt Stellen der Probe mit hoher Dichte heller als Stellen mit geringer Dichte. D: Die grafische Darstellung der energiedispersiven Röntgenspektroskopie des Querschnitts eines silberbeschichteten Magnetpartikels veranschaulicht die in der Probe nachgewiesenen chemischen Elemente: Eisen in Gelb, Silber in Blau. Teile dieser Abbildung wurden bereits in ACS Applied Engineering Materials veröffentlicht[183].

Die Silberhülle mit einer Dichte von $10,49 \text{ g/cm}^3$ [199] erscheint deshalb heller als der aus Eisenoxid (Dichte $5,25 \text{ g/cm}^3$), [203] Graphit (Dichte $2,26 \text{ g/cm}^3$) [198] und PMMA

(Dichte $1,18 \text{ g/cm}^3$)[204] bestehende Kern. Eine grafische Darstellung der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie desselben Querschnitts zeigt einen gelben Kern und eine blaue Hülle. Das Element Eisen ist dabei in Gelb und Silber in Blau abgebildet. Mithilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie konnte folglich nachgewiesen werden, dass es sich bei dem Hüllenmaterial um Silber handelte, während das Eisen ausschließlich im Kern des Partikels vorhanden war.

Für den späteren Einsatz als Wirbelschichtelektrode müssen die Partikel magnetisierbar sein, um den Partikel-Partikel-Kontakt durch magnetische Stabilisierung zu erhöhen und dadurch die Ladungsweitergabe innerhalb der Partikelelektrode zu gewährleisten. Gleichzeitig muss die Partikeloberfläche ausschließlich aus elektrisch leitfähigem Material bestehen, damit bei Partikel-Partikel-Kontakt die Ladung auch tatsächlich weitergeleitet werden kann. Generell kommen damit also sowohl Graphit als auch Silber als Beschichtungsmaterial in Frage. Da für die Performance-Analyse der Partikelelektrode Kaliumferricyanid zu Kaliumferrocyanid reduziert werden soll, kann von den in dieser Arbeit verwendeten Beschichtungsmaterialien ausschließlich Graphit verwendet werden. Silber scheidet, aufgrund seiner Neigung zu Sekundärreaktionen mit Kaliumferricyanid, als Hüllenmaterial der Partikel aus.[194] Deshalb werden im Weiteren nur noch magnetische Graphitpartikel untersucht.

Eine genauere Betrachtung der Struktur und der Zusammensetzung des Kerns sowie der Oberfläche als in Abbildung 4.8 bietet Abbildung 4.9. Im linken Teil der Abbildung ist die Oberfläche der Partikel abgebildet. Gekennzeichnet durch unregelmäßig geformte Graphitflocken mit Längen im unteren Mikrometerbereich, weist die Partikeloberfläche eine raue und heterogene Beschaffenheit auf. Eine raue Oberfläche steigert im Vergleich zu glatten Oberflächen die Gesamtoberfläche der Partikel. Bei Anwendungen als Partikelelektrode besitzt die elektrisch kontaktierte Gesamtoberfläche großen Einfluss auf den Umsatz in elektrochemischen Reaktionen.[205] Daher ist eine möglichst große Oberfläche der einzelnen Partikel von Vorteil. Zusätzlich kann eine raue Partikeloberfläche die Weiterleitung elektrischer Ladung in Partikelschüttungen, aufgrund von einer höheren Anzahl an Kontaktierungspunkten, im Vergleich zu glatten Partikeln, verbessern.[205] Eine wie in dieser Arbeit verwendete Pulverbeschichtung bietet, die Möglichkeit die Rauigkeit der Partikel durch die Auswahl des Beschichtungsmaterials zu beeinflussen. In Abbildung 4.9 sind im Partikelkern zwei verschiedene Materialien erkennbar. Zum einen ist Graphit, wie auf der Partikeloberfläche vorhanden und zum anderen Agglomerate eines Materials mit geringerem Durchmesser. Bei diesem Material handelt es sich um das in der Suspension eingesetzte Magnetit, welches laut Hersteller eine Größenverteilung zwischen 50-100 nm besitzt (siehe Vergleich in Anhang Abbildung A.2). Auf der Partikeloberfläche war kein Magnetit sichtbar. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem in Abbildung 4.8 ausschließlich im Kern des Partikelquerschnitts nachgewiesenen Eisens. Dies

spielt eine wichtige Rolle in der Anwendung als Elektrodenpartikel, da Eisenoxid auf der Partikeloberfläche die elektrische Leitfähigkeit der Partikel, im Vergleich zu ausschließlich mit Graphitbeschichteten Partikel, herabsetzen würde. PMMA ist aufgrund seiner geringen Dichte nicht in Abbildung 4.9 sichtbar, da es sich hierbei um eine Rastererelektronenmikroskopieaufnahme handelt. Zur weiteren Untersuchung der Materialverteilung innerhalb der Partikel, insbesondere des PMMA, wurden Raman-Spektren aufgenommen.

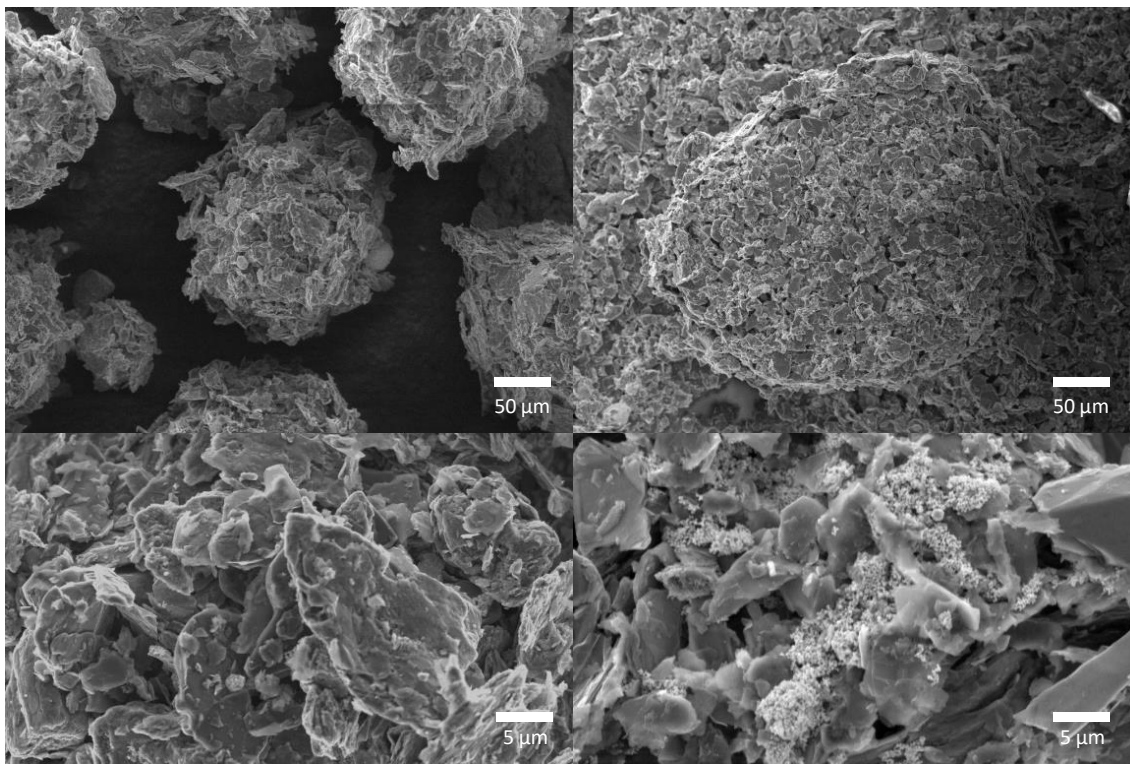


Abbildung 4.9.: Vergleich der Beschaffenheit von Partikeloberfläche und -kern: Die linken Abbildung zeigen die Partikeloberfläche, bestehend aus Graphit. In der rechten Hälfte der Grafik ist der Partikelkern dargestellt.

Die Raman-Spektroskopie ermöglicht eine Untersuchung der Probenoberfläche durch die Analyse der inelastischen Streuung des Lichts an Molekülen. Abbildung 4.10 zeigt im unteren Abschnitt das Raman-Spektrum eines Partikelquerschnitts mit Banden bei $666,5 \text{ cm}^{-1}$, 810 cm^{-1} , 1318 cm^{-1} , 1583 cm^{-1} und $2657,5 \text{ cm}^{-1}$.

Banden im Bereich von 800 cm^{-1} und niedrigeren Wellenzahlen sind charakteristisch für PMMA.[206] Aus diesem Grund konnte bei den Banden $666,5 \text{ cm}^{-1}$ und 810 cm^{-1} auf PMMA geschlossen werden. Typisch für graphithaltige Proben, sind die D- und G-Banden bei 1318 cm^{-1} und 1583 cm^{-1} sowie eine zusätzliche Bande bei $2657,5 \text{ cm}^{-1}$. [207] Mithilfe dieses Spektrums kann darauf geschlossen werden, dass die analysierte Probe sowohl PMMA, als auch Graphit enthielt. Eine orts aufgelöste Bestimmung der Stoffe ist damit aber noch nicht möglich.

Ein sogenanntes Raman-Mapping ermöglicht, durch die Integration der detektierten Ban-

den, die Kartierung der Probe und somit die orts aufgelöste Bestimmung der vorhandenen Stoffe. Das im oberen Teil von Abbildung 4.10 abgebildete Raman-Mapping veranschaulicht, mit der Angabe der Intensitäten für PMMA (links) und Graphit (rechts), die Verteilung der beiden Materialien innerhalb des Partikels. Dazu wurde die Bande bei $666,5\text{ cm}^{-1}$ zur Bestimmung des PMMAs und die Bande bei 1583 cm^{-1} zur Bestimmung des Graphits integriert. Abbildung 4.10 zeigt im Kern des Partikels hohe Intensitäten für PMMA und niedrige Intensitäten für Graphit. Im Bereich der Hülle sind hingegen hohe Intensitäten für das Graphit dargestellt, während sich für das PMMA nur vereinzelt hohe Intensitäten finden. Folglich bestand die Partikelhülle hauptsächlich aus Graphit mit etwas PMMA. Letzteres war vor allem im Grenzbereich zwischen Hülle und Kern vorhanden. Die niedrige Intensität des Graphits im Partikelkern steht im Konflikt mit Abbildung 4.9. Die Raster-elektronenmikroskopieaufnahme zeigt, im Gegensatz zum Raman-Mapping, Graphit im Partikelkern. Dies lässt sich dadurch erklären, dass das in der kernbildenden Suspension eingesetzte Graphit von PMMA umhüllt wurde. Aufgrund der begrenzten Eindringtiefe des Lichts in die Probe, können bei der Raman-Spektroskopie nur Stoffe auf der Probenoberfläche analysiert werden. Das von PMMA bedeckte Graphit erscheint somit nicht im Raman-Mapping.

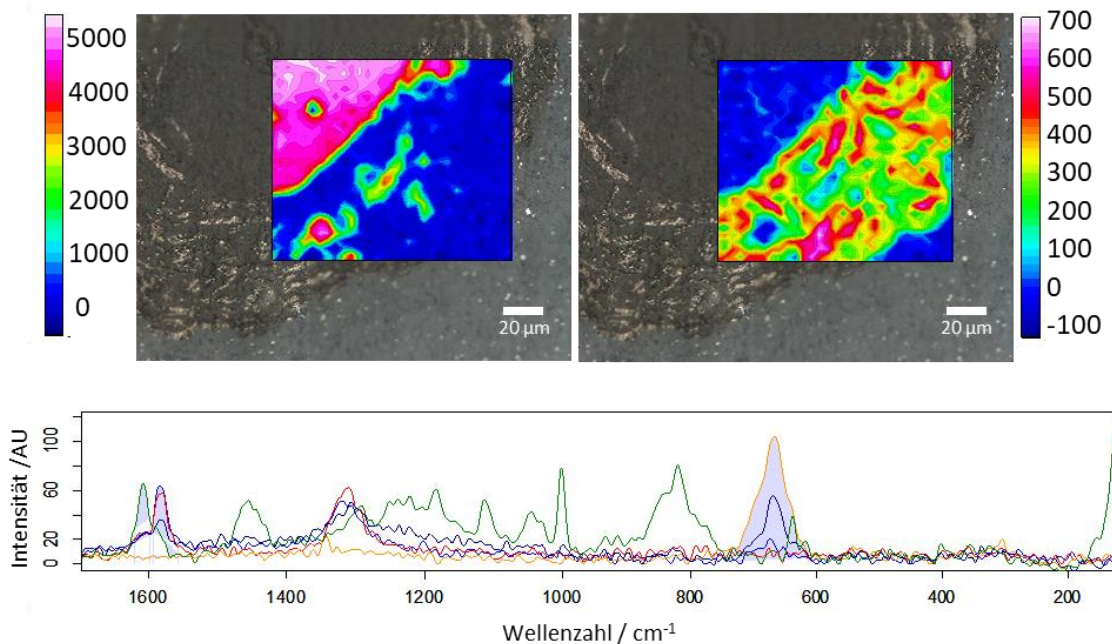


Abbildung 4.10.: Das Raman-Mapping des Partikelquerschnitts zeigt im linken Bildteil den Großteil des PMMAs im Partikelkern und einen kleinen Teil im inneren Bereich der graphitreichen Partikelhülle. Das rechte Grafik zeigt Graphit ausschließlich in der Partikelhülle. Das Raman-Spektrum (unten) besitzt die für PMMA typischen Banden bei $666,5\text{ cm}^{-1}$ und 810 cm^{-1} und die für Graphit charakteristischen Banden bei 1318 cm^{-1} , 1583 cm^{-1} und $2657,5\text{ cm}^{-1}$. Anregungsquelle: $\lambda=785\text{ nm}$, 1 mW . Teile dieser Abbildung wurden bereits in ACS Applied Engineering Materials veröffentlicht[183].

Im Partikelkern diente das PMMA als Klebstoff und verband die eingesetzten Feststoffe zu einem magnetischen Kern und fixierte darauf zusätzlich die Partikelhülle aus Graphit. Auf der Partikeloberfläche kann PMMA aufgrund seiner elektrisch isolierenden Eigenschaften die Leitfähigkeit der Kern-Hülle-Partikel herabsetzen. Da eine hohe Leitfähigkeit der Partikel eine Grundvoraussetzung für den Einsatz als Partikelelektrode war, wird an dieser Stelle die Notwendigkeit zur Vermeidung von isolierendem Material auf der Partikeloberfläche verdeutlicht. Die beim EHD Jetting üblichen Synthese von Kern-Hülle-Partikel mittels einer coaxialen Kanülenanordnung hat zur Folge, dass Polymer auf der Partikeloberfläche vorhanden ist. Im Gegensatz dazu, wurde in dieser Arbeit, die Entstehung von Kern und Hülle, zur Vermeidung von elektrisch isolierendem Material auf der Partikeloberfläche, getrennt, indem zuerst der Partikelkern in Form eines Suspensionstropfen erstellt wurde, auf welchen im nächsten Schritt eine Pulverhülle aufgetragen wurde.

Zur Evaluation der Partikeloberfläche aus Graphit, wurde die Hülle der Partikel mithilfe weiterer Raman-Spektroskopie untersucht. Im Beschichtungsprozess ist PMMA entscheidend für die Stabilisierung der Kern-Hülle-Partikel. PMMA ist jedoch ein isolierendes Polymer und kann, wenn auf der Partikeloberfläche vorhanden, die elektrische Leitfähigkeit der Partikel beeinträchtigen. In Abbildung 4.11 wird deshalb das Raman-Spektrum der Partikeloberfläche mit dem reinen Graphits verglichen.

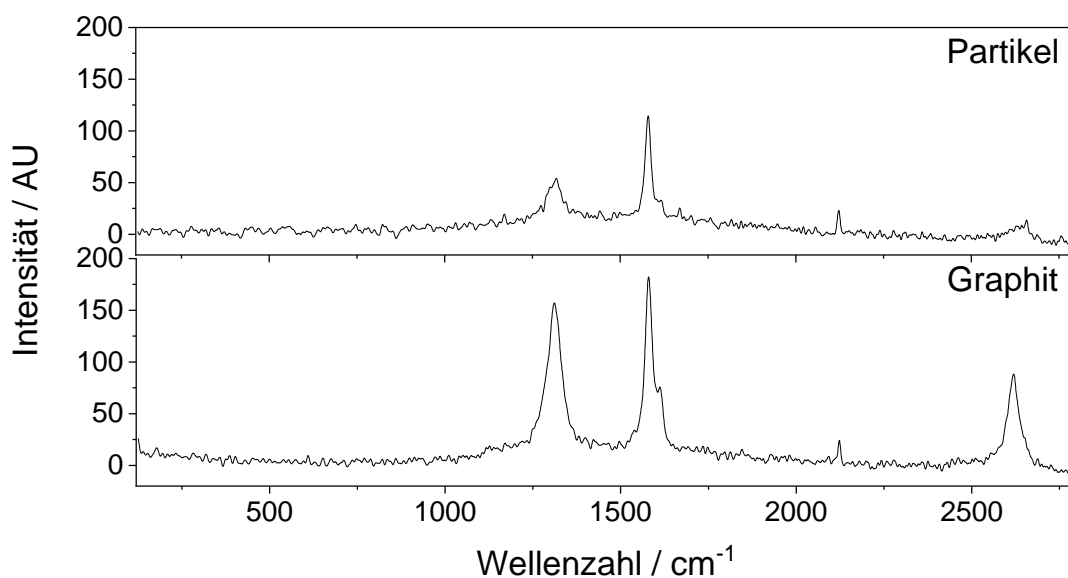


Abbildung 4.11.: Der Vergleich des reinen Graphits mit der Partikeloberfläche mittels Raman-Spektroskopie belegt, dass das Beschichtungsmaterial während des Einsatzes im Beschichtungsprozesses keiner Veränderung unterlaufen ist. Anregungsquelle: $\lambda=785$ nm, 1 mW. Diese Abbildung wurde bereits in ACS Applied Engineering Materials veröffentlicht[183].

Beide Raman-Spektren, sowohl für Graphit als auch für die Partikelhülle, zeigten D- und G-Banden bei 1318 cm^{-1} und $1579,5\text{ cm}^{-1}$ sowie eine weitere Bande bei $2657,5\text{ cm}^{-1}$. Diese Banden weisen auf das Vorhandensein von Graphit hin.[207] Darüber hinaus weisen die Raman-Spektren in Abbildung 4.11 keine der Banden, bei 810 cm^{-1} und $666,5\text{ cm}^{-1}$, die typischerweise mit PMMA assoziiert werden, auf.[206] Die Partikeloberfläche ist folglich frei von PMMA. Zusätzlich konnte durch den Vergleich zwischen reinem Graphit und der Partikelhülle festgestellt werden, dass der Partikelkern vollständig vom Beschichtungsmaterial umschlossen ist. Diese Beobachtung einer vollständigen Partikelhülle sind im Einklang mit den Hellfeldaufnahmen in Abbildung 4.6 und den vollständig umschlossenen Partikelkernen in Abbildung 4.8. Weiter wurde durch die identischen Bandenpositionen der Ramanspektren des Graphits und der Partikels festgestellt, dass sich das auf der Partikeloberfläche vorhandene Graphit nicht vom eingesetzten Beschichtungsmaterial unterscheidet. Folglich erfuhr das Partikel keine chemische Veränderung durch den Beschichtungsprozess. Die Feststellung einer vollständigen Hülle, frei von PMMA, welche keiner chemischen Veränderung unterlaufen ist, ist eine wichtige Voraussetzung für eine hohe elektrische Leitfähigkeit und somit auch für den späteren Einsatz der Kern-Hülle-Partikel als Partikelelektrode.

4.3.3. Die Partikelform

Die Form beeinflusst die Fluidisierbarkeit der Partikel und spielt deshalb beim Einsatz in Wirbelschichten eine entscheidende Rolle. Eine sphärische Form begünstigt eine homogene Fluidisierung.[108, 159] In diesem Abschnitt wird daher die Partikelform genauer untersucht.

In Abbildung 4.12 sind graphitbeschichteten Partikel gezeigt. Die Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen zeigen hauptsächlich sphärische Partikel im dreistelligen Mikrometerbereich. Für eine exakte Analyse der Größe ist die Betrachtung der gesamten Größenverteilung erforderlich. Zur Bestimmung der Zirkularität wurden Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen mittels ImageJ analysiert. Im Mittel betrug die Zirkularität der Partikel 0,91. Hierbei beschreibt eine Zirkularität von 1 einen perfekt runden Partikel während eine Zirkularität gegen 0 hingegen eine Linie beschreibt. Mit einer Zirkularität von 0,91 befindet sich die Form der Partikel nahe an einer perfekt runden Form. Dadurch bietet die Form der synthetisierten Partikel eine gute Voraussetzung für den Einsatz in einer Wirbelschicht, da sphärische Partikel eine homogene Fluidisierung begünstigen. Die Abweichung von der ideal runden Form ist unter anderem durch die raue Oberfläche der Partikel bedingt. In Abbildung 4.12 sind die Partikel gleichmäßig über den Bildausschnitt verteilt und zeigen keine Anzeichen von Agglomeration. Die Handhabung von Pulvern wird durch Agglomeration erschwert. Die synthetisierten Partikel zeichneten sich, in der Handhabung,

durch eine hohe Rieselfähigkeit aus. Laut Crawford und Throne haben die Charakteristika Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung, Oberflächenbeschaffenheit der Partikel sowie die anhaftende Feuchte einen Einfluss auf die Rieselfähigkeit.[208] Im direkten Vergleich sind die graphitbeschichteten Partikel erheblich rieselfähiger als das als Beschichtungsmaterial eingesetzte Graphit.

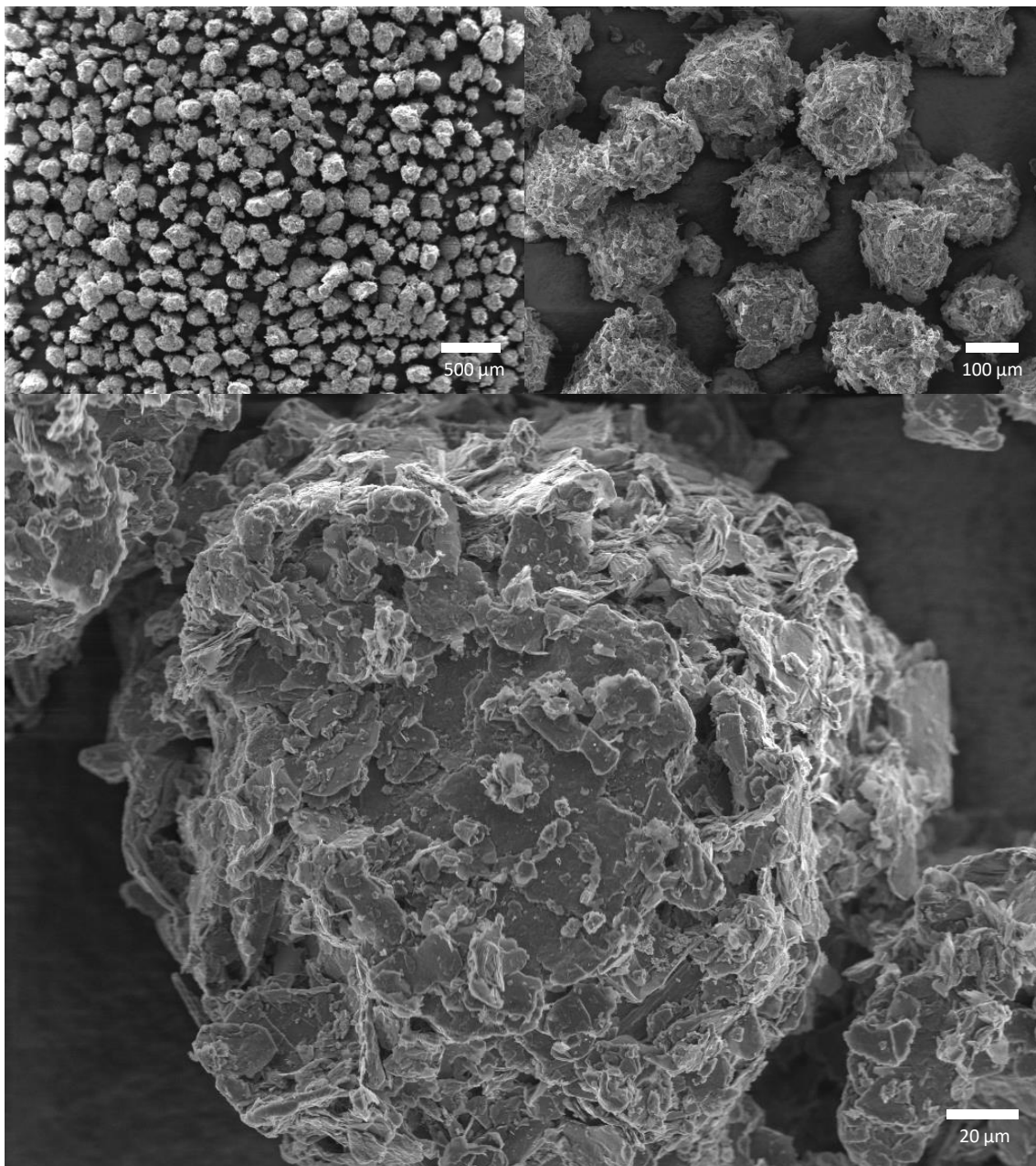


Abbildung 4.12.: Die Rasterelektronenmikroskopie der synthetisierten Partikel zeigt eine sphärische Partikelform. Die Partikel zeichnen sich durch eine raue Oberfläche, bestehend aus Graphitstücken unterschiedlicher Größe, aus. Die Partikel wurden zur Abtrennung von losem Beschichtungsmaterial und großer, unförmiger Partikel, wie sie beim Anfahren des Beschichtungsprozess entstehen können, gesiebt. Siebgrößen 45 µm und 250 µm. Teile dieser Abbildung wurden bereits in ACS Applied Engineering Materials veröffentlicht[183].

Die synthetisierten Partikel und das Graphit wurden unter gleichen Umständen gelagert, weshalb davon ausgegangen wird, dass die anhaftende Feuchtigkeit sowohl bei den Partikeln als auch beim Beschichtungsmaterial gleich ist. Da sich weder das Material an der Oberfläche der Partikel zum Beschichtungsmaterial unterscheidet noch die anhaftende Feuchtigkeit verändert wurde, ist die erhöhte Rieselfähigkeit der synthetisierten Partikel auf die Größe sowie die Größenverteilung der Partikel zurückzuführen. Die hohe Rieselfähigkeit der synthetisierten Partikel erleichtert unter anderem, bei der späteren Anwendung in einem Wirbelschichtreaktor, das Einfüllen der Partikel in den Reaktionsraum.

Anaglyphenbilder von Partikeln ermöglichen die dreidimensionale Ansicht und können dadurch einen Vorteil bei der Analyse von Partikeln bringen. Im Gegensatz zu 2D-Aufnahmen können Anaglyphenbilder ein vollständigeres Bild der Partikel ermöglichen. Unter anderem sind Ausbuchtungen, Vertiefungen und weitere Oberflächenmerkmale deutlicher erkennbar als in 2D, wo diese Strukturen möglicherweise nicht sichtbar sind. Die in Abbildung 4.13 dargestellten Anaglyphenbilder verdeutlichen die Plastizität der synthetisierten Partikel und ihre nahezu perfekt sphärische Form.

