

Physikalische Chemie 2011

Die Elektrochemie ist vordergründig als Wissenschaft der Energiespeicherung und -wandlung im Gespräch. Diese unzutreffende thematische Verengung trübt allerdings den Blick auf die wissenschaftliche Breite und hohe Interdisziplinarität. Die Lösungs-NMR-Spektroskopie ist in neue Bereiche vorgestoßen: Charakterisierung von Megadalton-großen Systemen sowie die Bestimmung von Struktur und Dynamik gering populierter Konformere, von intrinsisch unstrukturierten Proteinen und Membranproteinen.

Elektrochemie: Mehr als Lithiumionenbatterien

◆ Je interdisziplinärer ein Fach ist, um so schwieriger wird es, allgemein gültige und repräsentative Trends zu identifizieren. Eine weitere Schwierigkeit taucht auf, wenn aus politischen oder wirtschaftlichen Gründen ein Einzelaspekt überproportional in den Vordergrund rückt. Dies dürfte der Elektrochemie in den letzten Jahren im Zeichen des Niedergangs an deutschen Hochschulen mit der Euphorie um Lithiumionenbatterien geschehen sein. An vielen Stellen ist der Eindruck entstanden, dass Elektrochemie und Lithiumionenbatterien synonym sind. Den Schwierigkeiten bei der Trendsuche entgeht man allerdings auch nicht, wenn man nach anderen hyperaktiv bearbeiteten Themen sucht. Kalte Fusion und Elektrochemie von Hochtemperatursupraleitern sind nur zwei Beispiele mit zweifelhaftem Erinnerungswert. Folgend wird hier versucht, in wesentlichen Zweigen der Elektrochemie richtungsweisende Neuentwicklungen und Trends zu zeigen.

Materialien für die Elektrochemie

◆ Ein Schwerpunkt ist die elektrochemische Materialwissenschaft. Auch wenn es derzeit offen-

bar keine allgemein akzeptierte Definition gibt, ist es naheliegend, Herstellung und Charakterisierung von Materialien für elektrochemische Systeme und Prozesse sowie ihre elektrochemische Bearbeitung und Nutzung darunter zusammenzufassen. Ein intensiv beachtetes Feld bilden Materialien für elektrochemische Energiewandler und -systeme mit besonderem Augenmerk auf portable (im Sinn: tragbar, in Kameras, Telefonen etc.)¹⁾ und mobile (in Fahrzeugen etc.) Systeme.

Besonderes Interesse beanspruchen Kathoden- und Anodenmaterialien für Lithiumionenbatterien²⁻⁵⁾ – man sollte wohl besser von positiven und negativen Massen sprechen. Neben dem Speichervermögen – das für viele Autoren das einzige wesentliche Kriterium zu sein scheint – spielen Stabilität, Belastbarkeit, Verfügbarkeit der Rohstoffe und großtechnische Herstellbarkeit für eine breite Verwendung eine größere Rolle, als zahlreiche Aufsätze vermuten lassen.

Materialien wie Zinn oder Silicium werden den nahezu ausschließlich verwendeten Graphit als Material der negativen Elektrode, also als Gastmaterial für Lithium, nur dann ersetzt, wenn die mit La-

den und Entladen verbundenen erheblichen Volumenveränderungen (shape change) beherrschbar werden. Diese Volumenveränderungen lassen das Material bereits nach wenigen Betriebszyklen zerbröseln und machen es damit unbrauchbar. Ebenso ist noch die bei der elektrochemischen Umsetzung stark variierende Löslichkeit zu kontrollieren.

Stabilität von Batterien

◆ Stabilität – ausgedrückt als erreichbare Zyklenzahl bei nur marginaler Verschlechterung der Zelleigenschaften – spielt vor allem bei breiterem Einsatz großer Batterien z. B. in Elektrofahrzeugen eine zentrale Rolle.⁶⁾ Kein Kunde wird eine Großbatterie⁷⁾ kaufen, mieten oder leasen, wenn er allenfalls vage Aussagen zur Lebensdauer erhält.

