

Batterien und Brennstoffzellen – Wintersemester 21/22

Übung 1: Grundlagen elektrochemischer Energiewandlung

André Weber, Daniel Witt

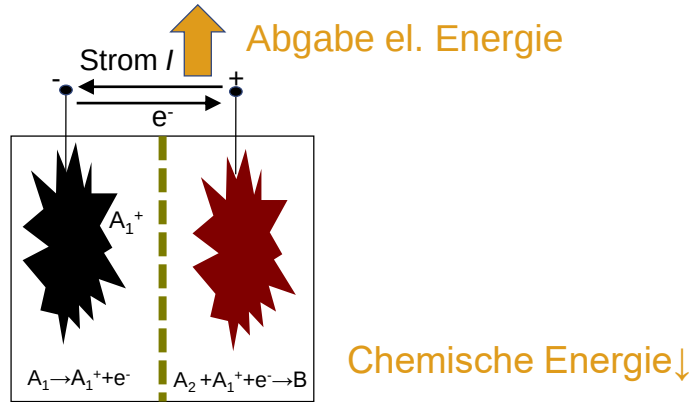
Lernziele dieser Übung

- Funktionsprinzip Batterie vs. Brennstoffzelle
- Abhängigkeiten der Zellspannung
- Exkurs: Elektrochemische vs. verbrennungsbasierte Energiewandlung
- Faradaysches Gesetz

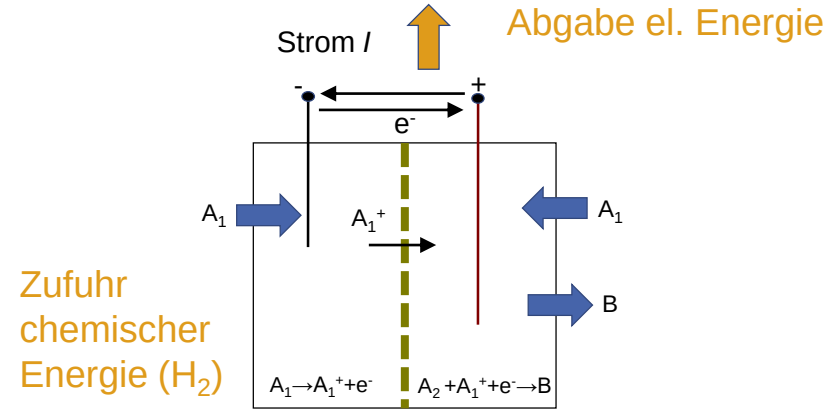
Wiederholung der Grundlagen

Funktionsweise: Batterie und Brennstoffzelle

Batterie



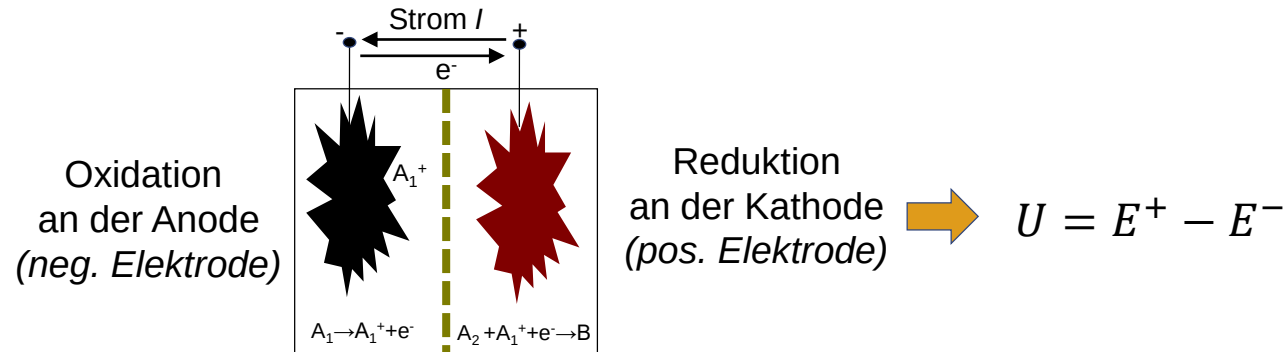
Brennstoffzelle



- Batterien und Brennstoffzellen sind je elektrochemische Zellen
- In **Batterien** verbleiben Edukte (Ausgangsstoffe) und Produkte in der Zelle
→ **diskontinuierlicher Betrieb**; stetige Änderung des Zustands zwischen voll und leer
- In **Brennstoffzellen** werden **Edukte zugeführt** und **Produkte abgeführt**
→ **kontinuierlicher/stationärer Betrieb** möglich

Zellspannung

- Triebkraft für elektrochemische Reaktionen in einer Zelle ist der Unterschied in E zwischen positiver und negativer Elektrode (Vergleich: Triebkraft für Diffusion = Konzentrationsdifferenz)
- Zellspannung = Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden, $U = E^+ - E^-$ [V]
- Ruhespannung/Leerlaufspannung $U^0 = U(I = 0) = E^{+0} - E^{-0}$
- Standardruhespannung $U^{00} = U(I = 0, a^\theta, T^\theta) = E^{+0}(a^\theta, T^\theta) - E^{-0}(a^\theta, T^\theta) = E^{+00} - E^{-00}$
- Aktivitäten durch Normalisierung von Partialdrücken und Konzentrationen auf p^θ und c^θ



Stoffmengen in Elektroden bilanzieren

- Gesamtmassenbilanz
 - Gesamtmassenbilanz ist eine Erhaltungsgröße → keine Quellen/Senken

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{in} - \dot{m}_{out}$$

- m : Masse in kg, $\dot{m}$: Massenstrom in kg s⁻¹

- Komponentenbilanz
 - Bilanziert wird hier nur eine Komponente A, z.B. A = H₂
 - Masse einer Komponente im System ist keine Erhaltungsgröße
→ Senken/Quellen zugelassen (z.B. Reaktion)

$$\frac{dm^A}{dt} = \dot{m}^A_{in} - \dot{m}^A_{out} + \underbrace{\sum_i \Delta m^A_{Rkt.,a}}_{\text{Quelle/Senke aufgrund Reaktionen } i}$$

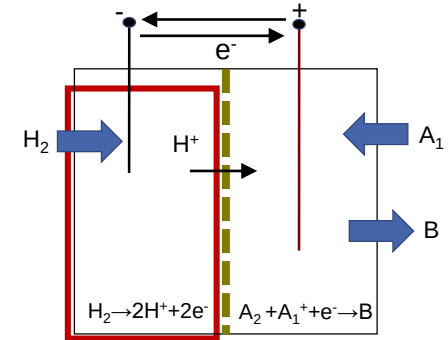
- Praktisch in verfahrens-/energietechnischen Prozessen: Molbilanz

$$m = n \cdot M; \quad \frac{dn^A}{dt} = \dot{n}^A_{in} - \dot{n}^A_{out} + \sum_i \nu_i^A \cdot r_i$$

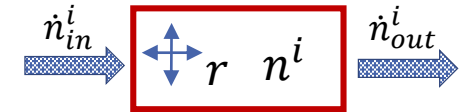
n : Molmenge mol, M : Molekulare Masse kg mol⁻¹,

ν_i^A : stöchiometrischer Koeffizient von A in Rkt. i , r : Reaktionsrate in mol s⁻¹

- Z.B.: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, $M_{\text{H}_2\text{O}} = 2 M_{\text{H}} + 1 M_{\text{O}} = 2 \times 1 \text{ g/mol} + 1 \times 16 \text{ g/mol} = 18 \text{ g/mol}$
 ν : -2, -1, 2



