

Metalle schneller auflösen

Ein neuer Wasserstoffkatalysator

Rolf Jansen und Patricia Preikschat, Trebur

Unedle Metalle lösen sich in sauren oder alkalischen wässrigen Lösungen unter Wasserstoffentwicklung. Metallauflösung und Wasserstoffentwicklung sind miteinander gekoppelt und gleich schnell. Letztere ist jedoch häufig gehemmt, und die Metallauflösung ist langsamer als möglich. Bringt man zum Beispiel Zink in einem cyanidfreien, alkalischen Elektrolyten mit einem Wasserstoffkatalysator in Kontakt, so läuft die Wasserstoffentwicklung erheblich schneller ab, die Löserate steigt entsprechend.

Katalysatoren werden in der chemischen Technik zum Beispiel bei Hydrierungen und Dehydrierungen, in der Energietechnik als Negative in einer Brennstoffzelle und im Automobil zur Abgasentgiftung eingesetzt. Dabei handelt es sich in den meisten Fällen um Edelmetalle, die sich durch eine besonders hohe Austauschstromdichte der Wasserstoffentwicklung auszeichnen. Seit neuem [1] werden patentierte Wasserstoffkatalysatoren [2] auch für kompakte Zinklösestationen in der konventionellen Galvanotechnik verwendet.

In der heterogenen Katalyse ist nur die Oberfläche des Katalysators relevant. Deshalb reicht es im allgemeinen aus, inerte Trägermaterialien mit den Edelmetallen zu beschichten, zum Beispiel Platin auf Keramikträgern im Abgaskatalysator. In der chemischen Industrie wird häufig auch Nickel eingesetzt, daneben kommen Eisen, Chrom oder Kupfer zum Einsatz.

In jedem Fall ist eine hohe Austauschstromdichte der Wasserstoffentwicklung gefragt. In diesen elektrochemisch meßbaren Parametern gehen der Oberflächenfaktor – je größer die Oberfläche,

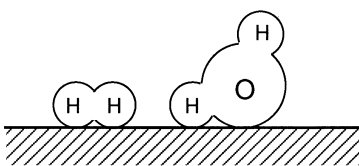
um so höher die Aktivität – sowie stoffspezifische Eigenheiten des verwendeten Materials ein. Platin, Palladium und Iridium besitzen die besten Eigenschaften, aber auch Nickel und Cobalt kommen in Frage (Bild 1).

Neue Schicht

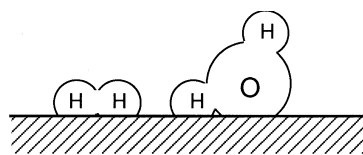
Der neue Wasserstoffkatalysator kann als dünne Schicht (2 µm-10 µm) zum Beispiel auf Stahl galvanisch aufgebracht werden.

Dabei handelt es sich um eine extrem oberflächenreiche dotierte Nickelschicht

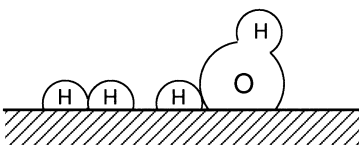
Unterschiedliche Metalle binden Wasserstoff unterschiedlich fest...



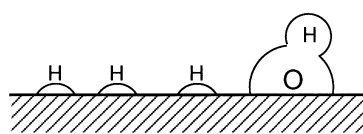
lose Adsorption auf
Hg, Tl, Pb, **Zink**, Cd, Sn, Al...
→ sehr langsame Durchtrittsreaktion
→ sehr schnelle Desorption
• sehr kleine Austauschstromdichte
• sehr langsame Wasserstoffentwicklung



schwache Adsorption auf
Mn, Cu, Cr, **Eisen**, Ag...
→ langsame Durchtrittsreaktion
→ schnelle Desorption
• kleine Austauschstromdichte
• langsame Wasserstoffentwicklung



mittlere Adsorption auf
Nickel, Co, Pd, **Platin**, Ir, Ru, Au...
→ schnelle Durchtrittsreaktion
→ schnelle Desorption
• hohe Austauschstromdichte
• schnelle Wasserstoffentwicklung



starke Adsorption auf
Mo, W, Nb, Ta, **Titan**
→ sehr schnelle Durchtrittsreaktion
→ sehr langsame Desorption
• sehr kleine Austauschstromdichte
• sehr langsame Wasserstoffentwicklung