Neben grundlegenden Arbeiten unter Laborbedingungen zum Verhalten der Materialien bei elektrochemischer Umsetzung sind Untersuchungen unter Praxisbedingungen erforderlich. Diese Arbeiten haben oft einen weniger wissenschaftlichen Charakter, sind also für wissenschaftlichen Nachwuchs nur begrenzt attraktiv. Dennoch lassen sich nur damit unerwünsch-

te Effekte des Zusammenwirkens aller Zellkomponenten identifizieren, die beim Studium nur einer Elektrode in einer Laborzelle leicht übersehen werden. Im Zentrum des Interesses steht dabei als eine Phase besonderer Art die an der

Grenze zwischen Elektrolyt(lösung) und Elektrode gebildete Schicht (solid electrolyte interface SEI).^{8,9)} Sie verhilft zunächst vor allem in Lithiumprimärbatterien, die inhärent thermodynamisch instabil sind (die theoretische volumetri-

sche Energiedichte einer Lithium-Thionylchlorid-Batterie liegt bei $1420 \text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$, die des Sprengstoffs TNT bei $1920 \text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$) der Lithiumanode zu einer Schutzschicht. Diese verhindert die weitere Korrosion und Selbstentladung, baut

◆ Elektrochemie und Theorie

In den vergangenen Jahren wurden experimentelle Methoden der Oberflächenchemie auf die Untersuchung von Fest-flüssig-Grenzflächen in der Elektrochemie übertragen und lieferten so detaillierte Einblicke in Vorgänge auf atomarer Ebene. Die Theorie hat hier erheblichen Nachholbedarf. Die Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und ihre Umsetzung in Programmpakete trugen zwar dazu bei, Vielteilchensysteme quantenmechanisch zu beschreiben. Dennoch übersteigt die Komplexität elektrochemischer Systeme und der darin ablaufenden Prozesse die Möglichkeiten der DFT. Problematisch ist, dass elektrochemische Systeme mehrkomponentig sind, die von der Zusammensetzung und den externen Parametern Druck, Temperatur und vor allem Elektrodenpotenzial bestimmt werden. Somit handelt es sich um ein Multiskalenproblem. Obwohl es in jüngster Zeit vermehrte Aktivitäten zur theoretischen Modellierung gab, die meist auch das Label „Multiskalen“ tragen, sind sie beim genauen Hinschauen eher ernüchternd. Motiviert von dem Ansatz, einen besseren Katalysator für die Sauerstoffreduktion in Brennstoffzellen zu finden, untersuchen theoretische Berechnungen meist Trends. Dazu wird das Verhalten eines Deskriptors (meist eine Bindungsenergie) auf idealisierten Elektroden und Legierungen berechnet und durch Vergleich mit Aktivitätsmessungen in Vulkankurven kombiniert. Zwar lassen sich so viele Elektrodenmaterialien in relativ kurzer Zeit berechnen, was den Ex-

perimentator freuen mag, dennoch liegt der Schlüssel zum Verständnis eher im Detail. So ist es beispielsweise nicht zielführend, Umgebungseffekte zu vernachlässigen und eine einzige Bindungsenergie als Deskriptor für eine so komplexe Reaktion wie die Sauerstoffreduktion zu verwenden.¹⁾ Verbesserte Ansätze berücksichtigen sowohl den Elektrolyten als auch das Elektrodenpotenzial, obwohl dies auch hier eher zu idealisierten Modellsystemen führt, die störende (und zum Teil leider auch unphysikalische) Einflüsse auf das Verhalten der Elektrodenoberfläche haben. So wird bei periodischen Modellen die Exzessladung auf der Elektrode üblicherweise mit einer Gegenladung kompensiert. Dies geht aber mit unerwünschten Stress- und Spannungseffekten auf die Elektrode einher. Gegenüber atomistischen Ansätzen, die neben DFT zuweilen Molekulardynamik umfassen, gibt es auch Aktivitäten zum makroskopischen Verständnis ganzer elektrochemischer Zellen oder Zellsysteme. Diese Ansätze sind häufig von industriellen Fragen getrieben. Hier geht es weniger um das Detailverständnis als um eine schnelle Verbesserung von Brennstoffzellen, Batterien oder photochemischen Systemen. Prozesse und Einflüsse werden abgeschätzt und zu einem gekoppelten Differenzialgleichungssystem zusammengefasst. Häufig ist nicht die physikalische Ursache Grundlage der Beschreibung, sondern das makroskopische Verhalten des Gesamtsystems. Obwohl diese Kontinu-

umsansätze relativ schnell experimentell verwertbare Aussagen liefern, benötigen die Differenzialgleichungen eine Menge an Parametern, die entweder aus anderen Rechnungen stammen, an Experimente angepasst werden oder auf Schätzung beruhen. Obwohl sich auf diese Weise Experimente reproduzieren lassen, sind Erfahrung und Geschick erforderlich, um verlässliche Vorhersagen zu extrahieren. In einigen dieser Kontinuumsmodelle haben die inhärenten Parameter kein direktes physikalisches Äquivalent, sondern mitteln über mehrere Effekte. Ziel der Forschung sollte es also sein, die Unbestimmtheit zu beseitigen und auch Kontinuumsmodelle auf eine physikalische Grundlage zu stellen, auch wenn sich dann wahrscheinlich nicht mehr die gewohnten Übereinstimmungen mit dem Experiment erzielen lassen. Solch ein Ansatz hätte den Vorteil, dass er direkt mit atomistischen oder mikroskaligen Methoden gekoppelt werden könnte und so einem wirklichen Multiskalenansatz genügen würde. Für die Modellierung anwendungsorientierter Systeme, Batterien oder Brennstoffzellen genügt eine reine Kontinuumsbeschreibung allein nicht, sondern die Prozesse müssen zuerst auf atomarer Ebene verstanden sein. Dies erfordert neue und effiziente Methoden, um die Komplexität elektrochemischer Systeme nicht um wichtige physikalische Effekte zu reduzieren. *Timo Jacob, Ulm*

