

## Rückblick: Ideenwettbewerb Energie-Campus 2023



Die Gewinner des Wettbewerbs Energie-Campus 2023 erhalten ihre Gewinner-Urkunden überreicht von Prof. h.c. Dr.-Ing. Joachim Knebel als Vertreter des Karlsruher Instituts für Technologie und Präsident der Jury und Anke Wilhelm, Vorstand der Stiftung Energie & Klimaschutz  
Bild: ARTIS-Uli Deck

### Energie-Campus

Die Stiftung Energie & Klimaschutz richtet seit 2011 Nachwuchswissenschaftlern den Ideenwettbewerb Energie-Campus aus, ein Wettbewerb für Doktoranden, die sich im Rahmen ihrer Promotion mit Energiewende und Klimaschutz unter dem Motto „Meine Idee für Morgen“ beschäftigen.

Aufgrund der Vielschichtigkeit des Themas richtet sich die Ausschreibung an Wissenschaftler aller Fakultäten. Eine unabhängige Jury erhält die Einreichungen anonymisiert und kürt die besten Arbeiten. Neben einem Preisgeld erhalten die Gewinner eine Veröffentlichung in den „Energie-wirtschaftlichen Tagesfragen“. Die prämierten Teilnehmer des Wettbewerbs 2023 sind: Roland Jan-Reiner Bednarz (Johannes Gutenberg-Universität Mainz), Mario Schönfeldt (Technische Universität Darmstadt) und Monja Katharina Schilling (Helmholtz-Zentrum Ulm).

### Stiftung Energie & Klimaschutz

Die Stiftung Energie & Klimaschutz ist eine unabhängige Stiftung der EnBW Energie Baden-Württemberg AG. Sie wurde 2007 gegründet mit dem Ziel, die Kompetenzen und das Know-How aus Wissenschaft, Wirtschaft, Politik und Gesellschaft zum Thema Energie und Klimaschutz zu vernetzen.

Seither fördert die Stiftung mit ihren online- und offline-Formaten den Austausch zu den Themen rund um Klimaschutz und Energiewende, u. a. durch die Veröffentlichung von Gastbeiträgen namhafter Autoren auf der Plattform [www.energie-klimaschutz.de](http://www.energie-klimaschutz.de), kontroversen Diskussionen auf Debatten-Abenden oder den informativen Podcast zur Energiezukunft.

Weitere Informationen zum Energie-Campus und den weiteren Projekten finden sich auf der Seite der Stiftung [www.energie-klimaschutz.de](http://www.energie-klimaschutz.de).

# Recycling von Selten-Erd-Permanentmagneten für eine resiliente und nachhaltige Energie- und Mobilitätswende

Mario Schönfeldt, Konrad Opelt, Jürgen Gassmann und Oliver Gutfleisch

*Der Bedarf an Selten-Erd-Magneten im Energie- und Mobilitätssektor steigt und die Versorgung mit diesen Rohstoffen ist anhaltend kritisch. Angesichts dessen werden in diesem Artikel unterschiedliche Recyclingansätze und deren aktuelle Marktsituation vorgestellt sowie im Anschluss daran der Einfluss des pulvermetallurgischen Recyclings verschiedener End-of-Life-Magnete auf unterschiedliche Materialeigenschaften untersucht. Schließlich demonstriert ein mit recycelten Magneten aufgebauter Pedelec- und e-Scooter-Motor die praktische Anwendung.*

## Notwendigkeit eines industriellen Magnetrecyclings

Hochleistungspermanentmagnete auf der Basis von Nd-Fe-B sind seit ihrer Entdeckung 1983 nach wie vor das Magnetmaterial mit der höchsten Energiedichte bei Raumtemperatur. Aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften finden diese Magnete in zahlreichen Schlüsseltechnologien wie Generatoren von Windkraftanlagen, Traktionsmotoren von Elektrofahrzeugen oder Industriemotoren und der Unterhaltungselektronik Anwendung. Laut der European Raw Material Alliance (ERMA) nutzen weltweit 95 % aller Traktionsmotoren in Elektrofahrzeugen Selten-Erd-(SE)-Magnete. Der benötigte jährliche Bedarf in diesem Sektor wird von 5 kt in 2019 auf bis zu 70 kt im Jahre 2030 zunehmen [1].

Weiterhin wird bis 2027 der weltweite jährliche Bedarf an SE-Magneten im Windenergiesektor auf 15 kt pro Jahr steigen. Hier finden SE-Magnete vor allem in den getriebelosen Offshore-Anlagen Verwendung. Allein in Deutschland ist mit einem Ausbau der Windenergie bis 2030 auf über 15 GW zu rechnen, wobei mehr als ein Drittel der Kapazität durch Offshore-Anlagen abgedeckt wird [2]. Zur Abschätzung des notwendigen Bedarfs an SE-Magneten kann hier mit einem Wert von 250-650 kg/MW gerechnet werden.

Trotz dieser essentiellen Wichtigkeit von Permanentmagneten im Energie- und Mobilitätssektor sind Deutschland und die Europäische Union weiterhin auf Importe dieser strategischen Materialien angewiesen, wovon 98 % (16 kt) in einem einzigen Land (China) produziert werden. Die Folgen einer marktbeherr-

schen Monopolposition wurden im Jahre 2011 sehr deutlich, als durch die Ankündigung von Exportzöllen, die Rohstoffpreise der für die Magnetproduktion notwendigen Seltenen Erden um ein Vielfaches erhöht wurden.

Neben diesen ökonomischen Faktoren ist die derzeitige Primärproduktion der Seltenen Erden und damit auch der Selten-Erd-Magnete mit negativen ökologischen und sozialen Auswirkungen verbunden, welche die Kritikalität der Rohstoffe weiter erhöhen und die Nachhaltigkeit der daraus hergestellten Magnete und ihrer Anwendungen reduzieren. Zu den ökologischen Auswirkungen zählen beispielsweise die Zerstörung von Lebensräumen durch den Bergbau, sowie damit verbundene Umweltbelastungen. Es werden bei der Produktion von 1 t Seltener Erden bis zu 1,4 t radioaktiver Abfall, 1.000 t Abwasser und 2.000 t giftiger Abraum produziert [3].

Neben der Entwicklung von ressourcenoptimierten Herstellungsverfahren und der (teilweisen) Substitution der kritischen Elemente [4] stellt das Recycling eine weitere

Möglichkeit dar, um den Einsatz SE-haltiger Permanentmagnete nachhaltiger zu gestalten. Der Aufbau eines industriellen Magnetrecyclings in Europa und die Verwendung recycelter Magnete würde Abhängigkeiten entlang der gesamten Lieferkette reduzieren, den Markt vielseitiger gestalten und damit die Resilienz gegenüber äußeren Einflüssen verbessern.

## Recyclingtechnologien und -markt

Das Fraunhofer IWKS und die TU Darmstadt haben sich aus diesen Gründen in den letzten 12 Jahren, nach der sogenannten Selten-Erd-Krise, mit der Entwicklung von unterschiedlichen Technologien für das Recycling von SE-Magneten intensiv befasst. Aufgrund ihrer Verbreitung und hohen Kosten fokussieren sich die Verfahren auf das Recycling, der Rückgewinnung und Wiedernutzbarmachung von End-of-Life (EoL)-Magneten auf der Basis von Nd-Fe-B, sowie den bei der Primärproduktion entstehenden Produktionsabfällen.

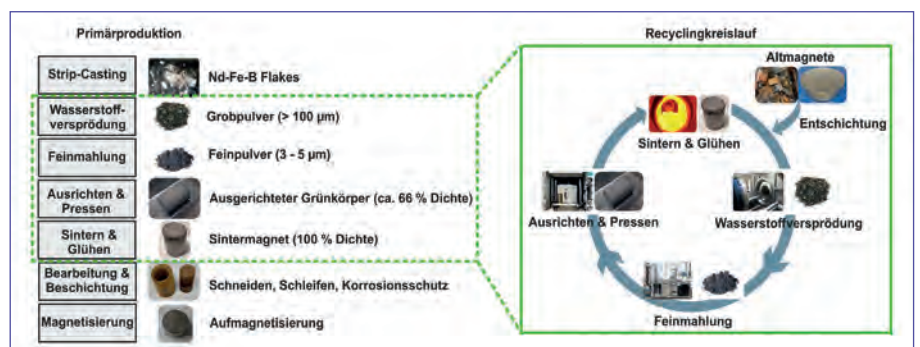


Abb. 1 Prozessablauf der Primär-Magnetproduktion (links) und Prozessschritte, die zum pulvermetallurgischen Recycling mittels Wasserstoffversprödung notwendig sind (rechts) Quelle für alle Abb.: eigene Darstellung

Die existierenden Recyclingtechnologien lassen sich in zwei Gruppen einteilen, dem Elementaren Recycling (auch indirektes Recycling oder long loop Recycling genannt) und dem Funktionalen Recycling (auch direktes Recycling oder short loop Recycling genannt). Kennzeichen der erstgenannten Verfahren ist die Zerlegung der Magnete in die individuellen chemischen Elemente und Separation der enthaltenen Seltenen Erden wie Neodym, Praseodym, Dysprosium oder Terbium, welche einer Magnetproduktion wieder zugeführt werden können. Dies erfolgt durch pyrometallurgische, hydrometallurgische oder elektrochemische Verfahren.