Die Mikro-Computertomographie ermöglicht eine zerstörungsfreie Analyse von Proben. Dies erfolgt durch die Kombination von Informationen aus einer Reihe von zweidimensionalen Röntgenabsorption Bildern, die aufgenommen werden, während sich die Emissionsquelle und der Detektor um die Probe drehen. Diese Bildserie kann anschließend so rekonstruiert werden, dass ein dreidimensionales digitales Bild erzeugt wird. Aufgrund des Zusammenhangs zwischen Röntgenabsorption und Materialdichte lässt sich aus den Bildern die innere 3D-Struktur ableiten. Merkmale im Probeninneren können so eindeutig positioniert werden. Die resultierenden 3D-Bilder werden in der Regel als 2D-Schnitte dargestellt.[209] Die Mikro-Computertomographie der Kern-Hülle-Partikel ermöglichte die Analyse der Partikelkerne ohne vorherige Probenpräparation zum Freilegen des Kernes. Abbildung 4.14 stellt eine zweidimensionale Bildrekonstruktion der Kern-Hülle-Partikel dar. Aufgrund der geringeren Dichte von Graphit und PMMA ($2,26 \text{ g/cm}^3$ [198] und $1,18 \text{ g/cm}^3$ [204]) im Vergleich zu Eisenoxid ($5,25 \text{ g/cm}^3$ [203]), ist nur letzteres in der Mikro-Computertomographieaufnahme deutlich sichtbar. Die in Abbildung 4.14 dargestellten Partikelkerne weisen eine unregelmäßige Form auf und sind durch vereinzelte helle Stellen gekennzeichnet. Bei diesen hellen Stellen handelte es sich um Positionen im Kern mit erhöhter Dichte, was vermutlich durch die Agglomeration von Eisenoxid entstand, während Stellen mit geringerer Dichte durch die Mischung aus PMMA, Graphit und Eisenoxid entstanden. Die Partikelkerne wiesen im Mittel eine Zirkularität von 0,77 auf. Die Zirkularität der Partikelhülle wich mit 0,91 maßgeblich von der der Partikelkerne ab. Eine Erklärung dafür findet sich vermutlich in der Art und Weise der Partikelentstehung. Die kernbildende Suspension landete während des Beschichtungsprozesses im

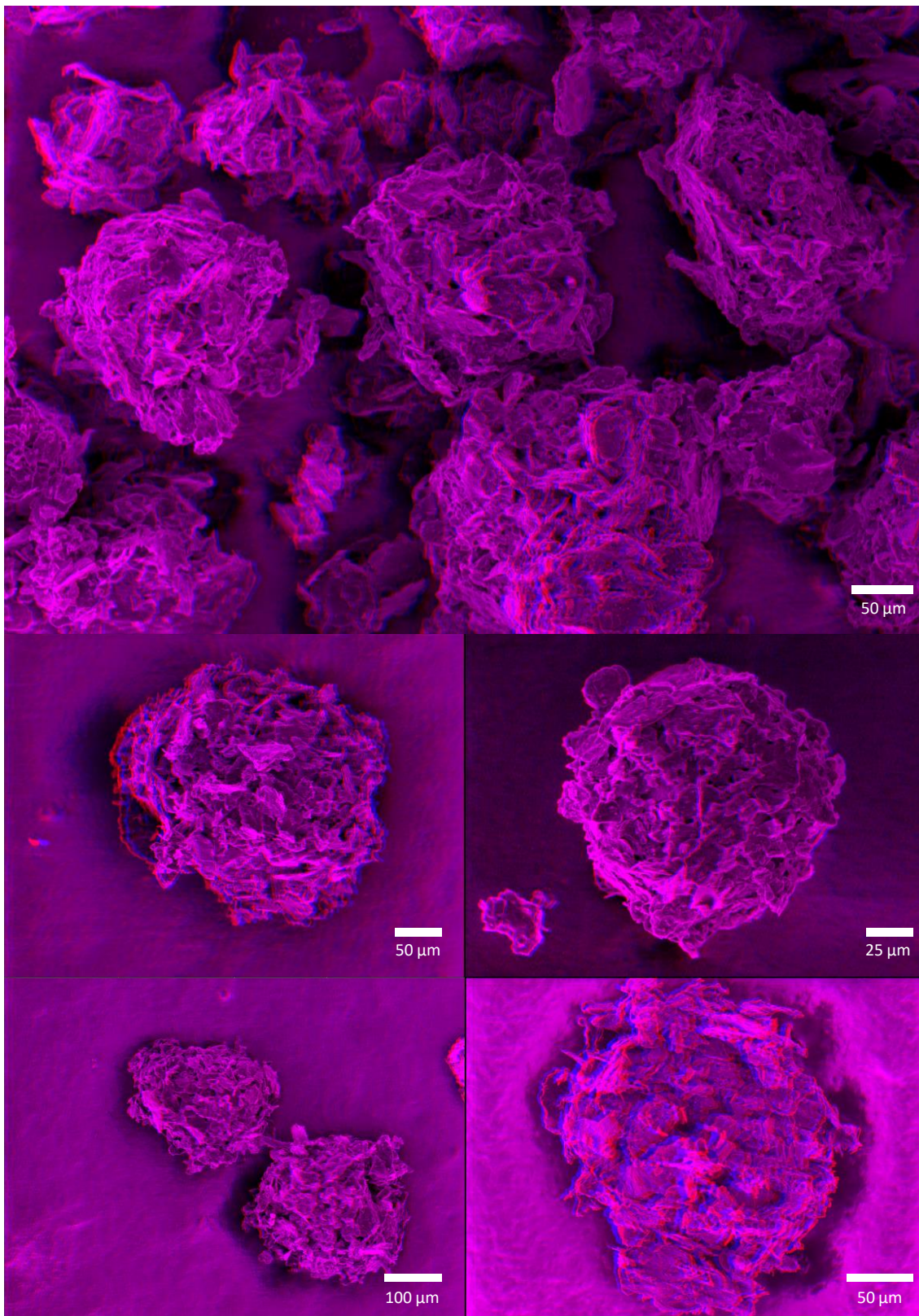


Abbildung 4.13.: Anaglyphenbilder der Partikel verdeutlichen die sphärische Partikelform. Die Oberflächenbeschaffenheit der Partikel mit Ausbuchtungen und Einkerbungen ist in der dreidimensionalen Ansicht deutlicher zu sehen als in 2D. Zur Betrachtung dieser Abbildung eignet sich eine Rot-Cyan-Anaglyphenbrille. Die betrachtete Aufnahme erscheint dann dreidimensional. Teile dieser Abbildung wurden bereits in ACS Applied Engineering Materials veröffentlicht[183].

Beschichtungspulver und wurde von diesem komplett umschlossen. Anschließend breitete sich der flüssige Teil der Suspension, die PMMA-Lösung, im Beschichtungsmaterial aus, während die in der Suspension vorhandenen Feststoffe am Ursprungsort zurückblieben. Die Ausbreitung der PMMA-Lösung im Graphitpulver wird wahrscheinlich, wie beim Binder-Jetting, durch Kapillarkräfte im Beschichtungspulver hervorgerufen. Beim Binder-Jetting handelt es sich um ein 3D-Druck-Verfahren, bei welchem Pulver mittels eines Klebers zu dreidimensionalen Strukturen verklebt wird.[197] Während sich beim Binder-Jetting der als Kleber dienende Tropfen auf der Pulveroberfläche befindet und von dort als Halbkugel in die Pulverschicht eindringt, breitet sich die in dieser Arbeit verwendete und vom Beschichtungspulver komplett umschlossene PMMA-Lösung kugelförmig im Beschichtungsmaterial aus.

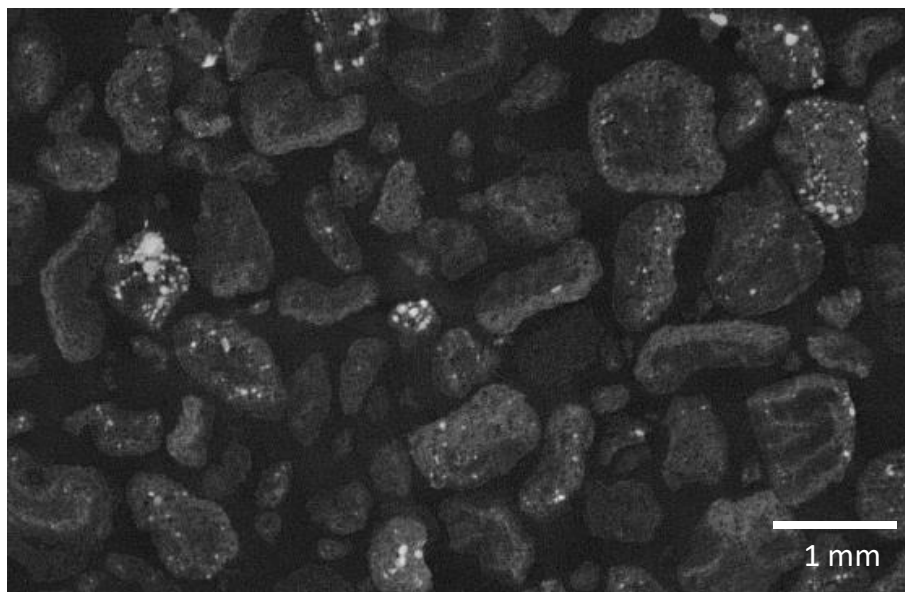


Abbildung 4.14.: Mikro-Computertomographie der synthetisierten Partikel: Die Analyse der synthetisierten Kern-Hülle-Partikel mithilfe von Mikro-Computertomographie zeigt unförmige Partikelkerne. Die aus Graphit bestehende Partikelhülle ist aufgrund ihrer geringen Dichte nicht zu erkennen. Die hellen Flecken der Aufnahme zeigen Stellen der Probe mit höherer Dichte als das umgebende Material. Der Dichteunterschied wurde möglicherweise durch Eisenoxidagglomerate hervorgerufen.

Um mehr über die Verbindung zwischen Partikelkern und -hülle zu erfahren wurden Experimente zur Auflösung der Partikel durchgeführt (siehe Abbildung 4.15). Hierfür wurden Partikel in Chloroform gegeben und 19 Stunden bei Raumtemperatur inkubiert. Der Versuch wurde zusätzlich mit Wasser statt Chloroform durchgeführt. Damit wurde gleichzeitig getestet, ob die Partikel im Wasser stabil sind. Dies ist für den Einsatz als Partikelelektrode essenziell, weil die Fluidisierung der Partikel im Wirbelschichtreaktor mit Wasser erfolgt. Die Suspension wurde anschließend im Hellfeld betrachtet. Hierbei wurde beobachtet, dass die in Chloroform inkubierten Partikel aufgelöst wurden und nur noch Fragmente übrigblieben. Die beobachteten Partikelfragmente besaßen Durchmesser

im unteren Mikrometerbereich und hatten damit Größen, wie das in der Partikelhülle eingesetzte Graphit. Folglich löste das Chloroform das PMMA, welches die Feststoffe der Partikel miteinander verband, sodass nur noch das in der Kernsuspension eingesetzte Eisenoxid und das Graphit der Hülle übrigblieben. Die in Wasser gelagerten Partikel behielten ihre Größe hingegen bei und zeigten keine Veränderung im Vergleich zu unbehandelten Partikeln. Folglich reichte die Polarität des Wassers allein nicht aus, um die Partikel aufzulösen. Dadurch liegt nahe, dass die Partikelhülle nicht durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten, sondern durch das PMMA angeklebt wurde.

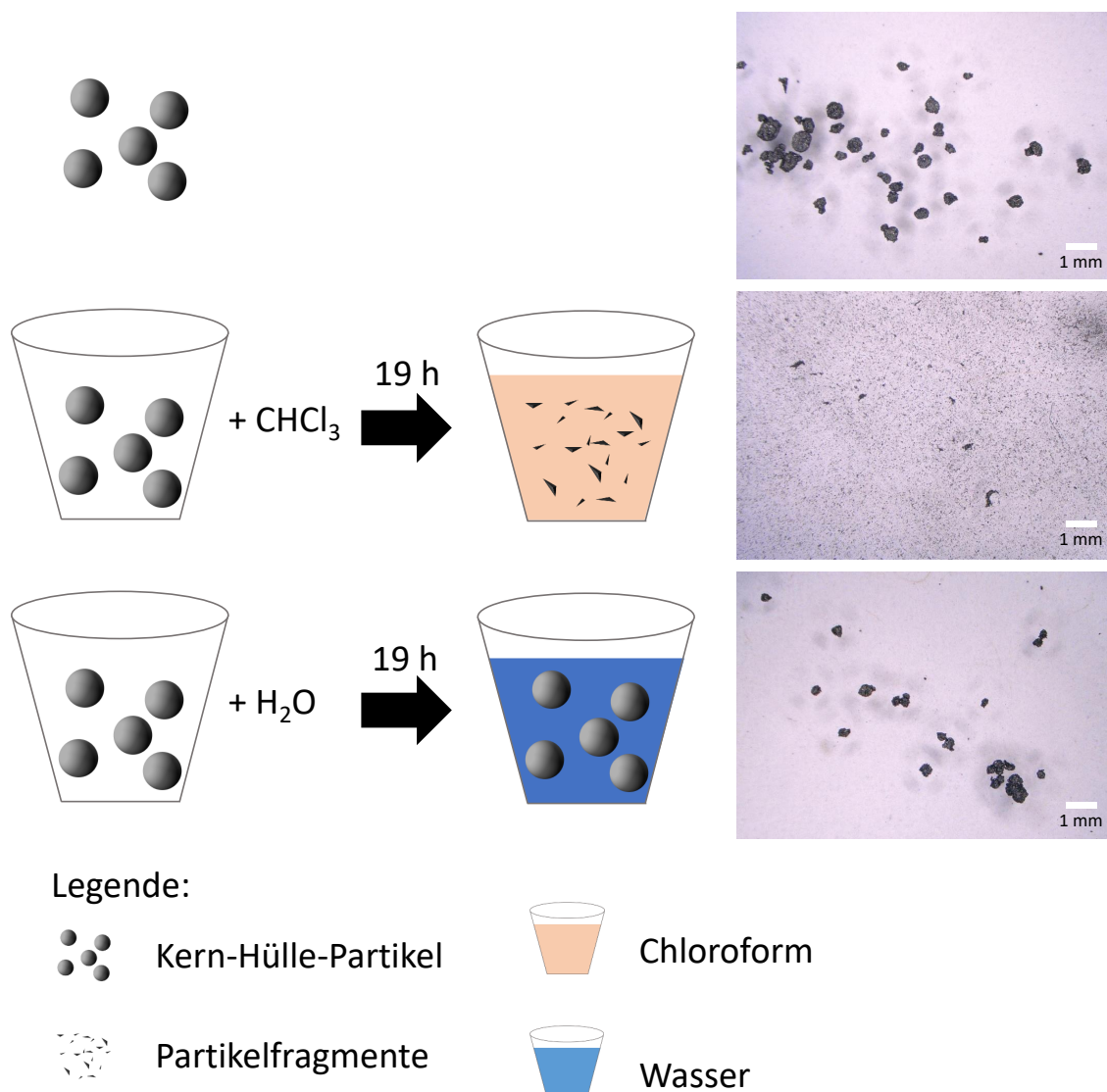
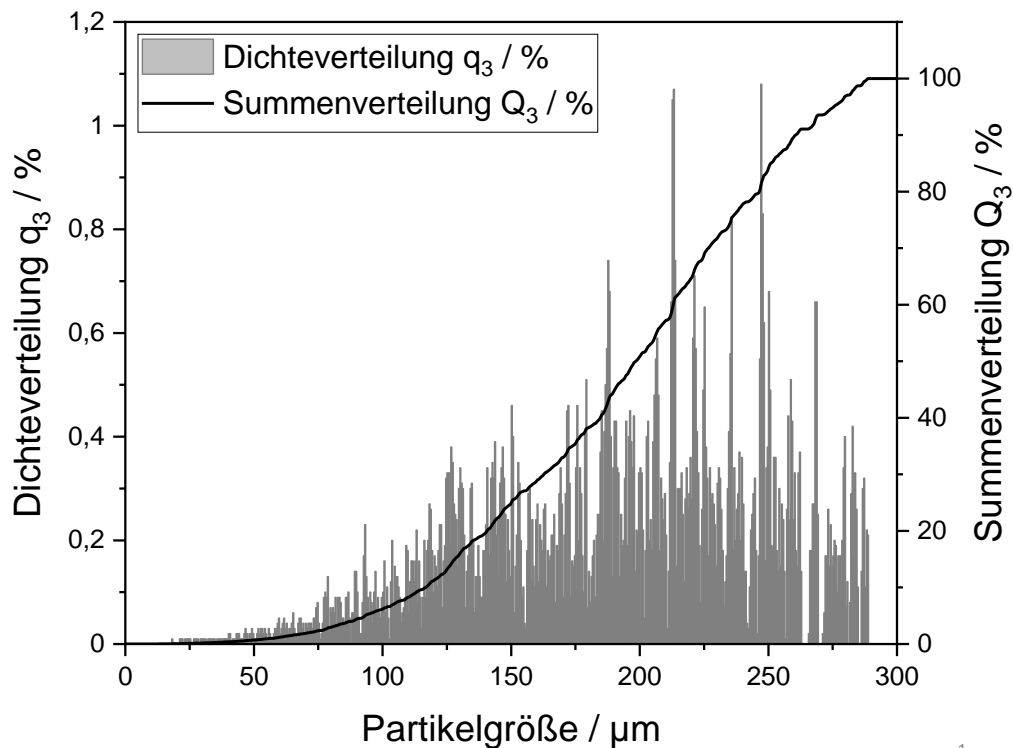


Abbildung 4.15.: Verhalten der Partikel in Wasser und Chloroform: Die Dispergierung der Partikel in Wasser in Chloroform ermöglichte Rückschlüsse auf die Bindungsart zwischen Kern und Hülle. Die Stabilität in Wasser deutete darauf hin, dass die Hülle nicht über elektrostatische Kräfte an der getrockneten Kernsuspension gehalten wurde, sondern wie das Auflösen der Partikel in Chloroform nahelegte, durch das in der Suspension gelöste PMMA fixiert war.

4.3.4. Partikelgrößenverteilung

Die Größe, Größenverteilung und Form sind Eigenschaften der Partikel, welche die Fluidisierung in Wirbelschichten beeinflussen. Zur Abschätzung der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit wurde die Partikelgrößenverteilung der synthetisierten Partikel mit dem Partikelgrößenmessgerät CIS 100-S aufgenommen. Vor der Größenmessung wurden die Partikel zur Abtrennung von ungebundenem Graphit und großer unförmiger Partikel, die durch große Tropfen, vor allem beim Anfahren des Beschichtungsprozesses entstehen, gesiebt. Die Siebung erfolgte mit einer Siebmaschine Type A2 Nr. 1686 und Analysesiebe mit den Maschenweiten 45 μm und 250 μm .

Abbildung 4.16 zeigt die volumetrische Partikelgrößenverteilung der synthetisierten Partikel. Die Dichteverteilung sowie die Summenverteilung sind gegen die Partikelgröße in Mikrometer aufgetragen. Die Partikelgrößenverteilung zeigt eine monomodale Verteilung und die mittlere Partikelgröße betrug 198 μm .



1

Abbildung 4.16.: Volumetrische Partikelgrößenverteilung der synthetisierten Kern-Hülle-Partikel: Die Auftragung der volumetrischen Dichteverteilung und Summenverteilung gegen die Partikelgröße in Mikrometer zeigt eine breite, volumetrische Partikelgrößenverteilung. 80% der Partikel liegen zwischen 117 und 260 μm . Der mittlere Partikeldurchmesser beträgt 198 μm . Der Sauterdurchmesser betrug 172 μm . Diese Abbildung wurde bereits in ACS Applied Engineering Materials veröffentlicht[183].

Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit kann, wie in Gleichung 2.9 beschrieben, unter Einbezug der Reynoldszahl, berechnet werden. Zur Berechnung der Reynoldszahl wird wiederum die charakteristische Länge der Partikel, also der Sauterdurchmesser, benötigt. Der Sauterdurchmesser betrug $172 \mu\text{m}$. Die abgebildete Partikelgrößenverteilung weist mit $d_{10} = 117 \mu\text{m}$ und $d_{90} = 260 \mu\text{m}$ eine breite Verteilung der Partikelgrößen auf. Partikel mit einer breiten Partikelgrößenverteilung erzeugen, wenn fluidisiert, häufig klassierende Wirbelschichten. Dies muss jedoch in Fluidisierungsexperimenten genauer untersucht werden.

4.3.5. Magnetische Eigenschaften der Partikel

Um die Weiterleitung der elektrischen Ladung innerhalb der Partikelelektrode zu gewährleisten, sollte der Partikel-Partikel Kontakt, durch ein überlagertes Magnetfeld, hergestellt werden. Da hierfür magnetisierbare Elektrodenpartikel notwendig sind, wurde bei der Partikelsynthese unter anderem Eisenoxid bei der Kernsynthese eingesetzt. In Abbildung 4.17 ist die Magnetisierungskurve für die synthetisierten Elektrodenpartikel dargestellt. Dabei ist die Magnetisierung gegen das Magnetfeld aufgetragen.

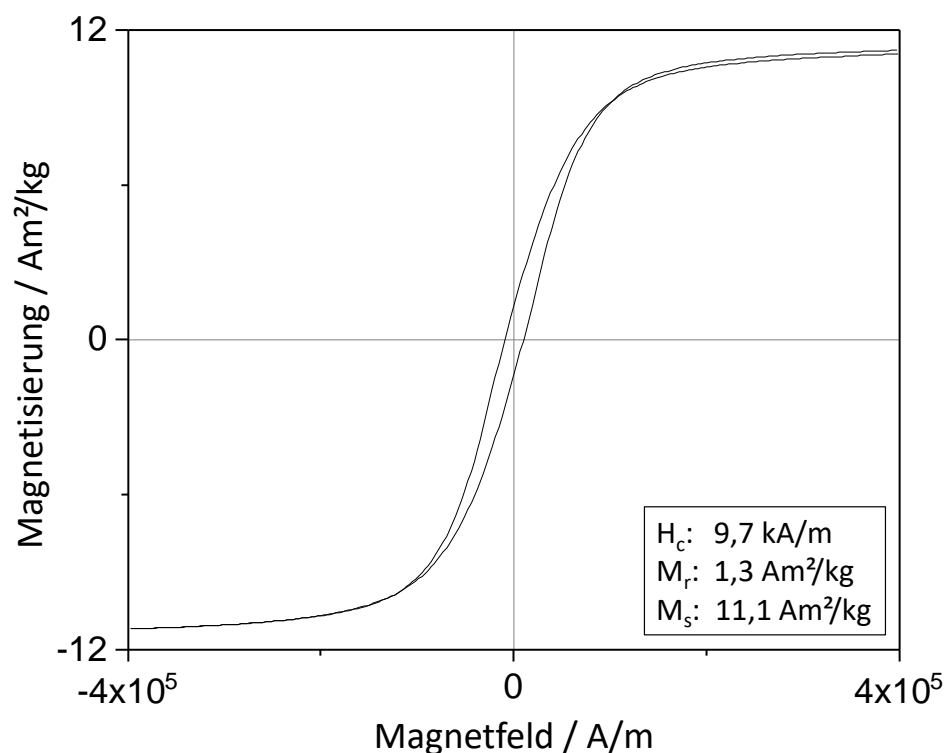


Abbildung 4.17.: Magnetisierungskurve der Kern-Hülle-Partikel: Die Hysteresekurve weist eine Sättigungsmagnetisierung von $11,1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ und eine Remanenz von $1,3 \text{ Am}^2/\text{kg}$ auf. Mit einer Koerzitivfeldstärke von $9,7 \text{ kA/m}$ können die Elektrodenpartikel gerade noch als magnetisch halbhart eingestuft werden. Dieser Abbildung wurden bereits in ACS Applied Engineering Materials veröffentlicht[183].

Für die Kern-Hülle-Partikel wurde eine Sättigungsmagnetisierung von $11,1 \text{ Am}^2/\text{kg}$, eine Remanenz von $1,3 \text{ Am}^2/\text{kg}$ und eine Koerzitivfeldstärke von $9,7 \text{ kA/m}$ ermittelt. Die ermittelte Sättigungsmagnetisierung bestätigte die Möglichkeit die Kern-Hülle-Partikel magnetisch zu stabilisieren. Mittels der Koerzitivfeldstärke kann die Einteilung in weichmagnetische, magnetisch halbharte und hartmagnetische Werkstoffe erfolgen. Mit einer Koerzitivfeldstärke von $9,7 \text{ kA/m}$ wurden die Elektrodenpartikel gerade noch als magnetisch halbhart eingestuft. Bereits ab 10 kA/m zählen Werkstoffe als hartmagnetisch.[99] Mit einer Remanenz von $1,3 \text{ Am}^2/\text{kg}$ besaßen die Kern-Hülle-Partikel eine höhere Remanenz als von Tschöpe et al. untersuchte Elektrodenpartikel.[9] Inwiefern die ermittelte Remanenz eine ungestörte Fluidisierung ermöglicht oder nach angelegtem Magnetfeld die Aggregation der Partikel hervorruft, kann hieraus noch nicht abgeleitet werden und muss in Fluidisierungsversuchen ermittelt werden.

4.3.6. Dichte der Partikel

Die Partikeldichte stellt eine wichtige Kenngröße für die Anwendung in einer Wirbelschicht dar und beeinflusst direkt die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit. In diesem Abschnitt wird die Bestimmung der Partikeldichte beschrieben.

Zuerst wurde eine theoretische Abschätzung der Partikeldichte vorgenommen. Diese Abschätzung diente zur Evaluierung der experimentell ermittelten Dichte. In der Annahme, dass die in gleichen Massenverhältnissen in der Kernsuspension eingesetzten Stoffe, Eisenoxid, Graphit und PMMA, im Partikelkern in den entsprechenden Anteilen vorliegen, wurde die Dichte der Partikel berechnet. Im nächsten Schritt wurde anhand des in Abbildung 4.8 gezeigten Querschnitts eines Graphitpartikels, die Flächenverhältnisse durch Bildanalyse mittels ImageJ bestimmt und daraus die Volumenanteile des Kerns und der Hülle ermittelt. Basierend auf der Annahme einer Kugelform wurden Volumenanteile von $0,22$ für den Kern und $0,78$ für die Hülle ermittelt. Unter Berücksichtigung der Dichten der eingesetzten Stoffe, Eisenoxid (Dichte $5,25 \text{ g/cm}^3$),[203] Graphit (Dichte $2,26 \text{ g/cm}^3$)[198] und PMMA (Dichte $1,18 \text{ g/cm}^3$),[203] wurde die theoretische Partikeldichte nach Gleichung 4.49 mit $2,40 \text{ g/cm}^3$ bestimmt.

$$\begin{aligned}
 \rho_{\text{Partikel,theoretisch}} &= \varphi_{\text{Kern}} \cdot \frac{\rho_{\text{Eisenoxid}} + \rho_{\text{Graphit}} + \rho_{\text{PMMA}}}{n} + \varphi_{\text{Hülle}} \cdot \rho_{\text{Graphit}} \\
 &= 0,22 \cdot \frac{5,25 \text{ g/cm}^3 + 2,26 \text{ g/cm}^3 + 1,18 \text{ g/cm}^3}{3} \\
 &\quad + 0,78 \cdot 2,26 \text{ g/cm}^3 \\
 &= 2,40 \text{ g/cm}^3
 \end{aligned} \tag{4.49}$$

Hierbei beschreibt $\rho_{\text{Partikel,theoretisch}}$ die berechnete Partikeldichte, φ_{Kern} den Volumenanteil des Kerns und $\varphi_{\text{Hülle}}$ den Volumenanteil der Hülle am Gesamtvolumen eines Partikels, $\rho_{\text{Eisenoxid}}$ die Dichte des Eisenoxides, ρ_{Graphit} die Dichte des Graphits, ρ_{PMMA} die Dichte des PMMAs und n die Anzahl der in den Partikel vorkommenden Stoffe.

Nach der theoretischen Abschätzung wurde die Partikeldichte experimentell bestimmt. Hierzu wurden 12,49 g Partikel in Wasser getaucht und das verdrängte Volumen aufgefangen und ermittelt. Das verdrängte Volumen des Wassers betrug 12,43 ml. Daraus ergab sich nach Gleichung 4.50 eine Dichte der Partikel von 2,32 g/cm³.

Mit einem Unterschied von nur 0,08 g/cm³ liegt die experimentell ermittelte Dichte von 2,32 g/cm³ sehr nah an der theoretischen Partikeldichte von 2,40 g/cm³. Die Kenntnis der Partikeldichte ist von entscheidender Bedeutung zur Einschätzung der Fluidisierungseigenschaften und zur Berechnung der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit.

$$\rho_{\text{Partikel}} = \frac{m_{\text{Partikel}}}{V_{\text{verdrängtes Wasser}}} = \frac{12,43 \text{ g}}{5,36 \text{ ml}} = 2,32 \text{ g/cm}^3 \quad (4.50)$$

4.3.7. Elektrische Leitfähigkeit der Partikel

Die elektrische Leitfähigkeit ist ein wichtiger Parameter, der den Potentialabfall in der Partikelelektrode maßgeblich beeinflusst. Eine hohe Leitfähigkeit sorgt dafür, dass ein möglichst großer Teil der Partikelelektrode elektrisch kontaktiert wird und begünstigt dadurch hohe Umsatzraten in elektrochemischen Prozessen.

Die Leitfähigkeit von Pulvern hängt von der Art des Materials, der Partikelgröße, dem Druck auf die Kontaktflächen und der Temperatur ab.[210–214] Während die Temperatur angepasst werden kann, muss das Material sorgfältig ausgewählt werden. Das Material muss sowohl zur Synthese einer Elektrode geeignet als auch inert gegenüber Sekundärreaktionen sein. Aufgrund der mangelnden chemischen Inertheit von Silber, wurden nur Partikel mit einer Graphithülle als Elektrodenmaterial eingesetzt. Um ein besseres Verständnis der Leitfähigkeit zu erlangen, wurden sowohl Partikel, als auch das Beschichtungsmaterial (Graphit) selbst getestet. Um die spezifische Leitfähigkeit zu bestimmen, wurden Messungen in einer von Tschöpe entwickelten Leitfähigkeitsmesszelle durchgeführt.[14] Hierfür wurden definierte Potentiale an zwei sich gegenüberliegenden Elektroden der Leitfähigkeitsmesszelle angelegt und die resultierende Stromstärke gemessen. Dazu wurde das zu messende Pulver zwischen den Elektroden platziert. Die spezifische Leitfähigkeit wurde sowohl für die Kern-Hülle-Partikel als auch für das Beschichtungsmaterial, Graphit, bestimmt. Die spezifische Leitfähigkeit wurde nach Gleichung 3.39 berechnet. Die

ermittelte spezifische Leitfähigkeit ergab 28 S/m für die Kern-Hülle-Partikel und 72 S/m für das reine Graphit. Damit sind die Kern-Hülle-Partikel 14-mal leitfähiger, als die in der Literatur bekannten und im selben System getesteten Elektrodenpartikel,[9, 14] welche aus Eisenoxid-Nanopartikeln, Leitruss, Aktivkohle und Styrol-Butadien-Kautschuk.[13] Da die Leitfähigkeit von Partikeln stark vom Oberflächenmaterial, der Partikelgröße und ausgeübten Druck auf die Partikel abhängig sind, kann sich der Vergleich verschiedener Elektroden Elektrodenmaterialien schwierig gestalten.[193] In der Literatur findet sich jedoch ein Referenzwert zur elektrischen Leitfähigkeit von Graphitpulver, ähnlich dem in dieser Arbeit verwendeten Graphit.[215] Für Graphitpulverflocken von etwa 200 μm Durchmesser werden, bei einem Druck von 124 kPa, Leitfähigkeiten im Bereich von 50 - 550 S/m berichtet.[215] Diese Werte passen gut mit den in dieser Arbeit gemessenen Werte überein. Inwiefern die hier bestimmte spezifische Leitfähigkeit die Stromdichte in elektrochemischen Reaktionen beeinflusst, muss in der Umsetzung einer Modellreaktion in einer Wirbelschichtexperimenten bestimmt werden.