1) J. Phys. Chem. C 2008, 112, 1544.

sich bei Stromentnahme aber rasch ab. In einer wiederaufladbaren Batterie tritt neben diese Funktion eine Barrierefunktion bei der Einlagerung des Lithiums während der Aufladung, die eine Cointercalation und/oder Reduktion von Lösungsmittelmolekülen verhindert. Cointercalation und Reduktion von Lösungsmittelmolekülen würde die Graphitstruktur durch übermäßige Aufweitung der Schichtabstände (Exfoliation) rasch zerstören.

Die unauffällige Komponente SEI gilt zurecht als zentral und ist dennoch wenig untersucht und verstanden.¹⁰⁾ Der Grund erschließt sich rasch: Die Untersuchung ist wie bei allen Ober- und Grenzflächenstudien äußerst anspruchsvoll, realistisch nur unter In-situ-Bedingungen sinnvoll und wegen der chemischen wie strukturellen Variabilität zudem nur begrenzt reproduzierbar. Ist diese Schicht schon für das Funktionieren essenziell, so spielt sie auch beim Alterungsverhalten eine bislang nur wenig untersuchte Rolle [z. B. Lit.¹¹⁾]. Nachteilige Veränderungen der Schicht selbst – neben Dickenzunahme können sich die Leitfähigkeit und damit der Zellinnenwiderstand verringern – und die Freisetzung von Verbindungen wie HF aus Elektrolytlösung und SEI können auch die Elektrodenmassen beeinträchtigen und die Lebensdauer herabsetzen.

Deck- und Passivschichten ganz anderer Art sind am Übergang von der aktiven Masse zum Stromableiter zu erwarten. Hier werden vor allem Kupfer und Aluminium als Folien oder Netze eingesetzt. Es spricht für die Sorgfalt einer Arbeit, wenn auch diese Übergänge in den Vordergrund rücken.¹²⁾

Kathodenmaterialien

◆ Ähnlich wie bei den negativen Massen (Anodenmaterialien) gibt es auch bei den Kathoden eine (fast) ideale positive Masse: Schwefel¹³⁾ oder noch besser Luftsauerstoff.^{14,15)} Während bei Schwefel

Löslichkeit und unzureichende elektrische Leitfähigkeit Probleme verursachen, sind bei der Verwendung von Sauerstoff die Schwierigkeiten ungleich größer. Hybride Materialien, die Schwefel z. B. in einer Kohlenstoffmatrix einbetten, könnten zu einem ausreichend elektrisch leitenden Material führen.¹⁶⁾ Beim Sauerstoff, der als Idee Wissenschaftler offenbar schon länger inspiriert als Schwefel (vermutlich, weil eine aktive Masse, die in die Energiedichteberechnung eines Systems nicht eingeht, die geradezu ultimative Vorstellung ist), scheinen die Probleme noch gravierender. In der Diskussion zu einem neueren Beitrag¹⁷⁾ wird auf die von den Autoren angenommene Entwicklungszeit, die sie in Jahrzehnten messen, mit Verweis auf dringenden Handlungsbedarf angespielt. Immerhin bietet dieses Feld Gelegenheit, Bekanntes mit wenig Neuem angereichert erneut zu präsentieren.¹⁸⁾

Wasserstoffspeicherung

◆ Realistische Darstellungen der Möglichkeiten, Wasserstoff zu speichern,^{19–21)} lassen die Druckspeicherung, in tiefkalt-verflüssigter Form und als Metallhydrid nur begrenzt aussichtsreich erscheinen. Dies gilt vor allem für mobile Anwendungen und umso mehr, wenn man gewohntes Nutzerverhalten annimmt. Für eine kurzzeitige Speicherung und eine begrenzte Reichweite (z. B. in Flurförderzeugen oder Fahrzeugen des öffentlichen Nahverkehrs) mögen diese Systeme weiterhin interessant sein. Für einen breiten Markt wird sich das Interesse auf andere Optionen richten.

