

Batterien und Brennstoffzellen – Wintersemester 21/22

Übung 2: Grundlagen elektrochemischer Energiewandlung
Daniel Witt

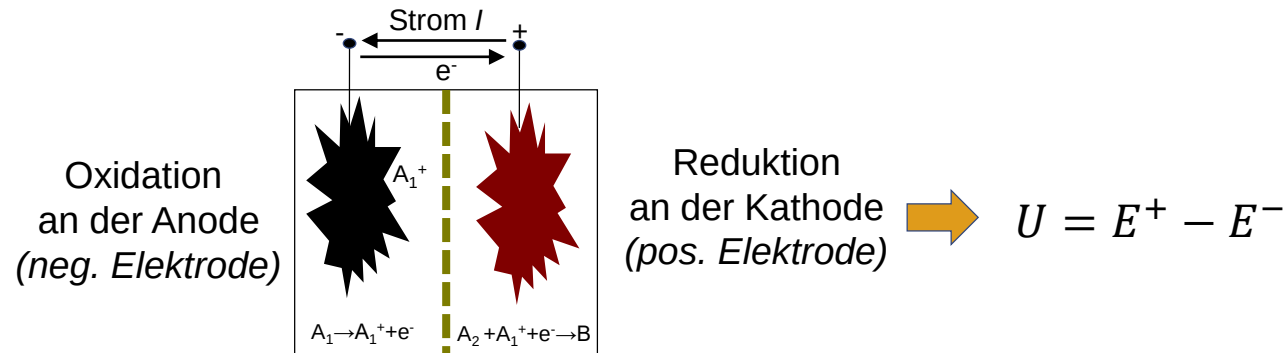
Lernziele dieser Übung

- Praktischer Nutzen der Butler-Volmer Gleichung
- Limitierende Stromdichte
- Austauschstromdichte und Durchtrittsfaktor

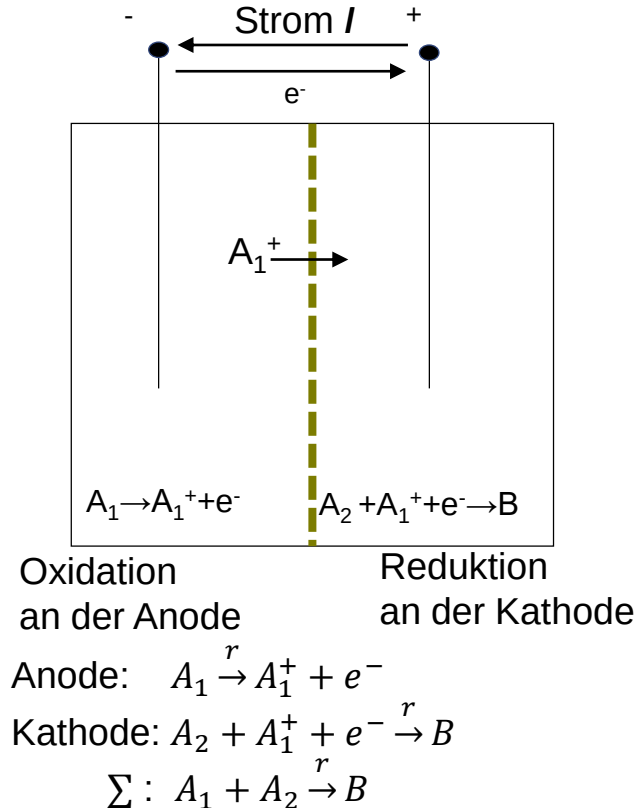
Wiederholung der Grundlagen

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, Konzentrationen auf p^θ, c^θ



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)

Ladungstransport in Ionen-/Elektronenleitern

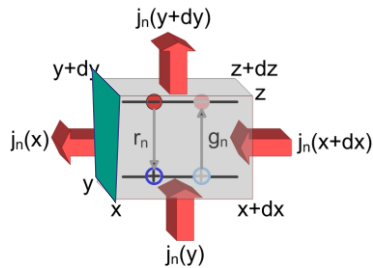
Kontinuitätsgleichung zur Bilanzierung von Strömen

Elektronen

- e^- in einem Volumen lassen sich bilanzieren über die **Ladungsbilanz** (hier 1-dimensional):

$$\underbrace{-F \frac{dc_n}{dt}}_{\text{Akkumulation } e^-} = \underbrace{-\frac{dj_n}{dx}}_{\text{Zu-/Abfluss } e^-} - F \underbrace{\sum_{\text{Reaktion } i} z_i r_i}_{\text{Generation - Verbrauch von } e^-}$$

mit $j_n = j_{n,D} + j_{n,F} = FD_n \frac{dn}{dx} + F n \mu_n \frac{d\phi}{dx}$



Fläche A

Ionen

- Analog ergibt sich für die Ladungs-**Bilanz** von Ionen mit Akkumulation und Transport in 1d:

$$\underbrace{z_{ion} F \frac{dc_{ion}}{dt}}_{\text{Akkumulation}} = \underbrace{-\frac{dj_{ion}}{dx}}_{\text{Zu-/Abfluss}} + z_{ion} F \underbrace{\sum_{\text{Reaktion } i} \nu_{i,ion} r_i}_{\text{Generation/Verbrauch geladener Ionen}}$$

mit der sogenannten Nernst-Planck-Gleichung

$$j_{ion} = j_{ion,D} + j_{ion,mig} + j_{ion,conv} \\ = -z_{ion} F D_{ion} \frac{dc_{ion}}{dx} - z_{ion} F c_{ion} \mu_{ion} \frac{d\phi}{dx} + z_{ion} F u c_{ion}$$

mit u : Geschwindigkeit des Elektrolyten, m/s

Exkurs Konvektion: $j_{ion,conv}$

- Flüssigelektrolyt **bewegbar** über Druckdifferenz (z.B. Pumpe), alle Moleküle gleich schnell: $u \neq 0$
- Eingangsströmung durch Fläche A mit u_{in} : $\frac{\dot{n}_{in,i}}{A} = \frac{c_{in,i} \dot{V}_{in}}{A} = c_{in,i} u_{in}$ ($\dot{V}$ Volumenstrom, m³/s)
Bsp. Zellen mit Konvektion: Flusszellen, alkalische Brennstoff-Zellen mit Elektrolytregenerierung
- Elektrolyt meist stillstehend ($u = 0$) → kein Transport durch Konvektion: $j_{ion,conv} = u \cdot c_{ion} = 0$