Beim Funktionalen Recycling wird der Magnet ohne eine Zerlegung in die einzelnen Elemente recycelt. Die Magnetlegierung, die funktionale, hartmagnetische Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B Phase, wird dabei als Ganzes verwendet, wobei geringe Gehalte an Additiven für eine Optimierung der Eigenschaften zugegeben werden können. Das Funktionale Recycling kann pulvermetallurgisch unter Verwendung einer Wasserstoffatmosphäre oder schmelzmetallurgisch erfolgen und hat das Ziel, gesinterte, kunststoffgebundene oder heißumgeformte Recyclingmagnete herzustellen. Vorteile des Funktionalen Magnetrecyclings sind geringere Investitionskosten aufgrund ähnlicher Prozesse zur Primärproduktion (vgl. Abb. 1), sowie ein deutlich verringerter Energieverbrauch und CO<sub>2</sub>-Fußabdruck [5].

Trotz der teilweise bereits seit einigen Jahren vorhandenen Recyclingtechnologien ist ein industrielles Magnetrecycling auf europäischer Ebene erst im Entstehungsprozess. Bisher werden weniger als 1 % der SE-Magnetabfälle in Europa recycelt. Gründe hierfür sind u.a. die teilweise immer noch sehr geringen und subventionierten Preise von chinesischen Primärmagneten. Weiterhin sind konstante Altmagnet-Stoffströme in ausreichender Menge und Qualität notwendig, was neben der Sammlung auch effiziente Demontage- und Sortierprozesse von EoL-Magneten beinhaltet. Auch die teilweise stark unterschiedlichen Lebensdauern von 2-3 Jahren im Bereich der Unterhaltungselektronik bis hin zu 20-30 Jahren bei Windturbinen haben einen Einfluss auf die Verfügbarkeit der SE-haltigen Stoffströme.

Regulative Unterstützung kommt jüngst von Seiten der Europäischen Union durch politische Maßnahmen wie dem Critical Raw Materials Act, einer neuen Ökoprodukttrichtlinie oder der Altfahrzeug-Verordnung, welche zum Ziel haben, die Kreislaufwirtschaft strategischer Rohstoffe zu erhöhen. Forschungseinrichtungen und Universitäten arbeiten parallel dazu an der Weiterentwicklung der Technologien, um die Eigenschaften recycelter Magnete für den Einsatz in unterschiedlichen Anwendungen zu optimieren. Ein besseres Materialverständnis während des Recyclingprozesses sowie die Nutzbarmachung unterschiedlicher Stoffströme durch innovative und automatisierte Demontageprozesse können ebenfalls dazu beitragen, ein industrielles Recycling von SE-Magneten zu fördern.

### Funktionales Recycling von Nd-Fe-B-Magneten am Fraunhofer IWKS

Als Ausgangsmaterial wurden Magnete aus diversen Anwendungen wie Magnetresonanztomographen (MRT) oder Pumpen verwendet. Nach der Entfernung der Korrosionsschutzschicht wurden die Altmagnete unter 5 bar Wasserstoff versprödet und anschließend für 3 h unter Vakuum teildehydriert. Das resultierende Grobpulver (D<sub>50</sub> > 100 µm) wurde anschließend mit einer Gegenstrahlmühle (100 AFG, Hosokawa Alpine AG) unter Stickstoff auf Sintergröße (D<sub>50</sub> < 6 µm) gemahlen. Das erhaltene Feinpulver wurde schließlich in einer Transversalpresse unter Argon durch Anlegen eines externen magnetischen Feldes von 2,5 T ausgerichtet und zu anisotropen

Grünkörpern verpresst. Die Presslinge wurden in Mo-Boxen und Quarzglas-Rohröfen unter Vakuum (10<sup>-6</sup> mbar) bei Temperaturen zwischen 1.030 °C und 1.100 °C gesintert und anschließend bei 500 °C und 900 °C für 1 h gegläht.

Zur Herstellung der Demonstrator-Magnete wurden mehrere 350 g schwere anisotrope Magnete unter einem gepulsten externen Magnetfeld mit 9 T ausgerichtet, mittels kaltisostatischer Presse unter 500 kN für 3 min gepresst und anschließend in einem Kammerofen unter Vakuum gesintert und gegläht. Die finalen Recyclingmagnete wurden zum Schluss aus den größeren Magnetblöcken mittels Funkenerosion auf Endkontur geschnitten.

### Einfluss des Recyclingprozesses auf die resultierenden Eigenschaften

Nichtmetallische Verunreinigungen sind bekannt für ihren negativen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften und können während der Nutzungsphase oder dem Recyclingprozess vom Magneten bzw. dem Magnetpulver aufgenommen werden. Um den Einfluss mehrerer Recyclingzyklen auf das Materialverhalten zu untersuchen, wurden die MRT-Altmagnete dreimal pulvermetallurgisch recycelt. Dabei zeigte sich eine Aufnahme des Verunreinigungsgehaltes an den leichten Elementen Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff (vgl. Abb. 2). Dennoch weisen alle Magnete auch nach drei Recyclingzyklen Verunreinigungsgehalte auf, die mit den verwendeten Anlagen und Prozessen vergleichbar mit Magneten aus der Primärproduktion sind. Der Anstieg

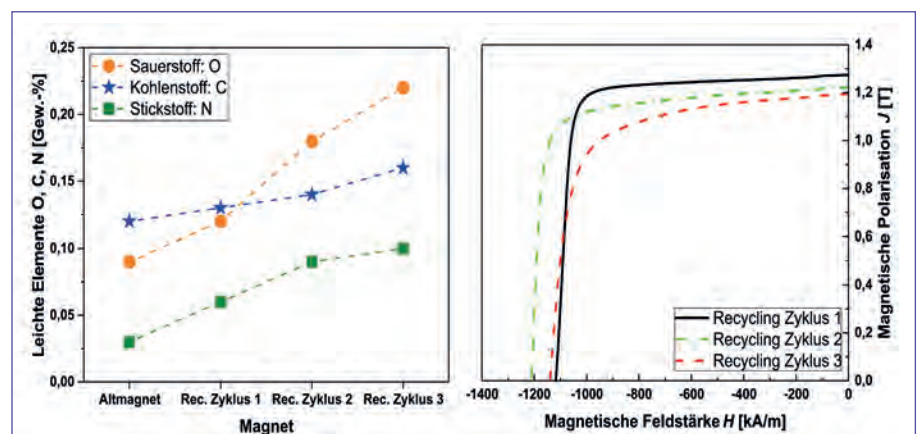


Abb. 2 Einfluss der Anzahl an Recycling-Zyklen auf den Gehalt an Verunreinigungen (links) und auf die resultierenden magnetischen Eigenschaften (rechts)

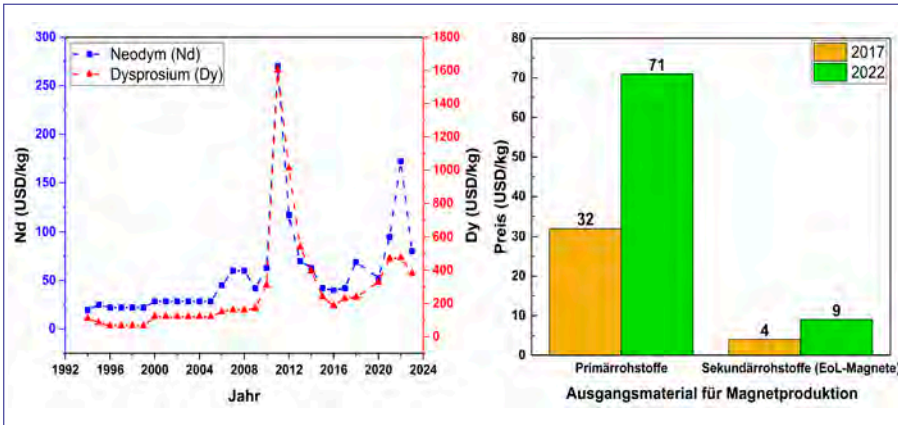


Abb. 3 Preisentwicklung der Seltenen Erden Neodym und Dysprosium (links) und kalkulierte Rohstoffpreise aus Primär- und Sekundärrohstoffen, welche für einen typischen Nd-Fe-B-Magneten notwendig sind (rechts). Bei beiden Materialien kam es im betrachteten Zeitraum zu einem Preisanstieg von 125 %

des Sauerstoff- oder Stickstoffgehaltes von 0,09 auf 0,22 Gew.-% bzw. von 0,03 auf 0,10 Gew.-% resultiert unter anderem in einer Abnahme der remanenten Polarisierung.