Hier ist mit leichtem Staunen festzustellen, dass namhafte Fahrzeughersteller weiterhin die Wasserstofftechnologie (Brennstoffzellen und Verbrennungsmotoren) der Lithiumionenbatterie vorziehen. Sie setzen dabei allerdings auf andere Wege der Wasserstofflagerung und -nutzung. Vor allem die Speicherung in wasserstoffreichen

Brennstoffen, die mit mehr oder weniger bekannten Verfahren der Synthesechemie zum Beispiel mit CO₂ produziert werden können, geraten nach einem allenfalls von der Direktmethanolbrennstoffzelle gelegentlich unterbrochenen Dornröschenschlaf wieder in den Vordergrund.

Die vor Jahrzehnten auch in Deutschland bearbeitete und bis zu Modellzellen vorangetriebene Ameisensäurezelle²²⁾ erfreut sich neuen Interesses.²³⁾

Stromspeicherung

◆ Im Zusammenhang mit der verstärkten Nutzung regenerativer Energiequellen (vor allem Wind, Photovoltaik dürfte bei zumindest durchschnittlichen inländischen Gegebenheiten wenig sinnvoll sein) kommt der Speicherung großer Mengen elektrischer Energie wachsende Bedeutung zu. Vor allem bei der Versorgung von meist industriellen Abnehmern, die hohe Spannungs- und Frequenzkonstanz benötigen, kommt der Speicherung zudem die Aufgabe der Netzpflege zu.²⁴⁾

Entgegen immer wieder auftauchenden Behauptungen werden Lithiumionenbatterien hier kaum eine Rolle spielen, da einige der Rohstoffe nur begrenzt verfügbar und auch Sicherheitsfragen noch ungeklärt sind.

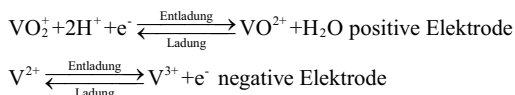
Hochtemperatursysteme mit schmelzflüssigem Natrium und verschiedenen Massen auf der positiven Seite (Metallchloride^{25,26)}, Schwefel²⁷⁾, die von einem keramischen Festelektrolyt getrennt werden, könnten hier eine Option sein. Wesentliche Probleme sind derzeit materialwissenschaftlicher Art: Herstellung, Stabilität und Eigenschaften vor allem des Festelektrolyten sowie einiger Verbindungen im Zellaufbau.

Nach einer ursprünglich auch in Deutschland – allerdings mit einem anderen Schwerpunkt, nämlich der Elektrotraktion – intensiven Bearbeitung des Natrium-Schwefel-Systems gibt es umfangreiche Testan-

lagen vor allem in Japan. Dabei sind auch in technologischer Hinsicht die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Wiederaufnahme der Arbeiten in Deutschland nicht schlecht. Zebra-Zellen (mit NiCl_2) führen in Europa ein recht stilles Dasein, von einem umfassenden Feldversuch in Taxis in London wurde zumindest nichts Negatives berichtet.

Eine ebenfalls betrachtenswerte Option der Energiespeicherung in ortsfesten Anlagen großen Stils sind Redox-Batterien.^{28,29,30} In ihnen wird die chemische Energie in zwei Elektrolytlösungen mit darin enthaltenen Redoxkomponenten gespeichert und bei der Entladung in einer brennstoffzellenähnlichen Anordnung in elektrische Energie gewandelt.

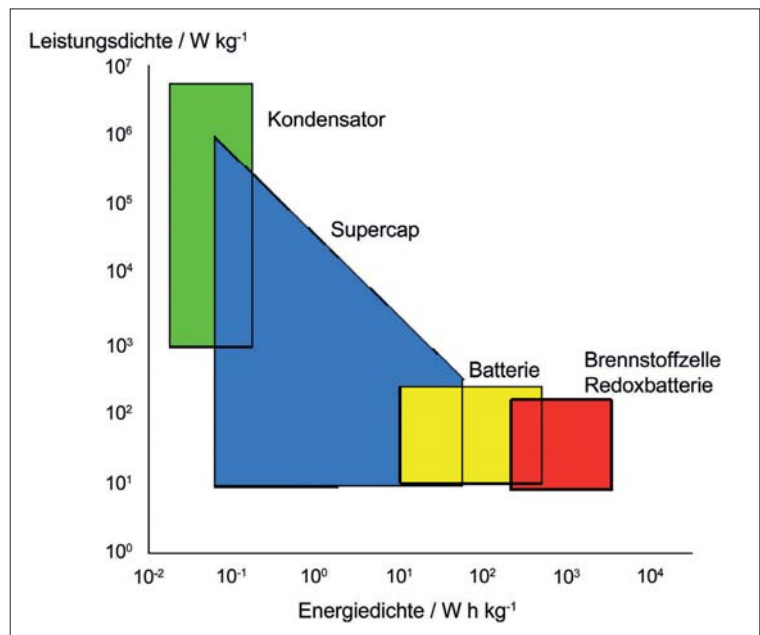
Ein typisches Beispiel ist die All-Vanadium-Zelle³¹ mit den beiden Elektrodenreaktionen nach