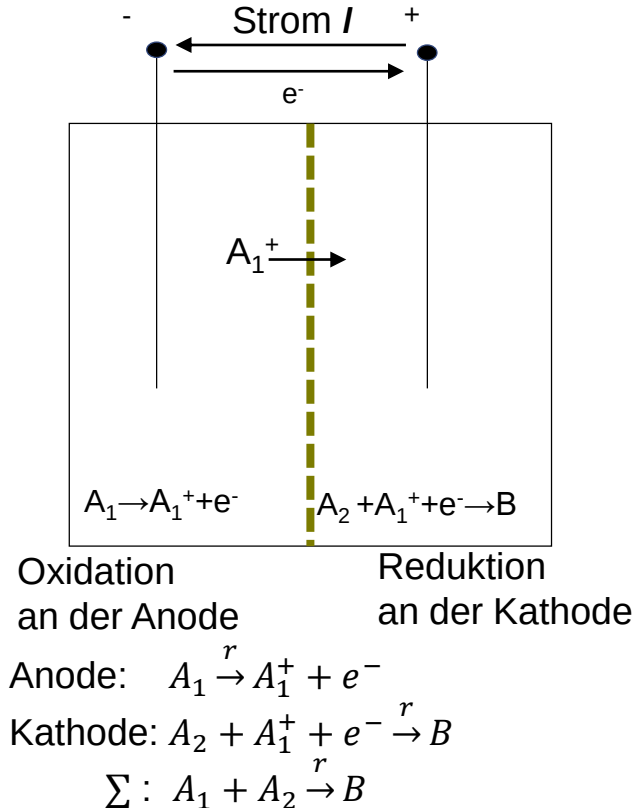
Bsp.: Molbilanzen H₂-Elektrode



$$\frac{dn^{\text{H}_2}}{dt} = \dot{n}^{\text{H}_2}_{in} - \underbrace{\dot{n}^{\text{H}_2}_{out}}_{\rightarrow 0} - \underbrace{r}_{1/2F}$$

$$\frac{dn^{\text{H}^+}}{dt} = \underbrace{\dot{n}^{\text{H}^+}_{in}}_{=0} - \underbrace{\dot{n}^{\text{H}^+, \rightarrow +}}_{=0} + 2 \underbrace{r}_{1/2F}$$

Korrelation von Strom und Reaktionsrate



Faradaysches Gesetz

$$I = zFr$$

mit

I : Strom, $A = C/s$

z : Anzahl der Elektronen pro Formelumsatz,

F : Faraday-Konstante, 96.485 C/mol

r : Reaktionsrate, mol/s

(wie rasch läuft die dargestellte Reaktion ab)

Aufgaben

Aufgabe 1

Zellspannung

1. Die Zellspannung ist von verschiedenen Faktoren abhängig.
 - a. Wie berechnet man die Standardruhespannung U^{00} einer BSZ abhängig von der *Reaktionsenthalpie*?
 - b. Leiten Sie die Abhängigkeit von U^0 von den *Partialdrücken* auf Anoden- und Kathodenseite für den Fall einer SOFC her (Ionen-transport im Elektrolyt: O^{2-}).
 - c. Berechnen Sie die Ruhespannung einer Brennstoffzelle für den Fall $T = 298 \text{ K}$, $p_{O_{2Kat}} = 0.21 \text{ bar}$, $p_{H_{2An}} = 0.97 \text{ bar}$, $p_{H_2O_{an}} = 0.03 \text{ bar}$. $F = 93415,3 \text{ C mol}^{-1}$, $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Nutzen Sie auch Tabelle 7.

Aufgabe 1 a)

Standardruhespannung U^{00}

1. Die Zellspannung ist von verschiedenen Faktoren abhängig.
 - a. Wie berechnet man die Standardruhespannung U^{00} einer BSZ abhängig von der *Reaktionsenthalpie*?

Faradaykonstante: $F = 96485.3 \text{ As/mol}$
Ladungszahl der Ionen: $n_{O^{2-}} = 2$

Grundlagen der Thermodynamik

Zustandsgrößen der Thermodynamik

Enthalpie H

- Wärmeinhalt
- Maß für Energie im thermodynamischen System

Entropie S

- „Unordnung“ in einem System
- Maß für Wahrscheinlichkeit eines thermodynamischen Energiezustands

Freie Reaktionsenthalpie

$$\Delta^r G = \Delta^r H - T \Delta^r S$$

$$\Delta^r H = \sum H_{\text{Produkte}} - \sum H_{\text{Edukte}}$$

$$\Delta^r S = \sum S_{\text{Produkte}} - \sum S_{\text{Edukte}}$$

Reaktionseenthalpie $\Delta_R H$

- Energieumsatz der Reaktion
- $\Delta_R H < 0$ exotherme Reaktion
- $\Delta_R H > 0$ endotherme Reaktion

Freie Reaktionsenthalpie, Gibbs'sche Energie $\Delta_R G$

- Stoffumsatz der Reaktion
- $\Delta^r G < 0$ exergone Reaktion, Reaktion läuft ab
- $\Delta^r G = 0$ Produkte & Edukte im GG, keine Reaktion
- $\Delta^r G > 0$ endergone Reaktion, Energiezufuhr notwendig

Theoretische Zellspannung

$$U^0 = - \frac{\Delta^r G}{zF}$$

GG – Gleichgewicht

Aufgabe 1 a)

Standardruhespannung U^{00}

1. Die Zellspannung ist von verschiedenen Faktoren abhängig.
 - a. Wie berechnet man die Standardruhespannung U^{00} einer BSZ abhängig von der *Reaktionsenthalpie*?

Theoretische Zellspannung $U^0 = -\frac{\Delta^r G}{zF}$

Freie Reaktionsenthalpie $\Delta^r G = \Delta^r H - T\Delta^r S$

$U^0 = -\frac{\Delta^r H - T\Delta^r S}{zF}$



$U^0 = \frac{T\Delta^r S - \Delta^r H}{zF}$

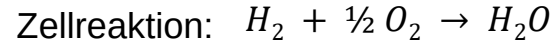
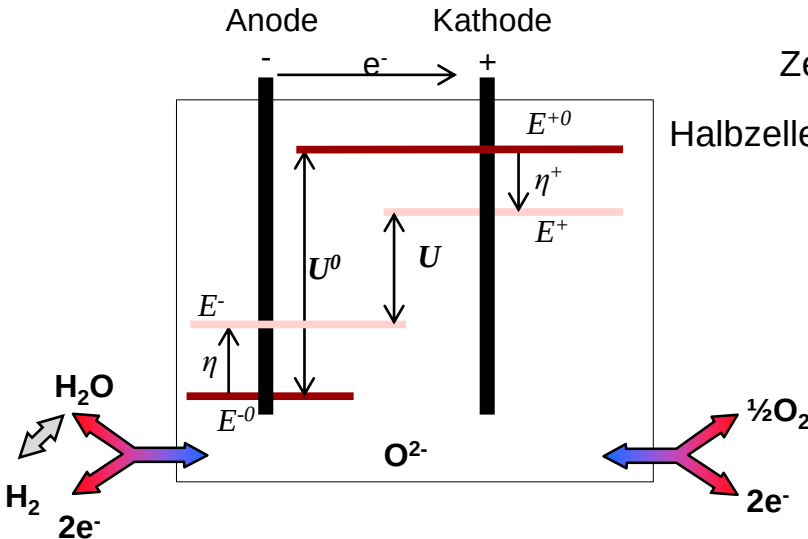
Faradaykonstante: $F = 96485.3 \text{ As/mol}$
Ladungszahl der Ionen: $z_{\text{O}^{2-}} = 2$

Aufgabe 1 b)

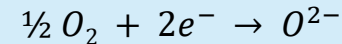
Ruhespannung U^0

1. Die Zellspannung ist von verschiedenen Faktoren abhängig.

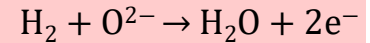
b. Leiten Sie die Abhängigkeit von U^0 von den **Partialdrücken** auf Anoden- und Kathodenseite für den Fall einer SOFC her (Iontentransport im Elektrolyt: O^{2-}).