Ebenso kommt es zu einer Beeinflussung der Mikrostruktur des Magneten durch die wiederholten Wärmebehandlungen beim Sintervorgang und einer veränderten Kornausrichtung im Gefüge. Durch Anpassung der Sinterparameter und Zugabe geringer Mengen an Nd-Hydrid war es dennoch möglich, volllichte dreifach recycelte Magnete herzustellen, deren Eigenschaften vergleichbar zu Primärmagneten sind [6]. Werden die Rohstoffkosten von Primärmaterial (SE-Elemente) und Sekundärmaterial (Rezyklat) verglichen, so wird deutlich, dass durch den Einsatz von Rezyklaten das Potential besteht, Materialkosten in der Produktion zu reduzieren (vgl. Abb. 3).

### Einsatz recycelter Magnete in Anwendungen der Elektromobilität

Um die praktische Einsatzfähigkeit recycelter SE-Magnete zu demonstrieren, wurden verschiedene Elektromotoren mit primären und recycelten Magneten aufgebaut und vergleichend charakterisiert [7]. Beide Motoren erzeugen vergleichbare induzierte Spannungen über den gesamten getesteten Drehzahlbereich (vgl. Abb. 4). Im eher unwahrscheinlichen Idealfall könnten Magnete durch ein Re-use direkt wiederverwendet werden. Hierfür muss die Identifikation der Altmagnetströme mit einem Produktpass erfolgen. Daraufhin können Magnete direkt in eine neue Form geschnitten und im Produkt eingesetzt werden. Dies konnte anhand eines Pedelec-Motors erfolgreich demonstriert werden.

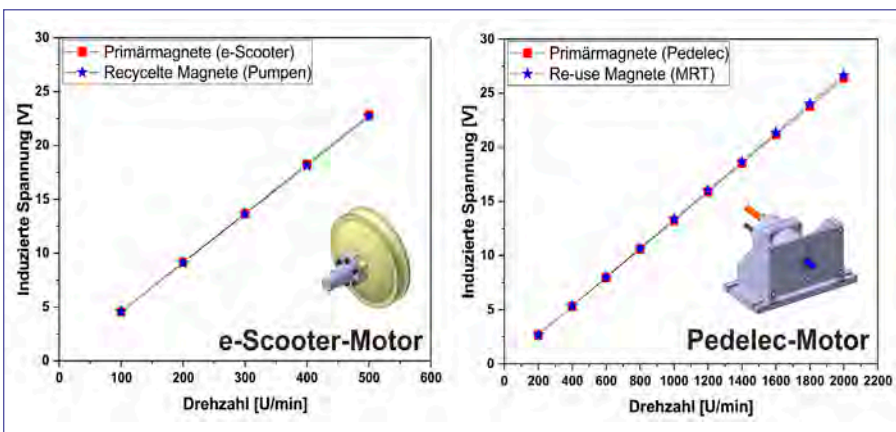


Abb. 4 Motorkennlinien eines e-Scooter-Motors (links) und eines Pedelec-Motors (rechts), welche mit primären und sekundären Permanentmagneten bestückt wurden

## Fazit

Magnete aus unterschiedlichen Stoffströmen konnten erfolgreich funktional recycelt werden. Eine vollständige Pilotanlage im 50-kg-Technikums-Maßstab ist dafür am Fraunhofer IWKS im Betrieb. Durch Anpassung der Prozessparameter war es möglich, negative Effekte und Qualitätseinbußen zu minimieren. Recycelte Magnete bieten das Potential, die Nachhaltigkeit und den ökologischen Fußabdruck ihrer Anwendungen massiv zu verbessern sowie das Versorgungsrisiko und Materialkosten zu reduzieren.

## Literatur

- [1] R. Gauß et al., Rare Earth Magnets and Motors: A European Call for Action. A report by the Rare Earth Magnets and Motors Cluster of the European Raw Materials Alliance, Berlin, (2021).
- [2] Global Wind Energy Council, Global wind report (2023).
- [3] Y. Geng et al., Nature 619 (2023) 248-251.
- [4] K. Opelt et al., Adv. Eng. Mater. (2021) 2100459.
- [5] O. Diehl et al., J. Sustain. Metall. 4 (2018) 163-175.
- [6] M. Schönfeldt et al., Journal of Alloys and Compounds 939 (2023) 168709.
- [7] M. Schönfeldt et al., Adv. Eng. Mater. (2024), to be published.

M. Schönfeldt, K. Opelt, J. Gassmann, Magnetwerkstoffe, Fraunhofer IWKS Hanau; Prof. Dr. O. Guifleich, Functional Materials, Technische Universität Darmstadt

Kontakt:

mario.schoenfeldt@iwks.fraunhofer.de

## Hinweis

Diese Arbeit wurde teilweise im Rahmen der internen Programme der Fraunhofer-Gesellschaft (Fördernummer SME 600 004) und des Förderprogramms Elektromobilität in Hessen (HA-Projekt-Nr.: 845/20-05) gefördert.

# Elektrodenmaterialien für Vanadium-Redox-Flow-Batterien

Monja Schilling

*Die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB) ist für eine Energiespeicherung im sehr großen Maßstab bestens geeignet. Ihre größte Beschränkung im Betrieb erfährt die VRFB-Zelltechnologie jedoch durch unerwünschte Nebenreaktionen, welche die Vorgänge in der Zelle stark beeinflussen. In dem Artikel werden die Reaktions- und Transportvorgänge in den VRFB-Elektroden mit einem multimodalen Ansatz untersucht und im Anschluss daran neue Materialien entwickelt, um die Effizienz der Batterie zu erhöhen.*

Eine der größten Herausforderungen der heutigen Zeit ist der menschengemachte Klimawandel, der durch die Emissionen klimaschädlicher Gase verursacht wird. Weltweit steigende Temperaturen, vermehrt auftretende Dürren und Starkwetterereignisse erfordern eine schnelle und drastische Reduzierung von Treibhausgasen wie Kohlenstoffdioxid. Ein großer Teil dieser Emissionen wird durch das Verbrennen von fossilen Energieträgern freigesetzt. Erneuerbare Energien wie Wind-, Wasser- oder Solarenergie leisten ihren Beitrag zur Energiewende.

Allerdings unterliegen insbesondere Solar- und Windenergie oft tageszeitlichen und jahreszeitlichen Schwankungen. Dasselbe gilt für die Nachfrage von Verbrauchern wie Privathaushalten und Industrie. Für eine effektive Nutzung der generierten Energie muss diese zwischengespeichert werden. Hierfür sind großtechnische Energiespeicher nötig, deren Bandbreite von klassischen Pumpspeicherkraftwerken über Schwungmassenspeicher bis hin zu elektrochemischen Speichern, also Brennstoffzellen und Batterien, reicht.

## Technik und Funktionsweise der VRFB

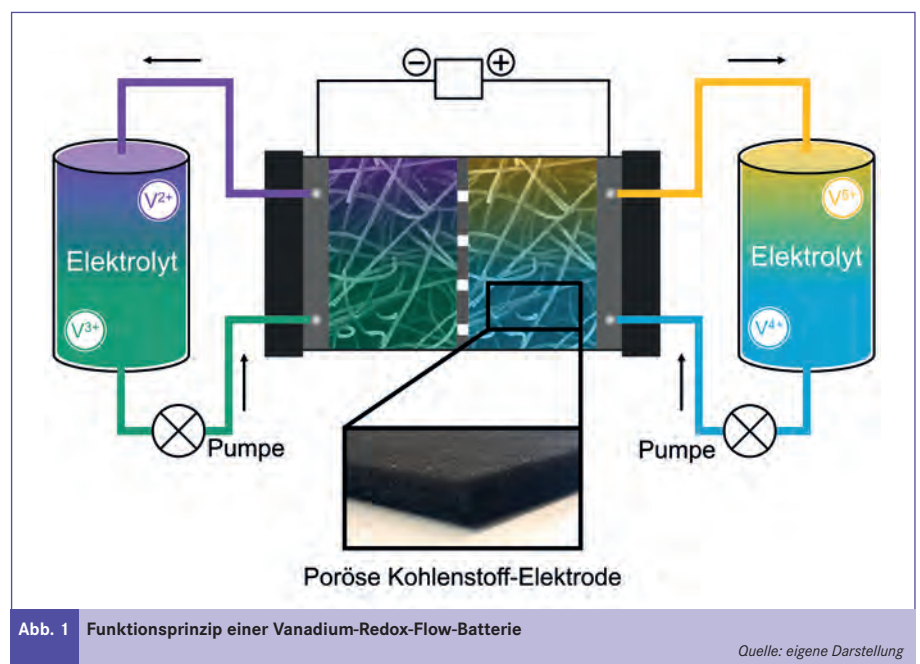
Die Vanadium-Redox-Flow-Batterie ist für eine Energiespeicherung im sehr großen Maßstab bestens geeignet und bereits kommerziell erhältlich für den Einsatz im privaten oder im industriellen Maßstab. Seit der Entwicklung der VRFB in den späten 1980er-Jahren durch die Arbeitsgruppe rund um Maria Skyllas-Kazacos [1] wurde die Technologie immer weiter verbessert. Die Funktionsweise und der grundlegende Aufbau blieben im Kern aber gleich (Abb. 1). Während des Ladens und des Entladens wird eine Lösung mit Vanadium-

Ionem, dem Elektrolyt, mit Pumpen von den Tanks zum Herzstück der Batterie gepumpt, der elektrochemischen Zelle. Dort wird die redox-aktive Vanadium-Spezies im Elektrolyten reduziert bzw. oxidiert, es tritt also eine elektrochemische Reaktion auf. Hierbei wird dann entweder elektrische Energie verbraucht (Ladevorgang) oder freigesetzt (Entladevorgang). Da Vanadium eine Vielzahl von Oxidationszuständen einnehmen kann, ist der Betrieb der VRFB mit lediglich einer aktiven Spezies möglich.