Aufgaben

Aufgabe 1

Butler-Volmer-Gleichung

1. Berechnen Sie die Stromdichte j einer $Pt_{(s)} | H_{2(g)}, H_{(aq)}^+$ Elektrode bei einer Temperatur von 298 K und Überspannungen von a) 5 mV, b) 0,1 V und c) 0,3 V. Tragen Sie diese Überspannung anschließend logarithmisch über der Stromdichte auf. Die Austauschstromdichte ist $j_0 = 0,79 \frac{mA}{cm^2}$, Durchtrittsfaktor $\alpha = 0,5$. Nehmen Sie Aktivitäten für H_2 und H^+ von 1 an.

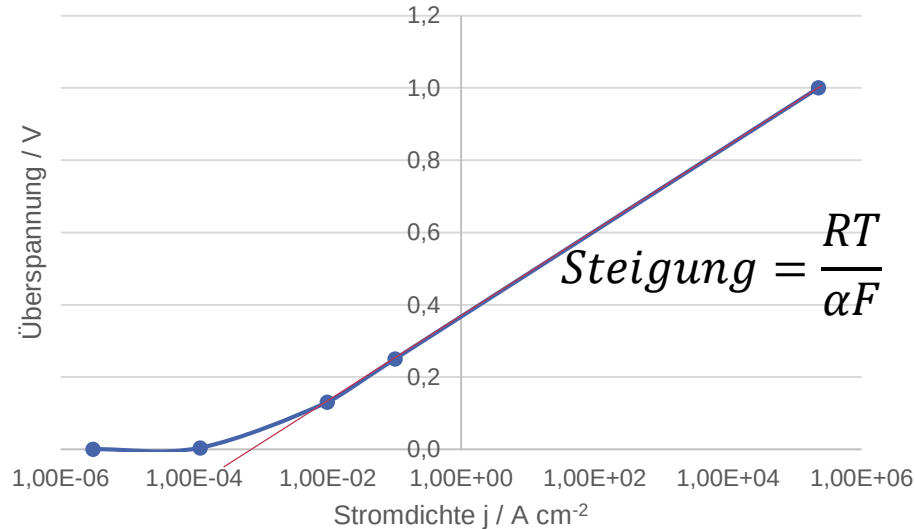
$$j = j_0 \left[a_{red}^{|v|} \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - a_{ox}^{|v|} \exp\left(\frac{-(1 - \alpha) F \eta}{RT}\right) \right]$$



$$j = j_0 \left[a_{red}^{|-1|} \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - a_{ox}^{|2|} \exp\left(\frac{-(1 - \alpha) F \eta}{RT}\right) \right]$$

Aufgabe 1

Butler-Volmer-Gleichung



Beispiel ($j_0=1\text{A/m}^2$, $T=298\text{K}$, $\alpha=0,5$):

Vorwärtsreaktion	Rückwärtsreaktion	Überspannung / V
1,00	1,00	1,00E-04
1,08	0,93	0,004
12,57	0,08	0,13
130,05	0,01	0,25
286069377,49	0,00	1

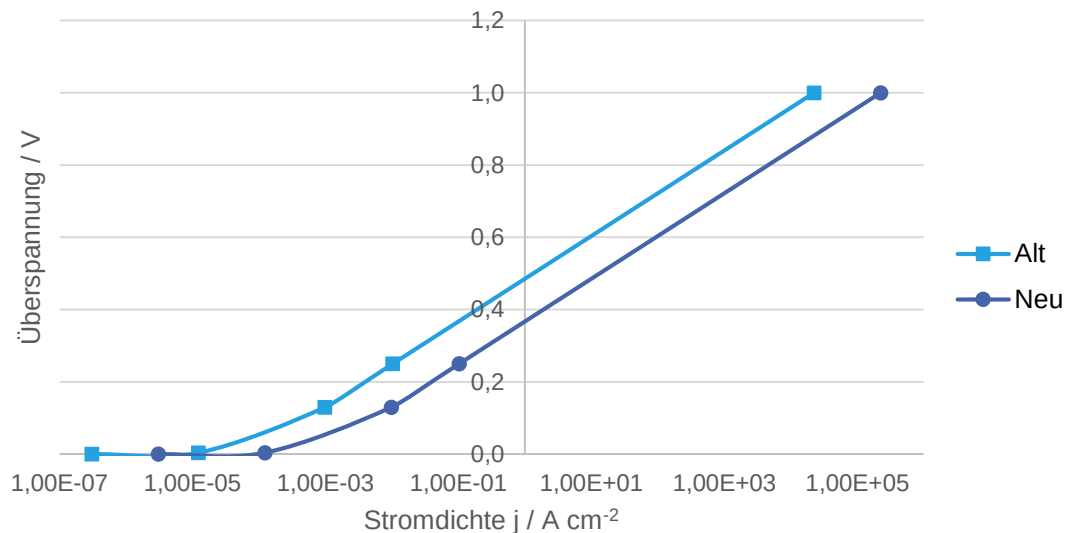
Rückwärtsreaktion für $j \gg j_0$ vernachlässigbar
 ➤ Tafelgleichung

$$j = j_0 \left[a_{red}^{|v|} \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - a_{ox}^{|v|} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)F \eta}{RT}\right) \right]$$

Aufgabe 2

Alterung elektrochemischer Zellen

2. Aus Alterungsmessungen haben Sie eine angepasste Austauschstromdichte von $j_0^{alt} = 0,65 \frac{mA}{cm^2}$ ermittelt. Welchen Einfluss hat dies auf das Zellverhalten? Welche Ursache könnte die Verringerung dieses Parameters haben?