Halbzellenreaktion: **Kathode (K)**



Anode (A)



Nernst-Gleichung

$$U^0 = \frac{-\Delta^r G(T)}{zF} + \frac{RT}{zF} \cdot \left[\ln \left(\frac{\prod a_{ox,K}^{|v|}}{\prod a_{red,K}^{|v|}} \right) - \ln \left(\frac{\prod a_{ox,A}^{|v|}}{\prod a_{red,A}^{|v|}} \right) \right]$$

$$U^0(a^\theta) = E^{+00} - E^{-00}$$

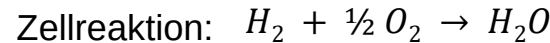
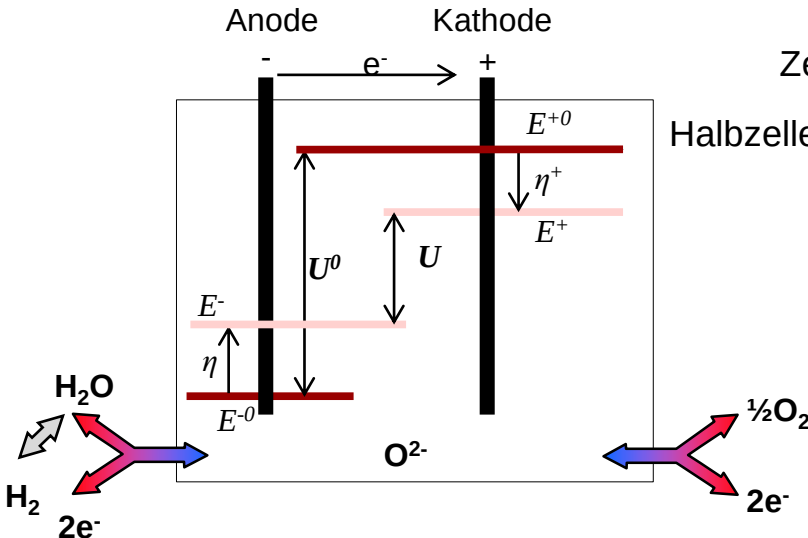
**Konzentrations-
abhängigkeit**

Aufgabe 1 b)

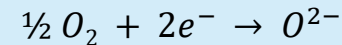
Ruhespannung U^0

1. Die Zellspannung ist von verschiedenen Faktoren abhängig.

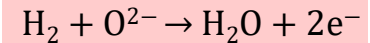
b. Leiten Sie die Abhängigkeit von U^0 von den **Partialdrücken** auf Anoden- und Kathodenseite für den Fall einer SOFC her (Iontentransport im Elektrolyt: O^{2-}).



Halbzellenreaktion: **Kathode**



Anode



Nernst-Gleichung

$$U^0 = \frac{-\Delta^r G(T)}{zF} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\sqrt{a_{O_2}^{Kathode}} \cdot \frac{a_{H_2}^{Anode}}{a_{H_2O}^{Anode}} \right)$$

$U^0(a^\theta)$

**Konzentrations-
abhängigkeit**

Aufgabe 1 c)

Ruhspeannung U^0

1. Die Zellspannung ist von verschiedenen Faktoren abhängig.

c. Berechnen Sie die Ruhspeannung U^0 einer Brennstoffzelle für den Fall $T = 298 \text{ K}$,
 $p_{O_{2Kat}} = 0.21 \text{ bar}$, $p_{H_{2An}} = 0.97 \text{ bar}$, $p_{H_{2Oan}} = 0.03 \text{ bar}$. $F=93415,3 \text{ C mol}^{-1}$, $R=8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Nutzen Sie auch Tabelle 7.

Freie Standardreaktionsenthalpie: $\Delta^r G(T) = \Delta^r H - T \Delta^r S$

Standardreaktionsenthalpie: $\Delta^r H = \sum \Delta H_{Produkte} - \sum \Delta H_{Edukte}$

Standardreaktionsentropie: $\Delta^r S = \sum \Delta S_{Produkte} - \sum \Delta S_{Edukte}$

Zellreaktion: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$



$$\Delta^r G(298 \text{ K}) = \Delta^r H - 298 \text{ K} \cdot \Delta^r S = -228 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

chem. Verbindung	ΔH_B^0 [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	ΔG_B^0 [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	S^0 [$\frac{\text{J}}{\text{molK}}$]
H	+218.0	+203.3	114.7
F	+79.0	+61.9	158.8
Cl	+121.7	+105.7	165.2
O	+249.2	+231.8	161.1
N	+472.7	+455.9	153.3
C(f)(Graphit)	0	0	5.8
C(f)(Diamant)	+1.895	+2.9	2.4
H ₂	0	0	130.7
F ₂	0	0	202.8
N ₂	0	0	161.6
Cl ₂	0	0	223.1
O ₂	0	0	205.1
O ₃	+142.8	+163.3	239.0
H ₂ O(g)	-242.0	-228.7	188.8
H ₂ O(l)	-286.0	-237.3	70.0
HF	-271.3	-273.4	173.8
HCl	-92.4	-95.4	186.9
NO	+90.3	-86.6	210.8
NH ₃	-46.1	-16.5	192.5
CO	-110.6	-137.2	197.7
CO ₂	-393.8	-394.6	213.8

B&B-Skript
S.26

Aufgabe 1 c)

Ruhespannung U^0

1. Die Zellspannung ist von verschiedenen Faktoren abhängig.

c. Berechnen Sie die Ruhespannung U^0 einer Brennstoffzelle für den Fall $T = 298 \text{ K}$,
 $p_{O_{2Kat}} = 0.21 \text{ bar}$, $p_{H_{2An}} = 0.97 \text{ bar}$, $p_{H_{2Oan}} = 0.03 \text{ bar}$.

Werte eingesetzt in Nernst-Gleichung:

$$U^0 = \frac{-\Delta^r G(T)}{zF} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\sqrt{a_{O_2}^K} \cdot \frac{a_{H_2}^A}{a_{H_2O}^A} \right)$$
$$U^0 = \frac{-(-228 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{2F} + \frac{R \cdot 298 \text{ K}}{2F} \cdot \ln \left(\sqrt{\frac{0.21 \text{ bar}}{1.0135 \text{ bar}}} \cdot \frac{0.97 \text{ bar}}{0.03 \text{ bar}} \right)$$



$$U^0 = 1.22 \text{ V}$$

Universelle Gaskonstante: $R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
Faradaykonstante: $F = 96485.3 \text{ As/mol}$
Ladungszahl der Ionen: $z_{O^{2-}} = 2$

Aufgabe 1 c)

Ruhespannung U^0 – *Alternativer Weg*

- Die Zellspannung ist von verschiedenen Faktoren abhängig.

c. Berechnen Sie die Ruhespannung U^0 einer Brennstoffzelle für den Fall $T = 298$ K, $p_{O_{2Kat}} = 0.21$ bar, $p_{H_{2An}} = 0.97$ bar, $p_{H_2Oan} = 0.03$ bar.

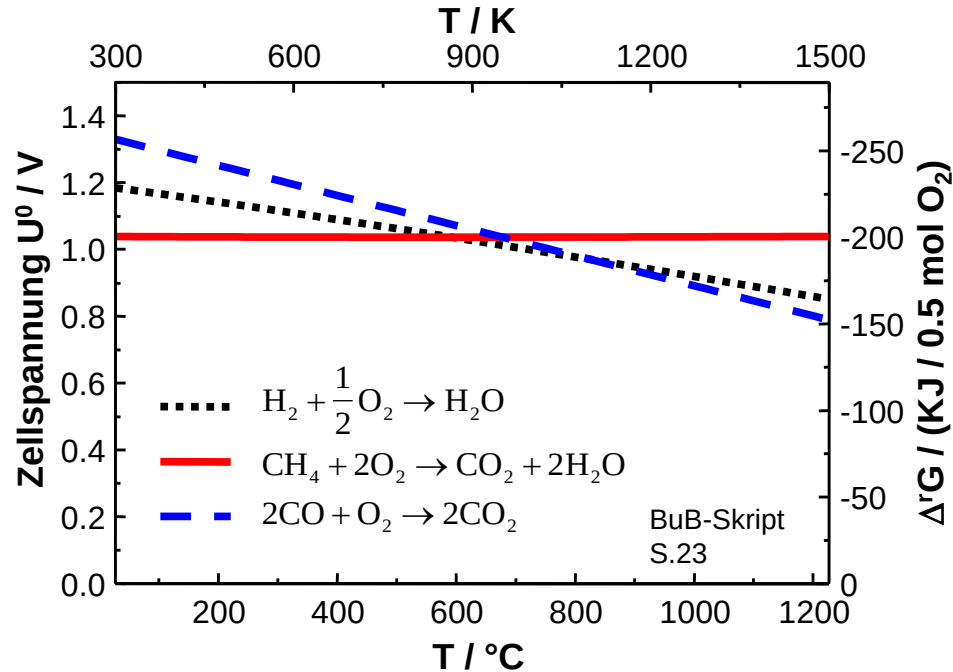
$$U^0 = E^{+00} - E^{-00} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\sqrt{a_{O_2}^K} \cdot \frac{a_{H_2}^A}{a_{H_2O}^A} \right)$$

