

HVG-Mitteilung Nr. 2113

Messungen der Schwefelpotentiale mit galvanischen Zellen für den Floatglasprozess

H.-J. Lang, J. Rank, B. Fankhänel, G. Tomandl, Institut für keramische Werkstoffe,
G. Schreiber, Institut für Metallkunde,
Technische Universität Bergakademie Freiberg

Vortrag im Fachausschuss IV der DGG am 14. März 2006 in Limburg

1. Einleitung

Obgleich der Floatglasprozess [1] bereits über drei Jahrzehnte technologisch beherrscht wird, sind verschiedene wissenschaftliche und verfahrenstechnische Aspekte hinsichtlich Qualität und Wirtschaftlichkeit Gegenstand aktueller Forschungen.

Die in der Schmelzwanne durch eine Läuterung mit Natriumsulfat bereitete Glasschmelze fließt über den Lippenstein bei etwa 1060 °C auf die Zinnbadoberfläche in der Floatkammer. Die Glasschmelze breitet sich auf der Zinnbadoberfläche aus und wird zu einem Glasband geformt. In der Floatkammer befindet sich das 6 cm dicke Zinnbad unter einem Schutzgas, das aus Formiergas mit etwa 90 Volumenprozent N₂ und 10 Volumenprozent H₂ besteht. Bei etwa 600 °C wird das Glasband von der Zinnbadoberfläche abgehoben und nach dem Verlassen der Floatkammer in den Kühlöfen eingeführt. In der Schutzgasatmosphäre befinden sich außerdem Wasserdampf als Sauerstoffquelle und die Schwefelträger Schwefelwasserstoff und Zinnmonosulfid. Zinnmonosulfid ist wegen seiner Flüchtigkeit offensichtlich die wirksamste Triebkraft für den Transport des Zinns aus dem Zinnbad an die Kühler und an die Deckensteine der Floatkammer. Wenn Zinn und Zinnverbindungen auf das Glasband herabtropfen, entstehen auf der Oberfläche des Glasbandes typische Glasfehler [2,3].

Zur zukünftigen Regelung und zum detaillierteren Verständnis der Prozesse bei der Glasherstellung ist neben dem Einsatz von Sauerstoffzellen auch die Entwicklung von galvanischen Schwefelzellen notwendig.

2. Theoretische Grundlagen

Galvanische Zellen mit Festelektrolyten (FE) basieren auf Konzentrationsketten. Wenn eine ionenleitende Festelektrolytmembran die Konzentrationen der zu messenden Spezies c im Messsystem c'' und im Referenzsystem c' mit dem schematischen Aufbau

Metallelektrode | Referenzsystem c' | FE für c | Messsystem c'' | Metallelektrode

trennt, dann entsteht zwischen beiden Festelektrolytseiten eine Zellspannung U . Es besteht eine Proportionalität zwischen der Zellspannung U und dem logarithmischen Konzentrationsverhältnis $\ln(c''/c')$, wenn die Spezies im Mess- und im Referenzsystem mit der mobilen Komponente in der Festelektrolytmembran im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Die Nernst-Gleichung zur Berechnung der Gleichgewichtszellspannung U_{eq}

$$U_{eq} = R T / z F \ln (c''/c')$$

erfordert eine bekannte absolute Temperatur T und eine bekannte Referenzkonzentration c' . R ist die Gas- und F ist die Faraday-Konstante. Die Zahl der ausgetauschten Elektronen ist z .

Das Problem bei der Entwicklung von galvanischen Schwefelzellen mit Festelektrolyten besteht darin, dass feste Sulfidelektrolyte bisher nicht bekannt sind. Aus diesem Grund werden relativ dünne, sulfidische Schichten mit hoher atomarer Fehlstruktur als Hilfselektroden auf den Festelektrolyten aufgebracht [4-6]. Die Schwefelkonzentrationskette besitzt dann den schematischen Aufbau

Referenzsystem | Sulfid-Hilfselektrode | Festelektrolyt | Sulfid-Hilfselektrode | Messsystem

Die sulfidische Hilfselektrode soll die Differenz der Schwefelpotentiale über den Festelektrolyten in eine Potentialdifferenz der mobilen Spezies im Festelektrolyten umwandeln. Dabei ist es erforderlich, dass die sulfidische Phase im Festelektrolyten bis zu 5 Ma% angereichert wird, um ihre Aktivität auf „Eins“ festzulegen.