Effekt

- Höhere Aktivierungsverluste

Ursache

- Katalysatorverlust
- Verlust aktiver Oberfläche
- ...

Aufgabe 3

Nernst-Planck-Gleichung

3. Bestimmen Sie die limitierende Stromdichte der Reaktion $3\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^- + 2\text{e}^-$ an einer Platin-Elektrode ohne Potentialgradient und Konvektionsströmen.
- a) Vereinfachen Sie die Nernst-Planck-Gleichung. Ist Migration für die gegebenen Reaktion grundsätzlich vernachlässigbar?
- b) Berechnen Sie j_{lim} für einen Elektrodenabstand von $d = 500 \mu\text{m}$, einen Diffusionskoeffizienten von $\text{I}_3^- = 1,14 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ sowie eine KI Konzentration von $6,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

$$j_{\text{ion}} = j_{\text{ion,D}} + j_{\text{ion,mig}} + j_{\text{ion,conv}}$$

$$= -z_{\text{ion}} F D_{\text{ion}} \frac{dc_{\text{ion}}}{dx} \pm z_{\text{ion}} F c_{\text{ion}} \mu_{\text{ion}} \frac{d\phi}{dx} + z_{\text{ion}} F u c_{\text{ion}}$$

➤ **Migration** ist bei **geladenen Spezies** grundsätzlich nicht vernachlässigbar

Aufgabe 3

Nernst-Planck-Gleichung

3. Bestimmen Sie die limitierende Stromdichte der Reaktion $3I^- \rightleftharpoons I_3^- + 2e^-$ an einer Platin-Elektrode ohne Potentialgradient und Konvektionsströmen.
- b) Berechnen Sie j_{lim} für einen Elektrodenabstand von $d = 500 \mu m$, einen Diffusionskoeffizienten von $I_3^- = 1,14 \cdot 10^{-9} m^2 s^{-1}$ sowie eine KI Konzentration von $6,6 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{L}$.

$$j_{lim} = -z_{ion} F D_{ion} \frac{dc_{ion}}{dx}$$

$$z_{ion} = ? ; \text{Oxidationszahlen: } I^- = -1; I_3^- = -\frac{1}{3}; z_{ion} = \frac{2}{3}$$

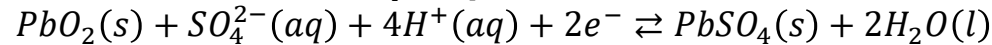
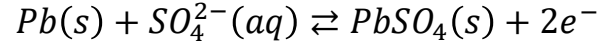
$$\frac{dc_{ion}}{dx} = \frac{c_{KI} - 0}{d}$$

$$j_{lim} = \frac{2}{3} \cdot 96485,3 \cdot \frac{C}{mol} \cdot 1,14 \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{s} \frac{6,6 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{L}}{500 \mu m} = 0,097 \frac{A}{m^2}$$

Aufgabe 4

Blei-Säure-Zelle

4. In einer Blei-Säure-Zelle laufen folgende Reaktionen ab.



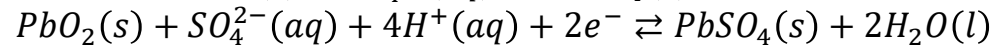
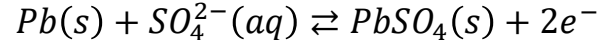
Die zugehörigen Standardruhepotentiale sind $E^{+00} = 1.685 \text{ V}$ und $E^{-00} = -0.356 \text{ V}$.

- a) Wird die Konzentration der verwendeten Schwefelsäure H_2SO_4 im entladenen Zustand der Blei-Säure-Zelle höher oder niedriger sein als im geladenen Zustand?
- b) Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolytsystems beträgt $\kappa = 0.739 \frac{S}{cm}$ bei einer Temperatur von 298 K und $c(H_2SO_4) = 6 \text{ mol L}^{-1}$. Gehen Sie davon aus, dass die Schwefelsäure komplett dissoziiert vorliegt in H^+ und SO_4^{2-} . Die Austauschstromdichte beträgt $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$, der Durchtrittsfaktor hat einen Wert von 0,5. Berechnen Sie die Ruhepotentiale und Überspannungen an Anode und Kathode für einen Entladestrom von $3,6 \text{ mA cm}^{-2}$ sowie $24,56 \text{ mA cm}^{-2}$. Nehmen Sie an, dass das Überpotential auf Kathodenseite konzentrationsunabhängig ist.
- c) Berechnen Sie die Zellspannung. Die Elektroden haben einen Abstand von 5 mm.

Aufgabe 4

Blei-Säure-Zelle

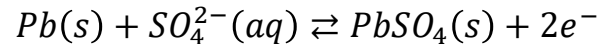
4. In einer Blei-Säure-Zelle laufen folgende Reaktionen ab.



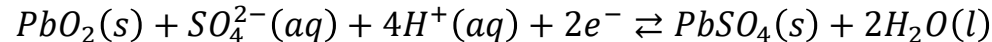
Die zugehörigen Standardruhepotentiale sind $E^{+00} = 1.685 \text{ V}$ und $E^{-00} = -0.356 \text{ V}$.

- a) Wird die Konzentration der verwendeten Schwefelsäure H_2SO_4 im entladenen Zustand der Blei-Säure-Zelle höher oder niedriger sein als im geladenen Zustand?

Anode:



Kathode:

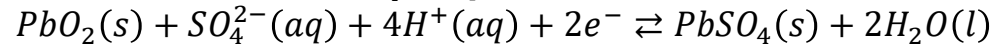
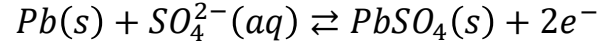


Entladevorgang: Reaktion von H^+ zu H_2O ; pH-Wert steigt

Aufgabe 4

Blei-Säure-Zelle

4. In einer Blei-Säure-Zelle laufen folgende Reaktionen ab.



Die zugehörigen Standardruhepotentiale sind $E^{+00} = 1.685 \text{ V}$ und $E^{-00} = -0.356 \text{ V}$.

b) Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolytsystems beträgt $\kappa = 0.739 \frac{S}{cm}$ bei einer Temperatur von 298 K und $c(H_2SO_4) = 6 \text{ mol L}^{-1}$. Die Austauschstromdichte beträgt $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$, der Durchtrittsfaktor hat einen Wert von 0,5. Berechnen Sie die Ruhepotentiale und Überspannungen an Anode und Kathode für einen Entladestrom von $3,6 \text{ mA cm}^{-2}$ sowie $24,56 \text{ mA cm}^{-2}$.