[Elektrochemie, C. H. Hamann, W. Vielstich, 2005]

Tab. 3.2 Standardbezugspotentiale verschiedener Metallionen-, Gas- und Redoxelektroden gegen NHE für 25°C. In der Spalte „Halbzelle“ wird der Aufbau der Elektrode schematisiert dargestellt. (Zahlenwerte vornehmlich aus *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Co, Cleveland, Ohio, 1968–69)

Halbzelle	Elektrodenvorgang	Volt
Li/Li ⁺	Li ⁺ + e ⁻ ⇌ Li	-3,045
Rb/Rb ⁺	Rb ⁺ + e ⁻ ⇌ Rb	-2,925
K/K ⁺	K ⁺ + e ⁻ ⇌ K	-2,924
Ca/Ca ²⁺	Ca ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Ca	-2,76
Na/Na ⁺	Na ⁺ + e ⁻ ⇌ Na	-2,7109
Mg/Mg ²⁺	Mg ²⁺ + e ⁻ ⇌ Mg	-2,375
Al/Al ³⁺	Al ³⁺ + 3 e ⁻ ⇌ Al	-1,706
Zn/Zn ²⁺	Zn ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Zn	-0,7628
Fe/Fe ²⁺	Fe ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Fe	-0,409
Cd/Cd ²⁺	Cd ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Cd	-0,4026
Ni/Ni ²⁺	Ni ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Ni	-0,23
Pb/Pb ²⁺	Pb ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Pb	-0,1263
Cu/Cu ²⁺	Cu ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Cu	+0,3402
Ag/Ag ⁺	Ag ⁺ + e ⁻ ⇌ Ag	+0,7996
2 Hg/Hg ₂ ²⁺	Hg ₂ ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ 2 Hg	+0,7961
Au/Au ⁺	Au ⁺ + e ⁻ ⇌ Au	+1,42
Pt/H ₂ , H _{aq} ⁺	2 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ H ₂	0
Pt/H ₂ , OH ⁻	2 H ₂ O + 2 e ⁻ ⇌ H ₂ + 2 OH ⁻	-0,8277
Pt/Cl ₂ , Cl ⁻	Cl ₂ + 2 e ⁻ ⇌ 2 Cl ⁻	+1,36
Pt/O ₂ , H ⁺	$\frac{1}{2}$ O ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ H ₂ O	+1,229
Pt/O ₂ , OH ⁻	$\frac{1}{2}$ O ₂ + H ₂ O + 2 e ⁻ ⇌ 2 OH ⁻	+0,401
Pt/F ₂ , F ⁻	F ₂ + 2 e ⁻ ⇌ 2 F ⁻	+2,85

Theoretische Zellspannung Temperaturabhängigkeit



$$U^0 = -\frac{\Delta^r G}{zF}$$

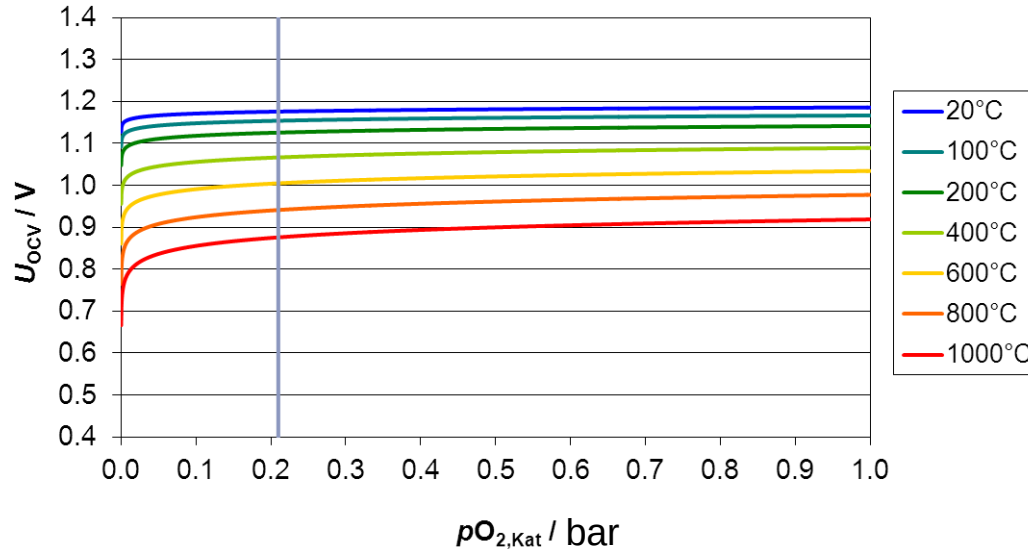
$$U^0 = \frac{T\Delta^r S - \Delta^r H}{zF}$$

$$\Delta^r H = \sum \Delta H_{\text{Produkte}} - \sum \Delta H_{\text{Edukte}}$$

$$\Delta^r S = \sum \Delta S_{\text{Produkte}} - \sum \Delta S_{\text{Edukte}}$$

Brenngas	$\Delta^r H$ kJ/mol	$\Delta^r S$ J/mol	n
H_2	-242	-44.5	2
CH_4	-803	-5	8
CO	-566	-173	4

Leerlaufspannung U^0 Abhängigkeit von $pO_{2,Kat}$ und T

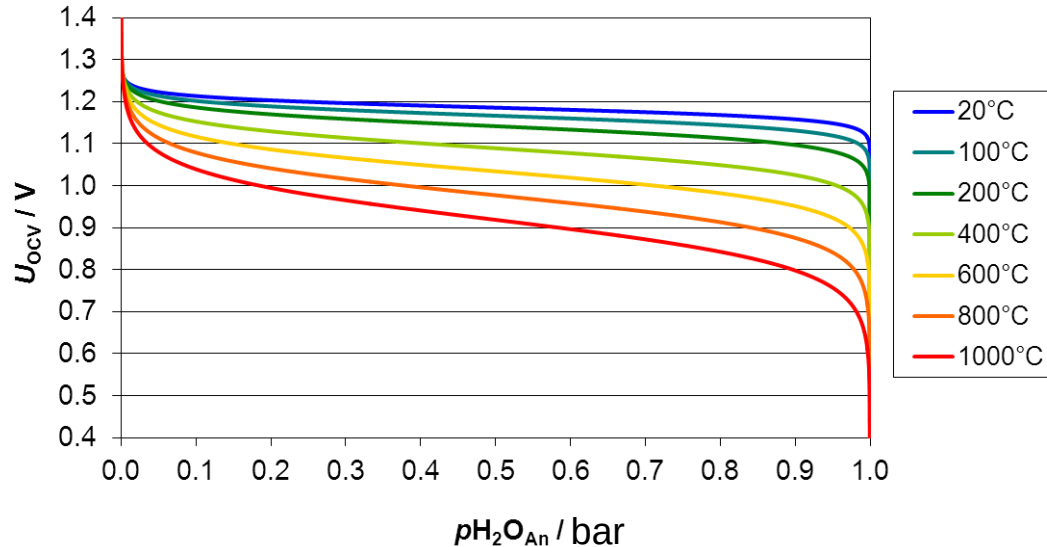


U^0 sinkt mit steigender Temperatur!
 U^0 steigt mit zunehmenden $pO_{2,Kat}$

$pH_{2,An} = 0.50$ bar

$pH_2O_{An} = 0.50$ bar

Leerlaufspannung U^0 Abhängigkeit von $p\text{H}_2\text{O}_{\text{An}}$ und T



U^0 sinkt mit steigender Temperatur!
 U^0 fällt mit zunehmenden $p\text{H}_2\text{O}_{\text{An}}$