Als Festelektrolyte wurden bisher der Oxidionenleiter $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ [7,16-18], die Fluoridionenleiter $\text{LaF}_3\text{-SrF}_2$ [21-23] und CaF_2 [7,13-15], die Kationenleiter Na- [7,19] und Sr- $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [20] und dotiertes Calciumsulfid CaS [7-12] mit den sulfidischen Hilfselektroden CaS , SrS und Na_2S detaillierter untersucht.

Die sulfidischen Hilfselektroden auf den Festelektrolyten sind zur potentiometrischen Messung der immobilen Schwefel-Komponente notwendig. Die „ionischen“ Sulfide der Alkali- und Erdalkalimetalle, die vorzugsweise für diesen Zweck verwendet werden, sollten einen ausreichend hohen Schmelzpunkt und eine hohe chemische Stabilität gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf aufweisen. Die chemische Zusammensetzung der sulfidischen Hilfselektrode entscheidet über die elektrochemischen Eigenschaften der galvanischen Schwefelzelle. Eine relativ hohe Elektronenleitfähigkeit in der sulfidischen Hilfselektrode führt zu Abweichungen von der berechneten Gleichgewichtszellspannung. Eine Zellspannungsdrift wird meist durch eine langsame Umwandlung der Sulfid- in eine Oxidverbindung verursacht. Die chemische Stabilität der sulfidischen Hilfselektrode wird durch das Partialdruckverhältnis von Schwefel und Sauerstoff bestimmt. Schließlich entscheiden die elektrische Leitfähigkeit des Festelektrolyten, die Reversibilität und die Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktionen über die Ansprechzeit der Zelle.

Die Chemie des Strontiumsulfids SrS in Verbindung mit Lithiumfluorid LiF eröffnet unter Verwendung des Fluoridionenleiters $(\text{LaF}_3)_{0.95}(\text{SrF}_2)_{0.05}$ [21,24] die Möglichkeit, wesentliche Verbesserungen an den galvanischen Schwefelzellen zu erreichen. Erstens kann die Dicke und die Qualität der sulfidischen Hilfselektroden durch eine in-situ Sulfidierung des fluoridischen Festelektrolyten eingestellt werden. Zweitens können hochbewegliche Lithiumkationen mit LiF -Zugaben in den Fluoridionenleiter eingeführt werden. Die Dicke und die Qualität der erzeugten Fehlstruktur und der Lithiumgehalt in den sulfidischen Hilfselektroden und im Festelektrolyten sollen die Elektrodenprozesse beschleunigen. Es ist bekannt, dass die hochbeweglichen Lithiumkationen wegen ihrer kleinen Elektronenhülle nur eine schwache Wechselwirkung mit dem Kristallgitter eingehen. Bei der Präparation der fluoridischen Festelektrolyte werden für die potentiometrische Schwefelmessung maximal 5 Ma% Strontiumsulfid SrS als Dispersionsphase in das Wirtsgitter eingefügt [22]. Allerdings wird die Anwendungstemperatur von Fluoridionenleitern mit Lanthanfluorid durch die Verdampfung von LaF_3 auf 1100°C begrenzt [7].

3. Experimentelle Durchführung

Ein Pulvergemisch wurde aus LaF_3 (Schmelzpunkt: 1500°C), SrF_2 (Schmelzpunkt: 1493°C), SrS (Schmelzpunkt: 2227°C) und LiF (Schmelzpunkt: 848°C ; Siedepunkt: 1818°C) in