Ruhepotential Anode: $Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2e^-$

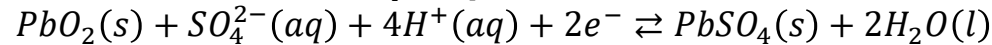
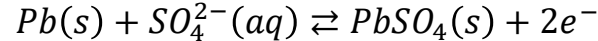
$$E^{-0} = E^{-00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{PbSO_4}}{a_{Pb} a_{SO_4^{2-}}}$$

$$E^{-0} = -0,356 \text{ V} + \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{2 \cdot 96485,3 \text{ C mol}^{-1}} \ln \frac{1}{1 \cdot 6 \text{ mol L}^{-1} \cdot (1 \text{ mol L}^{-1})^{-1}} = -0,379 \text{ V}$$

Aufgabe 4

Blei-Säure-Zelle

4. In einer Blei-Säure-Zelle laufen folgende Reaktionen ab.



Die zugehörigen Standardruhepotentiale sind $E^{+00} = 1.685 \text{ V}$ und $E^{-00} = -0.356 \text{ V}$.

b) Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolytsystems beträgt $\kappa = 0.739 \frac{S}{cm}$ bei einer Temperatur von 298 K und $c(H_2SO_4) = 6 \text{ mol L}^{-1}$. Die Austauschstromdichte beträgt $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$, der Durchtrittsfaktor hat einen Wert von 0,5. Berechnen Sie die Ruhepotentiale und Überspannungen an Anode und Kathode für einen Entladestrom von $3,6 \text{ mA cm}^{-2}$ sowie $24,56 \text{ mA cm}^{-2}$.

Ruhepotential Kathode: $PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

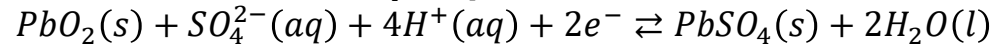
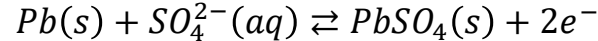
$$E^{+0} = E^{+00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{PbO_2} a_{SO_4^{2-}} a_{H^+}^4}{a_{PbSO_4} a_{H_2O}}$$

$$E^{+0} = 1,685 \text{ V} + \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{2 \cdot 96485,3 \text{ C mol}^{-1}} \ln \frac{1 \cdot 6 \cdot 12^4}{1 \cdot 1} = 1,836 \text{ V}$$

Aufgabe 4

Blei-Säure-Zelle

4. In einer Blei-Säure-Zelle laufen folgende Reaktionen ab.



Die zugehörigen Standardruhepotentiale sind $E^{+00} = 1.685 \text{ V}$ und $E^{-00} = -0.356 \text{ V}$.

b) Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolytsystems beträgt $\kappa = 0.739 \frac{S}{cm}$ bei einer Temperatur von 298 K und $c(H_2SO_4) = 6 \text{ mol L}^{-1}$. Die Austauschstromdichte beträgt $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$, der Durchtrittsfaktor hat einen Wert von 0,5. Berechnen Sie die Ruhepotentiale und Überspannungen an Anode und Kathode für einen Entladestrom von $3,6 \text{ mA cm}^{-2}$ sowie $24,56 \text{ mA cm}^{-2}$.

Überpotential in Butler-Volmer-Gleichung:

$$j = j_0 \left[a_{red}^{|v|} \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - a_{ox}^{|v|} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)F \eta}{RT}\right) \right]$$

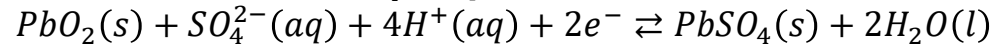
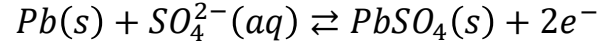
Vereinfachung für $j \gg j_0$:

$$j = j_0 \left[a_{red}^{|v|} \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) \right]$$

Aufgabe 4

Blei-Säure-Zelle

4. In einer Blei-Säure-Zelle laufen folgende Reaktionen ab.



Die zugehörigen Standardruhepotentiale sind $E^{+00} = 1.685 \text{ V}$ und $E^{-00} = -0.356 \text{ V}$.

b) Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolytsystems beträgt $\kappa = 0.739 \frac{S}{cm}$ bei einer Temperatur von 298 K und $c(H_2SO_4) = 6 \text{ mol L}^{-1}$. Die Austauschstromdichte beträgt $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$, der Durchtrittsfaktor hat einen Wert von 0,5. Berechnen Sie die Ruhepotentiale und Überspannungen an Anode und Kathode für einen Entladestrom von $3,6 \text{ mA cm}^{-2}$ sowie $24,56 \text{ mA cm}^{-2}$.

Überpotential Anode:

$$j = j_0 \left[a_{red}^{|v|} \exp \left(\frac{\alpha F \eta}{RT} \right) \right]; \quad \ln \left(a_{red}^{|v|} \frac{j}{j_0} \right) = \ln \left[\exp \left(\frac{\alpha F \eta}{RT} \right) \right]$$

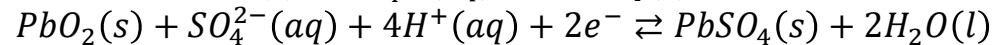
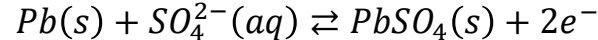
$$\eta^- = \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(a_{red}^{|v|} \frac{j}{j_0} \right)$$

$$\eta^- = \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{0,5 \cdot 96485,3 \text{ C mol}^{-1}} \cdot \ln \left((1^1 \cdot 6^1)^{-1} \frac{3,6 \text{ mA cm}^{-2}}{0,5 \text{ mA cm}^{-2}} \right) = 9,36 \text{ mV}$$