Das Besondere an dieser Technologie ist die Entkopplung von Energiekapazität und Leistungsdichte. Vereinfacht bedeutet das: Wenn mehr Energie gespeichert werden soll, müssen nur die Tanks größer gemacht werden. Wenn dagegen mehr Leistung zu einem bestimmten Zeitpunkt gefragt ist, müssen mehr

elektrochemische Zellen verschaltet werden. Die jeweils andere Größe kann dabei unverändert bleiben.

Die Vorteile der VRFB liegen in ihrer hohen Lebensdauer aufgrund der Reversibilität der zugrundeliegenden Redox-Reaktionen, der Einfachheit des Systems und damit verbundenen geringen Kosten und einfachen Wartung und der leichten Skalierbarkeit durch Trennung von Leistung und Kapazität [2]. In den letzten Jahrzehnten haben Forschungsgruppen intensiv daran gearbeitet, die elektrochemische Performance der Batterie weiter zu verbessern und dadurch eine höhere Effizienz zu erreichen. Hierbei wurden verschiedene Ansätze verfolgt, die unter anderem auf einer Verbesserung vorhandener Materialien oder Neuentwicklung für Zellkomponenten wie der Elektrode [3],



der Membran [4] und des Vanadium-Elektrolyten [5], dem Einsatz von Additiven zur Unterdrückung von unerwünschten Nebenreaktionen [6] oder auch einer Optimierung der vorhandenen Zellgeometrie [7] beruhen. Durch diese Verbesserungen werden letztendlich die Kosten für VRFB gesenkt.

Die größte Limitation für den Betrieb dieser Zelltechnologie ist das Auftreten von parasitären Nebenreaktionen, welche die Vorgänge in der Zelle maßgeblich beeinflussen. Diese Reaktionen zersetzen entweder den wässrigen Elektrolyten (Sauerstoff- oder Wasserstoff-Entwicklung) oder korrodieren die Elektrode (CO<sub>2</sub>-Bildung) und verändern dabei die Konzentration der aktiven Spezies im Elektrolyten, was wiederum aufwändige Ausgleichsmaßnahmen erfordert [8]. Gleichzeitig wird durch die parasitäre Stromnutzung im Ladevorgang die Effizienz stark reduziert.

### Ziel und Methodik der Untersuchung

In der hier kurz vorgestellten Promotionsarbeit werden die Reaktions- und Transportvorgänge in den Elektroden der VRFB aufgeklärt und, darauf basierend, neue Materialien entwickelt, um die Effizienz der Batterie zu verbessern. Für die Untersuchungen der Elektroden wird ein multimodaler Ansatz verwendet, der es erlaubt, die zentralen Einflussfaktoren auf die Performance der Elektroden zu untersuchen (Abb. 2). Es spielen hierbei insbesondere die Struktur der Elektrode, deren Benetzbarkeit und die elektrochemische Performance eine zentrale Rolle. Für eine exzellente Performance einer VRFB ist es nötig, dass alle drei Eigenschaften der Elektrode herausragend sind, was für die Entwicklung neuer Materialien eine sehr große Herausforderung darstellt [9,10]. In den folgenden Abschnitten werden diese Faktoren detailliert erläutert und die Messmethoden erklärt, die für deren Charakterisierung verwendet werden.

### Struktur der Elektrode

Kohlenstofffilze sind ein kommerziell erhältliches Elektrodenmaterial für VRFBs. Diese Materialien haben eine sehr hohe Porosität und erlauben daher, dass der Elektrolyt mit der aktiven Spezies recht einfach durch die Elektrode durchgepumpt werden kann. Das Kohlenstofffilz selbst dient als Katalysator für

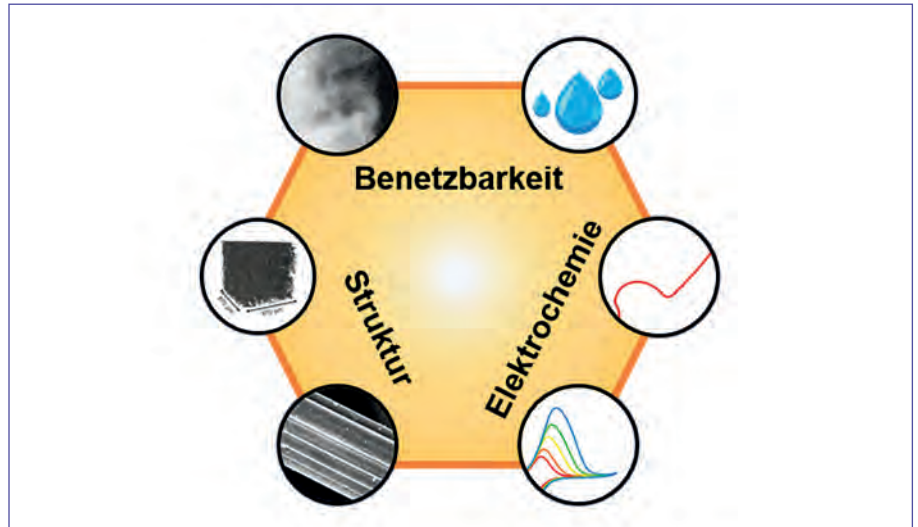


Abb. 2 Multimodaler Ansatz zur Untersuchung von Elektrodenmaterialien

Quelle: eigene Darstellung

die elektrochemischen Reaktionen der aktiven Vanadium-Spezies. Ein Foto eines solchen Kohlenstofffilzes ist in Abb. 3 zu sehen. Um die Struktur der Elektrode genauer zu untersuchen, sind allerdings andere Charakterisierungstechniken nötig. Mit Hilfe von Mikro-Röntgen-Computertomographie ( $\mu$ -CT) kann die poröse Struktur der Elektrode sichtbar gemacht werden, wobei die individuellen Fasern des Filzes deutlich zu erkennen sind, die eine ungeordnete 3D-Struktur aufweisen [11].

Eine höhere Auslösung der Elektrodenstruktur kann mittels Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy, SEM) erreicht werden. Diese Messtechnik erlaubt es, Fasern und deren mikroskopische Struktur aufzulösen. Die einzelnen Kohlenstofffasern bestehen jeweils aus mehreren Strängen, die zu einer Faser verarbeitet wurden. Dadurch haben die Fasern Kanten und Einkerbungen, wie in Abb. 3a und b zu sehen ist [9,12].

Eine dritte Charakterisierungsmethode lässt sogar einen noch detaillierteren Blick zu: mit der Hilfe von Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) kann die Oberfläche der Fasern im Bereich von Nanometern untersucht werden. Auch hier zeigt sich für die untersuchten Kohlenstofffilze (Abb. 3c), dass sie eine raue Oberfläche haben [9]. Das ist vorteilhaft für den Betrieb der VRFB, da so eine größere elektrochemisch aktive Oberfläche vorhanden ist. Das ist wichtig, da die Kohlenstofffasern als Katalysator für die Vanadium-Reaktion dienen und somit erlauben, dass höhere Ströme erreicht werden.

Neben der Struktur der Elektrode, die geeignet sein muss, den Elektrolyten durch die Elektrode zu pumpen und eine hohe elektrochemisch aktive Oberfläche aufweist, ist auch die Benetzbarkeit der Elektrode von zentraler Bedeutung. Im folgenden

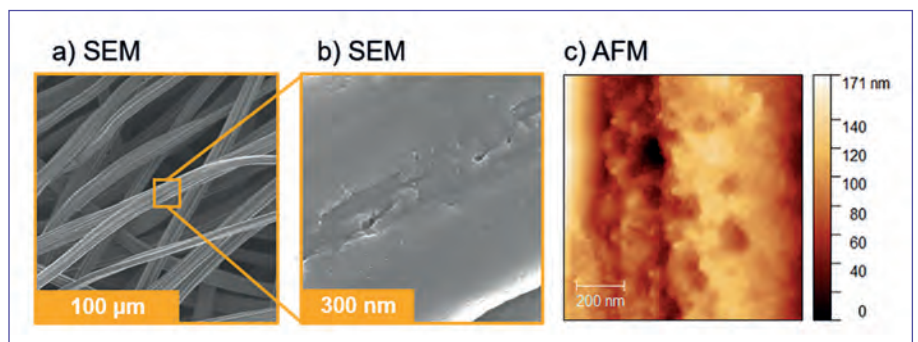


Abb. 3 Untersuchung der Struktur von Kohlenstofffilzen auf verschiedenen Skalen mittels a), b) SEM und c) AFM

Quelle: Modified, reprinted with permission from [9]

Abschnitt wird eine Untersuchungsmethode für diese Eigenschaft vorgestellt.