4.4. Einsatz als Partikelelektrode

In diesem Kapitel werden die synthetisierten Kern-Hülle-Partikel, zur Analyse ihrer Eignung als Partikelelektrode, in einem magnetisch stabilisierten Wirbelschichtreaktor eingesetzt. Zuerst wird die Fluidisierung der Partikel abgeschätzt und anschließend die experimentelle Ermittlung beschrieben. Zusätzlich wird die Umsetzung einer Modellreaktion mittels Chronoamperometrie beschrieben und dabei der Einfluss der magnetischen Stabilisierung analysiert. Der verwendete Wirbelschichtreaktor ermöglichte die Kombination einer elektrochemischen Wirbelschichtelektrode mit einem magnetisch stabilisierten Wirbelschicht. Details zum verwendeten Wirbelschichtreaktor finden sich in der Veröffentlichung von Tschöpe.[9]

Nachdem die wichtigsten Partikeleigenschaften, darunter die Form der Partikel, die Partikelgröße sowie deren Verteilung, der Aufbau der Partikel, die Oberflächenbeschaffenheit, die elektrische Leitfähigkeit und die magnetischen Eigenschaften, ermittelt wurden, kann nun die Anwendung der synthetisierten Kern-Hülle-Partikel beschrieben werden. Bei der Durchführung elektrochemischer Reaktionen ist es relevant, die Elektrodenoberfläche zu maximieren, um hohe Umsatzraten zu erreichen. Die synthetisierten Partikel weisen aufgrund ihres geringen Durchmessers, im Mikrometerbereich, eine hohe spezifische Oberfläche auf. Dadurch besitzen die Kern-Hülle-Partikel ideale Voraussetzungen für den Einsatz als Erweiterung der Arbeitselektrode eines Wirbelschichtreaktors. In diesem Kapitel wird deshalb die Fluidisierung sowie der Einsatz der Partikel zur Umsetzung einer Modellreaktion untersucht und diskutiert.

Zur Durchführung der Wirbelschichtversuche wurde ein 3D-gedruckter Reaktor verwendet. Der Wirbelschichtreaktor wurde an ein FPLC-System angeschlossen, wodurch der

Volumenstrom der beiden Reaktionskammern einzeln eingestellt werden konnte. Die Arbeitselektrodenkammer war durch eine Ionenaustauschermembran von der Gegenelektrodenkammer getrennt. Die Software des FPLC-Systems, Unicorn 5.3, gestattete die Echtzeit-Erfassung der Leitfähigkeit, des UV-Signals und des pH-Wertes der Reaktionslösung. Zur Überwachung der Reaktionsprozesse wurde der Potentiostat Interface 5000 von Gamry verwendet, welcher das Anlegen eines definierten Potentials zwischen Arbeits- und Referenzelektrode des Reaktors ermöglichte. Zur magnetischen Überlagerung der synthetisierten Kern-Hülle-Partikel innerhalb der Arbeitselektrodenkammer des Wirbelbettreaktors, wurde eine Helmholtz-Spule um den Reaktor platziert. Für alle Versuchsdurchführungen wurde die Magnetfeldorientierung parallel zur Strömungsrichtung des Fluids angeordnet. Hierbei diente eine Gleichspannungsquelle zur Versorgung der Helmholtz-Spule mit einem elektrischen Strom bis zu 8 A. Dadurch konnten Magnetfeldstärken bis 30 mT erzeugt werden. Details zum Aufbau des verwendeten Systems finden sich in der Veröffentlichung von Tschöpe et. al.[9]

4.4.1. Zyklische Voltammetrie der Partikelelektrode

Zur ersten Bewertung der Partikelelektrode über ihre Eignung zur Umsetzung der Modellreaktion wurde die zyklische Voltammetrie eingesetzt. Mit dieser Analysemethode können reversible potentialabhängige Phasengrenzflächenreaktionen an der Oberfläche der Elektrodenpartikel untersucht werden. Dabei wird der Strom-Spannungsverlauf aufgenommen, welcher Rückschlüsse auf die vorliegenden Oxidationen und Reduktionen erlaubt. Das Redoxsystem Kaliumferricyanid / Kaliumferrocyanid wurde aufgrund des einfachen Elektronentransfers sowie der kurzen Reaktionszeit ausgewählt und ist in der Literatur ein gut charakterisiertes System.[216, 217]

Die zyklische Voltammetrie ermöglichte eine schnelle Analyse der synthetisierten Partikel zur Eignung als Partikelelektrode zur Umsetzung des Redoxsystem Kaliumferricyanid / Kaliumferrocyanid. Hierfür wurde eine Lösung aus 3 mM Kaliumferricyanid, 3 mM Kaliumferrocyanid und 1 M KCl in Reinstwasser durch die Arbeitselektrodenkammer geleitet. Dabei betrug die eingestellte Flussrate 1 ml/min. Die Vorschubgeschwindigkeit wurde auf 10 mV/s eingestellt.

In Abbildung 4.18 ist der Strom-Spannungsverlauf des Redoxsystems Kaliumferricyanid / Kaliumferrocyanid an der Oberfläche der synthetisierten Kern-Hülle-Partikel gezeigt. Die Einstellung des angelegten, elektrischen Potentials erfolgte gegenüber einer Ag-AgCl Referenzelektrode. Der Spannungsbereich erstreckte sich von 0 – 0,5 V. In diesem Spannungsbereich weist der in Abbildung 4.18 gezeigte Strom-Spannungsverlauf zwei unterschiedliche Reaktionen auf. Die Oxidation von Kaliumferrocyanid erfolgt im positiven Strombereich, während die Reduktion des Kaliumferricyanid im negativen Bereich stattfindet. Ab einer Spannung von 0,25 V konnte die beginnende Oxidation des Kaliumferrocyanids beobachtet werden. Das Maximum des Stromverlaufes wurde bei

0,35 V mit nahezu 3 mA festgestellt. Anschließend sank der gemessene Strom wieder. Der charakteristische Strom-Spannungsverlauf beruht auf dem Konzentrationsgradienten an der Oberfläche der Partikelelektrode. Eine Oxidation tritt dabei ein, wenn das Oxidationspotential der reagierenden Spezies erreicht wird. Hierdurch verringert sich die Konzentration der reduzierten Spezies und die verfügbare Menge an der Oberfläche der Partikelelektrode sinkt. Dies bewirkt ein Absinken des gemessenen Stromes. Das Reduktionspotential wurde ab einem Wert von 0,3 V erreicht. Der Strom-Spannungsverlauf im negativen Strombereich verhält sich analog zum Verlauf der Oxidation.

Mithilfe des Strom-Spannungsverlaufes der zyklischen Voltammetrie-Messung konnte gezeigt werden, dass die synthetisierten Partikel zur Umsetzung des Redoxsystems Kaliumferricyanid / Kaliumferrocyanid eingesetzt werden können.

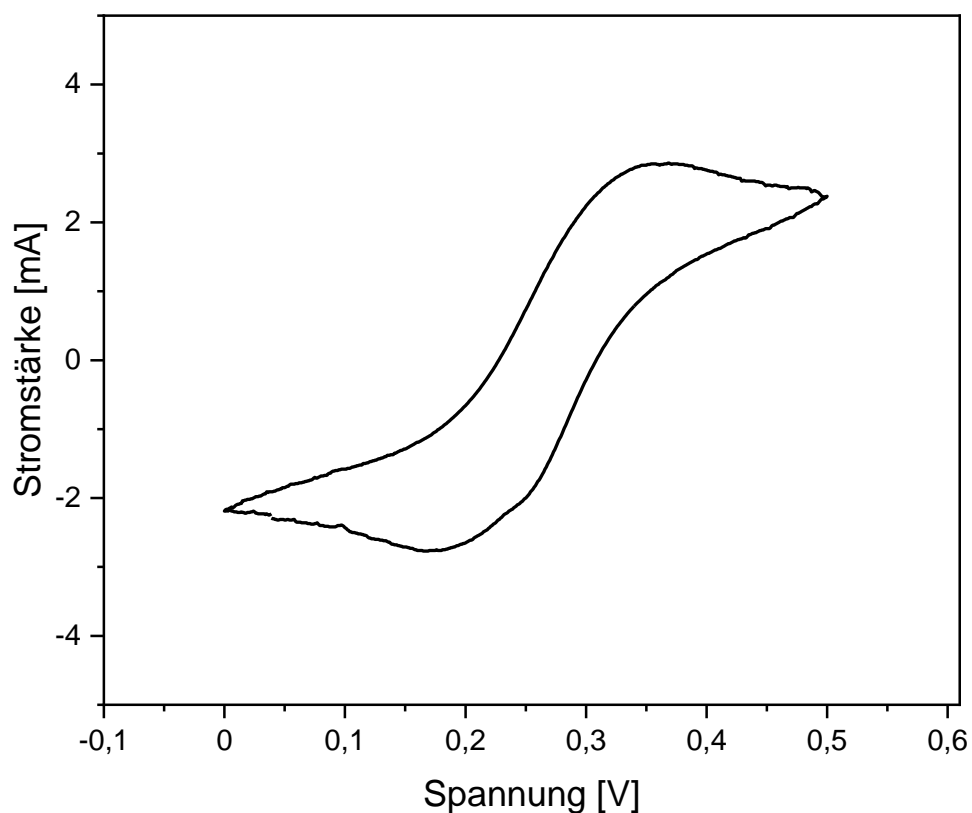


Abbildung 4.18.: Zyklische Voltammetrie zur elektrochemischen Charakterisierung der Partikelelektrode: Untersucht wurden 3 g der synthetisierten Partikel. Arbeitselektrodenkammer: 3 mM Kaliumferricyanid und 1 M KCl-Lösung. Gegenelektrodenkammer: 3 mM Kaliumferrocyanid und 1 M KCl-Lösung. Flussrate: 1 mL/min. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s

4.4.2. Minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit

Um geeignete Betriebsparameter für die Anwendung im Wirbelschichtreaktor zu finden, wurde zuerst die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit theoretisch bestimmt. Die theoretische Fluidisierungsgeschwindigkeit diente als Anhaltspunkt für die experimentellen Fluidisierungsversuche. Zur Berechnung der theoretischen minimale Fluidisierungs-

geschwindigkeit wurde zuerst die Archimedes-Zahl nach Gleichung 2.11 bestimmt.[116] Unter Verwendung des zuvor experimentell bestimmten Sauterdurchmessers von 172 μm , der ebenfalls experimentell bestimmten Partikeldichte von 2320 kg/m^3 , der Dichte von Wasser mit 1000 kg/m^3 und der kinematischen Viskosität des Wassers von $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ergibt sich für die dimensionslose Archimedes-Zahl einen Wert von 65,89. Anschließend wurde die Reynolds-Zahl im Lockerungspunkt nach Gleichung 2.10 bestimmt.[116] Unter Annahme einer Porosität des Partikelbettes am Lockerungspunkt von 0,4[218] ergab sich eine dimensionslose Reynolds-Zahl von 0,04. Anschließend wurde die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit nach Gleichung 4.51[116] auf $2,26 \cdot 10^{-4} \text{ m}/\text{s}$ bestimmt. Unter Einbezug des runden Reaktorquerschnitts mit einem Durchmesser von 15 mm ergab sich ein Volumenstrom von 2,39 ml/min.

$$\begin{aligned}
 u_{mf} &= \frac{Re \cdot \nu \cdot \pi}{4 \cdot d} \\
 &= \frac{0,04 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \cdot 3,14}{4 \cdot 1,72 \cdot 10^{-4} \text{ m}} \\
 &= 2,26 \cdot 10^{-4} \text{ m}/\text{s}
 \end{aligned} \tag{4.51}$$

Das Fluidisierungsverhalten einer Wirbelschichtelektrode stellt einen wichtigen Parameter in der elektrochemischen Anwendung dar. Die Größenverteilung, die Sphärizität und die Dichte der Partikel beeinflussen maßgeblich die Fluidisierung der Elektrodenpartikel. Die synthetisierten Partikel besitzen eine Dichte von 2,32 g/cm^3 , weisen eine Sphärizität von 0,91 auf und besitzen eine breite Größenverteilung, wobei 80 % der Partikel im Bereich zwischen 117 μm und 260 μm liegen. Vor allem die beschriebene Größenverteilung kann beim Anströmen der Partikel eine klassierende Wirbelschicht hervorrufen, weil die unterschiedlich großen Partikel, bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten fluidisieren.[219] Aus diesem Grund wurde das Fluidisierungsverhalten, zusätzlich zur theoretischen Abschätzung, experimentell untersucht. Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit wurde, basierend auf dem Sauterdurchmesser der Partikel von 172 μm , mit $2,26 \cdot 10^{-4} \text{ m}/\text{s}$ ermittelt. Folglich wird im verwendeten Wirbelschichtreaktor zur Fluidisierung ein Volumenstrom von 2,39 ml/min benötigt. Aufgrund der vorliegenden Größenverteilung der Kern-Hülle-Partikel, wurde erwartet, dass Partikel geringeren Durchmessers bereits bei Volumenströme unter 2,39 ml/min fluidisiert werden. Aus diesem Grund wurde das Ausdehnungsverhalten der Wirbelschicht bei Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 0 und 4 ml/min untersucht.

4.4.3. Expansionsverhalten der Wirbelschichtelektrode

Zur Bestimmung der Wirbelschichtexpansion wurden 3 g der synthetisierten Partikel als Erweiterung der Elektrode im Wirbelschichtreaktor eingesetzt. Die Betthöhe im ruhen-

den Zustand diente als Bezugswert zur Berechnung der prozentualen Expansion. Abbildung 4.19 zeigt die Elektrodenpartikel im fluidisierten Zustand und das Diagramm der gemittelten Expansion sowohl mit als auch ohne magnetische Überlagerung der Partikel. Dabei wurden die Partikel im Field-First-Modus, dem Anlegen eines Magnetfeldes und der anschließenden Fluidisierung, magnetisch stabilisiert. Im untersuchten Bereich der Flussraten zwischen 0 und 4 ml/min begannen die Partikel ab einer Flussrate von 1 ml/min zu fluidisieren. Die Expansion der Wirbelschicht betrug an diesem Punkt 0,96 % für den Versuch ohne magnetische Überlagerung und 0,32 % mit Magnetfeldeinfluss. Die Expansion stieg, mit steigender Flussrate, kontinuierlich bis zum Erreichen der maximalen Fluidisierung von 42,20 % ohne Magnetfeldeinfluss und 32,72 % mit Magnetfeldeinfluss bei 4 ml/min. Der Volumenstrom zum Erreichen der berechneten, minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit wurde zuvor auf 2,39 ml/min abgeschätzt. Die experimentelle Untersuchung der Expansion ergab jedoch, dass bei einem Volumenstrom von 2,5 ml/min, das Wirbelbett bereits um 20,70 % ohne bzw. um 9,08 % mit Magnetfeldeinfluss expandierte. Während den Fluidisierungsversuchen wurde eine homogene Fluidisierung der Wirbelschicht beobachtet. Die ursprünglich vermutete Klassierung der Partikel beim Fluidisieren trat, trotz breiter Partikelgrößenverteilung mit $D_{10} = 117 \mu\text{m}$ und $D_{90} = 260 \mu\text{m}$, nicht ein. Das Vorhandensein einer klaren Wirbelschichtoberkante erleichterte es, die Expansion der Wirbelschicht zu ermitteln.

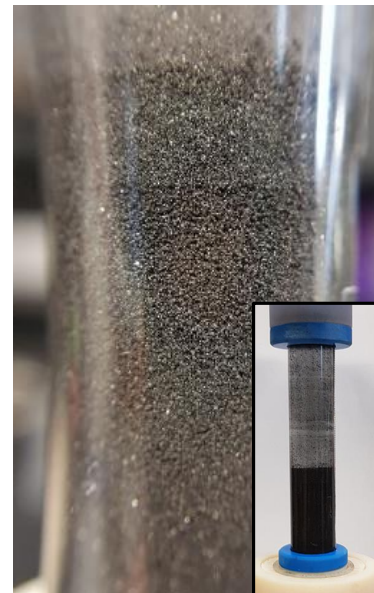
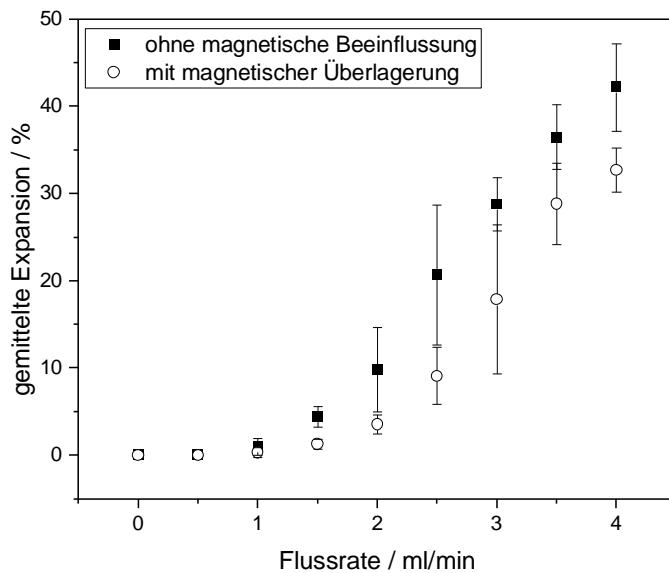


Abbildung 4.19.: Expansionsverhalten der Wirbelschichtelektrode: A: Zwischen Flussraten von 0 und 4 ml/min zeichnete sich das Expansionsverhalten der Wirbelschicht durch einen stetigen Anstieg ab 1 ml/min aus. Dabei sorgte die magnetische Überlagerung der Elektrodenpartikel für eine kompaktere Wirbelschicht im Vergleich zur Fluidisierung ohne Magnetfeldeinfluss. B: Die Wirbelschicht im fluidisierten Zustand. Teile dieser Abbildung wurden bereits in ACS Applied Engineering Materials veröffentlicht[183].

Unter Magnetfeldeinfluss expandierte die Wirbelschicht weniger als ohne Magnetfeldeinfluss. Dies war zu erwarten, da der Partikel-Partikel-Kontakt durch die magnetische Überlagerung erhöht werden sollte. Ob die geringere Expansion in einer verbesserten elektrischen Kontaktierung resultiert, blieb experimentell zu bestimmen. Eine sogenannte Kanalbildung, also das Durchbrechen der Wirbelschicht und die damit verbundene Entstehung eines partikelfreien Bereiches, wurde gelegentlich beobachtet. Durch die Überlagerung des Magnetfeldes konnte eine Kanalbildung verhindert werden.

Beim Übersteigen der Sinkgeschwindigkeit durch die Anströmgeschwindigkeit, kommt es zum Partikelaustrag aus dem Reaktor. Dieser Austrag kann möglicherweise ebenfalls durch die magnetische Überlagerung und der somit auf die Partikel wirkenden magnetischen Kräfte, verhindert werden. Weiter kann durch magnetische Überlagerung die Agglomeration der Partikel begünstigt werden. Agglomerate sedimentieren aufgrund ihres größeren Durchmessers schneller als Partikel und besitzen dadurch eine höhere Austragsgeschwindigkeit. Dies ermöglicht, bei magnetischer Überlagerung, den Einsatz höherer Fluidisierungsgeschwindigkeiten. In der Literatur wurde über die Verfünffachung der Austragungsgeschwindigkeit durch magnetische Überlagerung berichtet.[220] Expansionsversuche unter den beschriebenen Bedingungen wurden auch im Flow-First-Modus, also der Fluidisierung der Partikel und dem anschließenden Anlegen eines Magnetfeldes, durchgeführt. Dabei wurde kein Unterschied zu den Versuchen ohne magnetische Überlagerung beobachtet. Grund hierfür ist wahrscheinlich, dass die vom Magnetfeld ausgeübte Kraft, nicht ausreicht, um die bereits expandierte Wirbelschicht zu komprimieren. Mithilfe der Experimente zur Untersuchung des Fluidisierungsverhaltens wurden Volumenströme von 1 bis 4 ml/min ermittelt, bei denen eine expandierte Wirbelschicht vorliegt. Diese Betriebsbedingungen dienten als Arbeitsbereich der Flussrate bei der Umsetzung einer Modellreaktion mithilfe der synthetisierten Partikel.

4.4.4. Umsatz der Modellreaktion

In diesem Abschnitt wird die Umsetzung einer Modellreaktion, unter Einsatz der synthetisierten Kern-Hülle-Partikel als Erweiterung der Elektrodenoberfläche, in einem magnetisch überlagerbaren Wirbelschichtreaktor beschrieben. Als Modellreaktion wurde die Reduktion von Kaliumferricyanid zu Kaliumferrocyanid ausgewählt. Bei der ausgewählten Modellreaktion handelt es sich um ein in der Literatur viel beschriebenes System, welches sich durch den einfachen Elektronentransfer und die geringe Reaktionszeit auszeichnet.[216, 217] Zur Durchführung der Modellreaktion kam der von Tschöpe entwickelte Wirbelschichtreaktor zum Einsatz.[9] Der Wirbelschichtreaktor ist in zwei Kammern unterteilt, die Arbeitselektrodenkammer und die Gegenelektrodenkammer. Die Arbeitselektrodenkammer wurde zur Durchführung der Reduktion, mit einer 3 mM Kaliumferricyanid-Lösung durchströmt. In der Gegenelektrodenkammer erfolgte die Rückreaktion, also die Oxidation von Kaliumferrocyanid zu Kaliumferricyanid, diese wurde deshalb mit 3 mM Kaliumferrocyanid-Lösung

durchströmt. Das Durchströmen erfolgte im zuvor bestimmten Bereich des Volumenstroms, 1, 2, 3 und 4 ml/min, welcher eine Fluidisierung der Elektrodenpartikel ermöglichte. Eine Masse von 3 g der synthetisierten Partikel wurde als Elektrodenenerweiterung im Wirbelschichtreaktor verwendet und ausschließlich in der Arbeitselektrodenkammer eingesetzt. Zur quantitativen Analyse des Reaktionsablaufs, bei 0,2, 0,4, 0,6 und 0,8 V negativer Spannung, wurde die Stromantwort bestimmt. Die Versuche wurden als Dreifachbestimmung durchgeführt.

In Abbildung 4.20 ist, zum Vergleich der Ergebnisse der Versuche bei unterschiedlichen Volumenströmen, der relative Umsatz der Reduktion der Kaliumferricyanid-Lösung dargestellt. Hierfür wurde aus der gemessenen Stromstärke, mithilfe des Faradayschen Gesetzes (siehe Gleichung 2.35), die in der Redoxreaktion umgesetzte Stoffmenge ermittelt. Anschließend wurde mithilfe des maximal möglichen Umsatzes, welcher sich durch den zugeführten Stoffmengenstrom, berechnen lässt, die prozentuale Umsetzung ermittelt.

In Abbildung 4.20 ist der relative Umsatz gegen das angelegte Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode aufgetragen. Dabei weist das Diagramm bei allen untersuchten Volumenströmen von, 1, 2, 3 und 4 ml/min die geringsten Umsätze bei einer Spannung von -0,2 V auf. Dabei wurden bei 1 ml/min ein Umsatz von 68,84 %, bei 2 ml/min 61,67 %, bei 3 ml/min 36,52 % und bei 4 ml/min 19,01 % ermittelt. Mit steigender Spannung steigt im Diagramm auch der relative Umsatz und erreicht für alle vier untersuchten Volumenströme den höchsten Wert bei einer Spannung von -0,8 V. Dabei wurden bei 1 ml/min ein Umsatz von 105,47 %, bei 2 ml/min 78,59 %, bei 3 ml/min 49,34 % und bei 4 ml/min 31,12 % ermittelt. Weiter wurde beobachtet, dass mit steigendem Volumenstrom der ermittelte, relative Umsatz sank. So wiesen die Experimente bei 1 ml/min die höchsten relativen Umsätze auf, während bei 4 ml/min die geringsten relativen Umsätze ermittelt wurden. Mit sinkendem Volumenstrom wurde ein steigender relativer Umsatz beobachtet, was auf die Fluidisierung der Elektrodenpartikel zurückgeführt werden konnte. Je höher der Volumenstrom, desto weiter expandierte das Partikelbett, wie die Versuche zur Expansion der Wirbelschicht (siehe Abbildung 4.19) zeigten. Eine größere Expansion bedeutet weniger Partikelkontakt und dadurch eine geringere elektrische Kontaktierung, wodurch ein kleinerer Anteil der eingesetzten Elektrodenpartikel an der chemischen Umsetzung teilnehmen können.

Wie bereits beschrieben, wurde beobachtet, dass mit steigendem Potential von -0,2 bis -0,8 V auch der relative Umsatz stieg. Dieser Trend lässt sich möglicherweise über die Grundmechanismen des Ladungstransportes innerhalb der Partikelelektrode erklären. Hierzu finden sich in der Literatur unterschiedliche Theorien.[8, 156] Sabacky zufolge sorgt der unmittelbare Kontakt der Partikel mit der Stromquelle und der Kontakt mit Partikeln, die zuvor Kontakt zu Stromquelle hatten, für den Ladungstransport in einer Wirbelschichtelektrode.[8] Fleischmann nimmt hingegen an, dass der kapazitive Ladungs-

transport den Stromfluss in der fluidisierten Partikelelektrode hervorruft.[156] Dabei lädt die Stromquelle die Partikel bei direkter Berührung auf. Zusätzlich können die Partikel, nach Bewegung innerhalb der Wirbelschicht, bei Kontakt, Ladung mit anderen Partikeln teilen. Ebenso können sich die Partikel durch elektrochemische Reaktionen entladen.[156] Bei der Entstehung von Partikelketten und dem dadurch entstandenen Leitungspfad, bedingt, nach Sabacky, der Potentialabfall entlang der Kette, welche Partikel an einer bestimmten elektrochemischen Reaktion teilnehmen können. Der Ohmsche Widerstand ist bei Partikelketten in einer Wirbelschicht hoch und sorgt für einen großen Potentialabfall entlang der aneinandergereihten Partikel.[8] Dadurch besitzt nur ein Teil der Elektrodenpartikel ausreichend hohe Potentiale zur Durchführung der elektrochemischen Reaktionen. Wird nun das Potential am Kontaktierungspunkt zur Stromquelle erhöht, steigt der Anteil der Partikel, welche ein ausreichend hohes Potential zur Umsetzung der elektrochemischen Reaktionen besitzen. Folglich besitzt das angelegte Potential großen Einfluss auf die elektrochemische Umsetzung.[14] Auch bei rein kapazitiv basierter Ladungsweitergabe beeinflusst das angelegte Potential den Ladungstransport. Bei der zufälligen Ladungsweitergabe von Partikel zu Partikel, kann ein hohes Potential die Partikel stärker aufladen als ein geringes Potential.[14] Die Theorien von Sabacky und Fleischmann begründen folglich beide den höheren Umsatz bei Spannungen von $-0,8$ und $-0,6$ V, als bei $-0,4$ und $-0,2$ V.

Tschöpe entwickelte das in dieser Arbeit verwendete Reaktionssystem, den magnetisch stabilisierten Wirbelschichtreaktor, für den Einsatz anderer Partikelelektroden und untersuchte es auf Nebenreaktionen. Für das Redoxreaktionssystem, Kaliumferricyanid und Kaliumferrocyanid, wird im Potentialbereich zwischen $-0,2$ und $-0,6$ V von der ausschließlichen Umsetzung des Kaliumferricyanids bzw. des Kaliumferrocyanids berichtet. Zusätzlich wird bei $-0,8$ V von einer beginnenden Wasserelektrolyse berichtet.[14] Die ermittelten relativen Umsätze bei $-0,8$ V sind somit teilweise auf die Reaktion des Wassers zu Wasserstoff und Sauerstoff zurückzuführen, was einen Umsatz von über 100 % bei einem Volumenstrom von 1 ml/min erklärt. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass die Bildung von Gasblasen, wie sie bei der Wasserelektrolyse vorkommen kann, nicht beobachtet wurde.