Aufgabe 4

Blei-Säure-Zelle

4. In einer Blei-Säure-Zelle laufen folgende Reaktionen ab.



Die zugehörigen Standardruhepotentiale sind $E^{+00} = 1.685 \text{ V}$ und $E^{-00} = -0.356 \text{ V}$.

b) Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolytsystems beträgt $\kappa = 0.739 \frac{S}{cm}$ bei einer Temperatur von 298 K und $c(H_2SO_4) = 6 \text{ mol L}^{-1}$. Die Austauschstromdichte beträgt $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$, der Durchtrittsfaktor hat einen Wert von 0,5. Berechnen Sie die Ruhepotentiale und Überspannungen an Anode und Kathode für einen Entladestrom von $3,6 \text{ mA cm}^{-2}$ sowie $24,56 \text{ mA cm}^{-2}$.

Überpotential Anode:

$$j = j_0 \left[a_{red}^{|v|} \exp \left(\frac{\alpha F \eta}{RT} \right) \right]; \quad \ln \left(a_{red}^{|v|} \frac{j}{j_0} \right) = \ln \left[\exp \left(\frac{\alpha F \eta}{RT} \right) \right]$$

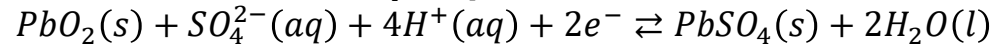
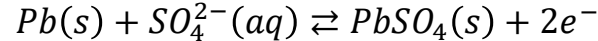
$$\eta^- = \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(a_{red}^{|v|} \frac{j}{j_0} \right)$$

$$\eta^- = \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{0,5 \cdot 96485,3 \text{ C mol}^{-1}} \cdot \ln \left((1^1 \cdot 6^1)^{-1} \frac{24,56 \text{ mA cm}^{-2}}{0,5 \text{ mA cm}^{-2}} \right) = 107,98 \text{ mV}$$

Aufgabe 4

Blei-Säure-Zelle

4. In einer Blei-Säure-Zelle laufen folgende Reaktionen ab.



Die zugehörigen Standardruhepotentiale sind $E^{+00} = 1.685 \text{ V}$ und $E^{-00} = -0.356 \text{ V}$.

b) Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolytsystems beträgt $\kappa = 0.739 \frac{S}{cm}$ bei einer Temperatur von 298 K und $c(H_2SO_4) = 6 \text{ mol L}^{-1}$. Die Austauschstromdichte beträgt $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$, der Durchtrittsfaktor hat einen Wert von 0,5. Berechnen Sie die Ruhepotentiale und Überspannungen an Anode und Kathode für einen Entladestrom von $3,6 \text{ mA cm}^{-2}$ sowie $24,56 \text{ mA cm}^{-2}$. Nehmen Sie an, dass das Überpotential auf Kathodenseite konzentrationsunabhängig ist.

Überpotential Kathode:

$$\eta = \frac{RT}{-(1-\alpha)F} \ln \left(a_{ox}^{-|v|} \frac{j}{j_0} \right)$$

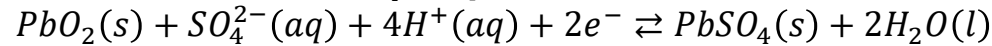
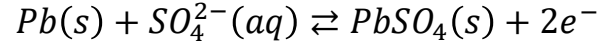
$$\eta^+ = \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{-(1-0,5) \cdot 96485,3 \text{ C mol}^{-1}} \cdot \ln \left((1^1)^{-1} \frac{3,6 \text{ mA cm}^{-2}}{0,5 \text{ mA cm}^{-2}} \right) = -101,38 \text{ mV}$$

$$\eta^+(j = 24,56 \text{ mA cm}^{-2}) = -200,00 \text{ mV}$$

Aufgabe 4

Blei-Säure-Zelle

4. In einer Blei-Säure-Zelle laufen folgende Reaktionen ab.



Die zugehörigen Standardruhepotentiale sind $E^{+00} = 1.685 \text{ V}$ und $E^{-00} = -0.356 \text{ V}$.

b) Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolytsystems beträgt $\kappa = 0.739 \frac{S}{cm}$ bei einer Temperatur von 298 K und $c(H_2SO_4) = 6 \text{ mol L}^{-1}$...

c) Berechnen Sie die Zellspannung. Die Elektroden haben einen Abstand von 5 mm.

Zusammenfassung 4a), 4b):

$$E^{-0} = -0,379 \text{ V}; E^{+0} = 1,836 \text{ V}$$

$$\eta^+ = -101,38 \text{ mV}; \eta^+(j = 24,56 \text{ mA cm}^{-2}) = -200,00 \text{ mV}$$

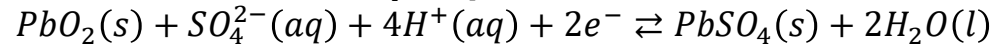
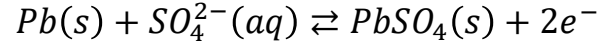
$$\eta^- = 9,36 \text{ mV}; \eta^-(j = 24,56 \text{ mA cm}^{-2}) = 107,98 \text{ mV}$$

$$U_{Zelle}^0 = E^{+0} - E^{-0}$$
$$U_{Zelle} = E^{+0} - E^{-0} + \eta^+ - \eta^- - jR_{Elektrolyt}$$

Aufgabe 4

Blei-Säure-Zelle

4. In einer Blei-Säure-Zelle laufen folgende Reaktionen ab.



Die zugehörigen Standardruhepotentiale sind $E^{+00} = 1.685 \text{ V}$ und $E^{-00} = -0.356 \text{ V}$.

b) Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolytsystems beträgt $\kappa = 0.739 \frac{S}{cm}$ bei einer Temperatur von 298 K und $c(H_2SO_4) = 6 \text{ mol L}^{-1}$...

c) Berechnen Sie die Zellspannung. Die Elektroden haben einen Abstand von 5 mm.