## Benetzbarkeit der Elektrode

VRFBs sind sog. Fluss-Batterien (flow batteries), bei denen der Elektrolyt kontinuierlich vom Elektrolyttank durch die Elektrode und zurück in den Tank gepumpt wird. Da hierbei große Energieverluste auftreten können, ist es wichtig, dass der Pumpwiderstand so gering wie möglich ist [13]. Neben einer passenden 3D-Struktur der Elektrode spielt hierfür auch die Benetzbarkeit eine entscheidende Rolle. Mit Hilfe dynamischer Wasserdampfsorptionsmessungen (dynamic vapor sorption, DVS) kann die Fähigkeit der gesamten Elektrode, Wasser an ihrer Oberfläche zu adsorbieren und desorbieren untersucht werden. Je nach untersuchtem Elektrodenmaterial und Vorbehandlung, unterscheiden sich die erhaltenen Werte z. T. um mehr als eine Größenordnung [9].

Um die lokale Benetzbarkeit der Elektrode zu analysieren, wird eine weitere Methode verwendet – lokal-aufgelöste Synchrotron-Röntgenstrahlungsexperimente. Hierbei wird Elektrolyt in eine Elektrode injiziert und dabei mittels Radiographie beobachtet [11,14,15]. Da die Zelle, der Elektrolyt und die Elektrode für sichtbares Licht nicht durchlässig sind, wird Röntgenstrahlung eingesetzt. Diese energiereiche Strahlung kann den Messaufbau während des Experiments durchdringen und erfährt durch die Interaktion mit Materie eine messbare Abschwächung. Basierend auf der Stärke der Abschwächung kann die Verteilung des Elektrolyten in der Elektrode berechnet und grafisch dargestellt werden.

In Abb. 4 wird Elektrolyt in ein Kohlenstofffilz von unten nach oben injiziert [9]. Dargestellt ist der zeitliche Verlauf über einen Zeitraum von 130 Sekunden. Der Elektrolyt verteilt sich dabei nicht gleichmäßig in der Elektrode. Zuerst wird der mittlere Teil der Elektrode benetzt, wobei der Elektrolyt zwei bevorzugten Wegen folgt (10 s und 20 s). Von diesen bevorzugten Wegen aus breitet sich die Flüssigkeit immer weiter nach links und rechts aus, bis sie schlussendlich fast die ganze Elektrode füllt (140 s).

Der Elektrolyt wählt die beiden Wege entlang einer mittig verlaufenden Naht, die im Zug des Herstellungsverfahrens entstanden ist.

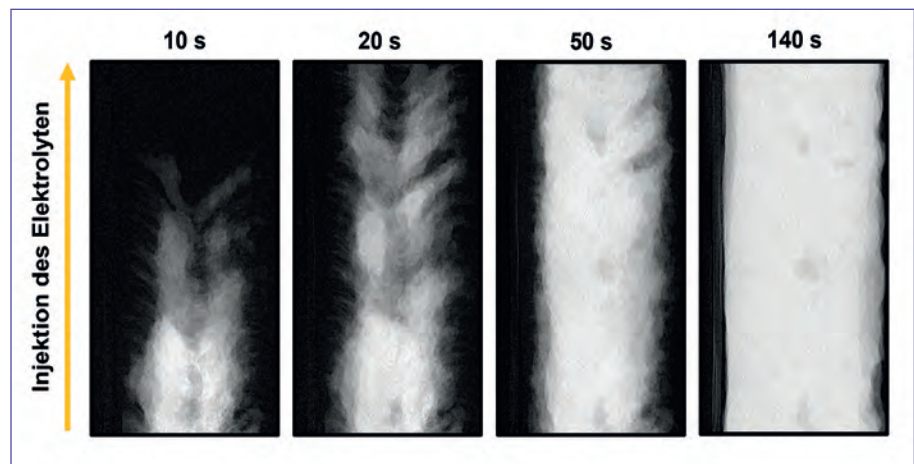


Abb. 4 Radiographie-Aufnahmen der Injektion eines Elektrolyten in ein Kohlenstofffilz mit Hilfe einer Synchrotron-Röntgenstrahlungsquelle  
Quelle: Modified, reprinted with permission from [9]

Bei anders gefertigten Elektroden, die z. B. eine andere 3D-Struktur haben oder keine Naht, oder vorbehandelten Elektroden, können signifikante Unterschiede während der Injektionsexperimente festgestellt werden. Die Untersuchung von Injektionsdruck, Verteilung des Elektrolyten und benetzter Elektrodenfläche hilft, ein tieferes Verständnis für die Prozesse in der Elektrode zu entwickeln. Dieses Wissen ist wichtig, um neue Elektrodenmaterialien gezielt entwickeln zu können.

## Elektrochemische Performance der Elektrode

Die dritte zentrale Eigenschaft, die ebenfalls untersucht werden muss, ist die elektrochemische Performance der Elektrode. Dieser Faktor bestimmt maßgeblich die Effizienz des Lade- und Entladevorgangs ist und wie hoch die Ströme währenddessen sind. Die Elektroden benötigen eine große elektrochemisch aktive Oberfläche, denn nur an dieser kann die elektrochemische Reaktion ablaufen, die die elektrische Energie während des Ladens in chemische Energie als Speicherform umwandelt bzw. während des Entladens freisetzt. Gleichzeitig muss das Material der Elektrode auch aktiv sein, damit es die Vanadium-Reaktionen während des Ladens und Entladens katalysieren kann.

Zyklische Voltammetrie und elektrochemische Impedanzspektroskopie bieten eine exzellente Möglichkeit, zu untersuchen, ob ein neues Material grundsätzlich geeignet ist, da diese Methode lediglich eine kleine Menge an Material und einen recht einfachen Messauf-

bau erfordert und ein schnelles Ergebnis liefert [16-18]. Wenn sich das neue Material als geeignet erweist, werden im nächsten Schritt kurze Vollzellmessungen durchgeführt. Hierbei wird die Performance der Elektrode in einem anwendungsorientierten Messaufbau analysiert – erst in kurzen Tests und, bei einem positiven Ergebnis, auch in Langzeitstudien.

## Fazit

Das Entwickeln von neuen Elektrodenmaterialien für VRFBs erfordert grundsätzlich, dass immer alle drei entscheidenden Parameter beachtet werden: die Struktur, die Benetzbarkeit und die elektrochemische Performance der Elektrode. Die Herausforderung bei der Entwicklung besteht daher darin, mit einer großen Vielzahl an Methoden zu untersuchen, ob diese Parameter alle optimiert werden können, um die Effizienz von VRFBs zu verbessern und damit das elektrische Stromnetz zu stabilisieren und erneuerbare Energien bestmöglich zu nutzen.

## Quellen

- [1] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychcik, R.G. Robins, A.G. Fane, M.A. Green, New All-Vanadium Redox Flow Cell, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 1057-1058. <https://doi.org/10.1149/1.2108706>
- [2] K. Lourenssen, J. Williams, F. Ahmadpour, R. Clemmer, S. Tasnim, Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review, *Journal of Energy Storage* 25 (2019) 100844. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100844>