Diese Systeme können in weiten Grenzen skaliert werden. Ihre Speicherkapazität hängt nur von der Größe der installierten Tanks ab, Zahl und Größe der eingebauten Zellen bestimmen die abgebbare und aufnehmbare elektrische Leistung. Wesentliche Schwierigkeit ist die Membran, ihre Stabilität und Lebensdauer lassen neben dem Preis noch erheblichen Raum für Verbesserungen.

Supercaps

◆ Allen bisher betrachteten Systemen ist gemeinsam, dass sie hohe elektrische Leistung, wie sie beim Bremsen von Fahrzeugen, bei rapiden Schwankungen der Sonneneinstrahlung oder anderen Spitzenlasten auftreten, nur begrenzt aufnehmen können, ohne Schaden zu erleiden. Hier bieten Supercaps³²⁻³⁴ eine nahezu symbiotische Ergänzung. Ihre Positionierung zwischen klassischen Kondensatoren, Batterien und Brennstoffzellen zeigt das schematisierte Ragone-Diagramm (Abbildung).



Ragone-Diagramm elektrochemischer Energiespeicher.

Das Prinzip³⁵ der Supercaps ist nicht eben neu – erste Kondensatoren mit so vielversprechenden Namen wie Goldcap kamen schon vor vielen Jahren auf den Markt. Aber erst in den letzten Jahren hat intensive Arbeit zur Weiterentwicklung dieser Bauelemente eingesetzt: weg vom Einsatz in Computern (als Quelle einer Stützspannung) und Fahrradrücklichtern, hin zu größeren Einheiten.

Kinetische Untersuchungen des Ladungs- und Ionentransports, dessen Geschwindigkeit über die Leistungsdichte entscheidet, und materialwissenschaftliche Arbeiten treiben sich dabei gegenseitig an. Graphen scheint dabei die Rolle eines Wundermittels zuzufallen,³⁶⁻³⁸ nanostrukturierte Materialien sind vielversprechend.³⁹

Ionische Flüssigkeiten als Elektrolyte

◆ Ionische Flüssigkeiten sind seit einigen Jahren Gegenstand intensiver Untersuchungen.⁴⁰ Diese spielen sich wegen der präparativen Aspekte dieser immer noch kostspieligen Stoffe oft an der Grenze zur präparativen organisch-anorganischen Chemie ab. Das Spektrum der Arbeiten und untersuchten Systeme reicht von grundlegenden Fragen

wie der nach dem Ionisierungsgrad^{41,42} über Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften, was theoretische Ansätze einschließt,⁴³ bis zu Anwendungen in der Metallabscheidung,^{44,45} der Korrosionsinhibierung⁴⁶ (als eher unwahrscheinlicher Nutzung), in Magnesium-Luftbatterien,⁴⁷ in Superkondensatoren,⁴⁸ in Lithiumionenbatterien^{49,50} und in Produktionsverfahren außerhalb der Elektrochemie.⁴³

Leitfähige Polymere

◆ Von Elektrochemikern weiter intensiv bearbeitet werden intrinsisch leitfähige Polymere (ICP). Da sie mit elektrochemischen Methoden herstellbar, charakterisierbar, manipulierbar und steuerbar sind und sich schließlich für zahlreiche elektrochemische Anwendungen (etwa in Sensoren oder in Supercaps) eignen, sind sie seit ihrer Wiederentdeckung ein dankbares und attraktives Forschungsobjekt. Ergebnisse und Übersichten der letzten Monate decken dabei den kompletten Bereich ab, von grundlegenden Arbeiten, z. B. Untersuchungen an Copolymeren⁵¹ (als attraktivem Weg zur Feinabstimmung von Polymereigenschaften), bis hin zu Anwendungen in hybriden

den Supercaps, in denen eine Elektrode Ladungsspeicherung in klassischer Weise in der Doppelschicht übernimmt, die andere Elektrode dagegen zur Ladungsspeicherung einen Redoxprozess nutzt.