Nachdem die Umsetzung der Redoxreaktion, Kaliumferricyanid zu Kaliumferrocyanid, mithilfe der Kern-Hülle-Partikel als Partikelelektrode in einer Wirbelschicht untersucht wurde, soll nun der Einfluss der magnetischen Überlagerung charakterisiert werden. Dazu wurde bei den Umsetzungsversuchen zusätzlich ein Magnetfeld von 20 mT im Bereich der Wirbelschicht erzeugt. Die magnetische Überlagerung erfolgte mithilfe einer Helmholtz-Spule. Da die untersuchten Partikel bei 1 ml/min kaum fluidisierten und eine Stabilisierung der Partikel zur Einschränkung der Wirbelschichtexpansion somit nicht notwendig war, wurden die Versuche zum Einfluss der magnetischen Überlagerung bei

Volumenströmen von 2, 3 und 4 ml/min durchgeführt.

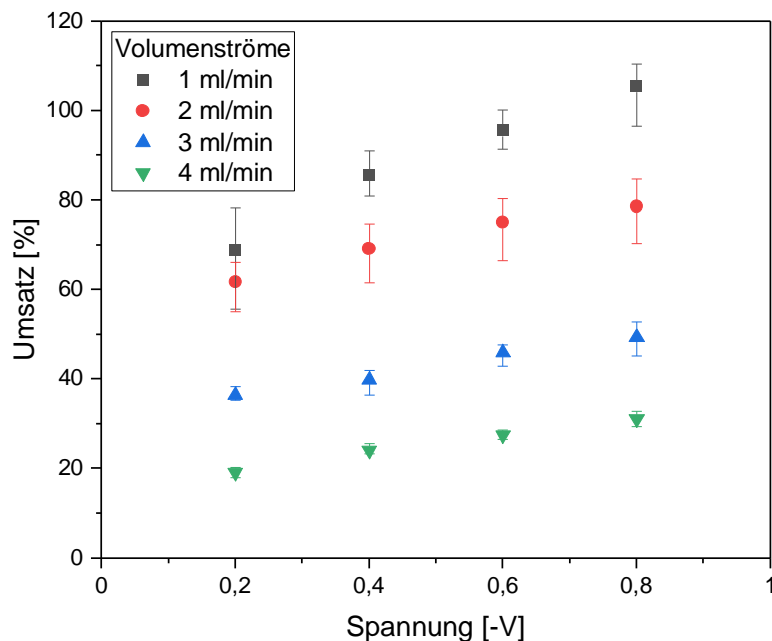


Abbildung 4.20.: Einfluss der Volumenströme auf den relativen Umsatz: Abgebildet sind die relativen Umsätze der Reduktion von Kaliumferricyanid zu Kaliumferrocyanid bei Volumenströmen zwischen 1 und 4 ml/min. Der Umsatz ist dabei auf den für jede Flussrate maximal möglichen Umsatz bezogen.

In Abbildung 4.21 sind die relativen Umsätze der Reduktion von Kaliumferricyanid zu Kaliumferrocyanid bei den Volumenströme 2, 3 und 4 ml/min jeweils mit und ohne Magnetfeldeinfluss dargestellt. Bei den Versuchen mit einem Volumenstrom von 2 ml/min wurden unter Magnetfeldeinfluss für die Potentiale -0,2, -0,4, -0,6 und -0,8 V, von allen untersuchten, eingesetzten Volumenströmen, die höchsten Umsätze, mit 75,22 %, 84,92 %, 94,18 % und 104,86 % ermittelt. Bei Volumenströme von 3 bzw. 4 ml/min wurden mit 56,52 %, 66,10 %, 74,00 % und 79,94 % bzw. 51,86 %, 63,37 %, 69,69 % und 75,81 % geringere relative Umsätze bestimmt. Die Umsätze der Versuche mit magnetischer Überlagerung, lagen für alle untersuchten Volumenströme, 2, 3 und 4 ml/min, über den Umsätzen ohne Magnetfeldeinfluss. Zum Vergleich zwischen den Versuchen mit und ohne Magnetfeldeinfluss, wurde die prozentuale Verbesserung des Umsatzes ermittelt. Hierbei wurde die höchste Verbesserung des Umsatzes durch das Anlegen eines Magnetfeldes bei einem Volumenstrom von 4 ml/min festgestellt. Der Umsatz wurde, im Vergleich zum Versuch ohne Magnetfeld, bei -0,8 V auf das 2,4-fache und bei -0,2 V sogar auf das 2,7-fache gesteigert und konnte somit um 144 % bzw. 171 % verbessert werden. Bei einem Volumenstrom von 3 ml/min lag die Verbesserung des Umsatzes zwischen 55 % bei -0,2 V und 62 % bei -0,8 V. Bei einem Volumenstrom von 2 ml/min

wurden Verbesserungen des Umsatzes zwischen 22 und 33 % ermittelt. Der Trend bei steigendem negativem Potential einen steigenden Umsatz zu beobachten, führte sich auch bei den Versuchen mit magnetischer Überlagerung fort. Ebenso verringerte sich der Umsatz mit zunehmendem Volumenstrom, bei 2, 3 und 4 ml/min. Die magnetisch überlagerte Wirbelschicht zeichnete sich durch ein kompakteres Auftreten aus als die magnetisch unbeeinflusste Partikelelektrode. Dadurch verbessert sich der Ladungstransport innerhalb der Wirbelschicht erheblich, ähnlich wie bei der Fluidisierung bei einem geringeren Volumenstrom. Die Zunahme des Volumenstroms sorgt jedoch auch bei einer magnetisch stabilisierten Partikelelektrode für eine Abnahme des relativen Umsatzes. Eine mögliche Erklärung dafür kann die, in Abbildung 4.19 beobachtete, mit zunehmendem Volumenstrom steigende Expansion sein.

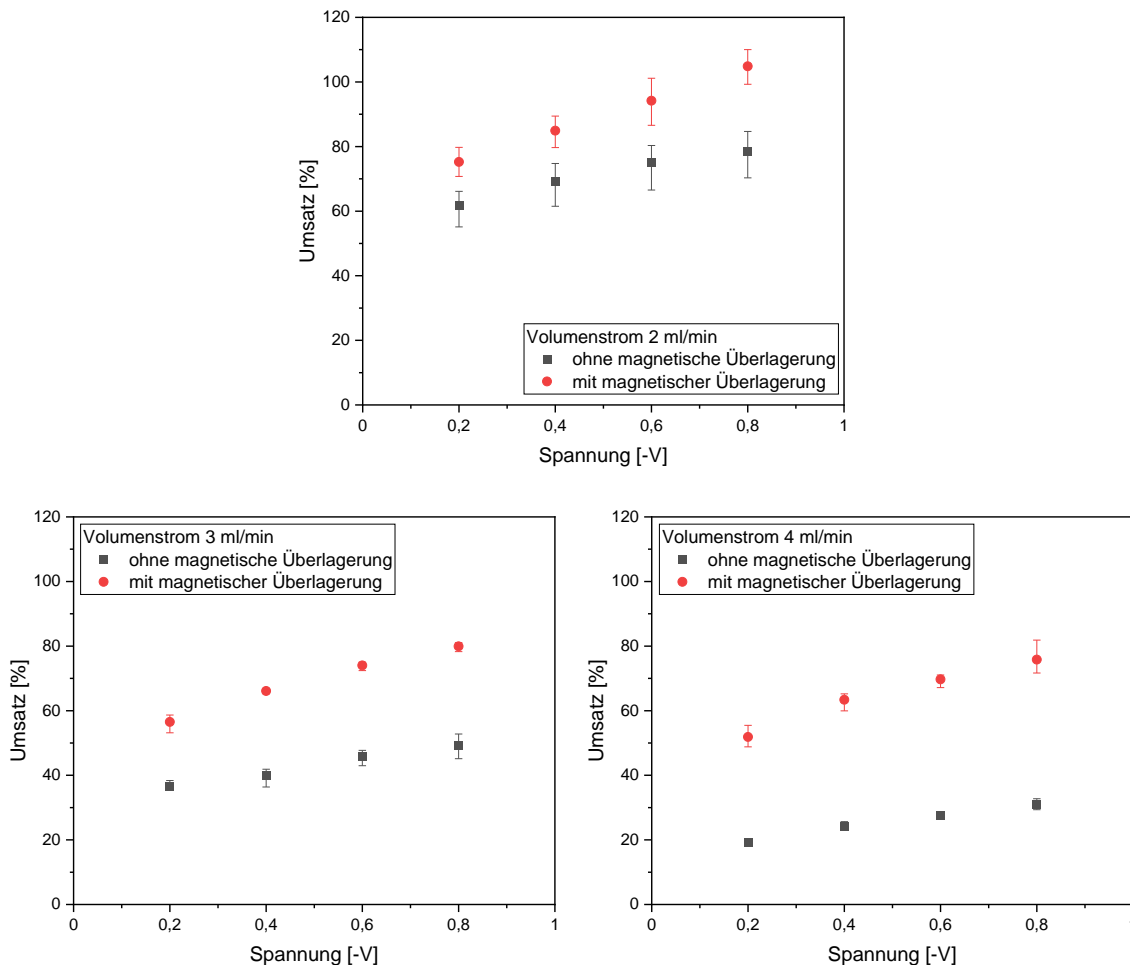


Abbildung 4.21.: Einfluss der magnetischen Überlagerung auf den relativen Umsatz: Abgebildet sind die relativen Umsätze der Reduktion von Kaliumferricyanid zu Kaliumferrocyanid bei den Volumenströme 2, 3 und 4 ml/min jeweils mit und ohne Magnetfeldeinfluss auf die Partikelelektrode. Der Umsatz ist dabei auf den für jede Flussrate maximal möglichen Umsatz bezogen.

Der Ladungstransport innerhalb der magnetisch stabilisierten Wirbelschicht wird dabei durch die zunehmende Fluidisierung mit steigendem Volumenstrom herabgesetzt. Ein stärkeres Magnetfeld kann möglicherweise den Ladungstransport innerhalb der Wirbelschicht verbessern. Eine weitere, mögliche Erklärung für die Abnahme des Umsatzes bei steigendem Volumenstrom kann die Elektrodenoberfläche bieten. Mit zunehmendem Volumenstrom steigt auch der zugeführte Stoffstrom an Kaliumferricyanid bzw. Kaliumferrocyanid. Da elektrochemische Reaktionen direkt von der Elektrodenoberfläche abhängig sind, kann es bei der Umsetzung der Redoxreaktion zur Oberflächenlimitierung kommen.

4.5. Effektive Elektrodenoberfläche

In dieser Arbeit wurden die eingesetzten Partikel mit einem mittleren Durchmesser von $198\ \mu\text{m}$ nicht nur wegen ihrer guten Fluidisierbarkeit ausgewählt, sondern auch weil Mikropartikel ein hohes Oberflächen-Volumen-Verhältnis aufweisen. Bei einer in der Wirbelschicht eingesetzten Partikelgesamtmasse von $3\ \text{g}$, einem Sauterdurchmesser von $172\ \mu\text{m}$ und einer Dichte von $2,30\ \text{g/cm}^3$ ergibt sich eine Gesamtoberfläche von $455\ \text{cm}^2$. Diese Abschätzung für eine Wirbelschicht ideal glatter Elektrodenpartikel ist jedoch nur eine grobe Abschätzung. Einerseits sind in einer Wirbelschicht nicht immer alle verwendeten Partikel in Kontakt. Bei einer Partikelelektrode sind somit nicht alle Partikel elektrisch kontaktiert und die an der elektrochemischen Reaktion teilnehmende Oberfläche ist damit niedriger als die Abschätzung der Gesamtoberfläche. Andererseits besaßen die synthetisierten Kern-Hülle-Partikel eine raue Oberfläche, was die Oberfläche jedes einzelnen Partikels gegenüber der Abschätzung erhöht. Weil die an der Reaktion teilnehmende Partikelgesamtfläche nur ungenau abgeschätzt werden konnte, wird in diesem Kapitel die Bestimmung der effektiven Elektrodenoberfläche sowie deren Veränderung durch ein überlagertes Magnetfeld, beschrieben.

Abbildung 4.22 zeigt die effektive Elektrodenoberfläche für die Potentiale zwischen Arbeits- und Referenzelektrode bei $-0,2$, $-0,4$, $-0,6$ und $-0,8\ \text{V}$ für die elektrochemische Umsetzung von Kaliumferricyanid zu Kaliumferrocyanid bei Volumenströmen von 2 , 3 und $4\ \text{ml/min}$. Wie beim prozentualen Umsatz, welcher in Abbildung 4.20 dargestellt ist, steigt auch die effektive Elektrodenoberfläche mit zunehmender negativer Spannung und sinkt mit zunehmendem Volumenstrom. Folglich wurden bei einer Flussrate von $2\ \text{ml}$ die größte effektive Oberfläche berechnet. Hier lag die effektive Elektrodenoberfläche zwischen $25,77\ \text{cm}^2$ bei $-0,2\ \text{V}$ und $42,02\ \text{cm}^2$ bei $-0,8\ \text{V}$. Bei einem Volumenstrom von $3\ \text{ml/min}$ wurden effektive Elektrodenoberflächen zwischen $14,86\ \text{cm}^2$ und $22,28\ \text{cm}^2$ ermittelt. Die geringsten effektiven Oberflächen lagen, bei einem Volumenstrom von $4\ \text{ml/min}$, zwischen $8,00$ und $14,08\ \text{cm}^2$. Die effektive Oberfläche nahm bei $2\ \text{ml/min}$ die höchsten Werte an, was an der, im Vergleich zu höheren Volumenströmen, kompakteren Wirbelschicht lag. Die geringere Expansion der Wirbelschicht begünstigte den Partikel-Partikel-Kontakt und somit die Ladungsweiterleitung innerhalb der Wirbelschicht.

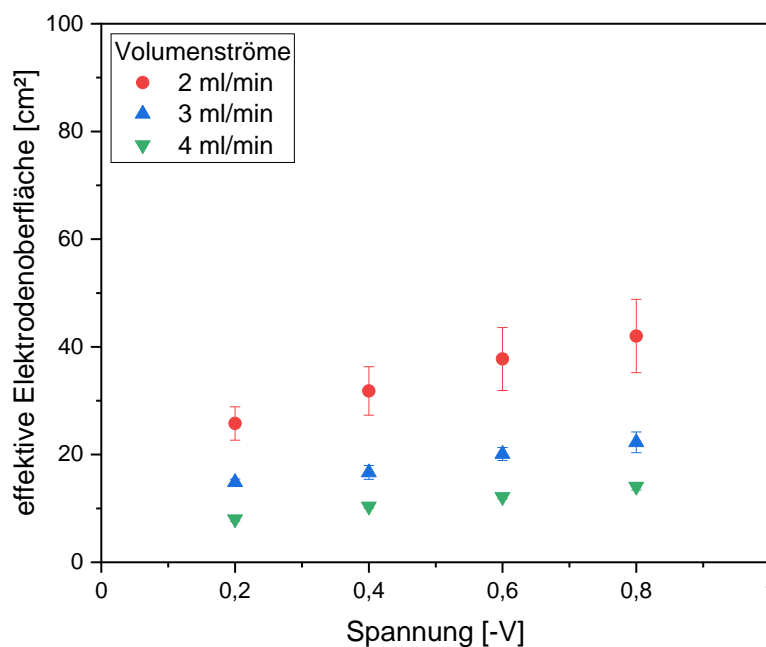


Abbildung 4.22.: Effektive Elektrodenoberfläche: Bei Flussraten von 2, 3 und 4 mL/min, Potentialen zwischen Arbeits- und Referenzelektrode von -0,2 bis -0,8 V sowie einer Partikelmasse von 3 g, steigt die effektive Elektrodenoberfläche bei der Umsetzung des Redoxreaktionssystems Kaliumferricyanid / Kaliumferrocyanid stetig mit steigendem Potential und sinkendem Volumenstrom des Fluids.

Der Anstieg der effektiven Oberfläche mit zunehmender negativer Spannung ähnelt dem Anstieg des prozentualen Umsatzes in Abbildung 4.20, dabei ist die Steigung jedoch ausgeprägter und verhält sich zum relativen Umsatz nicht linear.

Die Berechnung der effektiven Elektrodenoberfläche stützt sich auf die Annahme, dass im Bereich der Partikeloberfläche immer der maximale Stofftransport vorliegt. Die ermittelte effektive Elektrodenoberfläche stellt somit das Minimum der Partikeloberfläche dar, welche an der elektrochemischen Umsetzung von Kaliumferricyanid zu Kaliumferrocyanid teilnimmt. Wird der maximale Stofftransport nicht erreicht, bedeutet dies, dass eine größere effektive Oberfläche zur Realisierung der gemessenen Stoffumsätze elektrisch kontaktiert wird. Werden die ermittelten, effektiven Elektrodenoberflächen von 8,00 cm² bis 42,02 cm² mit der abgeschätzten Gesamtoberfläche der Wirbelschicht von 455 cm² in Relation gestellt, nahm folglich nur 1,76 bis 9,24 % der Oberfläche der Wirbelschicht an der Umsetzung der Reaktion teil. Die ermittelten, effektiven Elektrodenoberflächen sind zwar als unteres Limit der kontaktierten Elektrodenoberfläche zu sehen, zeigen aber trotzdem, dass ein Großteil der Wirbelschicht nicht an der elektrochemischen Umsetzung der Redoxreaktion teilnahm.

Abbildung 4.23 verdeutlicht den Vergleich der effektiven Elektrodenoberflächen mit und

ohne Magnetfeldeinfluss für die Potentiale zwischen Arbeits- und Referenzelektrode bei $-0,2$, $-0,4$, $-0,6$ und $-0,8$ V für die elektrochemische Umsetzung von Kaliumferricyanid zu Kaliumferrocyanid bei Volumenströmen von 2, 3 und 4 ml/min. Die ermittelten, effektiven Elektrodenoberflächen unter Magnetfeldeinfluss lagen allesamt über denen ohne magnetische Überlagerung. Dabei betrug die prozentuale Erhöhung der effektiven Elektrodenoberfläche bei 2 ml/min 45,45 % bei $-0,2$ V und bereits 126,71 % bei $-0,6$ V. Bei einem Volumenstrom von 3 ml/min wurden prozentuale Verbesserungen der effektiven Elektrodenoberfläche von 83,51 % bei $-0,2$ V bis 135,79 % bei $-0,8$ V ermittelt. Die höchsten prozentualen Verbesserungen wurden bei einem Volumenstrom von 4 ml/min festgestellt. Die Verbesserung der effektiven Oberfläche lag zwischen 245,68 % bei $-0,2$ V und 282,32 % bei $-0,8$ V.

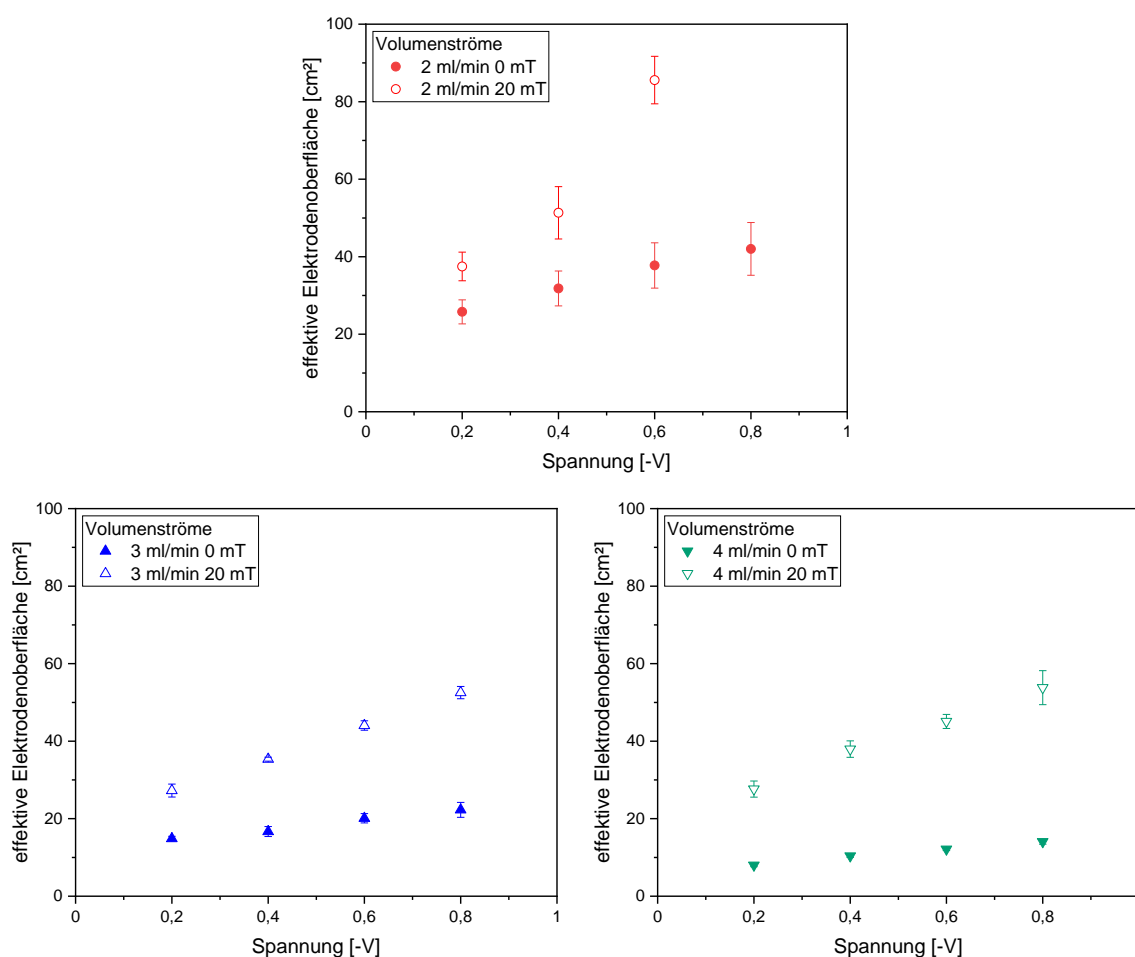


Abbildung 4.23.: Vergleich der effektive Elektrodenoberflächen bei Potentialen zwischen Arbeits- und Referenzelektrode von $-0,2$ bis $-0,8$ V sowie einer Partikelmasse von 3 g. Die einzelnen Teilabbildungen zeigen die effektive Elektrodenoberfläche mit und ohne Magnetfeldeinfluss bei den Flussraten A: 2 ml/min. B: 3 ml/min und C: 4 ml/min. Dabei erhöht das angelegte Magnetfeld die effektive Elektrodenoberfläche bei der Umsetzung des Redoxreaktionssystems Kaliumferricyanid / Kaliumferrocyanid im Vergleich zu Versuchen ohne magnetische Überlagerung.

In Abbildung 4.23 findet sich für den Volumenstrom von 2 ml/min kein Wert für die effektive Elektrodenoberfläche bei -0,8 V und magnetischer Überlagerung. Dies ist dadurch begründet, dass der prozentuale Umsatz in diesem Versuch den Wert von 100 %, aufgrund von Nebenreaktionen, überstieg.

Da die Berechnung der effektiven Elektrodenoberfläche von der Konzentration des reagierenden Stoffes abhängt, die Stoffkonzentration bei einem Umsatz über 100 % jedoch negativ wäre, kann in diesem Fall kein Wert für die effektive Elektrodenoberfläche berechnet werden. Trotzdem zeigt sich für die anderen Potentiale, -0,2, -0,4 und -0,6 V, eine deutliche Verbesserung der effektiven Elektrodenoberfläche und somit der elektrischen Kontaktierung der Partikel durch ein überlagertes Magnetfeld. Eine Verbesserung der Partikelkontaktierung wurde zwar bereits in Abbildung 4.20 festgestellt, mithilfe der effektiven Elektrodenoberfläche konnte jedoch der nicht-lineare Zusammenhang zwischen dem Umsatz und der an der Reaktion teilnehmenden Oberfläche der Wirbelschicht hervorgehoben werden. So ist beispielsweise zur Verdoppelung des Umsatzes mehr als die Verdoppelung der Elektrodenoberfläche notwendig. Weiter bietet die effektive Elektrodenoberfläche eine Grundlage für den Vergleich verschiedener Elektrodenmaterialien.

4.6. Vergleich der Partikelelektroden

Die Effektivität von Partikelelektroden elektrochemische Reaktionen umzusetzen kann von verschiedenen Eigenschaften der Partikel beeinflusst werden, wie beispielsweise der elektrischen Leitfähigkeit und der Partikelform. In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit synthetisierten Kern-Hülle-Partikel mit der von Mandel et al.[13] hergestellten und anschließend von Tschöpe et al.[9, 14] untersuchten Partikelelektrode verglichen. Dazu werden zuerst die Eigenschaften der verschiedenen Partikel evaluiert und anschließend die Stromdichten bei identischen elektrochemischen Versuchen zur elektrochemischen Umsetzung des Redoxreaktionssystems Kaliumferricyanid und Kaliumferrocyanid verglichen. Zu den untersuchten Eigenschaften zählen die Leitfähigkeit der trockenen Partikelschüttung, die Sphärizität der einzelnen Partikel, die Dichte der Partikel, die zum Fluidisieren in Wasser benötigte Flussgeschwindigkeit, die effektive Elektrodenoberfläche von 3 g der Partikel bei einem Volumenstrom von 4 ml/min und einem Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode von -0,6 V, die magnetische Remanenz und die Sättigungsmagnetisierung. Die aufgezählten Partikeleigenschaften beider Partikelsorten sind in Abbildung 4.24 in Form eines Radardiagramms vergleichend dargestellt.

Die elektrische Leitfähigkeit einer Partikelelektrode beeinflusst die Ladungsweitergabe innerhalb einer Wirbelschicht und beeinflusst somit die Menge der an der Umsetzung der Reaktion teilnehmende Oberfläche.[8, 156] In der Literatur wird für die Partikelelektrode von Mandel eine Leitfähigkeit von 2 S/m angegeben.[14] Zum Vergleich wurde die Leitfähigkeit der synthetisierten Partikel als trockenen Partikelschüttung mithilfe der

selben Leitfähigkeitsmesszelle ermittelt. Dabei wurde, wie in Kapitel 4.3.7 beschrieben, eine elektrische Leitfähigkeit von 28 S/m ermittelt. Die Leitfähigkeit der Kern-Hülle-Partikel ist somit 14-mal höher als die der Partikel von Mandel. Die höhere Leitfähigkeit der Kern-Hülle-Partikel begünstigt einen höheren Umsatz bei der Durchführung einer elektrochemischen Reaktion im Vergleich zum Einsatz der Partikel von Mandel. Weiter sorgte die höhere Leitfähigkeit, der in dieser Arbeit synthetisierten Partikel, für einen geringeren elektrischen Widerstand und somit für einen geringeren Verlust des eingesetzten elektrischen Stroms in Form von Wärme als bei den verglichenen Partikeln. Vor allem bei großen Wirbelschichtreaktoren ist die Wärmeentwicklung nicht zu vernachlässigen und muss gegebenenfalls durch eine zusätzliche Kühlung abgeführt werden. Eine geringe Wärmeerzeugung kann somit die Kosten für den Betrieb eines Wirbelschichtreaktors senken, indem weniger elektrische Energie zugeführt und Wärme abgeführt werden muss. Vermutlich wird durch eine hohe Leitfähigkeit der Partikel für den gleichen Reaktionsumsatz weniger Elektrodenmaterial benötigt, was zu einer weiteren Kosteneinsparung beim Elektrodenmaterial führen kann und den Einsatz eines kleineren Reaktors ermöglichen kann.

Die Sphärizität der beiden Partikeltypen wurde mittels ImageJ von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen bestimmt. Dabei wurde die Rundheit der Partikel auf 0,91 für die Kern-Hülle-Partikel und 0,74 für die Partikel von Mandel bestimmt. Eine runde Partikelform begünstigt eine homogene Fluidisierung der Wirbelschicht. Inwiefern eine sphärische Partikelform bzw. ein homogenes die Umsetzung einer Redoxreaktion beeinflusst kann hieraus jedoch nicht abgeleitet werden. Die in Kapitel 4.4 untersuchten prozentualen Umsätze der Modellreaktion nahmen zumindest mit zunehmender Fluidisierung ab. Weshalb sich eine geringere Fluidisierung womöglich positiv auf den Umsatz auswirken kann. Weiter sorgt eine sphärische Partikelform im Vergleich zu kantigen oder eckigen Partikeln zu weniger Reibung und somit zu geringerer Abnutzung der Partikel und des Reaktors. In der Handhabung zeichnen sich runde Partikel durch bessere Fließeigenschaften aus.