Zusammenfassung 4a), 4b):

$$E^{-0} = -0,379 \text{ V}; E^{+0} = 1,836 \text{ V}$$

$$\eta^+ = -101,38 \text{ mV}; \eta^+(j = 24,56 \text{ mA cm}^{-2}) = -200,00 \text{ mV}$$

$$\eta^- = 9,36 \text{ mV}; \eta^-(j = 24,56 \text{ mA cm}^{-2}) = 107,98 \text{ mV}$$

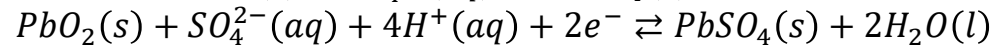
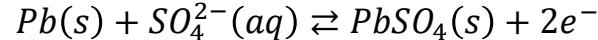
$$U_{Zelle} = E^{+0} - E^{-0} + \eta^+ - \eta^- - jR_{Elektrolyt}$$

$$U_{Zelle}(3,6 \text{ mA cm}^{-2}) = 1,836 \text{ V} - -0,379 \text{ V} - 101,38 \text{ mV} - 9,36 \text{ mV} - 3,6 \text{ mA cm}^{-2} \frac{0,5 \text{ cm}}{0,739 \text{ S cm}^{-1}} = 2,10 \text{ V}$$

Aufgabe 4

Blei-Säure-Zelle

4. In einer Blei-Säure-Zelle laufen folgende Reaktionen ab.



Die zugehörigen Standardruhepotentiale sind $E^{+00} = 1.685 \text{ V}$ und $E^{-00} = -0.356 \text{ V}$.

b) Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolytsystems beträgt $\kappa = 0.739 \frac{S}{cm}$ bei einer Temperatur von 298 K und $c(H_2SO_4) = 6 \text{ mol L}^{-1}$...

c) Berechnen Sie die Zellspannung. Die Elektroden haben einen Abstand von 5 mm.

Zusammenfassung 4a), 4b):

$$E^{-0} = -0,379 \text{ V}; E^{+0} = 1,836 \text{ V}$$

$$\eta^+ = -101,38 \text{ mV}; \eta^+(j = 24,56 \text{ mA cm}^{-2}) = -200,00 \text{ mV}$$

$$\eta^- = 9,36 \text{ mV}; \eta^-(j = 24,56 \text{ mA cm}^{-2}) = 107,98 \text{ mV}$$

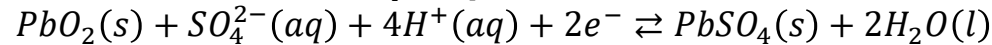
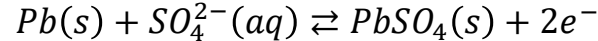
$$U_{Zelle} = E^{+0} - E^{-0} + \eta^+ - \eta^- - jR_{Elektrolyt}$$

$$U_{Zelle}(24,56 \text{ mA cm}^{-2}) = 1,836 \text{ V} + 0,379 \text{ V} - 0,2 \text{ V} - 108,98 \text{ mV} - 24,56 \text{ mA cm}^{-2} \frac{0,5 \text{ cm}}{0,739 \text{ S cm}^{-1}} = 1,89 \text{ V}$$

Aufgabe 4

Blei-Säure-Zelle

4. In einer Blei-Säure-Zelle laufen folgende Reaktionen ab.



Die zugehörigen Standardruhepotentiale sind $E^{+00} = 1.685 \text{ V}$ und $E^{-00} = -0.356 \text{ V}$.

b) Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolytsystems beträgt $\kappa = 0.739 \frac{S}{cm}$ bei einer Temperatur von 298 K und $c(H_2SO_4) = 6 \text{ mol L}^{-1}$...

c) Berechnen Sie die Zellspannung. Die Elektroden haben einen Abstand von 5 mm.

Zusammenfassung 4a), 4b):

$$E^{-0} = -0,379 \text{ V}; E^{+0} = 1,836 \text{ V}$$

$$\eta^+ = -101,38 \text{ mV}; \eta^+(j = 24,56 \text{ mA cm}^{-2}) = -200,00 \text{ mV}$$

$$\eta^- = 9,36 \text{ mV}; \eta^-(j = 24,56 \text{ mA cm}^{-2}) = 107,98 \text{ mV}$$

$$U_{Zelle} = E^{+0} - E^{-0} + \eta^+ - \eta^- - jR_{Elektrolyt}$$

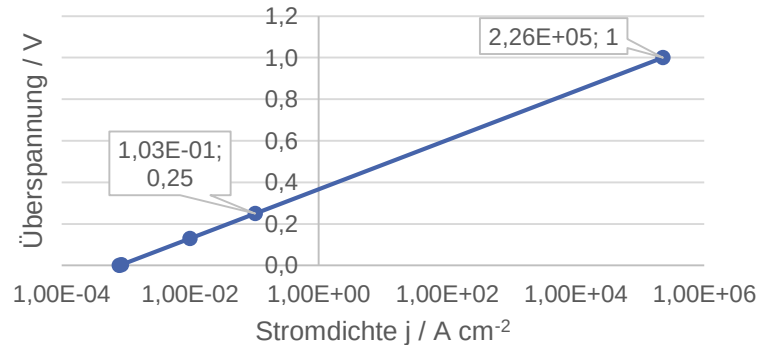
$$U_{Zelle}(24,56 \text{ mA cm}^{-2}) = 1,836 \text{ V} + 0,379 \text{ V} - 0,20 \text{ V} - 108,98 \text{ mV} - 16,62 \text{ mV} = 1,89 \text{ V}$$

Hausaufgabe

Austauschstromdichte

Ihre Chef*in bittet Sie, die neu gelieferte Charge Katalysatormaterial elektrochemisch zu charakterisieren. Sie beginnen mit der Messung des Stroms in Abhängigkeit der Überspannung. Sie erhalten das folgende Diagramm.