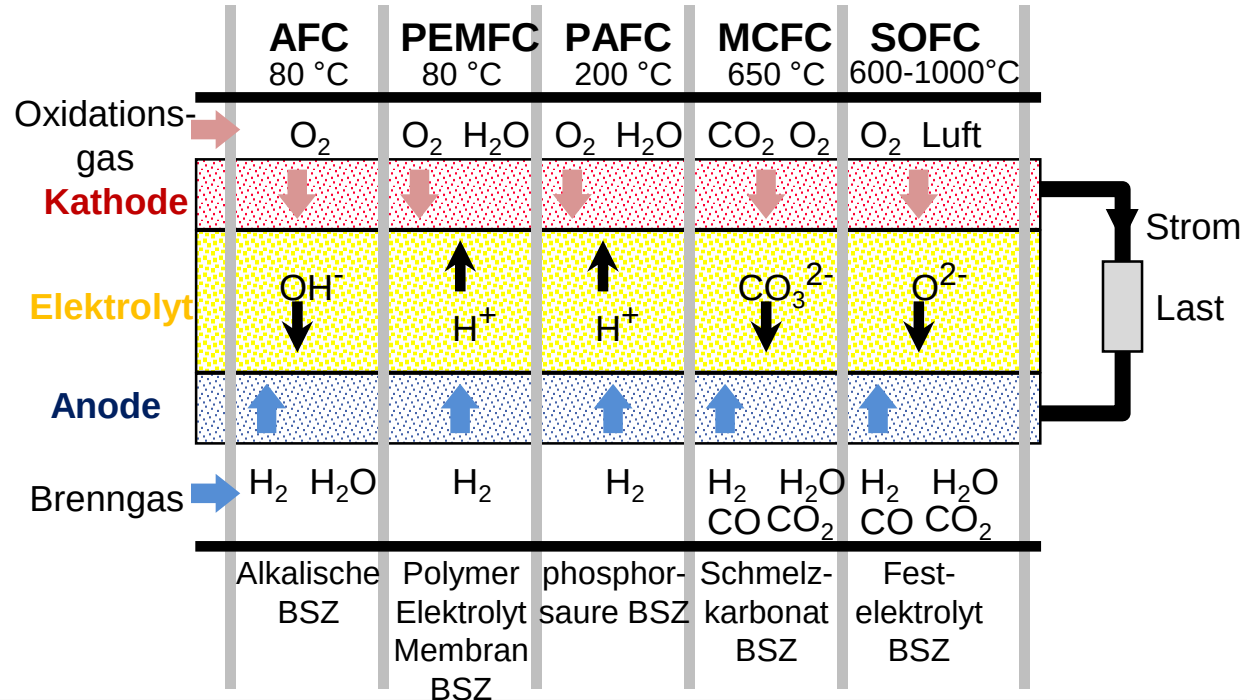
$$p\text{H}_{2,\text{An}} = 1 - p\text{H}_{2,\text{O}_{\text{An}}}$$

$$p\text{O}_{2,\text{Kat}} = 1.00 \text{ bar}$$

Aufgabe 2

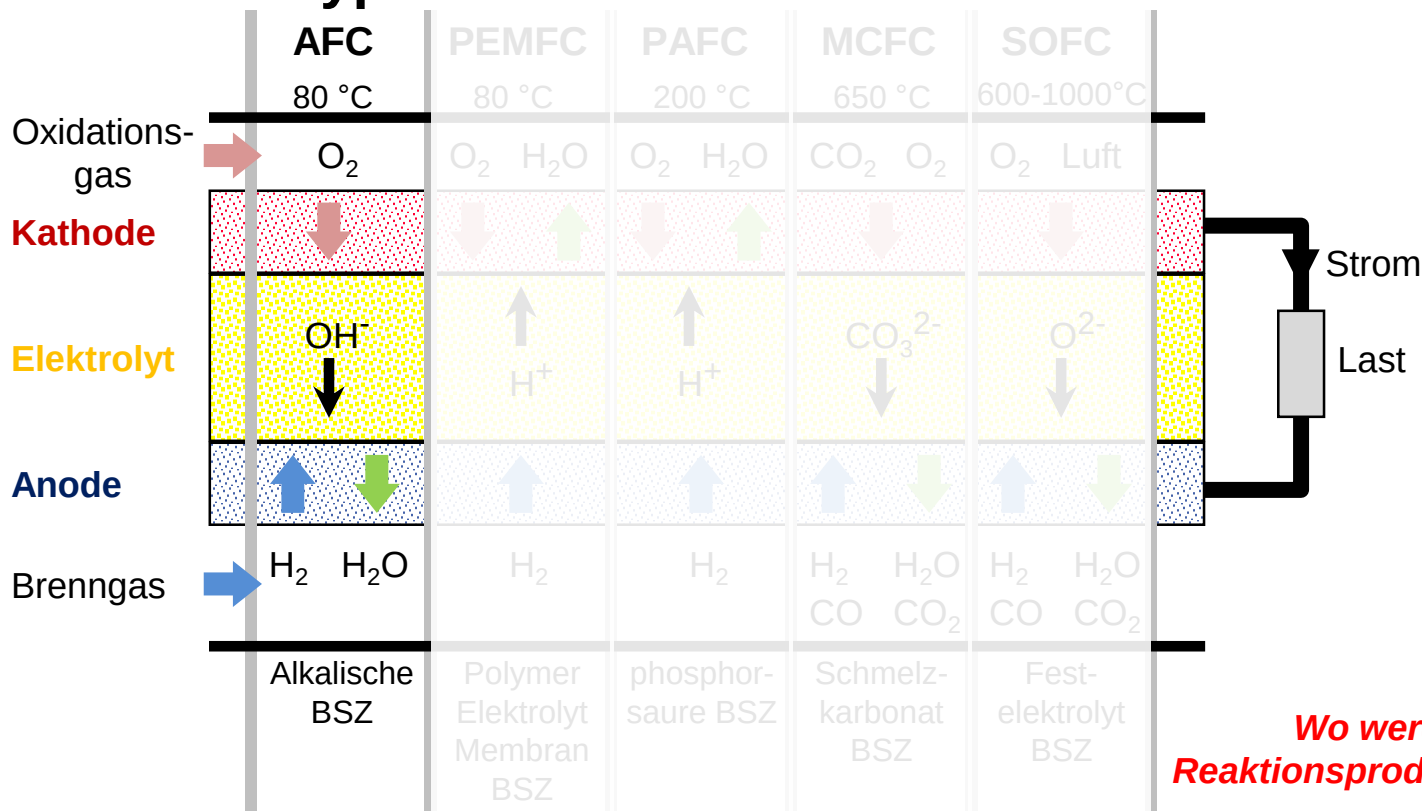
Brennstoffzellentypen

2. Geben Sie die **Halbzellenreaktionen** der Anoden- und Kathodenseite folgender Brennstoffzellentypen an:



Aufgabe 2

Brennstoffzellentypen



Wo werden die Reaktionsprodukte gebildet?

Aufgabe 2

Brennstoffzellentypen

2. Geben Sie die **Halbzellenreaktionen** der Anoden- und Kathodenseite der verschiedenen Brennstoffzellentypen an.

Zelltyp	AFC	PEMF / PAFC	MCFC	SOFC
Oxidationsgas	O_2	O_2	O_2 / CO_2	O_2 / Luft
Kathode Reaktion	$H_2O + \frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Ladungsträger	$\downarrow OH^-$	$\uparrow H^+$	$\downarrow CO_3^{2-}$	$\downarrow O^{2-}$
Anode Reaktion	$2OH^- + H_2 \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$
Brenngas	H_2	H_2	H_2 / CO	H_2 / CO



Hausaufgabe: Gesamtreaktionsgleichung aufstellen

Aufgabe 3

Brenngasausnutzung

3. Eine Brennstoffzelle (SOFC) mit 16 cm^2 aktiver Elektrodenfläche wird mit 1000 ml/min Brenngas (55 % H_2 , 45 % H_2O) in einem Arbeitspunkt bei $P_{\text{Zelle}} = 15.36 \text{ W}$ und 1.2 A/cm^2 betrieben. Berechnen Sie die **Brenngasausnutzung sowie das stöchiometrische Verhältnis λ !**

Wirkungsgrade

Definitionen

Stöchiometrischer Faktor:

$$\lambda = \frac{\text{der Zelle zugeführter Brennstoff}}{\text{in der Zelle verbrauchter Brennstoff}}$$

Brenngasausnutzung:

$$\varepsilon_f = \frac{\text{in der Zelle verbrauchter Brennstoff}}{\text{der Zelle zugeführter Brennstoff}}$$

thermodynamischer Wirkungsgrad:

$$\varepsilon_{th} = \frac{\Delta^r G}{\Delta^r H} = 1 - \frac{T \Delta S}{\Delta H}$$

Spannungswirkungsgrad:

$$\varepsilon_U = \frac{U}{U^0} = - \frac{zFU}{\Delta G}$$

Faraday-Wirkungsgrad :

$$\varepsilon_{Coulomb} = \frac{I/zF}{\dot{n}_{in,fuel}} = \frac{\text{von der Zelle gelieferter Strom}}{\text{Stromäquivalent des verbrauchten Brennstoffs}}$$

Aufgabe 3

Brenngasausnutzung

3. Eine Brennstoffzelle (SOFC) mit 16 cm^2 aktiver Elektrodenfläche wird mit 1000 ml/min Brenngas (55 % H_2 , 45 % H_2O) bei einer Temperatur von 25°C und 1 bar versorgt. Nehmen Sie an, dass das Brenngas als ideales Gas angenähert werden kann. Die Zelle wird bei $P_{\text{Zelle}} = 15.36 \text{ W}$ und 1.2 A/cm^2 betrieben. Berechnen Sie die **Brenngasausnutzung sowie das stöchiometrische Verhältnis λ** !