Die Dichte der Partikel beeinflusst direkt die minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit und maßgeblich die Fluidisierungseigenschaften und ist somit ein wichtiger Parameter in der Auslegung von Wirbelschichtreaktoren. Die Dichte der Kern-Hülle-Partikel wurde in Kapitel 4.3.6 experimentell auf $2,3 \text{ g/cm}^3$ bestimmt. Damit liegt die Dichte der in dieser Arbeit synthetisierten Elektrodenpartikel über der Dichte der Partikel von Mandel, welche von Tschöpe auf 2 g/cm^3 geschätzt wurde.[14] Eine höhere Dichte ermöglicht, aufgrund der höheren Austragsgeschwindigkeit, die Verwendung einer höheren Flussrate als bei geringen Dichten der Partikel. Je höher die Flussrate, desto mehr Edukt wird in das Reaktionssystem eingebracht. Somit ist bei höheren Partikeldichten prinzipiell ein höherer Umsatz möglich als bei geringeren Dichten, wenn keine Limitierungen, wie

beispielsweise eine Oberflächenlimitierung, auftreten. Abgesehen davon konnte in dieser Arbeit kein Zusammenhang des prozentualen Umsatzes einer elektrochemischen Reaktion mit der Partikeldichte festgestellt werden. Vielmehr entscheiden die Betriebsparameter wie Flussrate und Dichte des zum Anströmen der Partikel eingesetzten Fluids, welche Partikeldichte geeignet ist. Bei einer klassischen Wirbelschicht wird eine aufwärtsgerichtete Strömung des Fluids verwendet, weshalb die verwendeten Partikel eine höhere Dichte als das Fluid aufweisen müssen, um fluidisiert werden zu können. Diese Voraussetzung erfüllten beide Partikeltypen.

Die magnetische Remanenz gibt an, wie viel Magnetisierung nach einer magnetischen Überlagerung der Partikel vorhanden ist. Diese Restmagnetisierung kann, wenn ausreichend ausgeprägt, in einer Wirbelschicht dafür sorgen, dass die Partikel, wenn einmal magnetisiert, auch im Anschluss noch magnetische Kräfte aufeinander ausüben. Diese ausgeübten Kräfte können, wenn stark genug, die Agglomeration der eingesetzten Partikel verursachen und dadurch die Fluidisierungseigenschaften der Partikel verändern. Möglicherweise kann eine hohe Remanenz der Partikel und die damit verbundenen vorliegenden Kräfte den Partikelkontakt erhöhen und somit für eine bessere Kontaktierung der Elektrodenpartikel sorgen. Die Remanenzen der Kern-Hülle-Partikel mit $1,3 \text{ Am}^2/\text{kg}$ und der Partikel von Mandel mit $0,16 \text{ Am}^2/\text{kg}$ waren niedrig genug, um eine ungestörte Fluidisierung der Wirbelschicht zu ermöglichen und schränkten die elektrochemische Umsetzung der Redoxreaktion somit nicht ein.

Die Sättigungsmagnetisierung gibt an, welchen Maximalwert der Magnetisierung die Partikel annehmen können. Mit Sättigungsmagnetisierungen von $11,1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ und $13,4 \text{ Am}^2/\text{kg}$ lassen sich die in dieser Arbeit synthetisierten Partikel und die von Mandel nahezu gleich magnetisieren. In den elektrochemischen Versuchen wurde ein Magnetfeld von 20 mT verwendet, welches die Partikel magnetisch überlagerte und die Expansion der Wirbelschicht beeinflusste. Beim Einsatz beider Partikelarten wurde durch die magnetische Überlagerung der Umsatz der Redoxreaktion gesteigert. Die Analyse der magnetischen Eigenschaften der Partikelelektroden ist von Bedeutung, um herauszufinden, ob die Elektrodenpartikel grundsätzlich magnetisch stabilisiert werden können. Eine detaillierte Analyse der Magnetischen Eigenschaften findet sich in Kapitel 4.3.5.

Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit wird von Parametern, wie der Größenverteilung, der Sphärizität und der Dichte der Partikel beeinflusst. Gleichzeitig bildet die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit ein wichtiger Prozessparameter zur Auslegung eines Wirbelschichtreaktors, da sie die Flussrate angibt, bei welcher die Partikel aufgelockert werden und das Wirbelbett somit zu expandieren beginnt. Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit für die von Mandel hergestellten Partikel betrug $1,66 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ und für

die Kern-Hülle-Partikel $2,26 \cdot 10^{-4}$ m/s. Somit ergeben sich unter Berücksichtigung des Reaktorquerschnitts von 177 mm^2 ergeben sich Volumenströme von 1,76 ml/min und 2,39 ml/min. Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit beeinflusst die Umsetzung einer elektrochemischen Reaktion nicht direkt, gibt jedoch vor, welche Flussrate zum in einem Wirbelschichtreaktor zur Erzeugung einer Wirbelschicht mindestens eingestellt werden muss. Je nach Anwendung und Auslegung kann eine hohe oder niedrige Flussrate von Vorteil sein. Auf den Umsatz bezogen, kann eine hohe Flussrate mehr Edukt in den Wirbelschichtreaktor einbringen und einen höheren Umsatz hervorrufen, falls keine Limitierung vorliegt. Die auf Grundlage des Sauterdurchmessers berechnete minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit ist ein theoretischer Wert. Die tatsächliche Flussrate, bei welcher das Wirbelbett zu expandieren beginnt liegt aufgrund der vorliegenden Größenverteilungen der beiden Partikelarten niedriger. Details zur Untersuchung der Fluidisierung finden sich in Kapitel 4.4.

Die effektive Elektrodenoberfläche gibt an, wie groß die an der Umsetzung der elektrochemischen Reaktion teilnehmende Oberfläche der Elektrodenpartikel tatsächlich ist. In einer Wirbelschicht befinden sich die Partikel in einem aufgewirbelten Zustand und besitzen dadurch nicht immer Kontakt zu anderen Partikeln und zur Kontaktierungselektrode. Die Annahme, dass die gesamte Oberfläche der Wirbelschicht an der Umsetzung der elektrochemischen Reaktion teilnimmt, kann deshalb nicht getroffen werden. Die in dieser Arbeit experimentell bestimmte effektive Elektrodenoberfläche der Kern-Hülle-Partikel (siehe Kapitel 4.5) und die von Tschöpe beschriebene,[14] wurden unter gleichen Voraussetzungen ermittelt. Die angegebenen effektiven Oberflächen wurden bei einem Volumenstrom von 4 ml/min und einem Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode von -0,6 V bestimmt. Dabei wurde für die Kern-Hülle-Partikel eine effektive Elektrodenoberfläche von $12,14 \text{ cm}^2$ und für die Partikel von Mandel $6,5 \text{ cm}^2$ [14] eruiert. Die effektive Elektrodenoberfläche basiert auf dem prozentualen Umsatz und lässt somit einen direkten Rückschluss auf die umgesetzte Stoffmenge zu. Dieser Zusammenhang ist jedoch nicht linear. Die in dieser Arbeit untersuchten Elektrodenpartikel besitzen beinahe eine doppelt so große effektive Elektrodenoberfläche, wie die Partikel von Mandel. Daher ist beim Einsatz der Kern-Hülle-Partikel mit einem erheblich höheren Umsatz zu rechnen als beim Einsatz der von Mandel synthetisierten Partikel. Zum Erreichen gleicher Umsätze wird folglich eine geringere Masse der Kern-Hülle-Partikel als der Partikel von Mandel benötigt.

Zum direkten Vergleich der Partikel wurden die Stromdichten beim Einsatz der synthetisierten Partikelelektroden ermittelt und dabei die identischen Bedingungen hergestellt, welche Tschöpe et al. bei der Charakterisierung der Partikel von Mandel et al. eingestellt hatten. Dazu wurden 3 g der Partikel in die Arbeitselektrodenkammer des Wirbelschichtreaktors gefüllt. Mit einer Flussrate von 4 ml/min wurde eine 3 mM Kaliumferricyanid-

Lösung in die Arbeitselektrodenkammer geleitet. Die Gegenelektrode wurde mit einer 3 mM Kaliumferrocyanid-Lösung durchströmt. Die elektrochemische Umwandlung der Redoxreaktion erfolgte nach Gleichung 3.40. Dabei wurde die Stromantwort gemessen und die Stromdichten für die Potentiale zwischen Arbeits- und Referenzelektrode von -0,2, -0,4 und -0,6 V ermittelt (siehe Abbildung 4.25).

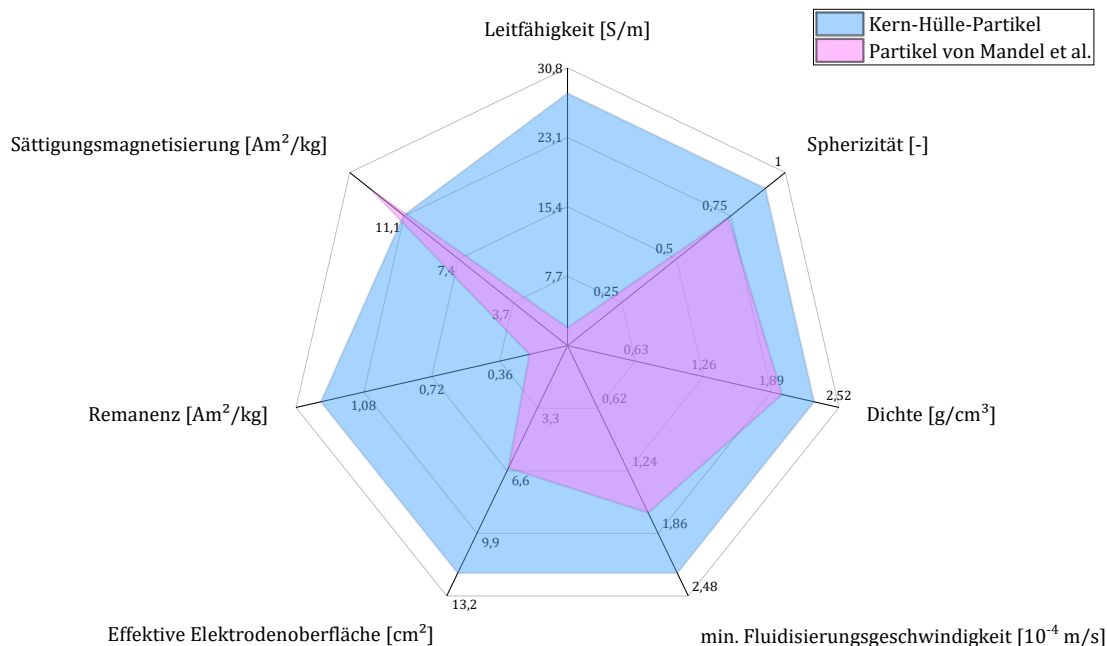


Abbildung 4.24.: Vergleich der synthetisierten Kern-Hülle-Partikel mit Elektrodenpartikel nach Mandel et al.: Der Vergleich verdeutlicht die Vorteile des in dieser Arbeit synthetisierten Elektrodenmaterials gegenüber dem von Mandel et al. Hierfür sind die Leitfähigkeit der trockenen Partikelschüttung, die Sphärität der einzelnen Partikel, die Dichte der Partikel, die zum Fluidisieren in Wasser benötigte Flussgeschwindigkeit, die effektive Elektrodenoberfläche von 3 g der Partikel bei einem Volumenstrom von 4 ml/min und einem Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode von -0,6 V, die magnetische Remanenz und die Sättigungsmagnetisierung dargestellt.

Mithilfe einer Helmholtz-Spule konnte ein Magnetfeld von 20 mT die Elektrodenpartikel überlagern. Als Referenz wurde die elektrochemische Umsetzung der Redoxreaktion nur mit der festen Arbeitselektrode aus platinierter Titan durchgeführt, um die entstehenden Stromdichten, ohne den Einsatz von Elektrodenpartikel, zu demonstrieren. Dabei wurden Stromdichten von 0,07, 0,09 und 0,10 mA/cm² für Potentiale von -0,2, -0,4 und -0,6 V erzielt. Die Überlagerung mit einem Magnetfeld von 20 mT hatte keinen Einfluss auf die ermittelten Stromdichten bei Experimenten ohne Partikel. Die Oberfläche der Arbeitselektrode war mit 4 cm² stark limitiert, was die geringen Stromdichten erklärt. Werden nun die Werte der Stromdichten unter Verwendung der Kern-Hülle-Partikel betrachtet so zeigt sich ein anderes Verhalten. Mit einer Partikelmasse von 3 g wurden Stromdichten

von 0,21, 0,26 und 0,30 mA/cm³ für Potentiale bei -0,2, -0,4 und -0,6 V erzielt. Die ermittelten Stromdichten basieren auf der gemessenen Stromantwort sowie dem Volumen der expandierten Wirbelschicht. Auch hier zeigte sich, dass bei einer höheren Spannung zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode ein größerer Teil des Eduktes, Kaliumferricyanid, umgewandelt wurde. Die verwendete Elektrode, die Arbeitselektrode mit Erweiterung durch die Kern-Hülle-Partikel, war nicht mehr durch die Gesamtoberfläche des Elektrodenmaterials limitiert. Vielmehr beeinflusste die Leitfähigkeit der Wirbelschicht durch den Kontakt zwischen den einzelnen Partikeln und der Partikel zur Arbeitselektrode die tatsächlich zur Verfügung stehende Elektrodenoberfläche (siehe Kapitel 4.5). Durch die magnetische Überlagerung der Partikel wurde die Stromdichte weiter erhöht. Einerseits sank das Volumen der Wirbelschicht leicht, andererseits nahm die gemessene Stromantwort zu. Für Potentiale von -0,2, -0,4 und -0,6 V wurden bei magnetischer Überlagerung der Kern-Hülle-Partikel Stromdichten von 0,62, 0,75 und 0,83 mA/cm³ ermittelt. Das magnetische Feld von 20 mT ermöglichte somit eine bis zu dreifache Steigerung der Stromdichten.

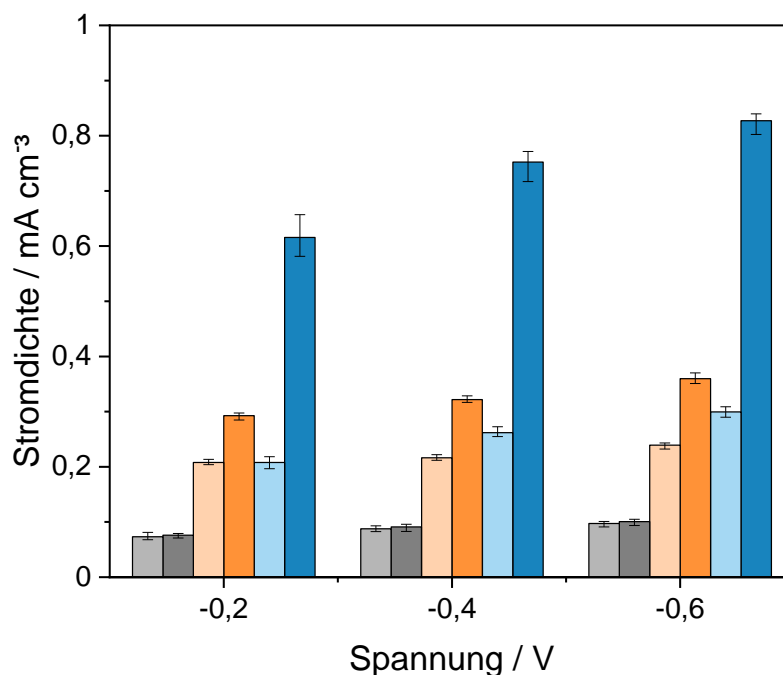


Abbildung 4.25.: Vergleich der Stromdichten unter Verwendung verschiedener Partikelelektroden: Die Kern-Hülle-Partikel ermöglichten erhöhte Stromdichten bei Überlagerung eines Magnetfeldes von 20 mT und zeigten Stromdichten, die doppelt so hoch waren, wie die von bisher verwendeten Partikeln für die Reduktion von Kaliumferricyanid. Hellgrau: Keine Elektrodenerweiterung durch Partikel; Magnetfeld, 0 mT. Grau: Keine Elektrodenerweiterung durch Partikel; Magnetfeld: 20 mT. Hellorange: Partikel von Mandel et al.; Partikelmasse: 3 g; Magnetfeld: 0 mT. Orange: Partikel von Mandel et al.; Partikelmasse: 3 g; Magnetfeld: 20 mT. Hellblau: Kern- Hülle-Partikel; Partikelmasse: 3 g; Magnetfeld: 0 mT. Blau: Kern- Hülle-Partikel; Partikelmasse: 3 g; Magnetfeld: 20 mT. Die Fehlerbalken stellen Minimal- und Maximalwerte dar. Diese Abbildung wurde bereits in ACS Applied Engineering Materials veröffentlicht[183].

Mit einer Partikelmasse von 3 g der von Mandel et al. synthetisierten Partikel erzielten Tschöpe et al. Stromdichten von 0,21, 0,22 und 0,24 mA/cm³ für Potentiale bei -0,2, -0,4 und -0,6 V.[9] Die Überlagerung eines Magnetfeldes mit 20 mT steigerte die Stromdichten auf 0,29, 0,32 und 0,36 mA/cm³. Folglich ermöglichten die in dieser Arbeit hergestellten Partikel, im Vergleich zu den Partikeln von Mandel et al., doppelt so hohe Stromdichten. Die in dieser Arbeit synthetisierten Kern-Hülle-Partikel sind folglich besser für den Einsatz als Wirbelschichtelektrode geeignet als die Partikel von Mandel et al.. Grund dafür ist die bessere Ladungsweitergabe innerhalb der Wirbelschicht.

4.7. Varianten des Beschichtungsprozesses

In dieser Arbeit wurden zur Synthese von Elektrodenpartikeln mehrere Varianten des Beschichtungsverfahrens entwickelt und charakterisiert. Unter den untersuchten Varianten befanden sich ein Beschichtungsprozess zur manuellen Bewegung der Kollektorplatte, ein Prozess mittels motorisierter Lineartische sowie ein Beschichtungsprozess mithilfe einer Wirbelschicht. Im Folgenden sind die drei Prozessvarianten beschrieben.

4.7.1. Prozessvariante 1: Manuelle Bewegung der Kollektorplatte

Bei dieser Variante (siehe Abbildung 4.26) handelte es sich um die ursprünglich entwickelte und einfachste aller in dieser Arbeit beschriebener Prozessvarianten. Der Aufbau des Systems bestand aus einer Spritze mit Kanüle, welche die Kernsuspension beinhaltete. Mithilfe einer Spritzenpumpe konnte die Kernsuspension mit einer Flussrate von 1,2 ml/h, zum Kanülenende gefördert werden. Unterhalb der Kanüle befand sich, in einem Abstand von 5 cm, die geerdete Kollektorplatte, auf welcher sich das Beschichtungsmaterial befand. Ein zwischen Kanüle und Kollektorplatte angelegtes elektrisches Potential beschleunigte die Kernsuspension in das Beschichtungsmaterial. Bei dieser Prozessvariante wurde die Kollektorplatte, und somit auch das Beschichtungsmaterial, manuell bewegt. Die gesprühte, magnetische Kernsuspension konnte dadurch alle Bereiche des 12 x 12 cm großen Bettes aus Beschichtungsmaterial erreichen. Anschließend erfolgte die Abtrennung der Partikel aus dem restlichen Beschichtungsmaterial mithilfe einer Petrischale und einem Magneten auf deren Oberseite. Durch die Bewegung über das gesamte, auf der Kollektorplatte vorhandene, Beschichtungsmaterial, konnten die synthetisierten Partikel vom unmagnetischen Beschichtungsmaterial separiert werden. Mithilfe dieser Prozessvariante konnten magnetische und elektrisch leitfähige Kern-Hülle-Partikel hergestellt werden. Die Größe der Partikel ließ sich über die Variation der Flussrate und der angelegten, elektrischen Spannung beeinflussen. Dabei lag die maximal mögliche Flussrate, bei welcher die entstandenen Partikel eine sphärische Form besaßen, bei 1,2 ml/h. Der

Beschichtungsvorgang konnte allerdings nicht durchgängig erfolgen, da vor dem Beschichten, das Bereitstellen des Beschichtungspulvers auf Kollektorplatte und im Nachhinein die Separation der fertigen Partikel erfolgte. Während des Beschichtungsvorgangs musste die Kollektorplatte durchgängig bewegt werden, weshalb die Vor- und Nachbereitungen nicht zeitgleich möglich waren.

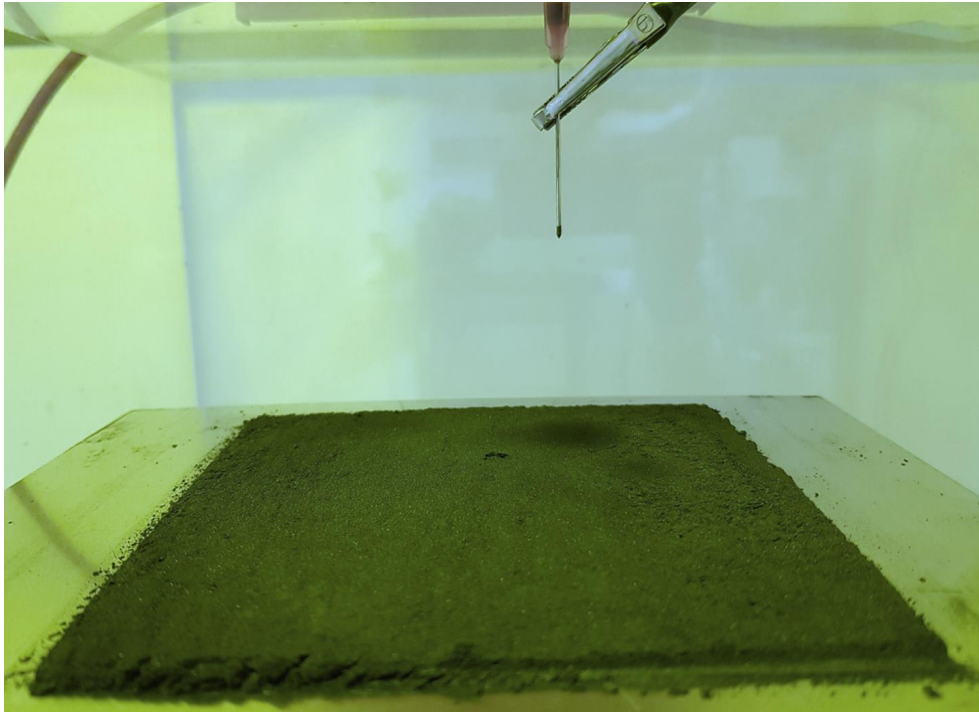


Abbildung 4.26.: Prozessvariante 1: Manuelle Bewegung der Kollektorplatte: Von der im oberen Teil der Aufnahme angebrachten Kanüle aus wurden die Tropfen einer magnetischen Suspension durch die angelegte, elektrische Hochspannung nach unten in das Beschichtungsmaterial beschleunigt. Damit die Suspensionstropfen den gesamten Bereich des Beschichtungsmaterials erreichen konnte, wurde das Pulver samt Kollektorplatte manuell bewegt.

4.7.2. Prozessvariante 2: Automatisierte Bewegung der Kollektorplatte

Dieser Beschichtungsprozess, dargestellt in Abbildung 4.27, stellt eine teilautomatisierte Variante des manuellen Beschichtungsverfahrens dar. Die Prozessparameter entsprachen denen aus der ersten Prozessvariante. Damit wurden der Abstand zwischen Kanüle und Kollektor von 5 cm, die verwendete Flussrate der magnetischen Kernsuspension mit 1,2 ml/h und die Größe des Beschichtungsbettes mit 12 x 12 cm beibehalten. Die Bewegung der Kollektorplatte erfolgte hierbei nicht wie bei dem zuvor beschriebenen Prozess manuell, sondern durch motorisierte Lineartische. Die Ansteuerung der Lineartische erfolgte dabei mit der DMC-Software. Für ein gleichmäßiges Besprühen wurde die Kollektorplatte so bewegt, dass die Fläche 12 x 12 cm große in 45 min einmal komplett abgefahren wurde. Anschließend wurde die nach 45 min vollständig entleerte Spritze ausgetauscht sowie eine neue mit Beschichtungsmaterial bedeckte Kollektorplatte

auf dem motorisierten Lineartisch fixiert. Im Anschluss konnte der Beschichtungsprozess, ohne große Verzögerung, erneut gestartet werden. Im Vergleich zum manuellen Beschichtungsprozess bietet dieses Verfahren eine erhebliche Zeitersparnis durch die automatisierte Bewegung der Kollektorplatte. Obwohl das Beschichten, maßgeblich limitiert durch die Flussrate der magnetischen Kernsuspension, mit 45 min die gleiche Zeit, wie beim manuellen Verfahren, in Anspruch nahm, konnten durch die automatisierte Bewegung während des Beschichtens Vor- und Nachbereitungen durchgeführt werden. So war das Vorbereiten der neuen Kernsuspension, des nächsten Beschichtungsbettes und die magnetische Separation der im vorherigen Durchgang synthetisierten Partikel vom restlichen Beschichtungsmaterial, zeitgleich zu laufendem Beschichtungsdurchlauf möglich. Nach Beendigung eines Beschichtungsdurchlaufes konnte somit sofort der nächste Durchgang gestartet werden.

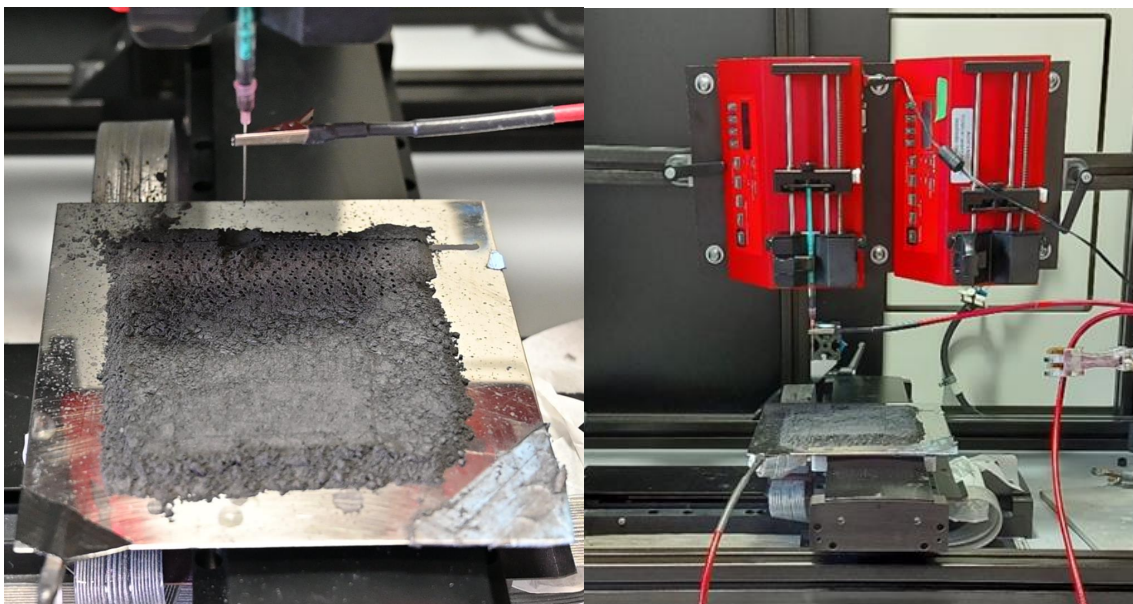


Abbildung 4.27.: Prozessvariante 2: Automatisierte Bewegung der Kollektorplatte: Die Kollektorplatte wurde mittels motorisierter Lineartische bewegt, was das Besprühen der kompletten Schüttung des Beschichtungsmaterials von 12 x 12 cm ermöglichte. Teile dieser Abbildung wurden bereits in ACS Applied Engineering Materials veröffentlicht[183].

4.7.3. Prozessvariante 3: Beschichtung mithilfe einer Wirbelschicht

Eine weitere Prozessvariante beruhte auf der Beschichtung mithilfe einer Wirbelschicht. Dieses Projekt wurde in einer, im Rahmen dieser Doktorarbeit betreuten, Bachelorarbeit bearbeitet. In diesem Prozess wurde die Kernsuspension in das mittels Luft fluidisierte Beschichtungsmaterial gesprüht. Der Aufbau der Beschichtungsanlage bestand im Wesentlichen aus einer Spannungsquelle, einer Spritzenpumpe, einer Glassäule mit Zweihalsaufsatz und einem Abluftfilter (siehe Abbildung 4.28). Ein im unteren Teil der Glassäule eingeleiteter Luftstrom fluidisierte das Beschichtungsmaterial. Durch den auf der Glassäule aufbrachten Zweihalsaufsatz wurden durch die obere, zentrierte Öffnung

die Kernsuspension, bestehend aus Eisenoxid, PMMA sowie Chloroform und DMF, eingesprüht. Durch die zweite, obere Öffnung des Zweihalsaufsatzes konnte erstens die in der Abzweigung des Aufsatzes platzierte Gegenelektrode elektrisch kontaktiert werden und zweitens die Abluft entweichen. Ein Abluftfilter verhinderte das Ausstoßen von Partikeln, im Falle eines möglichen Austrags des Beschichtungsmaterials aus der Wirbelschicht. Ein an der Glassäule von außen befestigter Permanentmagnet akkumulierte die erzeugten, magnetischen Partikel während des Beschichtungsprozesses.



Abbildung 4.28.: Prozessvariante 3: Beschichtung mithilfe einer Wirbelschicht: 1: Das Hochspannungsnetzgerät ermöglichte die elektrische Kontaktierung der Kanüle sowie die Erdung der Gegenelektrode. 2: Eine Spritzenpumpe förderte eine magnetische Suspension zum Kanülenende, an welcher die Zerstäubung der Tropfen durch die angelegte elektrische Hochspannung stattfinden konnte. 3: Eine Glassäule diente als Wirbelschichtkammer, in welcher das fluidisierte Beschichtungsmaterial die eintretenden Suspensionstropfen umhüllte. 4: Ein Abluftfilter hinderte das Beschichtungsmaterials am Verlassen des Systems bei Flussraten oberhalb der Austragsgeschwindigkeit.