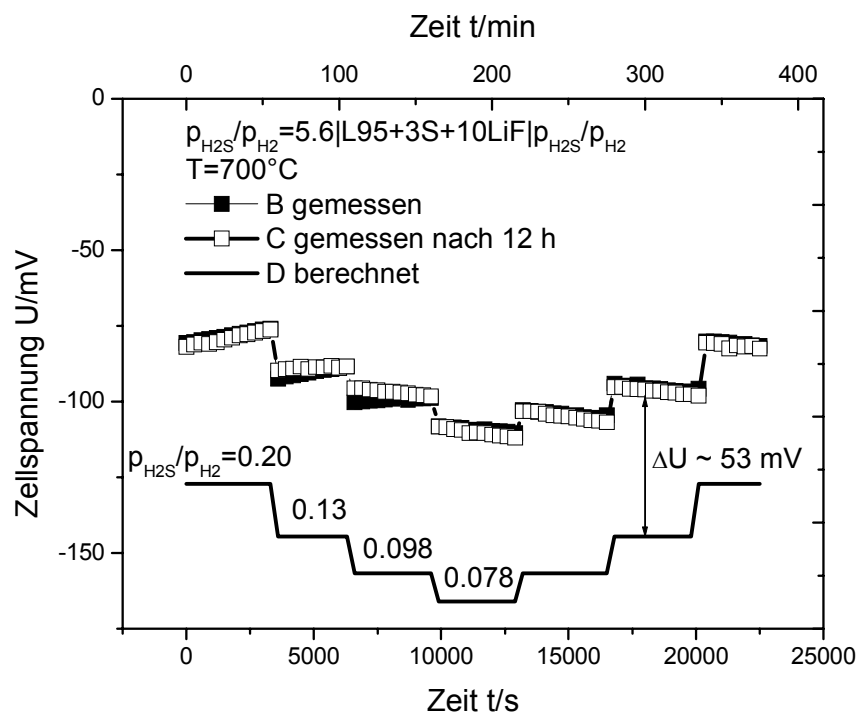


Bild 1: Messungen der Zellspannung an galvanischen Schwefelzellen mit der Konzentrationskette $\text{Pt}|p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}=5.6|(\text{LaF}_3)_{0.95}(\text{SrF}_2)_{0.05}+3\text{Ma}\%\text{SrS}+10\text{Ma}\%\text{LiF}(\text{L95}+3\text{S}+10\text{F})|p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}=0.40-0.078|\text{Pt}$ bei 700°C in Abhängigkeit des $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}$ -Verhältnisses bzw. der Laufzeit.

der Zusammensetzung $(\text{LaF}_3)_{0.95}(\text{SrF}_2)_{0.05}$ mit 3 Ma% SrS und 10 Ma% LiF in einem einseitig geschlossenen Korundrohr bei 1300°C im trockenen Argonstrom über 20 min aufgeschmolzen. Der Festelektrolyt im Korundrohr wurde für potentiometrische Messungen durch Anschleifen mit einer Diamantscheibe freigelegt.

4. Ergebnisse und Diskussion

Nach dem Schmelzen von $(\text{LaF}_3)_{0.95}(\text{SrF}_2)_{0.05}$ mit 3 Ma% SrS und 10 Ma% LiF bei 1300°C über 20 min unter Ar im Korundtiegel entstand eine hexagonale Tysonitstruktur auf der Basis von LaF_3 mit den Gitterkonstanten $a=0.719011$ (347) nm und $c=0.736716$ (614) nm. Außerdem wurden durch die Röntgenfeinstrukturanalyse Spuren von Lanthandifluorid und Lithiumfluorid nachgewiesen. Weiterhin wurden durch eine EDX-Analyse Bereiche mit Anreicherungen von Schwefel identifiziert, die mit der Bruttozusammensetzung von $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{0.67}\text{S}_{0.59}$ angegeben werden können.

Das Verhalten der Zellspannung wurde in Abhängigkeit vom H_2S - H_2 -Verhältnis im Temperaturbereich von $400-700^\circ\text{C}$ an der Schwefelkonzentrationskette $\text{Pt}|p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}=5.6|(\text{LaF}_3)_{0.95}(\text{SrF}_2)_{0.05}+3\text{Ma}\%\text{SrS}+10\text{Ma}\%\text{LiF}|p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}=0.40-0.078|\text{Pt}$ untersucht. Es wurde erwartet, dass sich die sulfidische Hilfselektrode nach Exposition im H_2S - H_2 -Trägergas selbst ausbildet.

Die Zellspannung reagiert nach einer Ansprechzeit von Sekunden auf Änderungen der Schwefelwasserstoff-Wasserstoff-Partialdruckverhältnisse $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}$. Allerdings weichen die gemessenen Zellspannungen hinsichtlich ihres Betrages um etwa 53 mV bei 700°C von den berechneten Gleichgewichtszellspannungen ab (Bild 1).