Brenngasausnutzung:

$$\varepsilon_f = \frac{\text{in der Zelle verbrauchter Brennstoff}}{\text{der Zelle zugeführter Brennstoff}}$$



Berechnung:

1. *Molenstrom* des zugeführten Brenngases
2. *Stromäquivalent* des zugeführten Brenngases
3. *Brenngasausnutzung*

Aufgabe 3

Brenngasausnutzung

3. Eine Brennstoffzelle (SOFC) mit 16 cm^2 aktiver Elektrodenfläche wird mit 1000 ml/min Brenngas (55 % H_2 , 45 % H_2O) bei einer Temperatur von 25°C und 1 bar versorgt. Die Zelle wird bei $P_{\text{Zelle}} = 15.36 \text{ W}$ und 1.2 A/cm^2 betrieben. Berechnen Sie die **Brenngasausnutzung sowie das stöchiometrische Verhältnis λ** !

1. Molenstrom des zugeführten Brenngases

$$\begin{aligned}\text{Volumenstrom: } \dot{V}_{\text{H}_2} &= 55 \% \cdot 1000 \text{ ml/min} \\ &= 550 \text{ ml/min} = 9.17 \text{ ml/s} = 0.00917 \text{ l/s}\end{aligned}$$

$$\text{Molares Volumen eines ideales Gases: } p \cdot V = n \cdot R \cdot T; \quad \frac{V}{n} = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 298.15 \text{ K}}{1 \text{ bar}} = \frac{24.8 \text{ L}}{\text{mol}}$$

$$\text{Molenstrom: } \dot{n}_{\text{H}_2, \text{mol}} = \frac{\dot{V}_{\text{H}_2}}{V_m} = \frac{0.00917 \text{ l/s}}{24.8 \text{ l/mol}} = 3.70 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}$$

Aufgabe 3

Brenngasausnutzung

3. Eine Brennstoffzelle (SOFC) mit 16 cm^2 aktiver Elektrodenfläche wird mit 1000 ml/min Brenngas (55 % H_2 , 45 % H_2O) bei einer Temperatur von 25°C und 1 bar versorgt. Die Zelle wird bei $P_{\text{Zelle}} = 15.36 \text{ W}$ und 1.2 A/cm^2 betrieben. Berechnen Sie die **Brenngasausnutzung sowie das stöchiometrische Verhältnis λ !**

2. Verbrauchtes Brenngas

Ein Molekül H_2 nimmt ein O^{2-} -Ion auf und reagiert zu H_2O , wobei **2** e^- frei werden!

Faradaysches Gesetz: $I = zF\dot{n}$

$$\dot{n}_{\text{Verbrauch}} = \frac{I}{zF} = 1,2 \text{ A cm}^{-2} \cdot 16 \text{ cm}^2 \cdot \frac{1}{2 \cdot 96485,3 \text{ C mol}^{-1}} = 9,95 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$$

$$\varepsilon_f = \frac{\dot{n}_{\text{Verbrauch}}}{\dot{n}_{\text{Zufuhr}}} = \frac{9,95 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}}{3,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol s}^{-1}} = 27 \% ; \lambda_{\text{H}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{Zufuhr}}}{\dot{n}_{\text{Verbrauch}}} = 3,72$$

Woher kommt eigentlich die Faraday-Konstante?

- Avogadro-Konstante: $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$ (Anzahl der Moleküle pro Mol)
- Ladung eines Elektrons: $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Aufgabe 4

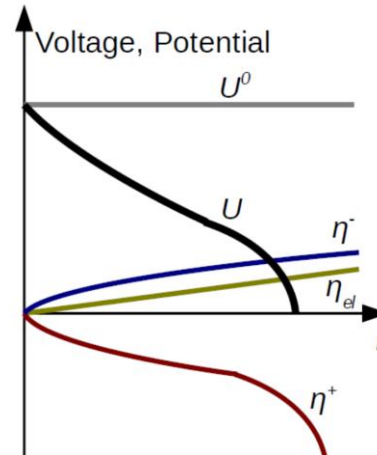
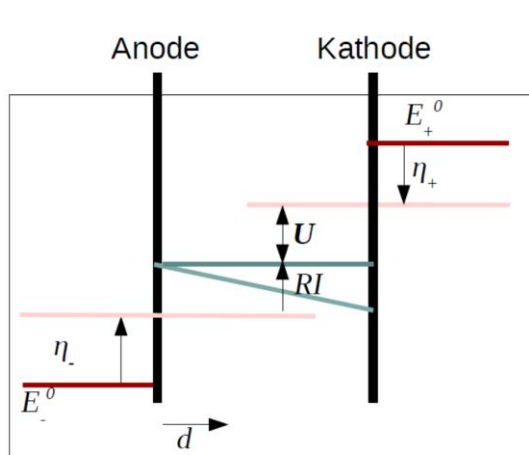
UI-Kennlinie

4. Die UI-Kennlinie einer Wasserstoff-Brennstoffzelle beschreibt die Arbeitsspannung der Zelle über den gelieferten Gleichstrom.
- a. Skizzieren Sie die **UI-Kennlinie** einer BSZ.
 - b. Welche **Verlustanteile** gibt es in der BSZ und was sind deren Ursachen?
 - c. Wie verändert sich die UI-Kennlinie mit **steigender Temperatur**?

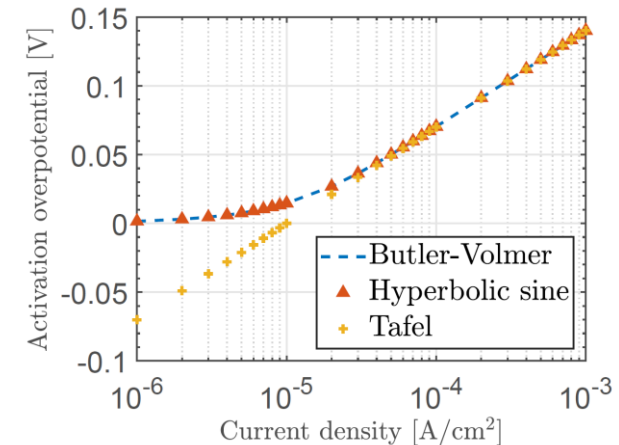
Aufgabe 4

UI-Kennlinie

4. Die UI-Kennlinie einer Wasserstoff-Brennstoffzelle beschreibt die Arbeitsspannung der Zelle über den gelieferten Gleichstrom.
- Skizzieren Sie die **UI-Kennlinie** einer BSZ.
 - Welche **Verlustanteile** gibt es in der BSZ und was sind deren Ursachen?



$$j_{rkt} = j_0(a_i) \left[\exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right]$$



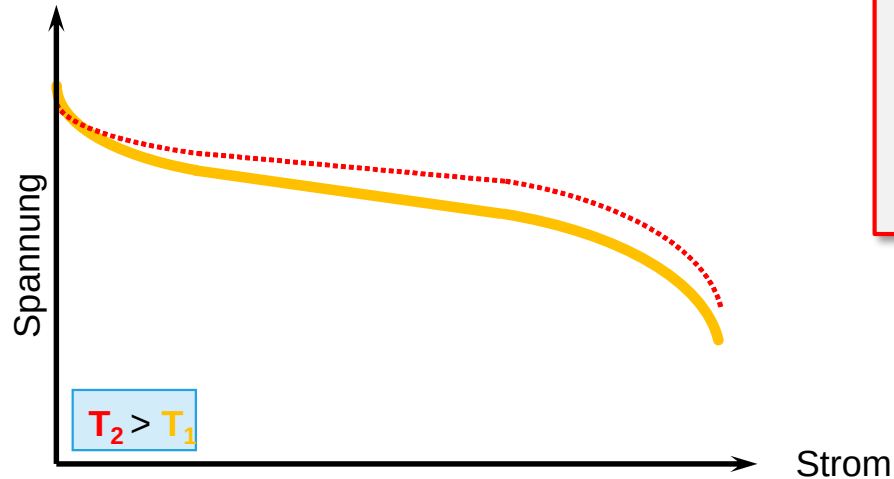
Witt, 2018

Aufgabe 4

UI-Kennlinie

4. Die UI-Kennlinie einer Wasserstoff-Brennstoffzelle beschreibt die Arbeitsspannung der Zelle über den gelieferten Gleichstrom.

c. Wie verändert sich die UI-Kennlinie mit *steigender Temperatur*?