Sensoren

◆ Ein traditionell wichtiges Arbeitsgebiet der Elektrochemie, das mit wachsender Anwendungsnähe immer mehr in die Nähe von Medizin, Biochemie und analytischer Chemie rückt, ist die Sensorik. Zwei Trends sind seit einiger Zeit zu beobachten:⁵²⁾ erstens die Fortentwicklung von Sensoren für übliche Analyte (z.B. pH-Elektroden) vor allem mit Blick auf Miniaturisierung, Verbilligung, erhöhte Stabilität, vereinfachten Aufbau und erweitertem Einsatztemperaturbereich, zweitens die Entwicklung neuartiger Sensormaterialien und -systeme für Analyte, die elektrochemisch bislang kaum oder gar nicht zu messen waren. In beiden Richtungen hat die elektrochemische Materialforschung eine zentrale Rolle.

Für eine preiswerte Massenfertigung vor allem miniaturisierter Sensoren sind Materialien erforderlich, die mit Methoden zum Beispiel der Drucktechnik oder der Halbleiterfertigung und der Mikrosystemtechnik verarbeitbar sind. Diese Materialien müssen zudem ausreichende Sensibilität und Selektivität zeigen. Um vor allem bei kleinen aktiven Sensoroberflächen ausreichende elektrische Signale zu erhalten, sind dreidimensionale Strukturen vielversprechend. Poröse Strukturen – auch gerne nanostrukturiert genannt – aus intrinsisch leitfähigen Polymeren, die mit weiteren, gegebenenfalls katalytisch aktiven Partikeln⁵³⁾ belegt wurden, um Empfindlichkeit und Selektivität zu steigern, sind eine oft verwendete Option.

Recht unkonventionelle Wege werden ebenfalls beschritten: Fierro et al. schlagen hoch bordotierte Diamantelektroden für die pH-Messung vor anstelle der dominierenden Glaselektroden.⁵⁴⁾

Elektrolyte

◆ Die klassische Elektrochemie (wenn es sie denn noch gibt) ist hier scheinbar völlig aus dem Blick verschwunden. Dieses Defizit kehrt sich um, wenn man die Arbeitsgebiete eben dieses Fachgebiets umfassender betrachtet:

Die Arbeiten zu ionischen Flüssigkeiten fügen sich nahtlos in das weite Gebiet der Electrolytics⁵⁵⁾ ein. Das Interesse an diesen Materialien hat unter anderem dazu geführt, dass sie Hauptthema einer Bunsentagung in diesem Jahr sein werden. Ähnlich ergeht es den Festelektrolyten, sowohl den anorganischen wie den organisch-polymeren.⁵⁶⁾ Hier treffen sich Festkörperchemiker, Physiker, Polymerchemiker und eben Elektrochemiker bei einem Thema, das viele Jahrzehnte zentrales Interesse der Elektrochemiker beanspruchte.

Methodische Weiterentwicklungen spektroskopischer und oberflächenanalytischer Methoden vor allem für In-situ-Bedingungen haben das Verständnis von Entstehung, Verhalten und Eigenschaften des Solid Electrolyte Interface vorangebracht, sie erlauben auch mikroskopische Blicke in das Innere einer arbeitenden Zelle.⁵⁷⁾ Den kombinierten Einsatz dieser Methoden (der Autor hat hierfür den Begriff des „konzertierten Einsatzes“ genutzt) treiben einige Arbeitsgruppen voran, hohe Anfangsinvestitionen wirken hier allerdings abschreckend. Noch viel wichtiger sind diese Methoden in der Elektrokatalyse und bei der Untersuchung von Struktur und Dynamik der elektrochemischen Doppelschicht.

Nach großen Fortschritten in der Modellbildung, vor allem aber in deren Umsetzung in praktisch anwendbare Berechnungsverfahren zeigt computergestützte Chemie hier ein enormes Potenzial: Das tiefere Verständnis der Wechselwirkung zwischen Teilchen an der Phasengrenze oder in der Phasengrenzschicht mit dem elektronenleitenden Material der angrenzenden Phase (die oftmals und ganz

offensichtlich gefährlich verkürzt als Elektrode bezeichnet wird) ist für die Weiterentwicklung von (Elektro)Katalysatoren wie Korrosionsinhibitoren von größtem Interesse.

Während im ersten Fall, bei Katalysatoren, bisher mehr empirisch erstellte und gedeutete Volcano-Kurven in einem neuen Licht erscheinen und gezielte Modifikationen von Katalysatoren jenseits des Herumprobieren in greifbare Nähe rücken, ist im zweiten Fall bei sinnvollem Einsatz und wiederum mit spektroelektrochemischen Methoden Hilfe bei der dringend nötigen Identifizierung und Optimierung von wirksamen, umweltverträglichen, preiswerten Inhibitoren zu erwarten. Hier zeigt sich aber auch eine gefährliche Verführung: In fast allen vorliegenden Arbeiten zur Nutzung theoretischer Ansätze beim Verständnis der Inhibitorwirkung werden recht willkürlich vermutlich zufällige Korrelationen zu Ursache-Wirkungsbeziehungen erhoben.