- Berechnen Sie j_0 und α , indem Sie die Butler-Volmer-Gleichung vereinfachen.
- Beurteilen Sie, ob der Strom bei einer Überspannung von 0,1 V sinnvoll durch die Tafel-Gleichung beschrieben werden kann.
- Welche Relevanz hat der Durchtrittsfaktor für eine elektrochemische Zelle, die sowohl als Brennstoffzelle als auch Elektrolyseur eingesetzt werden kann?



Hausaufgabe

Austauschstromdichte

Ihre Chef*in bittet Sie, die neu gelieferte Charge Katalysatormaterial elektrochemisch zu charakterisieren. Sie beginnen mit der Messung des Stroms in Abhängigkeit der Überspannung. Sie erhalten das folgende Diagramm.

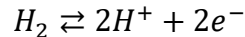
a) Berechnen Sie j_0 und α , indem Sie die Butler-Volmer-Gleichung vereinfachen.

Überpotential in Butler-Volmer-Gleichung:

$$j = j_0 \left[a_{red}^{[v]} \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - a_{ox}^{[v]} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)F \eta}{RT}\right) \right]$$

Vereinfachung für $j \gg j_0$:

$$j = j_0 \left[a_{red}^{[v]} \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) \right]$$



$$\frac{j}{j_0} \cdot 1^{-|1|} = \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right)$$

$$\ln\left(\frac{j}{j_0} \cdot 1^{-|1|}\right) = \frac{\alpha F \eta}{RT}$$

$$\ln(j \cdot 1^{-|1|}) = \ln(j_0) + \frac{\alpha F}{RT} \eta$$

Hausaufgabe

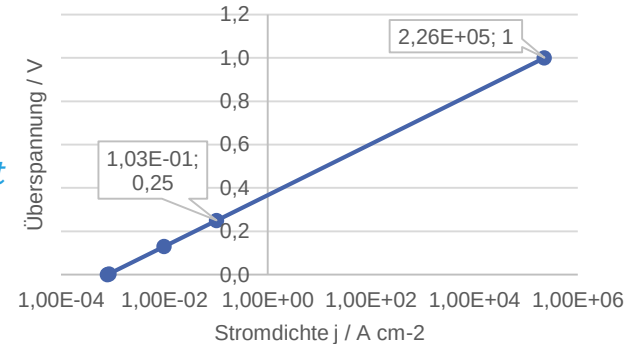
Austauschstromdichte

Ihre Chef*in bittet Sie, die neu gelieferte Charge Katalysatormaterial elektrochemisch zu charakterisieren. Sie beginnen mit der Messung des Stroms in Abhängigkeit der Überspannung. Sie erhalten das folgende Diagramm.

a) Berechnen Sie j_0 und α , indem Sie die Butler-Volmer-Gleichung vereinfachen.

Überpotential in Butler-Volmer-Gleichung:

$$\underbrace{\left(\frac{\alpha F}{RT}\right)^{-1}}_{\text{Steigung}} \ln(j \cdot 1^{-|1|}) = \underbrace{\left(\frac{\alpha F}{RT}\right)^{-1} \ln(j_0)}_{\text{Schnittpunkt } x\text{-Achse}} + \eta$$



Ablesen der Werte:

$$\left(\frac{\alpha F}{RT}\right)^{-1} = \frac{1 \text{ V} - 0,25 \text{ V}}{\ln(2,26 \cdot 10^5) - \ln(1,03 \cdot 10^{-1})} = 51,36 \text{ mV}$$

$$\alpha = \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{96485,3 \text{ C mol}^{-1} \cdot 51,36 \text{ mV}} = 0,5$$

$$j = j_0 \left[1 \exp\left(\frac{\alpha F \cdot \eta}{RT}\right) \right]; j_0 = \frac{0,103 \text{ A cm}^{-2}}{\exp(0,5 \cdot 96485,3 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0,25 \text{ V} \cdot (8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K})^{-1})} = 0,79 \text{ mA cm}^{-2}$$

Hausaufgabe

Austauschstromdichte

Ihre Chef*in bittet Sie, die neu gelieferte Charge Katalysatormaterial elektrochemisch zu charakterisieren. Sie beginnen mit der Messung des Stroms in Abhängigkeit der Überspannung. Sie erhalten das folgende Diagramm.

b) Beurteilen Sie, ob der Strom bei einer Überspannung von 0,1 V sinnvoll durch die Tafel-Gleichung beschrieben werden kann.

$$j(\eta = 0,1V) = 5,6 \text{ mA cm}^{-2} \gg j_0$$

- Der Strom kann sinnvoll durch die Tafel-Gleichung beschrieben werden. Die Rückwärtsreaktion ist vernachlässigbar.

Hausaufgabe

Austauschstromdichte

Ihre Chef*in bittet Sie, die neu gelieferte Charge Katalysatormaterial elektrochemisch zu charakterisieren. Sie beginnen mit der Messung des Stroms in Abhängigkeit der Überspannung. Sie erhalten das folgende Diagramm.

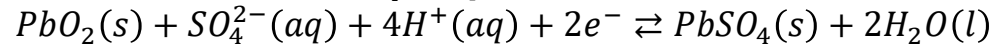
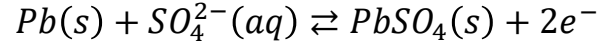
c) Welche Relevanz hat der Durchtrittsfaktor für eine elektrochemische Zelle, die sowohl als Brennstoffzelle als auch Elektrolyseur eingesetzt werden kann?

Der Durchtrittsfaktor beschreibt, wie stark die Oxidations- und Reduktionsreaktion vom Überpotential abhängig sind. Für $\alpha = 1$ könnte die Reduktionsreaktion z.B. gar nicht durch das Überpotential beeinflusst werden. Für eine Zelle im Brennstoffzellenbetrieb wäre dies unproblematisch. Für den Elektrolysebetrieb würde dies bedeuten, dass der Stoffmengenstrom der reduzierten Spezies nicht durch ein höheres Überpotential gesteigert werden kann.

Hausaufgabe

Blei-Säure-Zelle

In einer Blei-Säure-Zelle laufen folgende Reaktionen ab.