Im Rahmen der Beschichtungsversuche variierte die Ausbeute der synthetisierten Partikel stark. Pro Durchlauf und somit pro eingesetztem Milliliter Kernsuspension wurden Partikelmassen zwischen 5 mg und 500 mg erzielt. Dies wurde durch das Entstehen von Agglomeraten aus der Kernsuspension in der Wirbelschichtkammer hervorgerufen. Eine minimale Ausbeute von 5 mg bedeutet, dass in manchen Beschichtungsdurchläufen weniger Partikel synthetisiert wurden, als Eisenoxid in der Kernsuspension eingesetzt wurde. Weiter wurde beobachtet, dass die im Zweihalsaufsatz platzierte, ringförmige Elek-

trode (siehe Abbildung 4.30) durch die Kernsuspension und das Beschichtungsmaterial beschichtet wurde. Um die Verlustströme der eingesetzten Kernsuspension zu identifizieren, wurde zuerst eine Massenbilanz um das Eisenoxid gezogen. Diese Massenbilanz ist in Gleichung 4.52 dargestellt. Hierbei wurde ein Verlust von 71 % des eingesetzten Eisenoxids berechnet.

Im nächsten Schritt wurde das verlorene Eisenoxid im Aufbau des Beschichtungsprozesses lokalisiert, abgetrennt und dessen Masse bestimmt. Die lokalisierten Stellen, an welchen es zum Verlust des Eisenoxids kam, waren die Gegenelektrode, das Innere der Spritze, der Zweihalsaufsatz, die Kanüle, die Glassäule und das Glasgefäß, in welchem die Suspension angesetzt wurde. Gleichung 4.52 kann deshalb zu Gleichung 4.53 spezifiziert werden.

$$\begin{aligned} \frac{dm}{dt} &= \sum m_{\text{Eisenoxid,ein}} - \sum m_{\text{Eisenoxid,Partikel}} - \sum m_{\text{Eisenoxid,Verlust}} \\ \sum m_{\text{Eisenoxid,Verlust}} &= \sum m_{\text{Eisenoxid,ein}} - \sum m_{\text{Eisenoxid,Partikel}} \\ &= 50 \text{ mg} - 14,5 \text{ mg} \\ &= 35,5 \text{ mg} \end{aligned} \tag{4.52}$$

Hierbei beschreibt $m_{\text{Eisenoxid,Verlust}}$ die Masse des verlorenen Eisenoxids, $m_{\text{Eisenoxid,ein}}$ die Masse des in Form der Kernsuspension in das betrachtete System eingebrachten Eisenoxids und $m_{\text{Eisenoxid,Partikel}}$ die Masse des Eisenoxids, welches Teil des Kerns der synthetisierten Partikeln wurde.

$$\begin{aligned} \sum m_{\text{Eisenoxid,Verlust}} &= \sum m_{\text{Gegenelektrode}} + \sum m_{\text{Spritze}} + \sum m_{\text{Zweihalsaufsatz}} \\ &+ \sum m_{\text{Kanüle}} + \sum m_{\text{Glassäule}} + \sum m_{\text{Vial}} + \sum m_{\text{Rest}} = 35,5 \text{ mg} \\ &= 14,5 \text{ mg} + 5 \text{ mg} + 4,5 \text{ mg} + 4 \text{ mg} + 4 \text{ mg} + 1 \text{ mg} + \sum m_{\text{Rest}} \end{aligned} \tag{4.53}$$

Dabei beschreibt $m_{\text{Gegenelektrode}}$ die Masse des Eisenoxids an der Gegenelektrode, m_{Spritze} die Masse des in der Spritze verbleibenden Eisenoxids, $m_{\text{Zweihalsaufsatz}}$ die Masse des im Zweihalsaufsatz akkumulierten Eisenoxid, $m_{\text{Kanüle}}$ die Masse des auf der Außenseite der Kanüle angelagerten Eisenoxids, $m_{\text{Glassäule}}$ die Masse des in der Glassäule verlorengegangenen Eisenoxids, m_{Vial} die Masse des in dem zur Herstellung der Suspension verwendeten Glasgefäßes zurückgebliebenen Eisenoxids.

Aus der Analyse der Massen des verlorenen Eisenoxids ergab sich, wie in Abbildung 4.29 dargestellt, dass 29 % des Magnetits und damit gleich viel, wie in den abgetrennten Partikeln vorhanden, auf der Gegenelektrode wiedergefunden wurden. 10 % des Eisenoxides verblieben nach dem Beschichtungsprozess in der Spritze, 9 % wurden im Zweihalsaufsatz wiedergefunden, jeweils 8 % konnten an der Kanüle und in der Glassäule gefunden werden.

2 % des Eisenoxides verblieben in dem, zur Herstellung der Suspension verwendeten Vial. Die übrigen 5 % des Eisenoxides konnten nicht lokalisiert werden. Möglicherweise befanden sich die restlichen 5 % des Eisenoxids in Partikeln, welche bei der Partikelseparation nicht wiedergewonnen wurden.

29 % des verlorenen Eisenoxides wurde auf der Gegenelektrode wiedergefunden. Deshalb wurde diese zur Reduktion des Eisenoxidverlustes geometrisch verändert. Die Vergrößerung der Öffnung in der ringförmigen Gegenelektrode von 2 cm² auf 5,75 cm² sorgte für eine sechsmal geringere Ablagerung der Kernsuspension auf der Elektrode. Die ringförmige Gegenelektrode befand sich zentriert unter der Suspension versprühenden Kanüle. Die Vergrößerung der Elektrodenöffnung sorgte wahrscheinlich dafür, dass die zur Gegenelektrode hin beschleunigte Kernsuspension mit höherer Wahrscheinlichkeit durch die Elektrodenöffnung fiel, anstatt wie zuvor auf der Elektrode zu landen.

Während des Beschichtungsprozesses lagerte sich Beschichtungsmaterial im Zweihalsaufsatz an (siehe Abbildung 4.30). Bei der Verwendung von Graphit als Beschichtungsmaterial, kam es zum Kurzschluss der elektrisch kontaktierten Kanüle und der geerdeten Gegenelektrode durch das leitfähige Pulver. Dies sorgte für einen sofortigen Abfall der elektrischen Spannung, was wiederum den Sprühvorgang der Kernsuspension beendete. Folglich waren Graphitbeschichtungen mit dieser Prozessvariante nicht durchführbar.

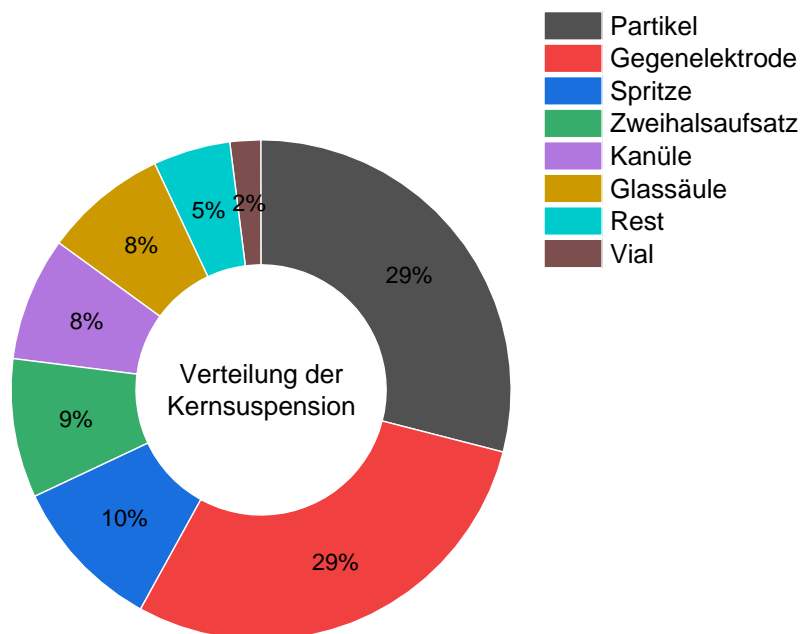


Abbildung 4.29.: Verteilung der Kernsuspension im Beschichtungsprozess: Nur 29 % des in das System eingebrachten Eisenoxides fand sich in den synthetisierten Partikeln wieder. Die restlichen 71 % gehen im Beschichtungsprozess mittels Wirbelschicht verloren. Dabei wurde der größte Anteil des verlorenen Eisenoxides mit 29 % und somit gleich viel, wie im Produkt, auf der Gegenelektrode wiedergefunden.

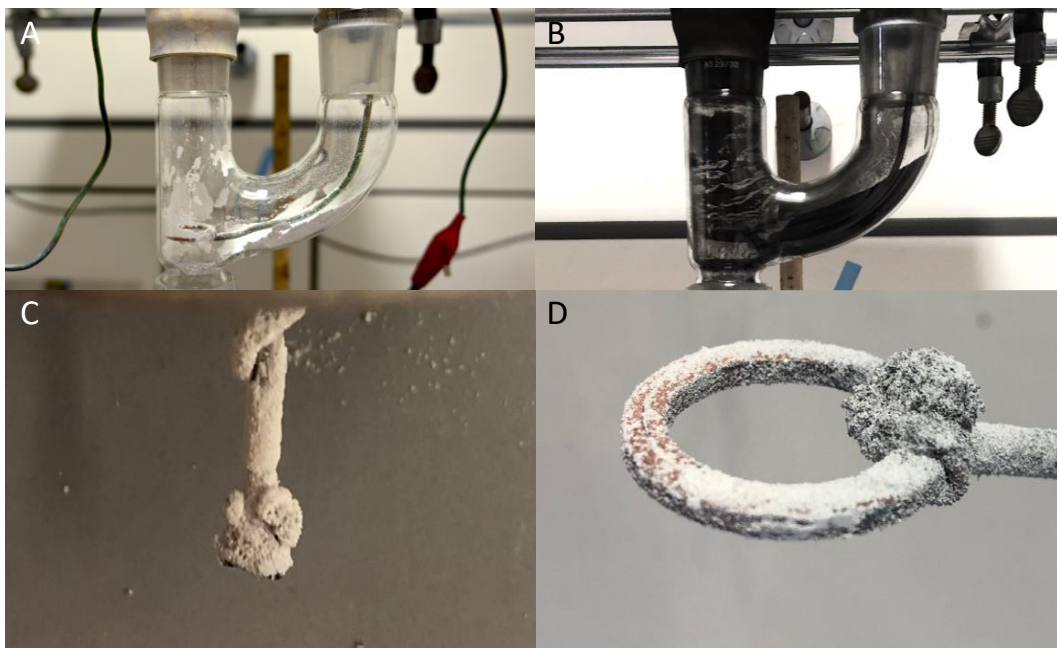


Abbildung 4.30.: Störungen des Beschichtungsprozesses mittels Wirbelschicht: A: Titandioxid und B: Aktivkohle sammeln sich im Zweihalsaufsatz an. Dadurch befand sich weniger Beschichtungsmaterial in Form der Wirbelschicht in der Glassäule. C: Der Meniskus an der Kanülen Spitze trocknete teilweise ein und wurde mit Titandioxid beschichtet. D: Die magnetische Suspension beschichtete die Gegenelektrode und wurde anschließend vom fluidisierten Titandioxid beschichtet, wodurch der leitfähige Kupferferring elektrisch isoliert wurde.

Bei der Verwendung von Titandioxid als Beschichtungsmaterial wurde die Agglomeration des Pulvers in der Wirbelschicht beobachtet. Aus dem Ausgangsmaterial mit einem Durchmesser <100 nm (laut Hersteller) entstanden Agglomerate von bis zu 8 mm. Die in diesem Prozess synthetisierten Partikel wiesen eine weiße und schwarze Oberfläche auf. Folglich kam es nicht zur kompletten Umhüllung der in die Wirbelschicht gesprühten Kernsuspension. Eine Betrachtung des Partikelbaus ermöglichen die in Abbildung 4.31 A und B dargestellten EDX-Mappings der Partikelquerschnitte. Dabei ist das detektierte Eisen in Gelb und das Titandioxid in Lila abgebildet. Der Partikelquerschnitt offenbarte einen unvorhergesehenen Partikelbau. Anstelle eines eisenhaltigen Partikelkerns und einer Titandioxidhülle, wurde das Titandioxid teilweise von Eisen bedeckt. Folglich wurden im Beschichtungsprozess die in der Wirbelschicht entstandenen Titandioxidagglomerate von der gesprühten Suspension teilweise umhüllt. Die geplante Titandioxidbeschichtung auf einem magnetischen Kern war somit nicht durchführbar.

Beim Fluidisieren von Aktivkohle wurde weder Agglomeratbildung beobachtet, noch kam es zum Kurzschließen der beiden Elektroden im Zweihalsaufsatz. Zur Analyse des Partikelbaus wurden Bruchstücke der Partikel mittels Elektronenmikroskopie untersucht, da die schwarze Färbung der Kernsuspension sowie des Beschichtungsmaterials, im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Titandioxidpartikeln, keine visuelle Einschätzung mit bloßem Auge ermöglichten.

In Abbildung 4.31 C und D ist deshalb ein Fragment eines mit Aktivkohle beschichteten Partikels mittels Rückstreuerelektronenkontrast und EDX-Mappings abgebildet. Die Partikelinnenseite zeigt hierbei nach vorne und ist im Rückstreuerelektronenkontrast heller als der dahinter liegende Bereich. Im EDX-Mapping sind die detektierten Elemente farblich gekennzeichnet. Hierbei wurde Eisen (gelb) im Partikelinneren und Kohlenstoff (blau) in der Partikelhülle festgestellt. Das detektierte Eisen stammt aus der Eisenoxidhaltigen Suspension. Folglich kam es zu einer erfolgreichen Beschichtung, da die in der Wirbelschicht eingesetzte Aktivkohle die magnetische Kernsuspension umhüllte. Da die übrigen Beschichtungspulver, Graphit und Titandioxid, nicht eingesetzt werden konnten, eignet sich dieses Verfahren nur bedingt zur Herstellung von Kern-Hülle-Partikel. Graphit ist jedoch von allen in dieser Arbeit eingesetzten Materialien am besten als Elektrodenmaterial geeignet, aufgrund der hohen Leitfähigkeit von $3 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ [198] in Kombination mit seiner Inertheit gegenüber Nebenreaktionen. Aus diesem Grund musste eine weitere Prozessvariante zur Synthese von Partikelelektroden mit einer Graphit-Hülle und ausreichender Produktionskapazität entwickelt werden.

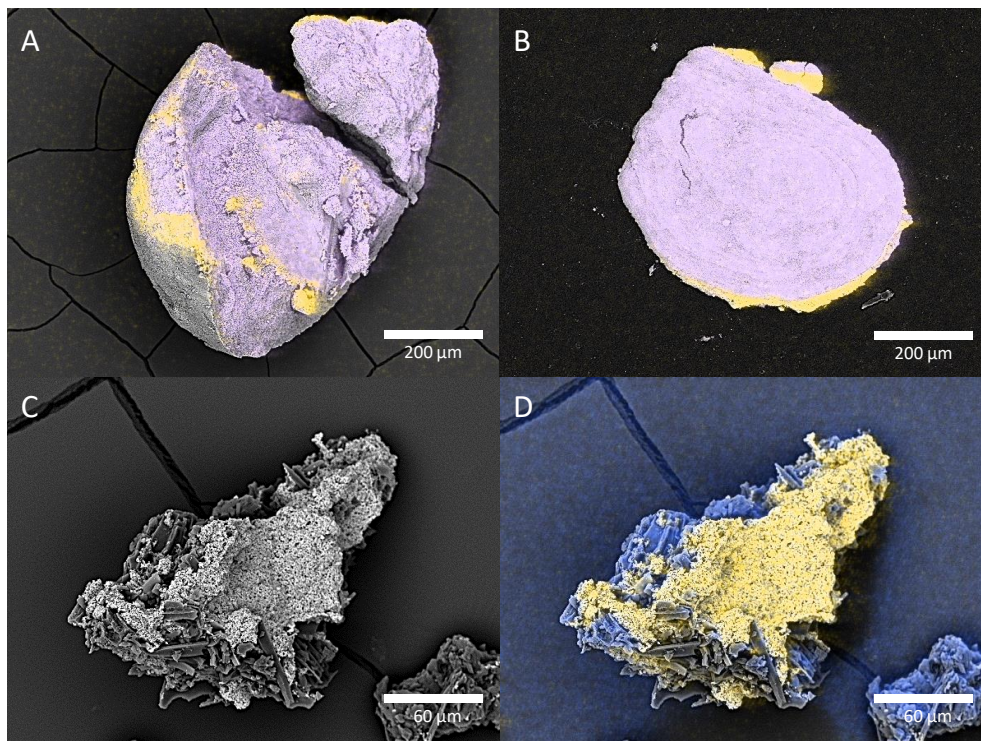


Abbildung 4.31.: Partikel aus dem Beschichtungsprozess mittels Wirbelschicht: A: Durch Agglomeration des fluidisierten Titandioxides kam es zur Beschichtung des Beschichtungsmaterials durch die Kernsuspension. Dargestellt als EDX-Mapping. Eisen in Gelb, Titan in Lila. B: Das EDX-Mapping des Partikelquerschnitts verdeutlicht die umgekehrte Beschichtung. Eisen in Gelb, Titan in Lila. C: Der Rückstreuerelektronenkontrast der mit Aktivkohle beschichteten Suspension zeigt eine Partikelbruchstück mit heller Innenseite und dunkler Außenseite und verdeutlicht somit die höhere Dichte des Materials auf der Partikelinnenseite, im Vergleich zur Hülle. D: Das EDX-Mapping des selben Partikelbruchstücks zeigt Eisen auf der Innenseite (gelb) und Kohlenstoff (blau) auf der Außenseite des Partikels.

5. Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine magnetisierbare Partikelelektrode zur Umsetzung elektrochemischer Reaktionen in einem Wirbelschichtreaktor entwickelt. Nach erfolgreicher Synthese der Elektrodenpartikel erfolgte für dieses neuartige Material, bestehend aus einem Kern und einer Hülle, eine umfassende Charakterisierung. Im Anschluss an diese Analyse der Partikeleigenschaften wurde die Partikelelektrode zur Umsetzung des Redoxsystems Kaliumferricyanid / Kaliumferrocyanid in einem Wirbelschichtreaktor eingesetzt und evaluiert. Zur Synthese dieser Wirbelschichtelektroden wurde ein neuartiges Beschichtungsverfahren entwickelt, welches die Pulverbeschichtung unter elektrischer Hochspannung gesprühter Suspensionstropfen ermöglichte. In diesem Zusammenhang wurden mehrere Varianten des Beschichtungsprozesses erprobt.

Die Herausforderung beim Einsatz einer Partikelelektrode in einem Wirbelschichtreaktor bestand in der Vereinigung der drei Punkte I) Fluidisierbarkeit der Partikel, II) Transports der elektrischen Ladung innerhalb der Partikelelektrode und III) Inertheit des Elektrodenmaterials gegenüber Sekundärreaktionen. Da kein konventionelles Material alle Eigenschaften ausreichend erfüllte, wurde ein Kompositmaterial entwickelt, welches die drei Anforderungen kombinierte. Dabei wurde ein Aufbau aus einem magnetischen Kern und einer elektrisch leitfähigen Hülle ausgewählt, welche sich zusätzlich durch Inertheit gegenüber Nebenreaktion auszeichnete. Für die magnetisierbare Komponente des Partikelkerns fiel die Materialwahl auf Eisenoxid. Zusammen Graphit zur besseren Verarbeitbarkeit der erstellten Suspension, wurde eine mit PMMA-Lösung als Bindemittel mit einem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und DMF hergestellt. Graphit wurde aufgrund seiner hervorragenden Eignung als Elektrodenmaterial für die Umhüllung des magnetischen Partikelkerns ausgewählt.

Herkömmliche, mittels koaxialen EHD Jettings hergestellte, Kern-Hülle-Partikel beinhalten Polymere in der Partikelhülle und somit auch auf der Oberfläche der Partikel. Aus diesem Grund war die Herstellung einer Partikelelektrode mittels koaxialen EHD Jettings

nicht möglich. Stattdessen wurden vier Beschichtungsprozesse für Kern-Hülle-Partikel entwickelt, bei deren Synthese kein Polymer auf der Partikeloberfläche hinterlassen wurde. In der ersten Prozessvariante wurden die Tropfen einer magnetischen Suspension durch die angelegte, elektrische Hochspannung in Richtung des Beschichtungsmaterial beschleunigt. Die ins Beschichtungsmaterial eintretende magnetische Suspension breitete sich anschließend im Beschichtungspulver aus, was zum Binden der Hülle an die Kernmaterialien durch das trocknende PMMA führte. Zur gleichmäßigen Verteilung der Suspensionstropfen im Beschichtungsmaterial wurde das Pulver relativ zum Sprühkegel der Tropfen manuell bewegt. Diese Prozessvariante eignete sich hervorragend zur Synthese von Kern-Hülle-Partikeln, zeichnete sich jedoch durch eine geringe Menge an produzierter Partikel pro Zeiteinheit aus.

In der zweiten Prozessvariante erfolgte das Sprühen sowie das Anbinden der Hülle durch das trocknende PMMA analog zum ersten, beschriebenen Prozess, mit Ausnahme der Pulverbewegung. Hierzu wurden motorisierte Linearmotoren so angesteuert, dass das Beschichtungsmaterial durch den Sprühkegel hindurchbewegt wurde, was die Partikelherstellung im Vergleich zum ersten Prozess, trotz gleicher Sprührate steigerte, da der Prozess durchgängig durchgeführt werden konnte.

Die dritte Prozessvariante unterschied sich maßgeblich von den ersten beiden Prozessen, da hierbei die Beschichtung in einer Wirbelschicht aus fluidisiertem Beschichtungsmaterial stattfand. Dieser Prozess eignete sich jedoch nur bedingt zur Herstellung von Kern-Hülle-Partikel. Beschichtungsmaterialien mit hoher Leitfähigkeit, wie Graphit, konnten, da sie ein Kurzschließen der beiden Elektroden verursachten nicht verwendet werden. Zusätzlich zeichnete sich dieser Wirbelschichtprozess durch eine geringe Ausbeute der synthetisierten Partikel aus.

In der letzten und für die Herstellung der Elektrodenpartikel am besten geeigneten Prozessvariante, erfolgte das Sprühen der Suspension mit einer, im Vergleich zu den drei beschriebenen Prozessen, gesteigerten Flussrate. Zusätzlich wurde das Beschichtungsmaterial mithilfe eines Förderbandes durch den Sprühkegel der Suspensionstropfen gefördert, sodass aus den ursprünglichen Batchprozessen ein kontinuierliches Verfahren entstand. Im Zuge der Charakterisierung der Elektrodenpartikel wurde eine vollständige Beschichtung des magnetischen Partikelkerns durch das elektrisch leitfähige Graphit festgestellt, was für die Ladungsweitergabe in einer Wirbelschicht essentiell ist. Mittels Ramanspektroskopie konnte zusätzlich bestätigt werden, dass das Beschichtungsmaterial Graphit durch den Beschichtungsprozess nicht verändert wurde. Auf der Partikeloberfläche waren keine elektrisch isolierenden Materialien vorhanden. Elektrisch isolierende Stellen der Partikeloberfläche können die Ladungsweitergabe in Wirbelschichten massiv beeinträchtigen, da hierbei selbst bei Partikelkontakt die Übertragung von Elektronen möglicherweise nicht stattfindet. Der Aufbau der Partikel aus Kern und Hülle wurde im Hellfeld, sowie mittels Elektronenmikroskopie, energiedispersiven Röntgenspektroskopie und Ramanspektrosko-

pie bestätigt. Mit einer Sphärizität von 0,91 wiesen die Partikel eine sehr runde Form auf, was vorteilhaft für die homogene Fluidisierung als Wirbelschicht war. Die Analyse der Partikelgrößenverteilung ergab einen mittleren Durchmesser der synthetisierten Partikel von 198 μm , wobei sich 80 % davon auf den Größenbereich zwischen 117 und 260 μm verteilten. Der für die Berechnung der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit notwendige Sauterdurchmesser betrug 172 μm , wodurch die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit auf 2,39 ml/min bestimmt wurde. Versuche zur Fluidisierung zeigten jedoch, dass die Partikelschüttung im eingesetzten Wirbelschichtreaktor durch die Größenverteilung der Elektrodenpartikel bereits ab einer Flussrate von 1 ml/min zu expandieren begann. Als magnetisch halbhartes Material mit einer Sättigungsmagnetisierung von 11,1 Am^2/kg sowie einer Remanenz von 1,3 Am^2/kg konnten die Elektrodenpartikel magnetisch überlagert werden. Diese magnetische Überlagerung sorgte für die Ausbildung einer kompakten Wirbelschicht und wird deshalb auch magnetische Stabilisierung genannt. Die Partikelschüttung nahm dabei einen Zustand zwischen Wirbelschicht und Festbett ein, wodurch die Vorteile der Schüttungszustände kombiniert werden konnten. Dadurch zeichnete sich die magnetisch stabilisierte Wirbelschicht durch die gute elektrische Kontaktierung eines Festbettes sowie die Durchmischung der Reaktionskammer, die hohe Gesamtoberfläche, die Toleranz gegenüber Feststoffkontaminationen, und den hohen Stoffaustausch einer Wirbelschicht aus. Durch die Vorteile der magnetischen Stabilisierung der Wirbelschichtelektrode konnte der Umsatz bei der elektrochemischen Modellreaktion um das 2,7-fache gesteigert werden. Zusätzlich bewirkte die magnetische Überlagerung ein Kompaktieren der Partikelelektrode, was sich nicht nur durch den höheren Umsatz, sondern auch durch das geringere Wirbelschichtvolumen in einer höheren Stromdichte im Vergleich zu Versuchen ohne Magnetfeldeinfluss äußerte.

Im direkten Vergleich mit einer literaturbekannten Wirbelschichtelektrode zeigten die in dieser Arbeit synthetisierten Elektrodenpartikel, unter identischen Bedingungen, mit doppelt so hohen Stromdichten eine deutlich bessere Performance bei der Umsetzung des Redoxsystems Kaliumferricyanid / Kaliumferrocyanid. Die bessere Performance der in dieser Arbeit synthetisierten Partikel, im Vergleich zur literaturbekannten Wirbelschichtelektrode, beruhte auf den optimierten Partikeleigenschaften. Allen voran sorgte die komplett elektrisch leitfähige Hülle für eine bessere Ladungsübertragung von Partikel zu Partikel sowie zwischen der Arbeitselektrode und den Partikeln.

Zusammenfassend wurde in dieser Arbeit eine für den Einsatz in einem Wirbelschichtreaktor hervorragend geeignete Partikelelektrode mit der Möglichkeit zur magnetischen Überlagerung synthetisiert und charakterisiert. Die elektrisch gut leitfähige Wirbelschichtelektrode zeichnete sich durch ein großes Oberflächen-Volumen-Verhältnis aus, was prinzipiell das Umwandeln von Stoffen ermöglicht, die nur in geringer Konzentration vorliegen. Die synthetisierten Kern-Hülle-Partikel ermöglichten erstmals den nahezu kompletten

Umsatz der Modellreaktion aufgrund des optimierten Ladungstransportes innerhalb der Wirbelschicht im Vergleich zur vorherigen Partikelelektrode. Weil die Wirbelschichtelektrode bestehend aus den Kern-Hülle-Partikeln die Umwandlung von Stoffen selbst bei geringer Konzentration ermöglicht, bilden z.B. das elektrochemische Recycling gelöster Edelmetalle oder die elektrochemische Zersetzung von Hormonen in wässrigen Lösungen eine mögliche Anwendung. Zusätzlich zur Umsetzung der elektrochemischen Reaktion kann im Bereich der elektroenzymatischen Stoffumsetzung ein mögliches Einsatzgebiet der Wirbelschichtelektrode sein, wenn auf der Partikeloberfläche Enzyme immobilisiert werden. Trotz allem zeigen die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse, dass die Wirbelschichtelektrode noch verbessert werden kann. Rechnerisch nahmen nämlich nur 1,76 bis 9,24 % der Wirbelschichtoberfläche an der Umsetzung der Modellreaktion teil. Aus diesem Grund kann eine Optimierung der Partikelgröße ein Optimum zwischen Kontaktwiderstand und Gesamtoberfläche der Wirbelschicht erzeugen und dadurch für ein Maximum der effektiven Elektrodenoberfläche und somit auch der elektrochemischen Umsätze sorgen. Zusätzlich kann die Leitfähigkeit der Wirbelschichtelektrode möglicherweise durch die Verwendung einer, wie im Falle des Graphits, ebenfalls gegenüber Nebenreaktionen inerten aber elektrisch leitfähigeren Hülle erhöht werden. Hierfür kann möglicherweise Gold eingesetzt werden, wenn der Einsatz der Elektrodenpartikel die, im Vergleich zu Graphit, höheren Herstellungskosten rechtfertigt.