Rudolf Holze, Chemnitz

Rudolf Holze studierte Chemie an der Universität Bonn, diplomierte dort mit einer Arbeit zu Lithiumionenbatterien und promovierte über elektrochemische Impedanzmessungen. An der Universität Oldenburg habilitierte er sich über Methoden der Spektroelektrochemie. Seit dem Jahr 1993 ist er Professor für Physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Universität Chemnitz. Er ist Autor von mehr als 280 wissenschaftlichen Veröffentlichungen sowie Autor, Herausgeber und Koautor von mehr als zehn Büchern.



Timo Jacob, Jahrgang 1975, studierte Physik in Kassel und promovierte dort im Jahr 2002. Von 2002 bis 2004 war er Postdoc am California Institute of Technology in Pasadena, USA, von 2004 bis 2008 Nachwuchsgruppenleiter am Fritz-Haber-Institut in Berlin und ab 2007 an der Universität Ulm. Im Jahr 2008 habilitierte er sich an der Freien Universität Berlin in theoretischer Physik. Seit einem Jahr ist er Direktor des Instituts für Elektrochemie der Universität Ulm, dort befasst er sich mit Theorie und Experiment an Grenzflächen und Elektrokatalyse.



Literatur und Anmerkungen

- 1) U. Krewer, Chem. Ing. Techn. 2011, 83, 1974.
- 2) J. B. Goodenough, Y. Kim, Chem. Mater., 2010, 22, 587.
- 3) J.B. Goodenough, Y. Kim, J. Power Sources 2011, 196, 6688.
- 4) R. Marom, S. F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, D. Aurbach, J. Mater. Chem. 2011, 21, 9938.
- 5) G. Neumann, Chem. Ing. Tech. 2011, 83, 2042.
- 6) J. Vetter, P. Novak, M. R. Wagner et al., J. Power Sources 2005, 147, 269.
- 7) Mikrobatterien, wie sie beispielsweise in elektronische Schaltkreise integriert werden können, werden ebenfalls untersucht, allerdings mit weniger Öffentlichkeit; siehe M. Roberts, P. Johns, J. Owen et al., J. Mater. Chem. 2011, 21, 9876.
- 8) J. Molenda, Funct. Mat. Lett. 2011, 4, 107.
- 9) K. Xu, A. von Cresce, J. Mat. Chem. 2011, 21, 9849.
- 10) M. Winter, Z. Phys. Chem. 2009, 223, 1395.
- 11) H. P. Zhang, L. J. Fu, Y. P. Wu, H. Q. Wu, T. Takamura, R. Holze, J. Chem. 2010, 5, 283.
- 12) S.-T. Myung, Y. Hitoshi, Y.-K. Sun, J. Mater. Chem. 2011, 21, 9891.
- 13) H.-J. Ahn, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, G. Cheruvally in: Encyclopedia of Electrochemical Power Sources Vol. 5 (J. Garche, C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, D. A. J. Rand, B. Scrosati, Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, 2009, 155.
- 14) B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, Chem. Mater. 2010, 22, 691.
- 15) S. J. Visco, E. Nimon, L. C. De Jonghe in: Encyclopedia of Electrochemical Power Sources Vol. 4 (J. Garche, C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, D. A. J. Rand, B. Scrosati, Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, 2009, 376.
- 16) S.-R. Chen, Y.-P. Zhai, G.-L. Xu et al., Electrochim. Acta 2011, 56, 9549.
- 17) G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, J. Phys. Chem. Lett. 2010, 1, 2193.
- 18) X. Ren, S. S. Zhang, D. T. Tran, J. Read, J. Mater. Chem. 21 (2011) 10118.
- 19) A. J. Churchard, E. Banach, A. Borgschulte et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13, 16955.
- 20) F. Schüth, Chem. Ing. Tech. 2011, 83, 1984.
- 21) A. Boddien, H. Junge, M. Beller, Nachr. Chem. 2011, 59, 1142.
- 22) W. Vielstich, „Brennstoffelemente“, Verlag Chemie, Weinheim, 1965.
- 23) N. V. Rees, R. G. Compton, J. Solid State Electrochem. 2011, 15, 20095.
- 24) Den englischen Begriffen stehen nur begrenzt deutsche Äquivalente gegenüber: LL: load leveling, hier ist in der Regel der Ausgleich täglicher oder noch längerfristiger Schwankungen bei Angebot und Nachfrage gemeint; PQ: power quality meint die erwähnte Konstanzhaltung elektrischer Kenngrößen; PS: Peak shaving meint den Ausgleich kurzzeitiger Spitzen vor allem auf der Nachfrageseite, beispielsweise bei dem Anfahren großer elektrischer Anlagen. Bei Strompreisberechnung nach Spitzenentnahme ergeben sich hier erstaunliche Einsparpotenziale durch lokalen Einsatz preiswerter Speicher elektrischer Energie.