Höhere Temperatur T_2 führt zu:

- Leerlaufspannung ↓
- Aktivierungsverluste ↓
- Ohmsche Verluste ↓
- Diffusionsverluste ↓

$$U^0 = \frac{T \Delta^r S - \Delta^r H}{nF}$$

$$j_0 = zF k_{ox} a^A \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\#}{RT}\right) \quad j_{rkt} = j_0(a_i) \left[\exp\left(\frac{\alpha zF \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)zF \eta}{RT}\right) \right]$$

Aufgabe 5

Ohmsche Verluste

5. Berechnen Sie die **ohmschen Verluste** der verschiedenen SOFC Brennstoffzellenkonzepte bei einer Temperatur von 950°C mit den folgenden Parametern:

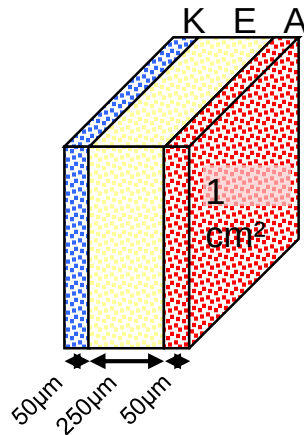
$$\sigma_{ion,YSZ} = 12 \text{ S/m}; \sigma_{electron,Ni} = 10^5 \text{ S/m}; \sigma_{electron,LSM} = 10^4 \text{ S/m}$$

$$\tau_{Anode} = 1.3; \varepsilon_{Anode} = 30\%; \tau_{Kathode} = 1.4; \varepsilon_{Kathode} = 40 \%$$

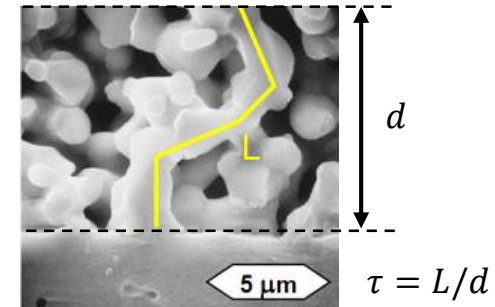
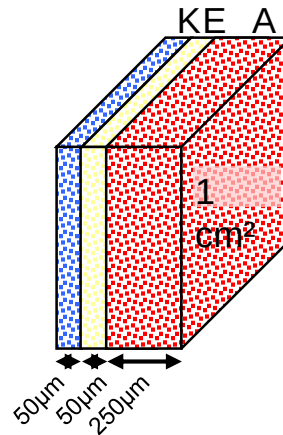
Tortuosität = „Labyrinthartigkeit“

Porosität = „Hohlraum“

Elektrolytgestützten Zelle (ESC)



Anodengestützten Zelle (ASC)



Hinweis: Die effektive Leitfähigkeit eines Materials berechnet sich aus der Porosität des Materials und dem Umwegfaktor τ (Tortuosität) mit der Gleichung $\sigma_{eff} = \sigma \cdot (1 - \varepsilon_{pore}) / \tau_{Material}$.

Aufgabe 5

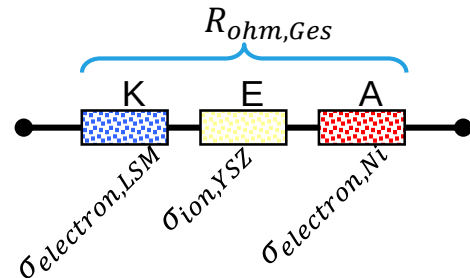
Ohmsche Verluste

5. Berechnen Sie die **ohmschen Verluste** der verschiedenen SOFC Brennstoffzellenkonzepte bei einer Temperatur von 950°C mit den folgenden Parametern:

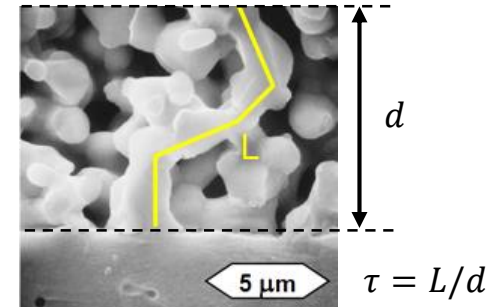
$$\sigma_{ion,YSZ} = 12 \text{ S/m}; \sigma_{electron,Ni} = 10^5 \text{ S/m}; \sigma_{electron,LSM} = 10^4 \text{ S/m}$$

$$\tau_{Anode} = 1.3; \varepsilon_{Anode} = 30\%; \tau_{Kathode} = 1.4; \varepsilon_{Kathode} = 40 \%$$

$$R = \frac{1}{\sigma_{eff}} \cdot \frac{l}{A} = \frac{1}{\sigma \cdot (1 - \varepsilon)/\tau} \cdot \frac{l}{A}$$



$$R_{ohm,Ges} = R_{ohm,K} + R_{ohm,E} + R_{ohm,A}$$



Hinweis: Die effektive Leitfähigkeit eines Materials berechnet sich aus der Porosität des Materials und dem Umwegfaktor τ (Tortuosität) mit der Gleichung $\sigma_{eff} = \sigma \cdot (1 - \varepsilon_{pore})/\tau_{Material}$

Aufgabe 5

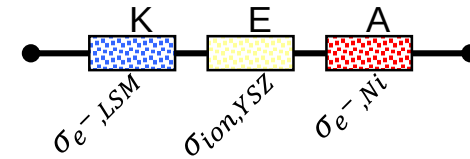
Ohmsche Verluste

5. Berechnen Sie die **ohmschen Verluste** der verschiedenen SOFC Brennstoffzellenkonzepte bei einer Temperatur von 950°C mit den folgenden Parametern:

$$\sigma_{ion,YSZ} = 12 \text{ S/m}; \sigma_{electron,Ni} = 10^5 \text{ S/m}; \sigma_{electron,LSM} = 10^4 \text{ S/m}$$

$$\tau_{Anode} = 1.3; \varepsilon_{Anode} = 30\%; \tau_{Kathode} = 1.4; \varepsilon_{Kathode} = 40 \%$$

$$\frac{R}{l} = \frac{1}{\sigma \cdot (1 - \varepsilon)/\tau} \cdot \frac{1}{A} \quad \text{Unabhängig von der Schichtdicke}$$



$$\frac{R_{ohm,K}}{l} = \frac{1}{\sigma_{electron,LSM} \cdot (1 - \varepsilon_{Kathode})/\tau_{Kathode}} \cdot \frac{1}{A} = \frac{1}{10^4 \text{ S/m} \cdot (1 - 0.4)/1.4} \cdot \frac{1}{10^{-4} \text{ m}^2} = 2.3\bar{3} \text{ } \Omega/\text{m}$$

$$\frac{R_{ohm,E}}{l} = \frac{1}{\sigma_{ion,YSZ}} \cdot \frac{1}{A} = \frac{1}{12 \text{ S/m}} \cdot \frac{1}{10^{-4} \text{ m}^2} = 833.3\bar{3} \text{ } \Omega/\text{m}$$

$$\frac{R_{ohm,A}}{l} = \frac{1}{\sigma_{electron,Ni} \cdot (1 - \varepsilon_{Anode})/\tau_{Anode}} \cdot \frac{1}{A} = \frac{1}{10^5 \text{ S/m} \cdot (1 - 0.3)/1.3} \cdot \frac{1}{10^{-4} \text{ m}^2} = 0.1857 \text{ } \Omega/\text{m}$$