Literaturverzeichnis

- [1] GABRIELLI, C ; HUET, F ; SAHAR, A ; VALENTIN, G: Dynamic analysis of charge transport in fluidized bed electrodes: impedance techniques for electro-inactive beds. In: *Journal of applied electrochemistry* 22 (1992), Nr. 9, S. 801–809
- [2] HUTIN, D ; COEURET, F: Experimental study of copper deposition in a fluidized bed electrode. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 7 (1977), Nr. 6, S. 463–471
- [3] BELLO, Mustapha M. ; RAMAN, Abdul Aziz A. ; PURUSHOTHAMAN, Monash: Applications of fluidized bed reactors in wastewater treatment—a review of the major design and operational parameters. In: *Journal of Cleaner Production* 141 (2017), S. 1492–1514
- [4] CHENG, Jiaxin ; YANG, Haitao ; FAN, Chuanlin ; LI, Rongxing ; YU, Xiaohua ; LI, Hongtao: Review on the applications and development of fluidized bed electrodes. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 24 (2020), S. 2199–2217
- [5] AHMADI, Mehdi ; RAMAVANDI, Bahman ; SAHEBI, Soleyman: Efficient degradation of a biorecalcitrant pollutant from wastewater using a fluidized catalyst-bed reactor. In: *Chemical Engineering Communications* 202 (2015), Nr. 8, S. 1118–1129
- [6] BRACKIN, MJ ; MCKENZIE, DE ; HUGHES, BM ; HEITKAMP, MA: Laboratory-scale evaluation of fluidized bed reactor technology for biotreatment of maleic anhydride process wastewater. In: *Journal of industrial microbiology* 16 (1996), S. 216–223
- [7] ANDALIB, Mehran ; ELBESHBIHY, Elsayed ; MUSTAFA, Nizar ; HAFEZ, Hisham ; NAKHLA, George ; ZHU, Jesse: Performance of an anaerobic fluidized bed bioreactor (AnFBR) for digestion of primary municipal wastewater treatment biosolids and bioethanol thin stillage. In: *Renewable Energy* 71 (2014), S. 276–285
- [8] SABACKY, BJ ; EVANS, JW: The electrical conductivity of fluidized bed electrodes—its significance and some experimental measurements. In: *Metallurgical Transactions B* 8 (1977), S. 5–13
- [9] TSCHOEPE, Andre ; WYRWOLL, Maximilian ; SCHNEIDER, Michael ; MANDEL, Karl ; FRANZREB, Matthias: A magnetically induced fluidized-bed reactor for intensification of electrochemical reactions. In: *Chemical Engineering Journal* 385 (2020), S. 123845
- [10] HAUSMANN, R.: *Stoffübergang in flüssigkeitsgetragenen Fluidbetten magnetischer Partikel*, Diss., 2000
- [11] HRISTOV, J.Y. ; IVANOVA, V.: Magnetic field assisted bioreactors. In: *Recent Research Developed Fermentation Bioengineering* 2 (1999), S. 41–95
- [12] ESPIN, MJ ; QUINTANILLA, MAS ; VALVERDE, JM: Magnetic stabilization of fluidized beds: Effect of magnetic field orientation. In: *Chemical Engineering Journal* 313 (2017), S. 1335–1345
- [13] MANDEL, K ; HUTTER, F ; GELLERMANN, C ; SEXTL, G: Synthesis and stabilisation of superparamagnetic iron oxide nanoparticle dispersions. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 390 (2011), Nr. 1-3, S. 173–178
- [14] TSCHÖPE, André: Prozessintensivierung elektrochemischer Reaktionssysteme mittels einer magnetisch stabilisierten Wirbelbettelektrode. (2021)
- [15] QUÉRÉ, D ; DE RYCK, A ; RAMDANE, O O.: Liquid coating from a surfactant solution. In: *Europhysics Letters* 37 (1997), Nr. 4, S. 305

- [16] SCHUMAN, Thomas ; WIKSTRÖM, Magnus ; RIGDAHL, Mikael: Dispersion coating with carboxylated and cross-linked styrene–butadiene latices. 1. Effect of some polymer characteristics on film properties. In: *Progress in organic coatings* 51 (2004), Nr. 3, S. 220–227
- [17] ACHANTA, AS ; ADUSUMILLI, PS ; JAMES, KW ; RHODES, CT: Development of hot melt coating methods. In: *Drug development and industrial pharmacy* 23 (1997), Nr. 5, S. 441–449
- [18] HUGHES, JF: Powder coating technology. In: *Journal of Electrostatics* 23 (1989), S. 3–23
- [19] HAYES, Richard ; AHMED, Adham ; EDGE, Tony ; ZHANG, Haifei: Core–shell particles: Preparation, fundamentals and applications in high performance liquid chromatography. In: *Journal of chromatography A* 1357 (2014), S. 36–52
- [20] WITTE, Judith ; KYREY, Tetyana ; LUTZKI, Jana ; DAHL, Anna M. ; HOUSTON, Judith ; RADULESCU, Aurel ; PIPICH, Vitaliy ; STINGACIU, Laura ; KÜHNHAMMER, Matthias ; WITT, Marcus U. u. a.: A comparison of the network structure and inner dynamics of homogeneously and heterogeneously crosslinked PNIPAM microgels with high crosslinker content. In: *Soft Matter* 15 (2019), Nr. 5, S. 1053–1064
- [21] HALDAR, Krishna K. ; KUNDU, Simanta ; PATRA, Amitava: Core-size-dependent catalytic properties of bimetallic Au/Ag core–shell nanoparticles. In: *ACS applied materials & interfaces* 6 (2014), Nr. 24, S. 21946–21953
- [22] ZHENG, Xiaotong ; YAN, Bingyun ; WU, Fengluan ; ZHANG, Jinlong ; QU, Shuxin ; ZHOU, Shaobing ; WENG, Jie: Supercooling self-assembly of magnetic shelled core/shell supraparticles. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 8 (2016), Nr. 36, S. 23969–23977
- [23] GUIOCHON, Georges ; GRITTI, Fabrice: Shell particles, trials, tribulations and triumphs. In: *Journal of Chromatography A* 1218 (2011), Nr. 15, S. 1915–1938
- [24] AHMED, Adham ; FORSTER, Mark ; CLOWES, Rob ; BRADSHAW, Darren ; MYERS, Peter ; ZHANG, Haifei: Silica SOS@ HKUST-1 composite microspheres as easily packed stationary phases for fast separation. In: *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013), Nr. 10, S. 3276–3286
- [25] PARK, Jai I. ; SAFFARI, Amir ; KUMAR, Sandeep ; GÜNTHER, Axel ; KUMACHEVA, Eugenia: Microfluidic synthesis of polymer and inorganic particulate materials. In: *Annual Review of Materials Research* 40 (2010), S. 415–443
- [26] WANG, Jing-Tao ; WANG, Juan ; HAN, Jun-Jie: Fabrication of advanced particles and particle-based materials assisted by droplet-based microfluidics. In: *small* 7 (2011), Nr. 13, S. 1728–1754
- [27] WANG, Wei ; ZHANG, Yin ; WEI, Baogang ; LI, Yiming: An ontology-based domain modeling framework for knowledge service in digital library. In: *Knowledge Engineering and Management: Proceedings of the Eighth International Conference on Intelligent Systems and Knowledge Engineering, Shenzhen, China, Nov 2013 (ISKE 2013)* Springer, 2014, S. 373–383
- [28] LOSCERTALES, Ignacio G. ; BARRERO, Antonio ; MÁRQUEZ, Manuel ; SPRETZ, Rubén ; VELARDE-ORTIZ, Raffet ; LARSEN, Gustavo: Electrically forced coaxial nanojets for one-step hollow nanofiber design. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), Nr. 17, S. 5376–5377
- [29] LARSEN, Gustavo ; VELARDE-ORTIZ, Raffet ; MINCHOW, Kevin ; BARRERO, Antonio ; LOSCERTALES, Ignacio G.: A method for making inorganic and hybrid (organic/inorganic) fibers and vesicles with diameters in the submicrometer and micrometer range via sol–gel chemistry and electrically forced liquid jets. In: *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003), Nr. 5, S. 1154–1155
- [30] ROH, Kyung-Ho ; MARTIN, David C. ; LAHANN, Joerg: Biphasic Janus particles with nanoscale anisotropy. In: *Nature materials* 4 (2005), Nr. 10, S. 759–763
- [31] BARD, A. J. ; FAULKNER, L. R. ; LEDDY, J. ; ZOSKI, C. G.: *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Bd. 2. Wiley New York, 1980
- [32] CAMMANN, K.: *Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung*. Spektrum Akademischer Verlag, 2000. – ISBN 9783827400574
- [33] ZOSKI, C. G.: *Handbook of electrochemistry*. Elsevier, 2006
- [34] COLLINS, George ; FEDERICI, John ; IMURA, Yuki ; CATALANI, Luiz H.: Charge generation, charge transport, and residual charge in the electrospinning of polymers: A review of issues and complications. In: *Journal of Applied Physics* 111 (2012), Nr. 4, S. 044701

- [35] LI, Dan ; XIA, Younan: Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? In: *Advanced materials* 16 (2004), Nr. 14, S. 1151–1170
- [36] BARRERO, A ; GANAN-CALVO, AM ; DAVILA, J ; PALACIO, A ; GOMEZ-GONZALEZ, EJP: Low and high Reynolds number flows inside Taylor cones. In: *Physical Review E* 58 (1998), Nr. 6, S. 7309
- [37] HOHMAN, Moses M. ; SHIN, Michael ; RUTLEDGE, Gregory ; BRENNER, Michael P.: Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory. In: *Physics of fluids* 13 (2001), Nr. 8, S. 2201–2220
- [38] RUTLEDGE, Gregory C. ; FRIDRIKH, Sergey V.: Formation of fibers by electrospinning. In: *Advanced drug delivery reviews* 59 (2007), Nr. 14, S. 1384–1391
- [39] ONSERES, M S. ; SUTANTO, Erick ; FERREIRA, Placid M. ; ALLEYNE, Andrew G. ; ROGERS, John A.: Mechanisms, capabilities, and applications of high-resolution electrohydrodynamic jet printing. In: *Small* 11 (2015), Nr. 34, S. 4237–4266
- [40] LEE, Ayoung ; JIN, Howon ; DANG, Hyun-Woo ; CHOI, Kyung-Hyun ; AHN, Kyung H.: Optimization of experimental parameters to determine the jetting regimes in electrohydrodynamic printing. In: *Langmuir* 29 (2013), Nr. 44, S. 13630–13639
- [41] JAWOREK, ATSA ; SOBCZYK, Arkadiusz T.: Electro spraying route to nanotechnology: An overview. In: *Journal of electrostatics* 66 (2008), Nr. 3-4, S. 197–219
- [42] SILVA, Pedro M. ; TORRES-GINER, Sergio ; VICENTE, António A ; CERQUEIRA, Miguel A.: Management of operational parameters and novel spinneret configurations for the electrohydrodynamic processing of functional polymers. In: *Macromolecular Materials and Engineering* 307 (2022), Nr. 5, S. 2100858
- [43] SHENOY, Suresh L. ; BATES, W D. ; FRISCH, Harry L. ; WNEK, Gary E.: Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer–polymer interaction limit. In: *Polymer* 46 (2005), Nr. 10, S. 3372–3384
- [44] MCKEE, Matthew G. ; WILKES, Garth L. ; COLBY, Ralph H. ; LONG, Timothy E.: Correlations of solution rheology with electrospun fiber formation of linear and branched polyesters. In: *Macromolecules* 37 (2004), Nr. 5, S. 1760–1767
- [45] CORREIA, Daniela M. ; GONÇALVES, R ; RIBEIRO, Clarisse ; SENCADAS, Vitor ; BOTELHO, Gabriela ; RIBELLES, JL G. ; LANCEROS-MÉNDEZ, Senentxu: Electro sprayed poly (vinylidene fluoride) microparticles for tissue engineering applications. In: *Rsc Advances* 4 (2014), Nr. 62, S. 33013–33021
- [46] SMEETS, Annelies ; CLASEN, Christian ; MOOTER, Guy Van d.: Electro spraying of polymer solutions: Study of formulation and process parameters. In: *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 119 (2017), S. 114–124
- [47] LIAO, Y: C.-. H. Loh, M. Tian, R. Wang, AG Fane, Progress in electrospun poly-meric nanofibrous membranes for water treatment: fabrication, modification and applications. In: *Prog. Polym. Sci* 77 (2018), S. 69–94
- [48] ZHANG, Shengchang ; CAMPAGNE, Christine ; SALAÜN, Fabien: Influence of solvent selection in the electro-spraying process of polycaprolactone. In: *Applied Sciences* 9 (2019), Nr. 3, S. 402
- [49] TOPUZ, Fuat ; SATILMIS, Bekir ; UYAR, Tamer: Electrospinning of uniform nanofibers of Polymers of Intrinsic Microporosity (PIM-1): The influence of solution conductivity and relative humidity. In: *Polymer* 178 (2019), S. 121610
- [50] ALEHOSSEINI, Ali ; GHORANI, Behrouz ; SARABI-JAMAB, Mahboobe ; TUCKER, Nick: Principles of electro spraying: A new approach in protection of bioactive compounds in foods. In: *Critical reviews in food science and nutrition* 58 (2018), Nr. 14, S. 2346–2363
- [51] FANG, Wei ; YANG, Sen ; YUAN, Tong-Qi ; CHARLTON, Adam ; SUN, Run-Cang: Effects of various surfactants on alkali lignin electrospinning ability and spun fibers. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56 (2017), Nr. 34, S. 9551–9559
- [52] YAZGAN, G ; POPA, AM ; ROSSI, RM ; MANIURA-WEBER, K ; PUIGMARTÍ-LUIS, J ; CRESPIY, Daniel ; FORTUNATO, G: Tunable release of hydrophilic compounds from hydrophobic nanostructured fibers prepared by emulsion electrospinning. In: *Polymer* 66 (2015), S. 268–276

- [53] ZHOU, Honglei ; SHI, Zhaorong ; WAN, Xi ; FANG, Hualing ; YU, Deng-Guang ; CHEN, Xiaohong ; LIU, Ping: The relationships between process parameters and polymeric nanofibers fabricated using a modified coaxial electrospinning. In: *Nanomaterials* 9 (2019), Nr. 6, S. 843
- [54] JAIN, Era ; SCOTT, Kayla M. ; ZUSTIAK, Silviya P. ; SELL, Scott A.: Fabrication of Polyethylene Glycol-Based Hydrogel Microspheres Through Electrospinning. In: *Macromolecular materials and engineering* 300 (2015), Nr. 8, S. 823–835
- [55] PELIPENKO, Jan ; KRISTL, Julijana ; JANKOVIĆ, Biljana ; BAUMGARTNER, Saša ; KOCBEK, Petra: The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers. In: *International journal of pharmaceutics* 456 (2013), Nr. 1, S. 125–134
- [56] HUANG, Xuewu ; GAO, Jiefeng ; ZHENG, Nan ; LI, Wan ; XUE, Huaiguo ; LI, Robert K.: Influence of humidity and polymer additives on the morphology of hierarchically porous microspheres prepared from non-solvent assisted electrospinning. In: *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects* 517 (2017), S. 17–24
- [57] WANG, Xiao-Xue ; JU, Xiao-Jie ; SUN, Shao-Xing ; XIE, Rui ; WANG, Wei ; LIU, Zhuang ; CHU, Liang-Yin: Monodisperse erythrocyte-sized and acid-soluble chitosan microspheres prepared via electrospinning. In: *RSC Advances* 5 (2015), Nr. 43, S. 34243–34250
- [58] YANG, Guang-Zhi ; LI, Hai-Peng ; YANG, Jun-He ; WAN, Jia ; YU, Deng-Guang: Influence of working temperature on the formation of electrospun polymer nanofibers. In: *Nanoscale research letters* 12 (2017), Nr. 1, S. 1–10
- [59] ZAMANI, Maedeh ; PRABHAKARAN, Molamma P. ; RAMAKRISHNA, Seeram: Advances in drug delivery via electrospun and electrospayed nanomaterials. In: *International journal of nanomedicine* (2013), S. 2997–3017
- [60] ZELENY, John: Instability of electrified liquid surfaces. In: *Physical review* 10 (1917), Nr. 1, S. 1
- [61] ANTON, Formhals: *Process and apparatus for preparing artificial threads*. Oktober 2 1934. – US Patent 1,975,504
- [62] BHARDWAJ, Nandana ; KUNDU, Subhas C.: Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. In: *Biotechnology advances* 28 (2010), Nr. 3, S. 325–347
- [63] MISRA, Asish C. ; LAHANN, Joerg: Progress of multicompartmental particles for medical applications. In: *Advanced healthcare materials* 7 (2018), Nr. 9, S. 1701319
- [64] RAHMANI, Sahar ; ROSS, Astin M. ; PARK, Tae-Hong ; DURMAZ, Hakan ; DISHMAN, Acacia F. ; PRIESKORN, Diane M. ; JONES, Nathan ; ALTSCHULER, Richard A. ; LAHANN, Joerg: Dual release carriers for cochlear delivery. In: *Advanced healthcare materials* 5 (2016), Nr. 1, S. 94–100
- [65] WU, Yang: Electrohydrodynamic jet 3D printing in biomedical applications. In: *Acta Biomaterialia* 128 (2021), S. 21–41
- [66] BHASKAR, Srijanani ; LAHANN, Joerg: Microstructured materials based on multicompartmental fibers. In: *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009), Nr. 19, S. 6650–6651
- [67] RAHMANI, Sahar ; SAHA, Sampa ; DURMAZ, Hakan ; DONINI, Alessandro ; MISRA, Asish C. ; YOON, Jaewon ; LAHANN, Joerg: Chemically orthogonal three-patch microparticles. In: *Angewandte Chemie* 126 (2014), Nr. 9, S. 2364–2370
- [68] LEE, Kyung J. ; YOON, Jaewon ; RAHMANI, Sahar ; HWANG, Sangyeul ; BHASKAR, Srijanani ; MITRAGOTRI, Samir ; LAHANN, Joerg: Spontaneous shape reconfigurations in multicompartmental microcylinders. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109 (2012), Nr. 40, S. 16057–16062
- [69] RAHMANI, Sahar ; PARK, Tae-Hong ; DISHMAN, Acacia F. ; LAHANN, Joerg: Multimodal delivery of irinotecan from microparticles with two distinct compartments. In: *Journal of controlled release* 172 (2013), Nr. 1, S. 239–245
- [70] YOON, Jaewon ; EYSTER, Tom W. ; MISRA, Asish C. ; LAHANN, Joerg: Cardiomyocyte-driven actuation in biohybrid microcylinders. In: *Advanced Materials* 27 (2015), Nr. 30, S. 4509–4515
- [71] LEE, Kyung J. ; PARK, Tae-Hong ; HWANG, Sangyeul ; YOON, Jaewon ; LAHANN, Joerg: Janus-core and shell microfibers. In: *Langmuir* 29 (2013), Nr. 20, S. 6181–6186
- [72] ROH, Kyung-Ho ; MARTIN, David C. ; LAHANN, Joerg: Triphasic nanocolloids. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), Nr. 21, S. 6796–6797

- [73] BHASKAR, Srijanani ; POLLOCK, Kelly M. ; YOSHIDA, Mutsumi ; LAHANN, Joerg: Towards designer micro-particles: simultaneous control of anisotropy, shape, and size. In: *Small* 6 (2010), Nr. 3, S. 404–411
- [74] JIN, Yingshi ; HWANG, Junphil ; HAN, Mi-Kyung ; SHON, Wonhyuk ; RHYEE, Jong-Soo ; KIM, Sung-Jin: Size-Controlled Au–Cu₂Se Core–Shell Nanoparticles and Their Thermoelectric Properties. In: *ACS applied materials & interfaces* 12 (2020), Nr. 32, S. 36589–36599
- [75] HWANG, Yoon K. ; JEONG, Unyong ; CHO, Eun C.: Production of uniform-sized polymer core- shell microcapsules by coaxial electrospinning. In: *Langmuir* 24 (2008), Nr. 6, S. 2446–2451
- [76] FAROOK, U ; STRIDE, Eleanor ; EDIRISINGHE, MJ: Stability of microbubbles prepared by co-axial electrohydrodynamic atomisation. In: *European Biophysics Journal* 38 (2009), S. 713–718
- [77] FAROOK, U ; STRIDE, Eleanor ; EDIRISINGHE, MJ ; MOALEJI, R: Microbubbling by co-axial electrohydrodynamic atomization. In: *Medical & biological engineering & computing* 45 (2007), S. 781–789
- [78] ENAYATI, Marjan ; AHMAD, Zeeshan ; STRIDE, Eleanor ; EDIRISINGHE, Mohan: One-step electrohydrodynamic production of drug-loaded micro-and nanoparticles. In: *Journal of the Royal Society Interface* 7 (2010), Nr. 45, S. 667–675
- [79] ZHANG, Leilei ; HUANG, Jiwei ; SI, Ting ; XU, Ronald X.: Coaxial electrospinning of microparticles and nanoparticles for biomedical applications. In: *Expert review of medical devices* 9 (2012), Nr. 6, S. 595–612
- [80] XIE, Jingwei ; NG, Wei J. ; LEE, Lai Y. ; WANG, Chi-Hwa: Encapsulation of protein drugs in biodegradable microparticles by co-axial electrospinning. In: *Journal of colloid and interface science* 317 (2008), Nr. 2, S. 469–476
- [81] NIE, Hemin ; FU, Yilong ; WANG, Chi-Hwa: Paclitaxel and suramin-loaded core/shell microspheres in the treatment of brain tumors. In: *Biomaterials* 31 (2010), Nr. 33, S. 8732–8740
- [82] WU, Yun ; LI, Lei ; MAO, Yicheng ; LEE, Ly J.: Static micromixer–coaxial electrospinning synthesis of theranostic lipoplexes. In: *ACS nano* 6 (2012), Nr. 3, S. 2245–2252
- [83] ZHANG, Shaoling ; KAWAKAMI, Kohsaku ; YAMAMOTO, Marina ; MASAOKA, Yoshie ; KATAOKA, Makoto ; YAMASHITA, Shinji ; SAKUMA, Shinji: Coaxial electrospinning formulations for improving oral absorption of a poorly water-soluble drug. In: *Molecular pharmaceuticals* 8 (2011), Nr. 3, S. 807–813
- [84] LEE, Yi-Hsuan ; MEI, Fan ; BAI, Meng-Yi ; ZHAO, Suling ; CHEN, Da-Ren: Release profile characteristics of biodegradable-polymer-coated drug particles fabricated by dual-capillary electrospinning. In: *Journal of controlled Release* 145 (2010), Nr. 1, S. 58–65
- [85] AHMAD, Zeeshan ; ZHANG, HB ; FAROOK, U ; EDIRISINGHE, M ; STRIDE, E ; COLOMBO, P: Generation of multilayered structures for biomedical applications using a novel tri-needle coaxial device and electrohydrodynamic flow. In: *Journal of the Royal Society Interface* 5 (2008), Nr. 27, S. 1255–1261
- [86] KIM, Woojin ; KIM, Sang S.: Multishell encapsulation using a triple coaxial electrospinning system. In: *Analytical Chemistry* 82 (2010), Nr. 11, S. 4644–4647
- [87] VIJAYAVENKATARAMAN, Sanjairaj ; ZHANG, Shuo ; LU, Wen F. ; FUH, Jerry Ying H.: Electrohydrodynamic-jetting (EHD-jet) 3D-printed functionally graded scaffolds for tissue engineering applications. In: *Journal of Materials Research* 33 (2018), Nr. 14, S. 1999–2011
- [88] MOON, Seongjun ; JONES, Michael S. ; SEO, Eunbyeol ; LEE, Jaeyu ; LAHANN, Lucas ; JORDAHL, Jacob H. ; LEE, Kyung J. ; LAHANN, Joerg: 3D jet writing of mechanically actuated tandem scaffolds. In: *Science advances* 7 (2021), Nr. 16, S. eabf5289
- [89] CU, Katharina ; STEIER, Anke ; KLAIBER, Marvin ; FRANZREB, Matthias ; LAHANN, Joerg: Directed Particle Transport via Reconfigurable Fiber Networks. In: *Advanced Functional Materials* 32 (2022), Nr. 35, S. 2204080
- [90] AUGUSTINE, Robin ; KALARIKKAL, Nandakumar ; THOMAS, Sabu: Clogging-free electrospinning of polycaprolactone using acetic acid/acetone mixture. In: *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 55 (2016), Nr. 5, S. 518–529
- [91] KANJANAPONGKUL, Kobsak ; WONGSASULAK, Saowakon ; YOOVIDHYA, Tipaporn: Investigation and prevention of clogging during electrospinning of zein solution. In: *Journal of applied polymer science* 118 (2010), Nr. 3, S. 1821–1829

- [92] DELANNOY, P-E ; RIOU, B ; BROUSSE, T ; LE BIDEAU, J ; GUYOMARD, D ; LESTRIEZ, B: Ink-jet printed porous composite LiFePO₄ electrode from aqueous suspension for microbatteries. In: *Journal of Power Sources* 287 (2015), S. 261–268
- [93] HWANG, Sangyeul ; ROH, Kyung-Ho ; LIM, Dong W. ; WANG, Guoyu ; UHER, Ctirad ; LAHANN, Joerg: Anisotropic hybrid particles based on electrohydrodynamic co-jetting of nanoparticle suspensions. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010), Nr. 38, S. 11894–11899
- [94] LIM, Dong W. ; HWANG, Sangyeul ; UZUN, Oktay ; STELLACCI, Francesco ; LAHANN, Joerg: Compartmentalization of Gold Nanocrystals in Polymer Microparticles using Electrohydrodynamic Co-Jetting. In: *Macromolecular rapid communications* 31 (2010), Nr. 2, S. 176–182
- [95] SALMAN, Agba D. ; HOUNSLOW, Michael ; SEVILLE, Jonathan P.: *Granulation*. Elsevier, 2006
- [96] SCHATT, Werner ; WIETERS, Klaus-Peter ; KIEBACK, Bernd: *Pulvermetallurgie: technologien und werkstoffe*. Springer, 2007
- [97] SCHMIDT, Helmut K.: *Nanochemie: Oberflächentechnik über chemische Verfahren mit Nanotechnologie*. (2002)
- [98] PIETSCHMANN, Judith: *Industrielle Pulverbeschichtung*. Bd. 3. Springer, 2010
- [99] KALLENBACH, Eberhard ; EICK, Rüdiger ; STRÖHLA, Tom ; FEINDT, Karsten ; KALLENBACH, Matthias ; RADLER, Oliver: *Elektromagnete: Grundlagen, Berechnung, Entwurf und Anwendung*. Springer-Verlag, 2018
- [100] MESCHEDER, Dieter: *Gerthsen physik*. Springer, 2006
- [101] MICHALOWSKY, Lothar: *Magnettechnik: Grundlagen, Werkstoffe, Anwendungen*. Vulkan-Verlag GmbH, 2006
- [102] GRIFFITHS, David J.: *Elektrodynamik*. Pearson Deutschland GmbH, 2011
- [103] SVOBODA, Jan: *Magnetic techniques for the treatment of materials*. Springer Science & Business Media, 2004
- [104] EICK, Rüdiger ; QUENDT, Peer ; STRÖHLA, Tom ; FEINDT, Karsten ; KALLENBACH, Matthias: *Elektromagnete: Grundlagen, Berechnung, Entwurf und Anwendung; mit... 34 Tabellen*. Springer-Verlag, 2008
- [105] WERTHER, J.: *Fluidized-Bed Reactors*. Wiley Online Library, 2007
- [106] BAEHR, Hans D. ; STEPHAN, Karl: *Wärme-und stoffübertragung*. Bd. 7. Springer, 1994
- [107] SCHULZE, Dietmar ; SCHULZE, Dietmar: Beispiele gemessener Fließeigenschaften. In: *Pulver und Schüttgüter: Fließeigenschaften und Handhabung* (2014), S. 249–268
- [108] GRUHN, Günter: *ABC Verfahrenstechnik: mit 116 Tab. ue Anh*. Dt. Verlag fuer Grundstoffindustrie, 1979
- [109] KUNII, Daizo ; LEVENSPIEL, Octave: *Fluidization engineering*. Butterworth-Heinemann, 1991
- [110] DAIZO, K. ; LEVENSPIEL, O.: *Fluidization engineering*. Stoneham, MA (United States); Butterworth Publishers, 1991
- [111] WERTHER, Joachim: Grundlagen der Wirbelschichttechnik. In: *Chemie Ingenieur Technik* 54 (1982), Nr. 10, S. 876–883
- [112] WERTHER, Joachim: Strömungsmechanische Grundlagen der Wirbelschichttechnik. In: *Chemie Ingenieur Technik* 49 (1977), Nr. 3, S. 193–202
- [113] BAEHR, Hans D. ; STEPHAN, Karl: *Wärme-und stoffübertragung*. Bd. 10. Springer, 2019
- [114] WERTHER, Joachim: Fluidized-bed reactors. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* (2000)
- [115] ULLMANN, F. u. a.: *Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie*. Verlag Chemie, 1972
- [116] GRASSMANN, Peter ; WIDMER, Fritz: *Einführung in die thermische Verfahrenstechnik*. de Gruyter, 1974
- [117] HILGRAF, Peter ; HILGRAF, Peter: Grundlagen der pneumatischen Förderung. In: *Pneumatische Förderung: Grundlagen, Auslegung und Betrieb von Anlagen* (2019), S. 109–232
- [118] SIEGELL, J.H.: Early studies of magnetized-fluidized beds. In: *Powder technology* 57 (1989), Nr. 3, S. 213–220
- [119] REICHERT, C.: *Hydrodynamische und kinetische Untersuchungen zum verfahrenstechnischen Einsatz magnetischer Partikel in Kombination mit magnetischen Wechselfeldern*, Diss., 2004