- [3] M. Cecchetti, M. Messaggi, A. Donazzi, A. Facibeni, V. Russo, C.S. Casari, A.L. Bassi, A. Casalegno, M. Zago, A combined morphological and electrochemical characterization of carbon electrodes in vanadium redox flow batteries: Insights into positive and negative electrode performance, *Electrochimica Acta* 329 (2020) 135143. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135143>
- [4] L. Gubler, Membranes and separators for redox flow batteries, *Current Opinion in Electrochemistry* 18 (2019) 31-36. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.08.007>
- [5] M. Skyllas-Kazacos, L. Cao, M. Kazacos, N. Kausar, A. Mousa, Vanadium Electrolyte Studies for the Vanadium Redox Battery-A Review, *ChemSusChem* 9 (2016) 1521-1543. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600102>
- [6] D.J. Suárez, Z. González, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, Graphite felt modified with bismuth nanoparticles as negative electrode in a vanadium redox flow battery, *ChemSusChem* 7 (2014) 914-918. <https://doi.org/10.1002/cssc.201301045>
- [7] D.S. Aaron, Q. Liu, Z. Tang, G.M. Grim, A.B. Papandrew, A. Turhan, T.A. Zawodzinski, M.M. Mench, Dramatic performance gains in vanadium redox flow batteries through modified cell architecture, *Journal of Power Sources* 206 (2012) 450-453. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.026>
- [8] L. Eifert, Z. Jusys, R.J. Behm, R. Zeis, Side reactions and stability of pre-treated carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries: A DEMS study, *Carbon* 158 (2020) 580-587. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.11.029>
- [9] M. Schilling, L. Eifert, K. Köble, M. Jaugstetter, N. Bevilacqua, K.F. Fahy, K. Tschulik, A. Bazylak, R. Zeis, Investigating the Influence of Treatments on Carbon Felt for Vanadium Redox Flow Batteries, *ChemSusChem* 17 (2024) e202301063. <https://doi.org/10.1002/cssc.202301063>
- [10] K. Köble, M. Jaugstetter, M. Schilling, M. Braig, T. Diemant, K. Tschulik, R. Zeis, Multimodal characterization of carbon electrodes' thermal activation for vanadium redox flow batteries, *Journal of Power Sources* 569 (2023) 233010. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233010>
- [11] R. Banerjee, N. Bevilacqua, L. Eifert, R. Zeis, Characterization of carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries - A pore network modeling approach, *Journal of Energy Storage* 21 (2019) 163-171. <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.11.014>
- [12] K. Köble, M. Schilling, L. Eifert, N. Bevilacqua, K.F. Fahy, P. Atanassov, A. Bazylak, R. Zeis, Revealing the Multifaceted Impacts of Electrode Modifications for Vanadium Redox Flow Battery Electrodes, submitted.
- [13] N. Bevilacqua, L. Eifert, R. Banerjee, K. Köble, T. Faragó, M. Zuber, A. Bazylak, R. Zeis, Visualization of electrolyte flow in vanadium redox flow batteries using synchrotron X-ray radiography and tomography - Impact of electrolyte species and electrode compression, *Journal of Power Sources* 439 (2019) 227071. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227071>
- [14] L. Eifert, N. Bevilacqua, K. Köble, K. Fahy, L. Xiao, M. Li, K. Duan, A. Bazylak, P.-C. Sui, R. Zeis, Synchrotron X-ray Radiography and Tomography of Vanadium Redox Flow Batteries-Cell Design, Electrolyte Flow Geometry, and Gas Bubble Formation, *ChemSusChem* 13 (2020) 3154-3165. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000541>
- [15] K. Köble, L. Eifert, N. Bevilacqua, K.F. Fahy, A. Bazylak, R. Zeis, Synchrotron X-Ray radiography of vanadium redox flow batteries - Time and spatial resolved electrolyte flow in porous carbon electrodes, *Journal of Power Sources* 492 (2021) 229660. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229660>
- [16] L. Eifert, R. Banerjee, Z. Jusys, R. Zeis, Characterization of Carbon Felt Electrodes for Vanadium Redox Flow Batteries: Impact of Treatment Methods, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A2577-A2586. <https://doi.org/10.1149/2.0531811jes>
- [17] M. Schilling, M. Braig, K. Köble, R. Zeis, Investigating the V(IV)/V(V) electrode reaction in a vanadium redox flow battery - A distribution of relaxation times analysis, *Electrochimica Acta* 430 (2022) 141058. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141058>
- [18] M. Schilling, R. Zeis, Investigating the V(II)/V(III) Electrode Reaction in a Vanadium Redox Flow Battery - A Distribution of Relaxation Times Analysis, *Electrochimica Acta* (2024) 143771. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.143771>

*M. Schilling, Doktorandin am Helmholtz-Institut Ulm*  
[monja.schilling@kit.edu](mailto:monja.schilling@kit.edu)

NEWS | MAGAZINE | JOBS | MARKTPARTNER | TERMINE

www.ste-magazin.de

StE  
Steuer der Energiewirtschaft

Steuerwissen für Energieprofis

Im Online-Verbund mit eVergie.de



# Groß angelegte elektrochemische Produktion von Adipinsäure-Derivaten: Elektrifizierung der technischen organischen Synthese

Roland Jan-Reiner Bednarz

*Die weltweite Produktion von Adipinsäure verursacht jährlich bis zu 300 Mt CO<sub>2</sub>-Äquivalent-Emissionen. Das entspricht bis zu einem Drittel der deutschen Gesamtemissionen im Jahr 2022. Bisher wird auf industrieller Ebene kein grüner Prozess zur Synthese von Adipinsäure genutzt. Daher basiert beispielsweise die Nylon-6.6-Produktion weiterhin auf einem fossilen Rohstoff und einem umweltbelastenden Prozess. Die Entwicklung eines alternativen, umweltfreundlichen und abfallfreien Syntheseweges mithilfe der elektroorganischen Synthese kann diese Lücke schließen.*

Drastische Veränderungen des globalen Klimasystems haben ein beispielloses wissenschaftliches Interesse ausgelöst, insbesondere im Energiesektor [1]. Die Primärenergie bedarf einer schnellen Umstellung hin zu 100 % erneuerbaren Energien [2]. Dies ist eine anspruchsvolle Aufgabe, nicht nur für die Bereiche Elektrizität, Heizung und Mobilität, sondern auch für die chemische Industrie [3]. Neben der Energie für die Reaktionen müssen auch die als Substrate, Katalysatoren oder für andere Zwecke benötigten Rohstoffe überdacht werden.

Die Kreislaufwirtschaft, unter Verwendung von **biobasierten Rohstoffen** bis zum „End-of-Life“-Einsatz von Produkten, wird zu einem wichtigen Maßstab für zukünftige Prozesse. Offensichtlich sind solche weitreichenden Änderungen in Produktionsprozessen eine äußerst komplexe Aufgabe und bergen hohe Risiken. Daher benötigen sie auf Umwelt- und Wirtschaftsreife abgestimmte Konzepte im semitechnischen Maßstab, um den Prozess des Wandels anzustoßen.

Die **elektroorganische Synthese** erfüllt diese Anforderung [4,5]. Wenn organische Synthese auf Elektrochemie trifft, ermöglicht dies eine abfallfreie, sichere, grüne und oft effizientere Alternative zu konventionellen Synthesen. Ein paar allgemeine Bemerkungen zur elektroorganischen Synthese: Elektrizitätsgetrieben erfolgt eine Redox-Reaktion gleichzeitig an zwei leitfähigen Elektroden, die durch einen Elektrolyten getrennt sind. Diesbezüglich sei der interessierte Leser auf einen Artikel der Baran-Gruppe verwiesen, der grundlegende Konzepte auf ansprechende Weise erklärt [6]. Industriell relevante elektroorganische Anwendungen umfassen den Baizer-Prozess zur Adiponitrilherstellung (300.000 t/a, Monsanto

/ BASF / Ascend), den Duftstoff „Maiglöckchen“ (BASF) und den Maltol-Geschmack (Otsuka) [7,8].

## Projekt-Motivation

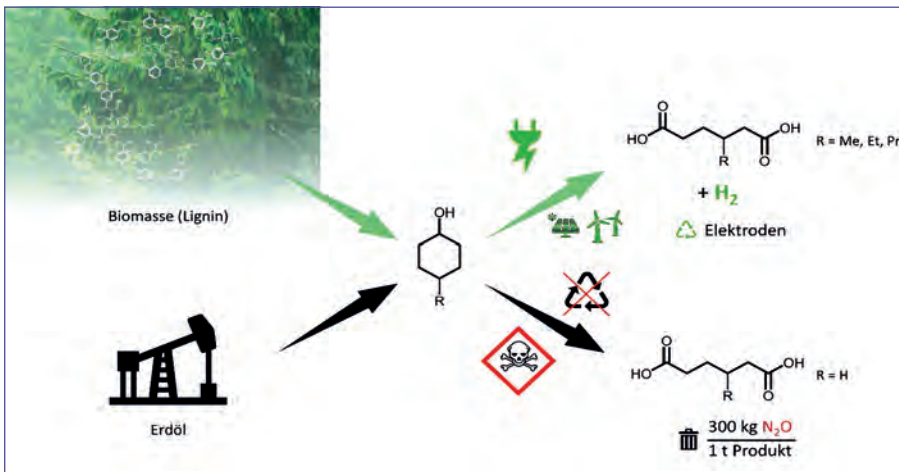
Der Fokus des Projekts im Rahmen meines Promotionsvorhabens lag darauf, eine nachhaltigere Synthese von Monomeren für Polyamide wie Nylon 6.6 zu erreichen. Jährlich werden mehr als **3 Mt konventionelle Adipinsäure** produziert [9], insbesondere für die Polykondensation zu Nylon 6.6. Hier stammt der Rohstoff aus Erdöl, und die Umwandlung erfolgt durch Salpetersäure bei erhöhter Temperatur. Beides muss aus klima- und umweltschutztechnischen Gründen ersetzt werden.