5. Schlussfolgerungen

- Der Fluoridionenleiter $(\text{LaF}_3)_{0.95}(\text{SrF}_2)_{0.05}$ mit einer Hilfselektrode auf der Basis von SrS wurde für die Entwicklung einer galvanischen Schwefelzelle für den zukünftigen, technischen Einsatz im Floatglasprozess ausgesucht.
- Die Einstellung der Gleichgewichte an den sulfidischen Hilfselektroden ist für die Funktion der galvanischen Schwefelzelle mit Festelektrolyten von überragender Bedeutung. Die Ansprechzeit und die Reversibilität dieser Elektrodenprozesse sind von der Zelltemperatur, von der Art des Messsystems bzw. des Referenzsystems und vom Festelektrolyten abhängig.
- Die elektrochemischen Eigenschaften der galvanischen Schwefelzelle mit dem fluoridischen Festelektrolyten $(\text{LaF}_3)_{0.95}(\text{SrF}_2)_{0.05}$ mit einer Dispersion von 5 Ma% SrS werden hinsichtlich der Verwendung in Schwefel enthaltenden Zinnschmelzen und $\text{H}_2\text{-N}_2$ -Schutzgasen durch eine in-situ Sulfidierung der Oberfläche des Fluoridionenleiters zu $(\text{LaS}_{1.5})_{0.876}(\text{SrS})_{0.124}$ verbessert.
- Die Ansprechzeiten der galvanischen Schwefelzellen in Schwefelwasserstoff-Wasserstoff-Trärgasen wurden in den Bereich von Sekunden verkürzt. Der fluoridische Festelektrolyt wurde durch Schmelzen von Lanthanfluorid, Strontiumfluorid und Strontiumsulfid unter Zusatz von Lithiumfluorid hergestellt. Die galvanische Schwefelzelle reagiert in Sekunden auf Änderungen des Schwefelwasserstoff-Wasserstoff-Partialdruckverhältnisses. Durch die Zugabe von Lithiumfluorid zum fluoridischen Festelektrolyten wurde die ionische Leitfähigkeit im Fluoridionenleiter drastisch erhöht und damit die elektrochemischen Eigenschaften der galvanischen Schwefelzelle hinsichtlich ihrer Reaktionskinetik an den Phasengrenzen der Elektroden entscheidend für eine technische Anwendung verbessert.
- Für die potentiometrische Messung mit galvanischen Schwefelzellen in der Zinnschmelze und im Schutzgas von Floatglaskammern ist es notwendig, einen spezifischen Sauerstoffabsorber direkt in die Messkammer der galvanischen Schwefelzelle zu integrieren, um eine Umsetzung der sulfidischen Hilfselektroden auf der Basis von $(\text{LaS}_{1.5})_{0.876}(\text{SrS})_{0.124}$ in die Oxidverbindung zu verhindern.

6. Zusammenfassung

Galvanische Zellen mit einem ionenleitenden Festelektrolyten und Schwefel sensitiven Hilfselektroden wurden zur kontinuierlichen Messung des Schwefelgehaltes in der Zinnschmelze und im Schutzgas des Floatglasprozesses entwickelt.

Wesentliche Verbesserungen wurden an der Schwefelkonzentrationskette mit dem fluoridischen Festelektrolyten $(\text{LaF}_3)_{0.95}(\text{SrF}_2)_{0.05}$ und den sulfidischen Hilfselektroden auf der Basis von Strontiumsulfid erreicht.

Für potentiometrische Messungen der Schwefelpartialdrücke in $\text{H}_2\text{S-H}_2\text{-N}_2$ -Schutzgasen wurden Festelektrolyte mit der Zusammensetzung $(\text{LaF}_3)_{0.95}(\text{SrF}_2)_{0.05}$, die 3 Massegehalte SrS in % (Ma%) und 10 Ma% LiF enthielten, in einem Stützrohr aus Korund verwendet. Die galvanischen Schwefelzellen reagierten in den $\text{H}_2\text{S-H}_2\text{-N}_2$ -Gasen innerhalb von Sekunden auf Änderungen des Schwefelpartialdruckes bei Arbeitstemperaturen oberhalb von 500°C . Dieser Typ von galvanischer Schwefelzelle ist für einen technischen Einsatz in $\text{H}_2\text{S-H}_2\text{-N}_2$ -Schutzgasen geeignet. Je nach dem $\text{H}_2\text{S-H}_2$ -Verhältnis und der Arbeitstempe-

ratur kann eine Kalibrierung der Zelle aufgrund einer höheren Elektronenleitfähigkeit in den sulfidischen Hilfelektroden notwendig werden.

Für den industriellen Einsatz einer galvanischen Schwefelzelle im Schutzgas und besonders in der Zinnschmelze des Floatglasprozesses ist es erforderlich, dass die sulfidischen Hilfelektroden durch einen Sauerstoffabsorber wirksam geschützt werden.