- [120] LIU, Y.A. ; HAMBY, R.K. ; COLBERG, R. D.: Fundamental and practical developments of magnetofluidized beds: A review. In: *Powder Technology* 64 (1991), Nr. 1, S. 3 – 41. – ISSN 0032–5910
- [121] SIEGELL, J.H.: Liquid-fluidized magnetically stabilized beds. In: *Powder Technology* 52 (1987), Nr. 2, S. 139 – 148. – ISSN 0032–5910
- [122] NIXON, L ; KOVAL, CA ; XU, L ; NOBLE, RD ; SLAFF, GS: The effects of magnetic stabilization on the structure and performance of liquid fluidized beds. In: *Bioseparation* 2 (1991), Nr. 4, S. 217–230
- [123] SEIBERT, K. D. ; BURNS, M. A.: Effect of Hydrodynamic and Magnetic Stabilization on Fluidized-Bed Adsorption. In: *Biotechnology progress* 14 (1998), Nr. 5, S. 749–755
- [124] FAN, M. ; CHEN, Q. ; ZHAO, Y. ; GUAN, Z. L. Y. ; LI, B.: Magnetically stabilized fluidized beds for fine coal separation. In: *Powder Technology* 123 (2002), Nr. 2, S. 208–211
- [125] MOFFAT, G. ; WILLIAMS, R.A. ; WEBB, C. ; STIRLING, R.: Enzyme Hydrolysis in a Magnetically Stabilized Fluidized Bed Reactor (MSFBR). In: *ICHEME Research Event* (1995), S. 989–991
- [126] BAHAR, T. ; ÇELEBI, S. S.: Performance of immobilized glucoamylase in a magnetically stabilized fluidized bed reactor (MSFBR). In: *Enzyme and Microbial Technology* 26 (2000), Nr. 1, S. 28–33
- [127] AL-QODAH, Z.: Antibiotics production in a fluidized bed reactor utilizing a transverse magnetic field. In: *Bioprocess and Biosystems Engineering* 22 (2000), Nr. 4, S. 299–308
- [128] HERSHLER, A.: *Fluid treating method and apparatus*. November 23 1965. – US Patent 3,219,318
- [129] HERSHLER, A.: *Method for the production and control of fluidized beds*. April 22 1969. – US Patent 3,439,899
- [130] RICHARDSON, W.N. F. und Z. F. und Zaki: Sedimentation and Fluidisation: Part I. In: *Trans Instn. Chem. Engrs.* 32 (1954), S. 32 – 35
- [131] LIVINGSTON, A.G. ; NOBLE, J.B.: Mass transfer in liquid-solid fluidized beds of ion exchange resins at low Reynolds numbers. In: *Chemical engineering science* 48 (1993), Nr. 6, S. 1174–1178
- [132] KOLOINI, T. ; SOPČIČ, M. ; ŽUMER, M.: Mass transfer in liquid-fluidized beds at low Reynolds numbers. In: *Chemical Engineering Science* 32 (1977), Nr. 6, S. 637–641
- [133] RAHMANT, K. ; STREAT, M.: Mass transfer in liquid fluidized beds of ion exchange particles. In: *Chemical Engineering Science* 36 (1981), Nr. 2, S. 293–300
- [134] AGARWAL, P. K.: Transport phenomena in multi-particle systems-II. Particle-fluid heat and mass transfer. In: *Chemical Engineering Science* 43 (1988), Nr. 9, S. 2501–2510
- [135] FLEISCHMANN, M ; OLDFIELD, JW ; PORTER, DF: Fluidised bed electrodes: Part III. The cathodic reduction of oxygen on silver in a fluidised bed electrode. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 29 (1971), Nr. 2, S. 241–253
- [136] PICKETT, DJ: An approximate design relationship for a fluidized bed electrode operating under conditions of mass transfer control. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 5 (1975), Nr. 2, S. 101–103
- [137] LEE, M. ; JENG, D.R. ; WITT, K.J.: Laminar Boundary Layer Transfer over Rotating Bodies in Forced Flow. In: *ASME - Journal of Heat Transfer* 100 (1978), Nr. 3, S. 496–502. <http://dx.doi.org/10.1115/1.3450837>. – DOI 10.1115/1.3450837
- [138] WILHELM, R.H. ; KWAWK, M.: Fluidization of solid particles. In: *Chemical Engineering Progress* 44 (1948), S. 201–218
- [139] VETTER, K. J.: *Elektrochemische Kinetik*. Springer-Verlag, 2013
- [140] DORFMÜLLER, Th. ; KLEINERMANN, K. (Hrsg.): *Lehrbuch der Experimentalphysik*. Bd. 5: Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten. 2., überarb. Aufl. Berlin [u.a.] : de Gruyter, 2006. – ISBN 3–11–017484–7; 978–3–11–017484–7
- [141] HAMANN, C. H. ; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie*. 4., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2005. – ISBN 3–527–31068–1; 978–3–527–31068–5
- [142] HOLZE, R.: *Leitfaden der Elektrochemie*. Springer-Verlag, 2013
- [143] TEETZ, Tobias: Experimentelle Elektrochemie. In: *Experimentelle Elektrochemie*. De Gruyter, 2017

- [144] LAVIRON, E.: Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 52 (1974), Nr. 3, S. 355 – 393. – ISSN 0022–0728
- [145] LAVIRON, E.: Surface linear potential sweep voltammetry: Equation of the peaks for a reversible reaction when interactions between the adsorbed molecules are taken into account. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 52 (1974), Nr. 3, S. 395 – 402. – ISSN 0022–0728
- [146] ROSS, Ph. N.: Structure sensitivity in the electrocatalytic properties of Pt I. Hydrogen adsorption on low index single crystals and the role of steps. In: *Journal of The Electrochemical Society* 126 (1979), Nr. 1, S. 67–77
- [147] ENKELMANN, V. ; MORRA, B. S. ; KRÖHNKE, C. ; WEGNER, G. ; HEINZE, J.: Structure and properties of cation-radical salts of arenes. II. Crystal structure, phase transitions and analysis of the electrochemical crystallization process of fluoranthenyl cation-radical salts. In: *Chemical Physics* 66 (1982), April, S. 303–313
- [148] FLETCHER, S. ; HALLIDAY, C.S. ; GATES, D. ; WESTCOTT, M. ; LWIN, T. ; NELSON, G.: The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 159 (1983), Nr. 2, S. 267 – 285. – ISSN 0022–0728
- [149] KORYTA, J. ; VANYSEK, P.: In: *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering* 12 (1981), 113 S.
- [150] MORRISON, S. R.: *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*. New York : Plenum Pr., 1980. – ISBN 0–306–40524–5
- [151] KOHL, P. A. ; BARD, A. J.: Semiconductor Electrodes XVIII. Liquid Junction Photovoltaic Cells Based on Electrodes and Acetonitrile Solutions. In: *Journal of The Electrochemical Society* 126 (1979), Nr. 4, S. 603–608
- [152] HEINZE, J.: Cyclovoltammetrie - die Spektroskopie des Elektrochemikers. In: *Angewandte Chemie* 96 (1984), Nr. 11, S. 823–840. – ISSN 1521–3757
- [153] HEINEMAN, W. R. ; KISSINGER, P. T.: Cyclic voltammetry. In: *Journal of Chemical Education* 60 (1983), S. 702–706
- [154] HIKL, O. ; SCHAEFER, A. ; NOWITZKI, T.: *Praktikum zur Vorlesung Elektrochemie und Grenzflächen, Physikalische Chemie IV*. 3. überarbeitete Version. Uni Bremen, 2005
- [155] DASSLER, Adolf: *Elektrochemie und ihre physikalisch-chemischen Grundlagen: Von Adolf Dassler*. 1950
- [156] FLEISCHMANN, M ; OLDFIELD, JW: Fluidised bed electrodes: Part I. Polarisation predicted by simplified models. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 29 (1971), Nr. 2, S. 211–230
- [157] PICKETT, DJ ; STANMORE, BR: An experimental study of a single layer packed bed cathode in an electrochemical flow reactor. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 5 (1975), Nr. 2, S. 95–99
- [158] SCHMIDT, Volkmar M.: *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*. John Wiley & Sons, 2012
- [159] HERTWIG, Klaus ; MARTENS, Lothar ; HAMEL, Christof: Chemische Verfahrenstechnik. In: *Chemische Verfahrenstechnik*. De Gruyter Oldenbourg, 2018
- [160] KREYSA, Gerhard ; HEITZ, Ewald: Reaktions-und verfahrenstechnische Aspekte elektrochemischer Fest-und Wirbelbett-Zellen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 48 (1976), Nr. 10, S. 852–860
- [161] BERENT, T ; FELLS, I ; MASON, R: Fluidized Bed Fuel Cell Electrodes. In: *Nature* 223 (1969), Nr. 5210, S. 1054–1055
- [162] HIDDLESTON, JN ; DOUGLAS, AF: Current/potential relationships and potential distribution in fluidized bed electrodes. In: *Electrochimica Acta* 15 (1970), Nr. 3, S. 431–443
- [163] ZHANG, Z ; HAO, X ; YU, Q: Research progress in fluidized bed electrochemical reactor. In: *Modern Chemical Industry* 27 (2007), Nr. 1, S. 18
- [164] KAZDOBIN, K ; SHVAB, N ; TSAPAKH, S: Scaling-up of fluidized-bed electrochemical reactors. In: *Chemical Engineering Journal* 79 (2000), Nr. 3, S. 203–209
- [165] TSCHÖPE, André ; FRANZREB, Matthias: Influence of non-conducting suspended solids onto the efficiency of electrochemical reactors using fluidized bed electrodes. In: *Chemical Engineering Journal* 424 (2021), S. 130322

- [166] KREYSA, G ; PIONTECK, S ; HEITZ, E: Comparative investigations of packed and fluidized bed electrodes with non-conducting and conducting particles. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 5 (1975), Nr. 4, S. 305–312
- [167] FLEISCHMANN, M ; OLDFIELD, JW ; TENNAKON, L: Fluidized bed electrodes Part IV. Electrodeposition of copper in a fluidized bed of copper-coated spheres. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 1 (1971), S. 103–112
- [168] FLEISCHMANN, M ; OLDFIELD, JW: Fluidised bed electrodes: Part II. The effective resistivity of the discontinuous metal phase. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 29 (1971), Nr. 2, S. 231–240
- [169] DUBROVSKY, M ; EVANS, JW: An investigation of fluidized bed electrowinning of cobalt using 50 and 1000 amp cells. In: *Metallurgical Transactions B* 13 (1982), S. 293–301
- [170] SHERWOOD, WG ; QUENEAU, PB ; NIKOLIC, C ; HODGES, DR: Fluid bed electrolysis of nickel. In: *Metallurgical Transactions B* 10 (1979), S. 659–666
- [171] HUH, T ; EVANS, JW ; CAREY, CD: The fluidized bed electrowinning of silver. In: *Metallurgical Transactions B* 14 (1983), S. 353–357
- [172] VERMA, A ; EVANS, JW ; SALAS-MORALES, Juan C.: Spouted bed electrowinning of zinc: Part II. Investigations of the dynamics of particles in large thin spouted beds. In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 28 (1997), S. 69–79
- [173] SALAS-MORALES, Juan C. ; EVANS, JW ; NEWMAN, OMG ; ADCOCK, PA: Spouted bed electrowinning of zinc: Part I. Laboratory-scale electrowinning experiments. In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 28 (1997), S. 59–68
- [174] GOODRIDGE, F ; VANCE, CJ: The electrowinning of zinc using a circulating bed electrode. In: *Electrochimica Acta* 22 (1977), Nr. 10, S. 1073–1076
- [175] CHU, AKP ; FLEISCHMANN, M ; HILLS, GJ: Packed bed electrodes. I. The electrochemical extraction of copper ions from dilute aqueous solutions. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 4 (1974), S. 323–330
- [176] ZHANG, Jubing ; ZHONG, Zhaoping ; SHEN, Dekui ; XIAO, Jianmin ; FU, Zongming ; ZHANG, Huiyan ; ZHAO, Jinxiao ; LI, Weiling ; YANG, Min: Characteristics of a fluidized bed electrode for a direct carbon fuel cell anode. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), Nr. 6, S. 3054–3059
- [177] MATSUNO, Yasunari ; TSUTSUMI, Atsushi ; YOSHIDA, Kunio: Improvement in electrode performance of three-phase fluidized-bed electrodes for an alkaline fuel cell cathode. In: *International journal of hydrogen energy* 22 (1997), Nr. 6, S. 615–620
- [178] MATSUNO, Yasunari ; SUZAWA, Kentaro ; TSUTSUMI, Atsushi ; YOSHIDA, Kunio: Characteristics of three-phase fluidized-bed electrodes for an alkaline fuel cell cathode. In: *International journal of hydrogen energy* 21 (1996), Nr. 3, S. 195–199
- [179] HU, Xlen ; BAUTLSTA, Renato G.: Fluidized bed electrowinning of chromium from very dilute solutions. In: *Separation Science and Technology* 23 (1988), Nr. 12-13, S. 1989–2003
- [180] SEKINE, Isao ; ISHII, Hiroyuki: Electrolytic recovery of silver from photographic fixing solutions with a fluidized bed electrode. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 59 (1986), Nr. 2, S. 551–556
- [181] ROMA, Miquel B.: *Method, a system and a reactor for electrochemically purifying water*. Mai 9 2019. – US Patent App. 16/309,716
- [182] MARCHESIELLO, M ; THIVEL, P-X: Electrochemical antiscaling treatment using a fluidized bed. In: *Separation and Purification Technology* 194 (2018), S. 480–487
- [183] KLAIBER, Marvin ; TSCHÖPE, André ; CU, Katharina ; WAIBEL, Isabel ; HEISSLER, Stefan ; FRANZREB, Matthias ; LAHANN, Jörg: Multifunctional Core-Shell Particle Electrodes for Application in Fluidized Bed Reactors. In: *ACS Applied Engineering Materials* (2022)
- [184] FLANDERS, P. J.: An Alternating-Gradient Magnetometer. In: *Journal of Applied Physics* 63 (1988), Nr. 8, S. 3940–3945
- [185] NEIS, U. ; TIEHM, A.: Particle size analysis in primary and secondary waste water effluents. In: *Water Science and Technology* 36 (1997), Nr. 4, S. 151–158

- [186] GOOSSENS, D.: Techniques to measure grain-size distributions of loamy sediments: a comparative study of ten instruments for wet analysis. In: *Sedimentology* 55 (2008), Nr. 1, S. 65–96
- [187] LONG, Derek A.: Raman spectroscopy. In: *New York* 1 (1977)
- [188] ROSS, Philip N.: Structure sensitivity in the electrocatalytic properties of Pt: I. Hydrogen adsorption on low index single crystals and the role of steps. In: *Journal of The Electrochemical Society* 126 (1979), Nr. 1, S. 67
- [189] LAVIRON, E: Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 52 (1974), Nr. 3, S. 355–393
- [190] LAVIRON, E: Surface linear potential sweep voltammetry: Equation of the peaks for a reversible reaction when interactions between the adsorbed molecules are taken into account. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 52 (1974), Nr. 3, S. 395–402
- [191] WENDT, Hartmut ; KREYSA, Gerhard: *Electrochemical engineering: science and technology in chemical and other industries*. Springer Science & Business Media, 1999
- [192] HAUSMANN, R ; REICHERT, C ; FRANZREB, M ; HÖLL, WH: Liquid-phase mass transfer of magnetic ion exchangers in magnetically influenced fluidized beds: II. AC fields. In: *Reactive and Functional Polymers* 60 (2004), S. 17–26
- [193] EIDEM, Per A. ; RUNDE, Magne ; TANGSTAD, Merete ; BAKKEN, Jon A. ; ZHOU, ZY ; YU, AB: Effect of contact resistance on bulk resistivity of dry coke beds. In: *Metallurgical and materials transactions B* 40 (2009), S. 388–396
- [194] GARSCHAGEN, H ; KIMPEL, W ; WEISE, J: Bestimmung mit Kaliumhexacyanoferrat (III). In: *Elemente der Sechsten Nebengruppe: Chrom* (1958), S. 206–210
- [195] SCHNEIDER, Michael ; TSCHÖPE, André ; HANSELMANN, Doris ; BALLWEG, Thomas ; GELLERMANN, Carsten ; FRANZREB, Matthias ; MANDEL, Karl: Adsorber particles with magnetically-supported improved electrochemical conversion behavior for waste water treatment processes. In: *Particle & Particle Systems Characterization* 37 (2020), Nr. 2, S. 1900487
- [196] LEE, Kyung J. ; YOON, Jaewon ; LAHANN, Joerg: Recent advances with anisotropic particles. In: *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 16 (2011), Nr. 3, S. 195–202
- [197] LI, Ming ; DU, Wenchao ; ELWANY, Alaa ; PEI, Zhijian ; MA, Chao: Metal binder jetting additive manufacturing: a literature review. In: *Journal of Manufacturing Science and Engineering* 142 (2020), Nr. 9
- [198] HOLLEMAN, Arnold F. ; WIBERG, Nils: *Grundlagen und Hauptgruppenelemente*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2016
- [199] GREENWOOD, N. N.: *Chemie der Elemente / N. N. Greenwood ; A. Earnshaw*. 1. Aufl. Weinheim : VCH, 1988. – ISBN 3–527–26169–9
- [200] CAHILL, Lucas C. ; FUJIMOTO, James G. ; GIACOMELLI, Michael G. ; YOSHITAKE, Tadayuki ; WU, Yubo ; LIN, Douglas I. ; YE, Huihui ; CARRASCO-ZEVALLOS, Oscar M. ; WAGNER, Andrew A. ; ROSEN, Seymour: Comparing histologic evaluation of prostate tissue using nonlinear microscopy and paraffin H&E: a pilot study. In: *Modern Pathology* 32 (2019), Nr. 8, S. 1158–1167
- [201] PRAKASH, Jai ; PIVIN, JC ; SWART, HC: Noble metal nanoparticles embedding into polymeric materials: From fundamentals to applications. In: *Advances in colloid and interface science* 226 (2015), S. 187–202
- [202] OORSCHOT, Viola ; WIT, Heidi de ; ANNAERT, Wim G. ; KLUMPERMAN, Judith: A novel flat-embedding method to prepare ultrathin cryosections from cultured cells in their in situ orientation. In: *Journal of Histochemistry & Cytochemistry* 50 (2002), Nr. 8, S. 1067–1080
- [203] *GESTIS-Stoffdatenbank*. online. <https://www.dguv.de/ifa/GESTIS/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp> digi-link: 7461; Quelldatenbank: digilink ; DE-A96; Zugangsinformationen: Frei zugänglich; Von der Bibliothek teilweise lizenziert
- [204] KAISER, Wolfgang: *Kunststoffchemie für Ingenieure: von der Synthese bis zur Anwendung*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2021
- [205] TRASATTI, S ; PETRII, OA: Real surface area measurements in electrochemistry. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 327 (1992), Nr. 1-2, S. 353–376

- [206] RABOLT, JF ; SCHLOTTER, NE ; SWALEN, JD: Spectroscopic studies of thin film polymer laminates using Raman spectroscopy and integrated optics. In: *The Journal of Physical Chemistry* 85 (1981), Nr. 26, S. 4141–4144
- [207] CUESTA, A ; DHAMELINCOURT, P ; LAUREYNS, J ; MARTINEZ-ALONSO, A ; TASCÓN, JM D.: Raman microprobe studies on carbon materials. In: *Carbon* 32 (1994), Nr. 8, S. 1523–1532
- [208] CRAWFORD, Roy J. ; THRONE, James L.: *Rotational molding technology*. William Andrew, 2001
- [209] LANDIS, Eric N. ; KEANE, Denis T.: X-ray microtomography. In: *Materials characterization* 61 (2010), Nr. 12, S. 1305–1316
- [210] SLADE, Paul G.: *Electrical contacts: principles and applications*. CRC press, 2017
- [211] EIDEM, Per A. ; TANGSTAD, M ; BAKKEN, Jon A.: Determination of electrical resistivity of dry coke beds. In: *Metallurgical and materials transactions B* 39 (2008), S. 7–15
- [212] DOWNING, JH ; URBAN, L: Electrical Conduction in Submerged Arc Furnaces. In: *JOM* 18 (1966), Nr. 3, S. 337–344
- [213] DIJS, DJ** HM* & S. HM* & Smith: Factors affecting the resistivity and reactivity of carbonaceous reducing agents for the electric-smelting industry. In: *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy* 80 (1980), Nr. 8, S. 286–296
- [214] AGGARWAL, RK ; BHATIA, G: A comparative study of the electrical resistivities of different finely divided carbon materials under compression. In: *Journal of Materials Science* 16 (1981), S. 1126–1130
- [215] CELZARD, A ; MARÊCHÉ, JF ; PAYOT, F ; FURDIN, G: Electrical conductivity of carbonaceous powders. In: *Carbon* 40 (2002), Nr. 15, S. 2801–2815
- [216] LEE, Juhan ; CHOUDHURY, Soumyadip ; WEINGARTH, Daniel ; KIM, Daekyu ; PRESSER, Volker: High performance hybrid energy storage with potassium ferricyanide redox electrolyte. In: *ACS applied materials & interfaces* 8 (2016), Nr. 36, S. 23676–23687
- [217] NIU, Wen-Jun ; ZHU, Rong-Hui ; COSNIER, Serge ; ZHANG, Xue-Ji ; SHAN, Dan: Ferrocyanide-ferricyanide redox couple induced electrochemiluminescence amplification of carbon dots for ultrasensitive sensing of glutathione. In: *Analytical chemistry* 87 (2015), Nr. 21, S. 11150–11156
- [218] STIESS, Matthias: *Mechanische Verfahrenstechnik-Partikeltechnologie 1*. Springer-Verlag, 2008
- [219] SUN, Guanglin ; GRACE, John R.: Effect of particle size distribution in different fluidization regimes. In: *AIChE journal* 38 (1992), Nr. 5, S. 716–722
- [220] WEBB, Colin ; KANG, Hong-Ku ; MOFFAT, Gillian ; WILLIAMS, Richard A. ; ESTÉVEZ, Angel-M ; CUÉLLAR, Jorge ; JARAIZ, Eladio ; GALÁN, Miguel-Angel: The magnetically stabilized fluidized bed bioreactor: a tool for improved mass transfer in immobilized enzyme systems? In: *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal* 61 (1996), Nr. 3, S. 241–246
- [221] PFEFFER, Robert ; DAVE, Rajesh N. ; WEI, Dongguang ; RAMLAKHAN, Michelle: Synthesis of engineered particulates with tailored properties using dry particle coating. In: *Powder Technology* 117 (2001), Nr. 1-2, S. 40–67

Anhang

A. Zusätzliche Aufnahmen

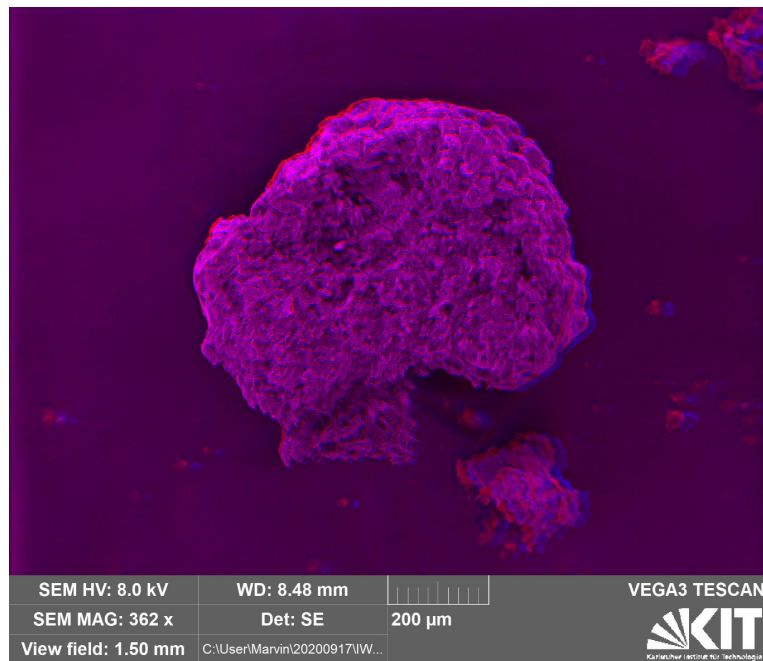


Abbildung A.1.: Anaglyphenbild eines Partikelbruchstücks

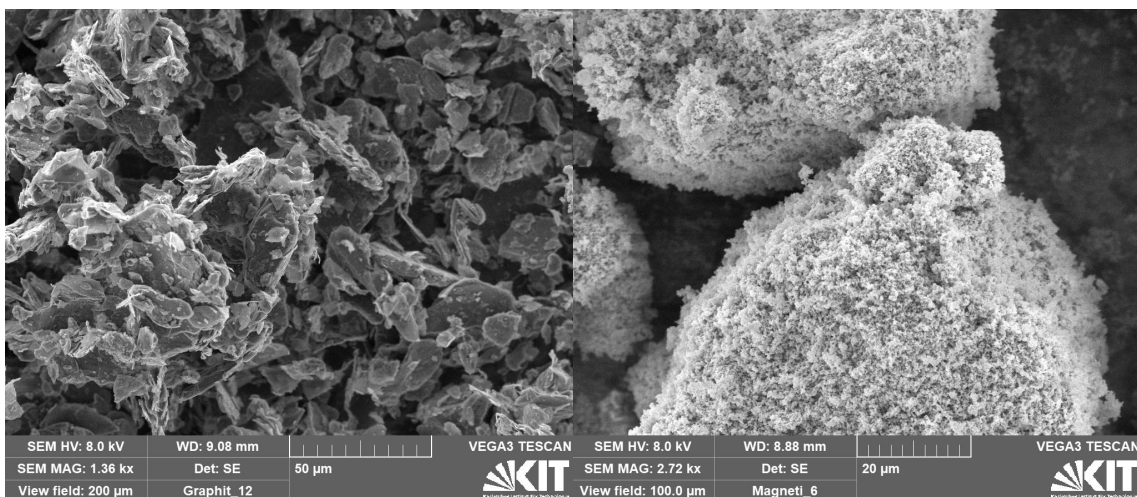


Abbildung A.2.: Sekundärelektronenmikroskopie von Graphit (links) und Eisenoxid (rechts)

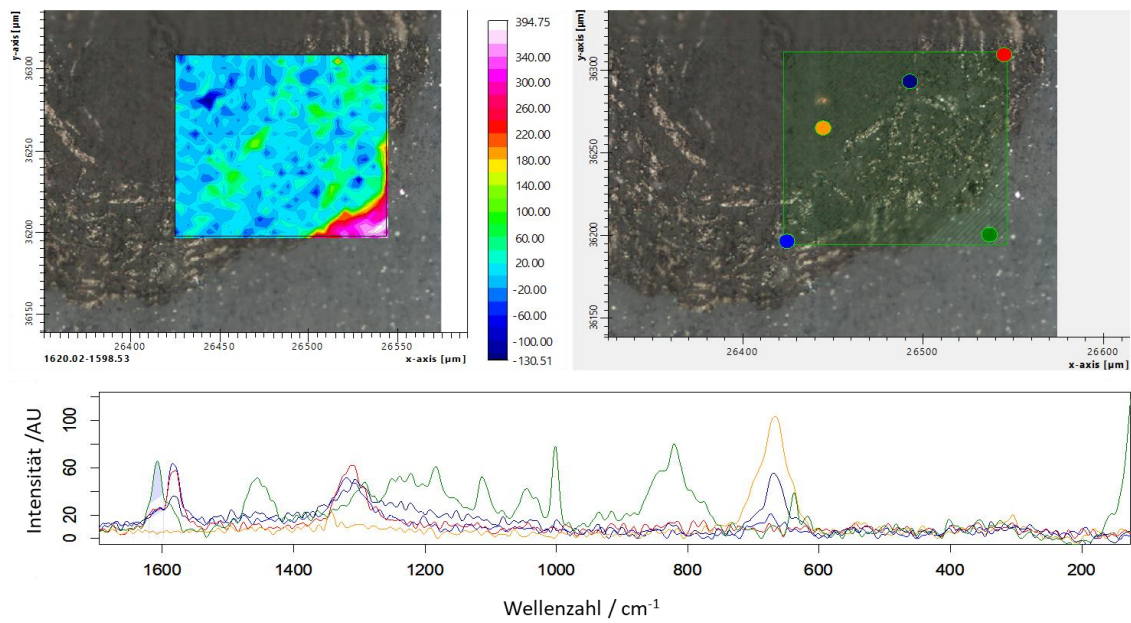


Abbildung A.3.: Raman-Spektroskopie des Epoxidharzes



Abbildung A.4.: Der Siebturm ermöglicht den Einsatz von Wirbelschichten mit definierter Größenverteilung



Abbildung A.5.: Auf dem Beschichtungsmaterial platzierte Suspensionstropfen dringen im Gegensatz zu den gesprühten Tropfen nicht ins Pulver ein.