Bild 1. Die Austauschstromdichte ist die Geschwindigkeit im Gleichgewicht, in der die drei Stufen der Wasserstoffentwicklung in beide Richtungen durchlaufen werden: 1. Durchtritt eines Elektrons vom Metall zum Wassermolekül und Bildung von adsorbiertem atomarem Wasserstoff H_{ad} . 2. Bildung eines H_2 -Moleküls aus zwei H_{ad} (beziehungsweise einem H_{ad} und einem H direkt aus der Durchtrittsreaktion) – immer schnell! 3. Desorption des H_2 -Moleküls

(Bild 2), die deshalb im Vergleich zu einer normalen Nickeloberfläche eine sehr hohe Austauschstromdichte der Wasserstoffentwicklung und damit eine außergewöhnlich gute katalytische Aktivität besitzt.

Verwendung in Zinklöseabteilen

Um in cyanidfreien alkalischen Elektrolyten qualitativ hochwertig verzinken zu können, müssen inerte Anoden und separate Löseabteile eingesetzt werden. In herkömmlichen Löseabteilen ist die Löserate relativ niedrig, deshalb müssen sie sehr groß ausgelegt werden. Häufig ist das eigentliche Verzinkungsbad nur unwesentlich größer als das zugehörige Löseabteil; die Realisierung scheiterte in vielen Fällen an diesem Raumbedarf. Mit dem neuen Wasserstoffkatalysator lassen sich kompakte Löseabteile konstruieren, die auch in eine Nische passen.

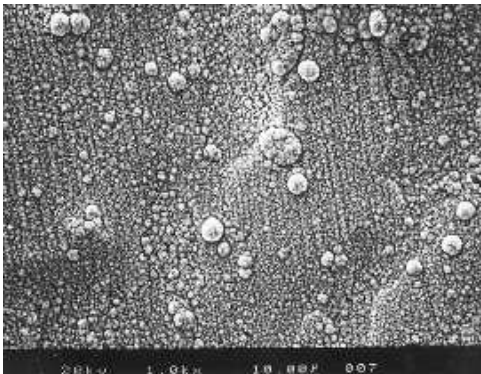
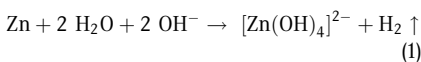


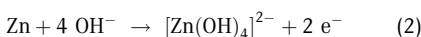
Bild 2. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des neuen Wasserstoffkatalysators bei 1000facher Vergrößerung

Wieso muß man einen Wasserstoffkatalysator einsetzen, um Zink aufzulösen? Zink löst sich im Alkalischen unter Wasserstoffentwicklung auf, weil es in der Spannungsreihe der Elemente negativ vom Wasserstoff steht und ein amphoteres Element ist:

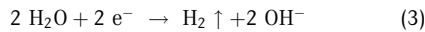


Dabei handelt es sich um eine Redoxreaktion mit einem kathodischen und einem anodischen Teilschritt:

anodische Oxidation



kathodische Reduktion



Ohne Wasserstoffentwicklung findet auch keine Zinkauflösung statt, denn die beiden Teilreaktionen bedingen einander, sie müssen gleichzeitig und mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen.

Zink ist ein Element, an dem die Wasserstoffentwicklung gehemmt ist (Bild 1). Demnach ist auch die Zinkauflösung gehemmt. Zink allein löst sich sogar in stark alkalischem Medium kaum auf. Die Lösekörbe bestehen daher üblicherweise aus Eisen, das im Vergleich zu Zink eine gewisse, wenn auch geringe katalytische Aktivität für die Wasserstoffentwicklung besitzt. Da sich das Zink mit seinem Lösekorb in elektrischem Kontakt befindet, kann der Wasserstoff statt an der Zinkoberfläche an der Eisenoberfläche entstehen, und das Zink löst sich schneller auf.