7. Literatur

- [1] Pilkington, L.A.B.: The float glass process. Proc. R. Soc. London, **A 314** (1969) pp. 1-25.
- [2] Weißmann R.: Formgebung bei der Floatglasherstellung. HVG-Fortbildungskurse 1997, Formgebung von Glas, Verl. Deutsche Glastechnische Gesellschaft, Frankfurt/Main, 1997.
- [3] Jebesen-Marwedel, H.; Brückner, R.: Glastechnische Fabrikationsfehler, Springer, 1980.
- [4] Weppner, W.: Surface modification of solid electrolytes for gas sensors. Solid State Ionics **40/41** (1990) pp. 369-374.
- [5] Jacob, K.T.; Swaminathan, K.; Sreedharan, O.M.: Stability constraints in the design of galvanic cells using composite electrolytes and auxiliary electrodes. Solid State Ionics **34** (1989) pp. 167-173.
- [6] Fouletier, J.: Gas analysis with potentiometric sensors: a review. Sensors and Actuators **3** (1982/83) pp. 295-314.
- [7] Iwase, M.; Jacob, K.T.: Some recent developments in solid state galvanic sensors. Proceedings of the Symposium on High Temperature Materials Chemistry, edited by D.D. Cubicciotti and D.L. Hildenbrand, Pennington, Volume 82-1, pp. 431-455.
- [8] Worrell, W.L.; Tare, V.B.; Bruni, J.: Development of a high temperature solid sulfide electrolyte. Proceedings of the third international symposium on high-temperature technology, Asimolar, California, Sept. 17-20, 1967, pp. 503.
- [9] Nagata, K.; Goto, K.S.: Ionic conductivity of solid calcium sulphide at 650 to 1000°C. Met. Trans. **5** (1974) pp. 899-903.
- [10] Sato, M.; Imanaka, N.; Adachi, G.; Shiokawa, J.: Electrical properties of La₂S₃-doped calcium sulphide solid electrolyte. J. Mat. Res. Bull. **16** (1981) pp. 215-222.
- [11] Ono, K.; Oishi, T.; Moriyama, J.: Sulfur partial pressure measurements on metal-sulfide systems by the EMF method using calcium sulfide – 2 mass % zirconium disulfide solid electrolytes. Nippon Kinzoku Gakkaishi **45** (1981) pp. 1022-1029.
- [12] Narita, K.; Ono, T.; Egami, A.: Proceedings of the third International Meeting on Solid Electrolytes, Solid State Ionics and Galvanic Cells, Tokyo, 1980, pp. 309.
- [13] Jacob, K.T.; Rao, D.B.; Nelson, H.G.: Some studies on a solid state sulphur probe for coal gasification system. J. Electrochem. Soc. **125** (1978) pp. 758-762.
- [14] Ramanarayanan, T.A.; Worrell, W.L.: The measurement of sulfur chemical potential differences using a calcium fluoride solid electrolyte. J. Electrochem. Soc. **127** (1980) pp. 1717-1721
- [15] Patterson, J.W.: Conduction domains for solid electrolytes. J. Electrochem. Soc. **118** (1971) pp. 1033-1039.

- [16] Jacob, K.T.; Iwase, M.; Waseda, Y.: Sulphur potential measurements with a two-phase sulphide-oxide electrolyte. *J. Appl. Electrochemistry* **12** (1982) pp. 55-67.
- [17] Li, F.; Liu, Q.; Worrell, W.L.: Recent Advances in fast ion conducting materials and devices. edited by B.V.R. Chowdari, G. Liu & L.-Q. Chen, 1990, World Scientific Publishing Company, pp. 409-412.
- [18] Schmalzried, H.: Zur Entwicklung schwefelionenleitender Elektrolyte. *Arch. Eisenhüttenwes.* **48** (1977) pp. 319-322.
- [19] Jacob, K.T.; Iwase, M.; Waseda, Y.: A Sensor for H₂S or S₂ Based on β -Alumina, *ADVANCED CERAMIC MATERIAL* **1** (1986) pp. 264-70.
- [20] Conolly, W.: An Investigation into the use β -aluminas for high temperature sulphur sensing. Dissertation, Cambridge, 1997.
- [21] Alcock, C.B.: Electrochemical studies with fluoride electrolytes. *Pure & Appl. Chem.* **64** (1992) pp. 49-55.
- [22] Alcock, C.B.; Li, B.: A fluoride-based composite electrolyte. *Solid State Ionics* **39** (1990) pp. 245-249.
- [23] Worrell, W.L.: Galvanic-cell investigations with a CaF₂ solid electrolyte at elevated temperatures. *Solid State Ionics* **3/4** (1981) pp. 559-562.
- [24] Sorokin, N.I.; Ivanov-Shitz, A.K.; Fedorov, P.P.; Krivandina, E.A.; Vistin, L.K.; Sobolev, B.P.: Ion conductivity in crystalline and glass-like fluoride materials. *Materials Science Forum* **76** (1991) pp. 9-12.

Die Forschungsarbeiten wurden mit der freundlichen Unterstützung der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF), Köln, (AiF-Nr. 13853 BR) und der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Offenbach/M durchgeführt. Finanziert wurde das Projekt mit Mitteln des Bundesministers für Wirtschaft und Arbeit, Berlin. Wir danken allen Institutionen.