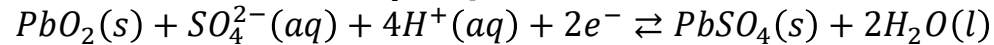
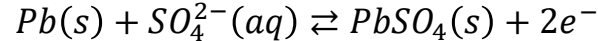
Die zugehörigen Standardruhepotentiale sind $E^{+00} = 1.685 \text{ V}$ und $E^{-00} = -0.356 \text{ V}$.

Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolytsystems beträgt im entladenen Zustand $\kappa = 0.47 \frac{S}{cm}$ bei einer Temperatur von 298 K und $c(H_2SO_4) = 2 \text{ mol L}^{-1}$. Die Austauschstromdichte beträgt $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$, der Durchtrittsfaktor hat einen Wert von 0,5. Berechnen Sie die Ruhepotentiale und Überspannungen an Anode und Kathode für einen Ladestrom von 10 mA cm^{-2} sowie 100 mA cm^{-2} .

Hausaufgabe

Blei-Säure-Zelle

In einer Blei-Säure-Zelle laufen folgende Reaktionen ab.



Die zugehörigen Standardruhepotentiale sind $E^{+00} = 1.685 \text{ V}$ und $E^{-00} = -0.356 \text{ V}$.

Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolytsystems beträgt im entladenen Zustand $\kappa = 0.47 \frac{S}{cm}$ bei einer Temperatur von 298 K und $c(H_2SO_4) = 2 \text{ mol L}^{-1}$. Die Austauschstromdichte beträgt $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$, der Durchtrittsfaktor hat einen Wert von 0,5. Berechnen Sie die Ruhepotentiale und Überspannungen an Anode und Kathode für einen Ladestrom von 10 mA cm^{-2} sowie 100 mA cm^{-2} .

Der Lösungsweg ist vergleichbar zu Aufgabe 4.

Hausaufgabe

Blei-Säure-Zelle

In einer Blei-Säure-Zelle laufen folgende Reaktionen ab. $a = 1$, da Feststoff

Negative Elektrode: $Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2e^-$

Positive Elektrode: $PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

Überpot. pos./neg. Elektrode für Laderichtung (Anode/Kathode): $a = 1$ $a = 1$, da Lösungsmittel

$$\eta^+ = \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(a_{red}^{-|v|} \frac{j}{j_0} \right); \quad \eta^- = \frac{RT}{-(1-\alpha)F} \ln \left(a_{ox}^{-|v|} \frac{j}{j_0} \right)$$

Wichtig

- Anode (Oxidation) und Kathode (Reduktion) sind beim **Ladevorgang** ggü. dem Entladevorgang vertauscht!
- Die Überpotentiale an Anode und Kathode sowie Verluste im Elektrolyt **erhöhen** die notwendige Ladespannung!

$$U = E^{+0} + \eta^+ - E^{-0} - \eta^- + jR_{el}$$

Hausaufgabe

Blei-Säure-Zelle

Überpotential pos. Elektrode für Laderichtung (Anode):

$$\eta^+ = \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(a_{red}^{-|v|} \frac{j}{j_0} \right)$$
$$\eta^+ = \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{0,5 \cdot 96485,3 \text{ C mol}^{-1}} \cdot \ln \left((1)^{-1} \frac{10 \text{ mA cm}^{-2}}{0,5 \text{ mA cm}^{-2}} \right) = 154 \text{ mV}$$

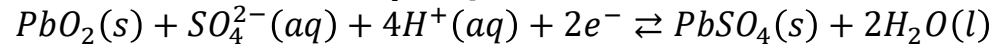
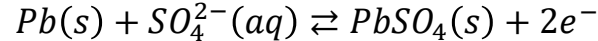
Ruhepotential positive Elektrode (siehe Aufgabe 4 nur mit anderen Konzentrationen):

$$E^{+0} = E^{+00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{PbO_2} a_{SO_4^{2-}} a_{H^+}^4}{a_{PbSO_4} a_{H_2O}}$$
$$E^{+0} = 1,685 \text{ V} + \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{2 \cdot 96485,3 \text{ C mol}^{-1}} \ln \frac{1 \cdot 2 \cdot 4^4}{1 \cdot 1} = 1,765 \text{ V}$$

Hausaufgabe

Blei-Säure-Zelle

In einer Blei-Säure-Zelle laufen folgende Reaktionen ab.



Die zugehörigen Standardruhepotentiale sind $E^{+00} = 1.685 \text{ V}$ und $E^{-00} = -0.356 \text{ V}$.

Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolytsystems beträgt im entladenen Zustand $\kappa = 0.47 \frac{S}{cm}$ bei einer Temperatur von 298 K und $c(H_2SO_4) = 2 \text{ mol L}^{-1}$. Die Austauschstromdichte beträgt $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$, der Durchtrittsfaktor hat einen Wert von 0,5. Berechnen Sie die Ruhepotentiale und Überspannungen an Anode und Kathode für einen Ladestrom von 10 mA cm^{-2} sowie 100 mA cm^{-2} .

Der Lösungsweg ist vergleichbar zu Aufgabe 4. Im Folgenden Zwischen- und Endergebnisse:

$$E^{-0} = -0,365 \text{ V}; E^{+0} = 1,765 \text{ V}$$

$$\eta^- = -0,154 \text{ V}; \eta^-(j = 100 \text{ mA cm}^{-2}) = -0,272 \text{ V}$$

$$\eta^+ = 0,154 \text{ V}; \eta^+(j = 100 \text{ mA cm}^{-2}) = 0,272 \text{ V}$$

$$\eta_{el} = 0,01 \text{ V}; \eta_{el}(j = 100 \text{ mA cm}^{-2}) = 0,10 \text{ V}$$

$$U_{Zelle} = 2,45 \text{ V}; U_{Zelle}(j = 100 \text{ mA cm}^{-2}) = 2,78 \text{ V}$$

Wichtig

- Anode (Oxidation) und Kathode (Reduktion) sind beim Ladevorgang ggü. dem Entladevorgang vertauscht!
- Die Überpotentiale an Anode und Kathode sowie Verluste im Elektrolyt **erhöhen** die notwendige Ladespannung!