Mit dem neuen Wasserstoffkatalysator beschichtete Lösekörbe sind viel aktiver als unbeschichtete Eisenkörbe, wie ein Experiment anschaulich zeigt. In Bild 3 ist links ein unbeschichtetes Streckmetall aus Stahl abgebildet und rechts ein gleiches, mit dem Wasserstoffkatalysator beschichtetes Streckmetall im selben alkalischen Zinkelektrolyten (10 g/l Zn, 120 g/l NaOH, 50 g/l Na₂CO₃). Auf beiden befindet sich jeweils eine Zinkanode. Das erste Foto zeigt den Zustand unmittelbar nach Auflegen des Zinkstückes: Es ist noch keine Gasentwicklung zu sehen. Nach fünf Sekunden findet rund um die Zinkanode, aber auch am Rand des katalytisch beschichteten Streckmetalls eine deutliche Wasserstoffentwicklung statt. Nach 10 Sekunden, 15 Sekunden und schließlich 20 Sekunden ist das Katalysatorblech von einem dichten Wasserstoffnebel umgeben, während sich auf dem Eisenblech noch keine Blase zeigt. Selbst nach Stunden und Tagen bleibt der Wasserstoffkatalysator aktiv, während an der Eisenoberfläche auch auf Dauer keine Reaktion erkennbar wird.

Um quantitative Aussagen über die Löseraten zu erhalten, wurden das Zink und der Katalysator im Elektrolyten voneinander getrennt und dafür außerhalb des Elektrolyten elektrisch über ein Amperemeter miteinander kontaktiert. Wie Bild 4 zeigt, bestand die Anordnung aus zwei Zinkplatten (je 4 cm × 6 cm), zwischen die im parallelen Abstand von circa 1 cm ein Stahlblech beziehungsweise

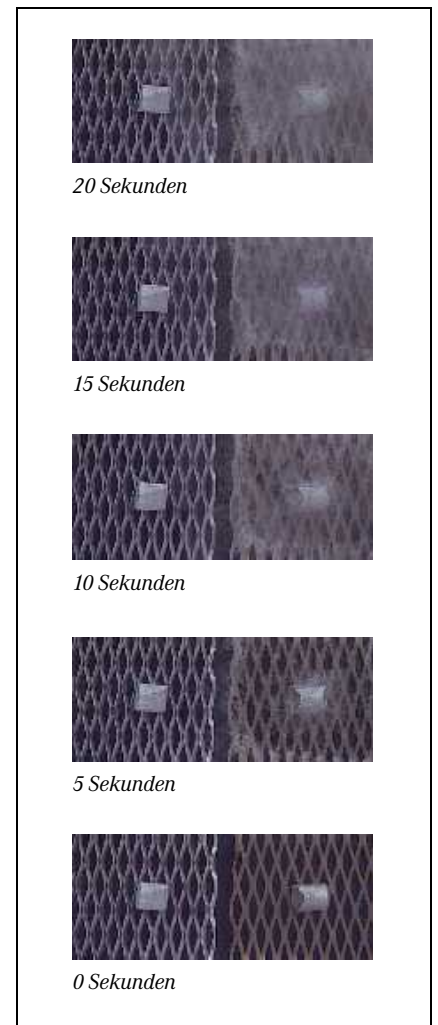


Bild 3. Wasserstoffentwicklung in einem alkalischen cyanidfreien Zinkelektrolyten (10 g/l Zn, 120 g/l NaOH, 50 g/l Na₂CO₃); links: unbeschichtetes Streckmetall (Stahl); rechts: mit dem Wasserstoffkatalysator beschichtetes Streckmetall

ein Katalysatorblech (je 4 cm × 5 cm) eingesetzt wurde.

Der gemessene Strom wurde, über jeweils sieben Stunden aufgezeichnet und zusammen mit den zugehörigen Konzentrationsverläufen des Zinks aufgetragen (Bild 5). Die beiden unteren Kurven zeigen dabei das Verhalten des unbeschichteten Eisens. Die Stromdichte steigt auf 0,16 A/dm² an und fällt im Laufe der Zeit auf 0,03 A/dm² ab. Der Zinkgehalt steigt im gleichen Zeitraum nur unwesentlich von 10,0 g/l auf 10,8 g/l.

Das Verhalten des Wasserstoffkatalysators ist in den oberen Kurven erkennbar. Hier beginnt die Stromdichte bei 2,48 A/dm² und fällt im Laufe der Zeit auf 1,05 A/dm², während der Zinkgehalt von 10 g/l auf 35 g/l ansteigt. Das bedeu-

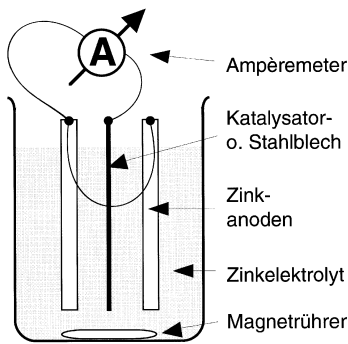


Bild 4. Einfache Meßanordnung zur Bestimmung der Löseraten von Zink im elektrischen Kontakt zu unbeschichtetem Stahl beziehungsweise zum Wasserstoffkatalysator

Energietechnik ist ein weiterer vielversprechender Bereich. Das Material könnte in einer Brennstoffzelle mit alkalischem Elektrolyten als preiswertere Alternative zu platinieren Anoden verwendet werden. Es ist allerdings zu klären, ob die Aktivität auch hierfür ausreichend ist.