Nicht nur die Förderung und der Einsatz von Erdöl verursacht ernsthafte Mengen an CO<sub>2</sub>-Emissionen. Üblicherweise erzeugt zusätzlich die Oxidation von Cyclohexanol und Cyclohexanon (KA-Öl) mit Salpetersäure 300 kg Distickstoffmonoxid (N<sub>2</sub>O) pro Tonne Adipinsäure. Bei einer weltweiten Jahresproduktion von mehr als 3 Mt entstehen etwa 1 Mt N<sub>2</sub>O – und das wird, leider noch immer zu oft, freigesetzt [10]. Seine klimaschädliche Wirkung über 100 Jahre entspricht 296 CO<sub>2</sub>-Äquivalenten [11] und summiert sich im schlechtesten Fall auf jährlich maximal 300 Mt CO<sub>2</sub>-Äquivalente [12]. Heutzutage wird oft die katalytische N<sub>2</sub>O-Spaltung zu N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> bei bis zu 1.000 °C verwendet. Allerdings sind immer noch 10 % [9] der globalen N<sub>2</sub>O-Emissionen [11] auf die Adipinsäure-Synthese zurückzuführen. Beachtenswert ist, dass die katalytische Zersetzung von N<sub>2</sub>O ebenfalls erhebliche Energiemengen erfordert. Dies entspricht 20-300 Mt CO<sub>2</sub>-Äquivalenten pro Jahr [11,12]. Zum Vergleich: Deutschland emittierte im Jahr 2022 etwa 750 Mt CO<sub>2</sub>-Äquivalente [13].

Die grüne Elektrifizierung der Adipinsäure-Synthese würde diese **klimaschädlichen Prozessemissionen vollständig vermeiden** [14]. Während für den konventionellen Prozess Temperaturen von fast 100 °C erforderlich sind, kann die Elektrooxidation bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

Motiviert durch den Einsatz von regenerativen, biobasierten Rohstoffen anstelle der fossilen, basierte dieses Projekt auf alkylierten Cyclohexanolen. Lignin stellt die weltweit größte Quelle für Aromaten dar, insbesondere Phenole, die zu 4-Alkylcyclohexanolen hydriert werden können [15]. Dieses außergewöhnliche Potenzial biogener Ressourcen war der Anlass für die Verwendung von 4-Methyl-, 4-Ethyl- und 4-Propylcyclohexanolen und -nonen (Abb. 1).

Mit diesen Substraten zeigte die Waldvogel-Gruppe auf einer mmol-Skala gute Ergebnisse [16]. Schlüssel zu dieser erfolgreichen Elektrooxidation waren ein wässriger Elektrolyt und eine aktivierte Nickelanode. Schäfer et al. veröffentlichten in den 80er Jahren eine Übersicht, die entscheidende Parameter bei der Elektrooxidation von Alkoholen und Ketonen in wässrigen Elektrolyten hervorhob [17]. Daraus ergaben sich drei Puzzle-Teile für das hier vorgestellte Projekt: Erstens wurde der Elektrifizierungsschritt von den alkylierten Cyclohexanolen zu Polyamiden / Polyester verbessert. Zusätzlich wurde die Reaktion erfolgreich mit der schwankenden **Stromproduktion aus erneuerbaren Energien** gekoppelt. Zweitens wurde ein robustes Vorgehen für die Aktivierung und **Wiederverwendung von Nickel-Schaumanoden** für die Oxidation monomerer Spezies entwickelt [19].



**Abb. 1** Schematische Darstellung der Projekt-Motivation. Ziel war es, den Ausgangsstoff Cyclohexanol von fossilen auf biobasierte Quellen umzustellen. Diese Umwandlung in Adipinsäure (Derivate) sollte nicht länger auf giftigen Katalysatoren und Salpetersäure, inklusive der Produktion von klimaschädlichem Distickstoffmonoxid, angewiesen sein, sondern auf wiederverwendbare Systeme, betrieben mit grüner Elektrizität und schwankenden Strömen; dies trägt dazu bei, das Netz in der Zukunft zu stabilisieren  
Quelle: Eigene Darstellung

Genauer gesagt wurde ein Aktivierungs- und Reinigungsverfahren entworfen, um die Abfallerzeugung nahezu vollständig zu vermeiden. Drittens sind die entwickelten neuen Methoden zur **effizienten und kostengünstigen Hochskalierung** dieses Prozesses für technische Polykondensationen der isolierten Produkte von enormer Bedeutung [14].

Während der Promotionsarbeit wurde zunächst ein Verfahren für eine aktive Nickeloxidhydroxid-Oberfläche an Schaumanoden erfolgreich optimiert. Die mehrfache Wiederverwendung des Schaums wurde dabei etabliert. Zwei Skalierungssysteme wurden eingesetzt, ein Durchfluss-Elektrolyseur (geome-

trische Anodenoberfläche von 108 cm<sup>2</sup>) sowie eine Stapelelektrodenzelle in einem elektrochemischen kontinuierlichen Rührkesselreaktor (e-CSTR). Dabei konnten für die **Elektrooxidation des 4-Alkylcyclohexanon in mol-Mengen** moderate Ausbeuten erzielt werden.

### Warum sind skalierte elektrochemische Aufbauten wünschenswert?

Elektrooxidationen zu Carbonsäuren sind aufgrund möglicher Kolbe-Elektrolysen bei höheren Werten (ca. >50 mA/cm<sup>2</sup>) auf niedrige Stromdichten beschränkt [20]. Folglich werden mit kleinen Zellen niedrige Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt. Das Skalieren der Zellen war entscheidend, um die Pro-

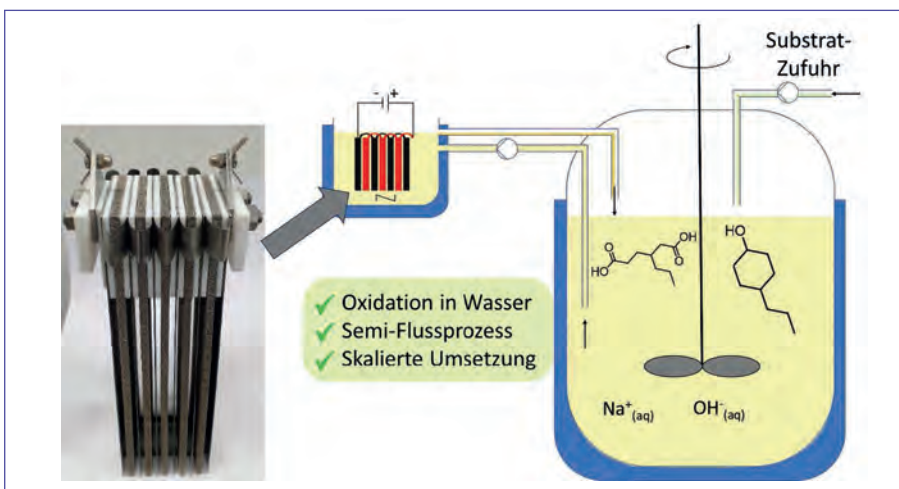
duktivität zu steigern und Einblicke in relevante Parameter für die Produktion in technischem Maßstab zu gewinnen. Es wurde ein Parameter-screening in einem Flusselektrolyseur durchgeführt und dabei eine quantitative NMR-Ausbeute von 58 % von 3-Ethyl-adipinsäure erzielt.

Ein anderer Ansatz war die Entwicklung einer **modularen Stapelelektrodenzelle** in Verbindung mit einem **kontinuierlichen Rührkesselreaktor** (Abb. 2). Hier wurde 3-Propyladipinsäure mit einer qNMR-Ausbeute von 48 % synthetisiert. In beiden hochskalierten Reaktoren hat sich homogenes Mischen des Elektrolyten als sehr einflussreicher Parameter herausgestellt. Es wurden zwei Mischtechniken eingesetzt, die halbstarile Emulsionen erzeugten. Außerdem zeigten diese Aufbauten bessere Ausbeuten bei höheren Konzentrationen des Substrats und verringerten die Menge des wässrigen Elektrolyten.

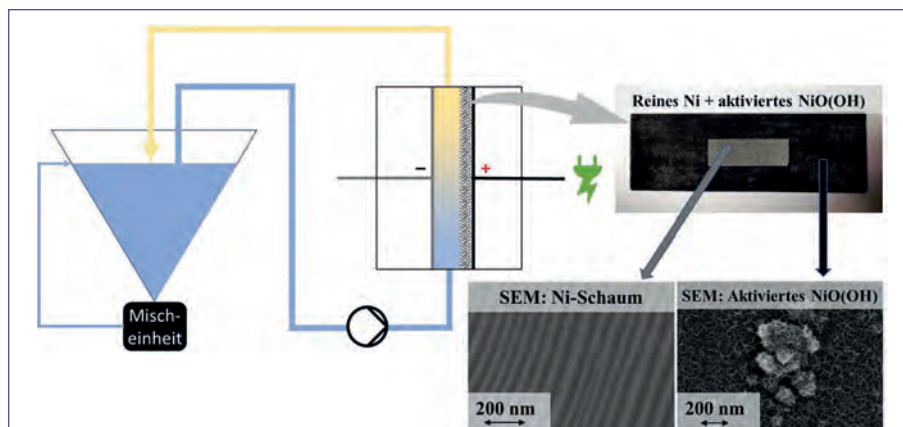
### Was ist neu an diesem Aktivierungsverfahren?