- 25) J. L. Sudworth, R. C. Galloway in: Encyclopedia of Electrochemical Power Sources Vol. 4 (J. Garche, C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, D. A. J. Rand, B. Scrosati, Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, 2009, 312.
- 26) X. C. Lu, G. G. Xia, J. P. Lemmon, Z. G. Yang, J. Power Sources 2010, 195, 2431.
- 27) R. Holze in: Encyclopedia of Electrochemical Power Sources Vol. 4 (J. Garche, C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, D. A. J. Rand, B. Scrosati, Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, 2009, 302.
- 28) A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, Q. Liu, J. Appl. Electrochem. 2011, 41, 1.
- 29) M. J. Watt-Smith, R. G. A. Wills, F. C. Walsh in: Encyclopedia of Electrochemical Power Sources Vol. 5 (J. Garche, C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, D. A. J. Rand, B. Scrosati, Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, 2009, 438.
- 30) Der englische Begriff flow battery rückt die Umwälzung der beiden Elektrolytlösungen, welche die Redoxsysteme enthalten, in den Vordergrund; der deutsche Begriff fokussiert eben diese Redoxkomponenten. Eine sprachliche Kombination würde der Verwirrung im Deutschen abhelfen – angesichts der fachübergreifenden Diskussion, die von Missverständnissen frei bleiben sollte, gewiss ein wichtiges Argument. Im Englischen setzt sich redox flow battery, RFB, langsam durch.
- 31) S. Kim, M. Vijayakumar, W. Wang et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13, 18186.
- 32) B. E. Conway: „Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications“, Springer, New York, 1999.
- 33) R. Kötz, P. Dietrich, M. Hahn, F. Büchi, VDI Berichte 2005, 1874, 175.
- 34) R. Kötz, M. Carlen, Electrochimica Acta 2000, 45, 2483.
- 35) J. W. Long, Interface 2008, 17(19), 33.
- 36) J. R. Miller, R. A. Outlaw, B. C. Holloway, Electrochim. Acta 2011, 56, 10443.
- 37) J. J. Yoo, K. Balakrishnan, J. Huang et al., Nano Letters 2011, 11, 1423.
- 38) J. G. Radich, P. J. McGinn, P. V. Kamat, Interface, 2011 20(1), 63.
- 39) P. Simon, A. Burke, Interface 2008, 17(1), 38.
- 40) D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett et al., Acc. Chem. Res. 2007, 40, 1165.
- 41) D. R. MacFarlane, K. Fraser, P. Bayley, 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Nizza, 26. September – 1. Oktober 2010.
- 42) H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 19593.
- 43) B. Kirchner (Hrsg.): „Ionic Liquids“, Topics in Current Chemistry 2010, Vol. 290.
- 44) F. Endres, Chem. Ing. Techn. 2011, 83, 1485.
- 45) F. Endres, A. P. Abbott, D. R. MacFarlane, (Hrsg.): „Electrodeposition from Ionic Liquids“, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- 46) Q. B. Zhang, Y. X. Hua, Electrochim. Acta 2009, 54, 1881.
- 47) T. Khoo, P. C. Howlett, M. Tsagouria, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, Electrochim. Acta 2011, 58, 583.
- 48) S. Kim, M. Vijayakumar, W. Wang et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13, 18186.
- 49) N. Serizawa, S. Seki, S. Tsuzuki et al., J. Electrochem. Soc. 2011, 158, A1023.
- 50) G. B. Appetecchi, G. T. Kim, M. Montanino et al., J. Power Sources, 2011, 196, 6703.
- 51) R. Holze, Electrochim. Acta 2011, 56, 10479.
- 52) U. Guth, W. Vonau, J. Zosel, Measurement Sci. Technol. 2009, 20, 42002.
- 53) Siehe z. B.: M. P. N. Bui, X. H. Pham, K. N. Nan, Sens. Act. B 2010, 150, 436.
- 54) S. Fierro, N. Mitani, C. Comminellis, Y. Einaga, Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13, 16795.
- 55) Der Begriff „Electrolytics“ wurde von Bockris und Reddy geprägt (J. O.M. Bockris, A. K. N. Reddy, „Modern Electrochemistry 1“, Kluwer, Dordrecht, 1998) und hat kein deutsches Äquivalent gefunden.
- 56) V. Di Noto, S. Lavina, G. A. Giffin, B. Scrosati, Electrochim. Acta 2011, 57, 4.
- 57) T. Okumura, T. Nakatsutsumi, T. Ina et al., J. Mater. Chem. 2011, 21, 10051.