Auch die Kathode in einem Zink-Luft-Akkumulator könnte ein interessanter Anwendungsfall sein, da sich das Material ebenfalls katalytisch auf die Sauerstoffreduktion auswirkt.

Der Wasserstoffkatalysator könnte ferner in Wasser-Elektrolysatoren eingesetzt werden. Hierzu muß die Schicht al-

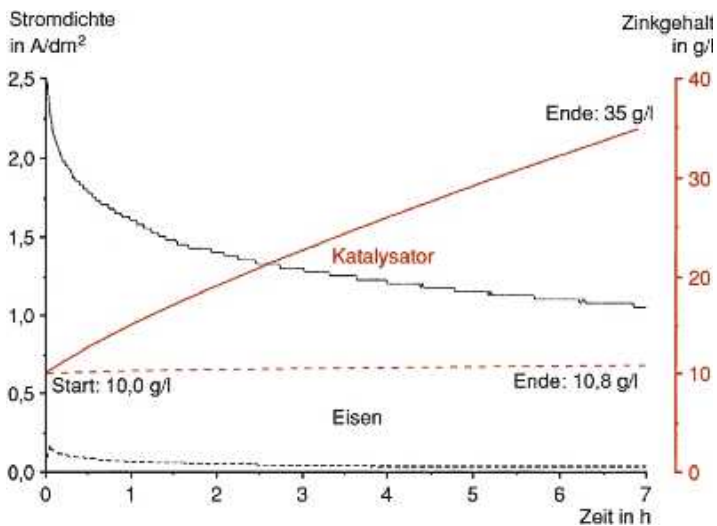


Bild 5. Stromdichte und Zinkgehalt über die Zeit bei der Auflösung von Zink in elektrischem Kontakt mit Eisen (unten, gestrichelte Linie) beziehungsweise mit dem Wasserstoffkatalysator (oben, durchgezogene Linie)

tet, schon im geschlossenen System, also ohne Erneuerung des Elektrolyten durch Umfluten, ist die Aktivität des Wasserstoffkatalysators circa 30fach höher als die des unbeschichteten Eisens.

Andere Anwendungen

Der neue Wasserstoffkatalysator wird bereits in mehreren Anlagen zur cyanidfreien alkalischen Verzinkung erfolgreich zum externen Auflösen von Zink eingesetzt. Er wird auch als inertes Anodenmaterial in den genannten Zinkanlagen benutzt, denn die Zellspannung ist hiermit um bis zu 240 mV geringer als mit Stahlanoden.

Denkbar sind auch andere Anwendungen wie der Einsatz in der chemischen Industrie als Hydrierungskatalysator, denn er ist preisgünstiger als Edelmetalle, sicherer als die pyrophoren Nickelschwämme [3] und aktiver als chemisch vernickelte Trägermaterialien.

lerdings auf ein säurebeständiges Trägermaterial aufgebracht werden.

Literatur

- 1 R. Jansen, P. Preikschat: „Cyanidfreie alkalische Verzinkung – Neue Konzepte“, *Metalloberfläche* 6 (1997)
- 2 R. Jansen: DE 197 11717.1 (1996)
- 3 Römpp Chemie-Lexikon, Raney-Nickel, Uru-shibara, 9. Aufl. (1989-92)

Die Autoren dieses Beitrags

Dr. Rolf Jansen, Jahrgang 1961, studierte Chemie an der Universität-GH Duisburg und promovierte auf dem Gebiet der Elektrochemie. Seit 1993 ist er bei der SurTec GmbH in Trebur tätig und verantwortlich für den Bereich der Galvanotechnik.

Dipl.-Ing. Patricia Preikschat, Jahrgang 1959, studierte Chemische Technologie an der FH Fresenius in Wiesbaden. Sie arbeitet seit 1987 in der Galvanotechnik, seit 1993 ist sie technische Geschäftsführerin der SurTec GmbH in Trebur.