Frühere Studien, die die Elektrooxidation von Alkoholen und Ketonen an Nickeloxidhydroxid-Anoden in wässrigen Elektrolyten untersuchten, hatten nicht das Ziel, die Elektrode wiederzuverwenden, oder präsentierten kein reproduzierbares Reinigungs- und Reaktivierungsprotokoll für Nickel-Schäume [17,21]. Darüber hinaus beruhten alle aktuellen Veröffentlichungen auf Oberflächenaktivierungen unter Verwendung sich häufig ändernder Elektrodenpolaritäten von zwei Nickel-Elektroden, wodurch nur eine von ihnen für die Reaktion verwendet wurde. Beide erzeugten Abfall, der weder nachhaltig noch wirtschaftlich vertretbar ist.

In dem Projekt wird ein zweistufiges Aktivierungsverfahren mit kurzer Benetzung einer einzelnen Schaumanode in 1 M Natronlauge und anschließender Gleichstromaktivierung vorgeschlagen. In den untersuchten Schäumen zeigten SEM-Bilder eine stark poröse faserartige Struktur der aktiven Oberflächenschicht. Diese Einblicke erklären die beobachtete **doppelte bis dreifache Ausbeute der beschriebenen Oxidation an Nickeloxidhydroxid-Anoden im Vergleich zu Oxidationen an nicht-aktiviertem Nickel** – selbst bei mehrfach gereinigten und wiederverwendeten Schäumen (Abb. 3). Eine Patentanmeldung wurde zusammen mit einem Industriepartner eingereicht [22].



**Abb. 2** Links: Bild des Reaktionsstapels mit Nickel-Schaumanoden und Edelstahl-Kathoden. Die eingetauchte Gesamtoberfläche der Anode beträgt >1.200 cm<sup>2</sup>. Rechts: Schema des skalierten, elektrochemischen kontinuierlichen Rührkesselreaktors (e-CSTR)  
Quelle: Eigene Darstellung



**Abb. 3** Links: Schema des Aufbaus für den Flusselektrolyseur. Oben rechts: Bild des nicht-aktivierten (reinen) Nickel-Schaums auf der Oberseite des größeren aktivierten Nickel-Schaums. Unten rechts: Rasterelektronenmikroskop (SEM)-Bilder des nicht-aktivierten Nickel-Schaums sowie seiner aktivierten Oberfläche mit einem engen Netzwerk von Fasern  
Quelle: Eigene Darstellung

## Wie können diese Ergebnisse zur Netzstabilität beitragen?

Einer der wichtigsten Pfeiler, um eine 100 %-ige Versorgung mit erneuerbarer Primärenergie zu erreichen, ist die Netzstabilität. Es stellt sich also die Frage: Wie kann die chemische Industrie dazu beitragen, die Stromschwankungen im Netz auszugleichen, die entstehen, wenn die Hauptquellen des Stroms Wind- und Solarenergie sind (neben geringen Mengen Biomasse, Hydro- oder Geothermie)? Die Antwort muss in einer Vielzahl von Prozessen liegen, die in der Lage sind, die schwankende erneuerbare Stromproduktion für chemische Reaktionen zu nutzen.

In unseren Experimenten haben wir beobachtet, dass eine Variation der Stromdichte über einen großen Bereich nur sehr geringe Ertragsverluste mit sich bringt [18]. Dies bietet ein enormes Potenzial für die Kopplung mit erneuerbaren Energien. Die wirtschaftliche Relevanz einer solchen Kopplung der elektrifizierten technischen organischen Synthese an die Verfügbarkeit von erneuerbarem Strom wird bei einem temporären negativen Strompreis von -0,60 €/kWh in letztem Sommer deutlich [23]. Diese Vision einer vollständig elektrifizierten chemischen Industrie, gekoppelt mit erneuerbarem Strom, bietet ein herausragendes Potenzial für zukünftige Netzstabilität.

## Fazit

In den Ergebnissen zur grünen elektroorganischen Synthese von 3-Alkyladipinsäuren aus 4-Alkylcyclohexanolen konnten folgende

Herausforderungen erfolgreich bewältigt werden: Die Hochskalierung der Reaktion auf semi-technischen Maßstab wurde durch die Entwicklung eines elektrochemischen Rührkesselreaktors maßgeblich vorangebracht. Dabei wurde ein Aktivierungsprotokoll für Nickel-Schaumanoden implementiert, mit dem eine vielfache Wiederverwendung ermöglicht und damit sonst anfallender Abfall signifikant verringert wurde. Als Edukt wurde das Lignin abgeleitete 4-Alkylcyclohexanol, als biobasierter Rohstoff, verwendet.

Bemerkenswert ist außerdem, dass in allen Reaktionen Wasserstoff als Nebenprodukt synthetisiert wurde. Es wurden weder  $N_2O$  noch andere klimaschädliche Gase freigesetzt. Insbesondere trägt die Kopplung der technischen elektroorganischen Synthese an erneuerbare Energie zur Lösung der langfristigen Herausforderungen der Netzstabilität im Einklang mit 100 % erneuerbarer Primärenergie bei.

## Literatur

- [1] Seidler, J. et al. *MRS Energy Sustain.* 2020, 7 (1), 42.
- [2] Vollmer, D. et al. *Nat. Phys.* 2022, 18 (12), 1383-1384.
- [3] Biber, A. et al. *Electr. J.* 2022, 35 (8), 107188.
- [4] Biddinger, E. J. et al. *Electrochem. Soc. Interface* 2020, 29 (3), 43-47.
- [5] Bednarz, R. J.-R. et al. *GIT Lab. J.* 2021. Online. Bednarz, R. J.-R. et al. *GIT Labor-Fachz.*, 2021. Online.
- [6] Kingston, C. et al. *Acc. Chem. Res.* 2020, 53 (1), 72-83.

- [7] Pletcher, D. et al. *Industrial Electrochemistry*; Blackie Academic & Professional, London, New York, 2nd edn, 1993.
- [8] Pollok, D. et al. *Chem. Sci.* 2020, 11 (46), 12386-12400.
- [9] Rios, J. et al. *Green Chem.* 2021, 23 (9), 3172-3190.
- [10] Mainhardt, H. et al. *IPCC Good Pract. Guid. Uncertain. Manag. Natl. Greenh. Gas Invent.* 2001.
- [11] Ehalt, D. et al. *IPCC* 2018, 244.
- [12] Shimizu, A. et al. *Chemosphere - Glob. Change Sci.* 2000, 2 (3-4), 425-434.
- [13] Umweltbundesamt, *Nationale Treibhausgas-Inventare 1990 bis 2021. Indikator: Emissionen von Treibhausgasen*; 2023.
- [14] Bednarz, R. J.-R. et al. *ChemCatChem* 2023, 15 (17), e202300606.
- [15] Schutyser, W. et al. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2016, 4 (10), 5336-5346.
- [16] Rauen, A. L. et al. *Green Chem.* 2020, 22, 5956-5960.
- [17] Schäfer, H.-J. *Top. Curr. Chem.* 1987, 142, 101-129.
- [18] Jiménez-Meneses, P. et al. *Renewable Energy* 2024, eingereicht.
- [19] Bednarz, R. J.-R. et al. *Org. Process Res. Dev.* 2023, acs.oprd.3c00146.J.-R.
- [20] Kolbe, H. J. *Für Prakt. Chem.* 1847, 41 (1), 137-139.
- [21] Jud, W. et al. *Org. Process Res. Dev.* 2022, 26 (5), 1486-1495.
- [22] Roemer, E.; Weinelt, F.; Bednarz, R. J.-R.; Waldvogel, S. R. Herstellung einer aktivierten Nickeloxidhydroxid-Schaum-Elektrode mit verbesserter Stabilität / Standzeit unter den Reaktionsbedingungen. 2023E00058DE.
- [23] aWATTar Deutschland GmbH. Tarif Hourly, 22.07.2023, 14 Uhr. <https://www.awattar.de/tariffs/hourly> (abgerufen 05.10.2023).

*R. J.-R. Bednarz, Doktorand im Department Chemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz  
rbednarz@uni-mainz.de*

## Danksagung

Dieses Projekt wurde durch Finanzierung des Forschungs- und Innovationsprogramms Horizon 2020 der Europäischen Union unter der Fördervereinbarung Nr. 820735 unterstützt. Darüber hinaus wird die finanzielle Unterstützung durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen von APPLE FKZ 031B0663A dankbar anerkannt.