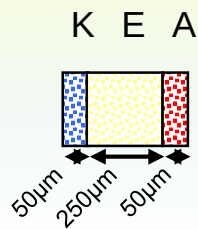
Aufgabe 5

Ohmsche Verluste

5. Berechnen Sie die **ohmschen Verluste** der verschiedenen SOFC Brennstoffzellenkonzepte bei einer Temperatur von 950°C.

$$R_{ohm,gesamt} = l_K \cdot \frac{R_{ohm,K}}{l} + l_E \cdot \frac{R_{ohm,E}}{l} + l_A \cdot \frac{R_{ohm,A}}{l}$$

Elektrolytgestützte Zelle (ESC)



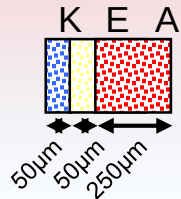
$$R_{ohm,ESC} = 50 \cdot 10^{-6} m \cdot 2.33 \frac{\Omega}{m} + 250 \cdot 10^{-6} m \cdot 833.33 \frac{\Omega}{m} + 50 \cdot 10^{-6} m \cdot 0.1857 \frac{\Omega}{m}$$

$$R_{ohm,ESC} = 116.66 \mu\Omega + 208.33 m\Omega + 9.28 \mu\Omega$$

$$R_{ohm,ESC} = 208.46 m\Omega \approx R_{ohm,E}$$

**Elektrolyt dominiert
ohmsche Verluste!**

Anodengestützte Zelle (ASC)



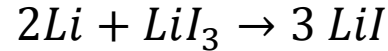
$$R_{ohm,ASC} = 50 \cdot 10^{-6} m \cdot 2.33 \frac{\Omega}{m} + 50 \cdot 10^{-6} m \cdot 833.33 \frac{\Omega}{m} + 250 \cdot 10^{-6} m \cdot 0.1857 \frac{\Omega}{m}$$

$$R_{ohm,ASC} = 116.66 \mu\Omega + 41.66 m\Omega + 46.4 \mu\Omega$$

$$R_{ohm,ASC} = 41.83 m\Omega \approx R_{ohm,E}$$

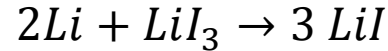
$R_{ohm,ASC} < R_{ohm,ESC}$!

- Die folgende Reaktion hat ein durchschnittliches Zellpotential von 3,0 V



- a. Wie viel Energie liefert diese Reaktion, wenn diese 1 g Lithium konsumiert?
- Gegeben: $1 \text{ J} = 1 \text{ CV}$; $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, $M_{\text{Li}} = 6.941 \text{ g mol}^{-1}$

- Die folgende Reaktion hat ein durchschnittliches Zellpotential von 3,0 V



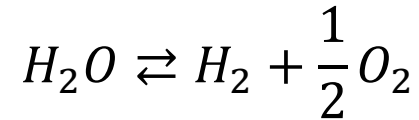
- a. Wie viel Energie liefert diese Reaktion, wenn diese 1 g Lithium konsumiert?
- Gegeben: $1 \text{ J} = 1 \text{ CV}$; $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, $M_{Li} = 6.941 \text{ g mol}^{-1}$

$$W = UIt = U \cdot (zFn)$$
$$W = 3V \cdot \left(1 \cdot 96485,3 \text{ C mol}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ g}}{6,941 \text{ g mol}^{-1}} \right) = 41,70 \text{ kJ}$$

Hausaufgabe

Elektrolyse oder Brennstoffzelle?

- Betrachten Sie die folgende Reaktion bei Standardbedingungen ($T = 298,15 \text{ K}$; $p = 1 \text{ bar}$):

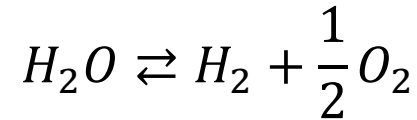


- Welche Halbzellreaktionen finden an den Elektroden statt?
- Arbeitet die Zelle elektrolytisch oder galvanisch, wenn diese eine Nettoreaktion von links nach rechts durchführt?
- Berechnen Sie die freie Gibbs Enthalpie der Reaktion (siehe nächste Folie).

Hausaufgabe

Elektrolyse oder Brennstoffzelle?

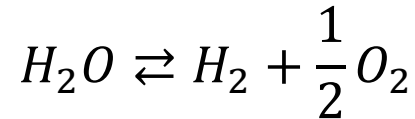
- Betrachten Sie die folgende Reaktion bei Standardbedingungen ($T = 298,15 \text{ K}$; $p = 1 \text{ bar}$):



- a. Welche Halbzellreaktionen finden an den Elektroden statt?

	Kathode (K)	Anode (A)
<i>Brennstoffzelle</i> {	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2e^-$
<i>Elektrolyse</i> {	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftarrow H_2O$	$H_2 \leftarrow 2 H^+ + 2e^-$

- Betrachten Sie die folgende Reaktion bei Standardbedingungen ($T = 298,15 \text{ K}$; $p = 1 \text{ bar}$):



- b. Arbeitet die Zelle elektrolytisch oder galvanisch, wenn diese eine Nettoreaktion von links nach rechts durchführt?

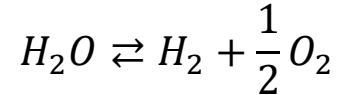
Die Wasserstoffreduktion stellt die Kathode dar, die Sauerstoffoxidation die Anode. Die Zelle arbeitet elektrolytisch. Dies lässt sich daran erkennen, dass die Ruhespannung der Zelle bei einer Reaktion von links nach rechts im Gegensatz zu einer Brennstoffzelle negativ ist.

$$U_{Zelle}^{00} = U_{Kathode}^{00} - U_{Anode}^{00} = 0 \text{ V} - 1,23 \text{ V} = -1,23 \text{ V} < 0$$

Hausaufgabe

Elektrolyse oder Brennstoffzelle?

- Betrachten Sie die folgende Reaktion bei Standardbedingungen ($T = 298,15 \text{ K}$; $p = 1 \text{ bar}$):



- c. Berechnen Sie die freie Gibbs Enthalpie der Reaktion (siehe nächste Folie).

$$\Delta G = -zF U_{Zelle}^{00}$$

Endergone Reaktion für $\Delta^r G > 0$

Alternativ: Freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta^r G(T) = \Delta^r H - T \Delta^r S$

Standardreaktionsenthalpie $\Delta^r H = \sum \Delta H_{Produkte} - \sum \Delta H_{Edukte}$

Standardreaktionsentropie: $\Delta^r S = \sum \Delta S_{Produkte} - \sum \Delta S_{Edukte}$

$$\begin{aligned}\Delta^r G &= (0 + 0 - -286,0 \text{ kJ mol}^{-1}) - 298,15 \text{ K} \cdot (0,5 \cdot 205,1 + 130,7 - 70) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \Delta^r G &= 237,3 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

chem. Verbindung	ΔH_B^0 [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	ΔG_B^0 [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	S^0 [$\frac{\text{J}}{\text{molK}}$]
H	+218.0	+203.3	114.7
F	+79.0	+61.9	158.8
Cl	+121.7	+105.7	165.2
O	+249.2	+231.8	161.1
N	+472.7	+455.9	153.3
C(f)(Graphit)	0	0	5.8
C(f)(Diamant)	+1.895	+2.9	2.4
H ₂	0	0	130.7
F ₂	0	0	202.8
N ₂	0	0	161.6
Cl ₂	0	0	223.1
O ₂	0	0	205.1
O ₃	+142.8	+163.3	239.0
H ₂ O(g)	-242.0	-228.7	188.8
H ₂ O(l)	-286.0	-237.3	70.0
HF	-271.3	-273.4	173.8
HCl	-92.4	-95.4	186.9
NO	+90.3	-86.6	210.8
NH ₃	-46.1	-16.5	192.5
CO	-110.6	-137.2	197.7
CO ₂	-393.8	-394.6	213.8

B&B-Skript S.26