

Batterien und Brennstoffzellen – Wintersemester 21/22

Übung 3: Batterien Grundlagen

André Weber, Daniel Witt



Die elektroorganische Synthese ist ein wichtiger Baustein in der nachhaltigen Chemie zur Defossilisierung der chemischen Industrie. Im Rahmen der BMBF-Zukunftscluster-Initiative plant ETOS als erste große Technologieplattform, die Brücken zwischen der organischen Synthesechemie bis hin zur (elektro-)chemischen Verfahrens- und Reaktionstechnik zu schlagen und neuartige Lösungsvorschläge und Schlüsseltechnologien für nachhaltige, robuste und zukunftsfähige Prozesse und Produkte entlang der gesamten Wertschöpfungskette zu generieren. Die Winter School gibt Studierenden einen Überblick über die chemischen und ingenieurtechnischen Herausforderungen der Entwicklung dieser alternativen nachhaltigen Technologie.

Das Ziel der Winter School ist die Vermittlung der Grundlagen der Technologie und der Prozessentwicklung und -optimierung bis zur industriellen Konkurrenzfähigkeit an diesem Anwendungsbeispiel. Die Teilnahme an der Veranstaltung ist kostenfrei und wird durch ein Zertifikat bestätigt.

Vortragen werden u.a. Prof. Dr. Siegfried R. Waldvogel (JGU Mainz), Prof. Dr.-Ing. Ulrike Krewer (KIT Karlsruhe), und Prof. Dr.-Ing. Bastian J. M. Etzold (TUD Darmstadt)

Themen:

- Chemische Grundlagen der organischen Elektrosynthese
- Elektroden
- Elektrolyseure
- Elektrochemische Prozesse

Das Event wird als digitale Veranstaltung stattfinden. Die Anmeldung ist bis zum 21. Januar 2022 möglich über <https://www.aksw.uni-mainz.de/etos-winterschool-januar-2022/>

Den Link und die für die Veranstaltung notwendigen Zugangsdaten werden wir Ihnen separat per E-Mail zusenden. Wir freuen uns über die Teilnahme!

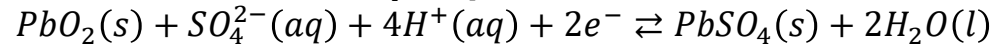
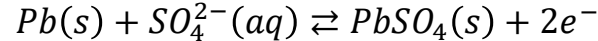
Bei Rückfragen wenden Sie sich bitte an Leon Schmidt: leon.schmidt@kit.edu

Übung 5 – Klausurvorbereitung

- Klausur: 03.03.2022
- Anmeldung zur Prüfung bis **31.01.2022** (Abmeldung bis 03.03.2022)
- Formelsammlung
 - A4-Zettel, handbeschrieben einseitig
 - Gestaltung freigegeben: Keine inhaltliche Beschränkung
 - Zum Beispiel auch chemische Gleichungen oder Skizzen erlaubt
- Übungstermin: 08.02.2022
- Primäres Ziel: Ihre Verständnisfragen beantworten
 - Fragen bitte spätestens 1 Woche vor der Übung im Forum stellen
 - Fragen werden dann gesammelt in der Übung diskutiert (keine Aufzeichnung)
- Sekundäres Ziel: Vorrechnen von Übung mit Klausurcharakter (Aufzeichnung)

Recap: Übung 2 – Butler-Volmer Gleichung

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

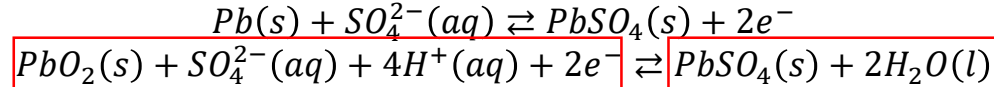


Die zugehörigen Standardruhepotentiale sind $E^{+00} = 1.685 \text{ V}$ und $E^{-00} = -0.356 \text{ V}$.

- 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.

Recap: Übung 2 – Butler-Volmer Gleichung

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 $24,56 \text{ mA cm}^{-2}$.

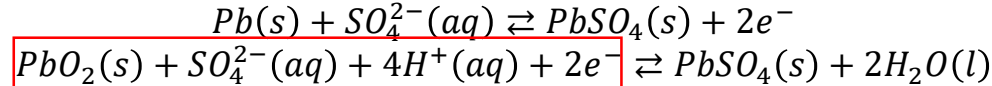
Ruhepotential Kathode: $PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

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

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

Recap: Übung 2 – Butler-Volmer Gleichung

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:

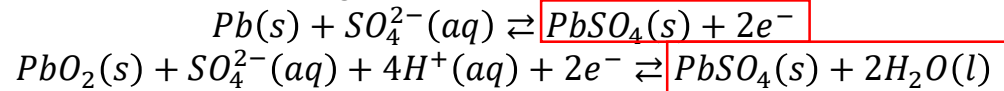
$$\eta = \frac{RT}{-(1-\alpha)F} \ln \left(a_{ox}^{-|v|} \frac{j}{j_0} \right)$$

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

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

Recap: Übung 2 – Butler-Volmer Gleichung

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



Überpotential positive Elektrode für Laderichtung:

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

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!

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

Lernziele dieser Übung

- Verständnis der Funktionsweise verschiedener Batterietypen
- Praktische Berechnungen zur Lithium-Ionen-Batterie
- Verständnis: Zell- und Elektrorendesign

Auffrischung: Coulombscher vs. Faradayscher Wirkungsgrad

Batterie

$$\varepsilon_c = \frac{I}{zF} \frac{dt}{\Delta n}$$

Coulombscher Wirkungsgrad

- Begrenztes Stoffmengenreservoir

Brennstoffzelle

$$\varepsilon_f = \frac{I}{zF} \frac{1}{\dot{n}}$$

Faradayscher Wirkungsgrad

- Kontinuierlich zugeführter Stoffmengenstrom

Standard-Ruhespannung: $U^{00} = -\frac{\Delta^r G^0}{z \cdot F}$

$\Delta^r G$ = freie Reaktionsenthalpie

z = Anzahl der Elektronen, die pro Reaktion ausgetauscht werden

F = Faraday-Konstante (96485,3 C mol⁻¹)

**Theoretische
Energiedichte:**

$$w_{th,M} = \frac{z \cdot F \cdot U^{00}}{M_{molar}}$$

$$w_{th,V} = \frac{z \cdot F \cdot U^{00}}{V_{molar}}$$

U^{00} = Standard-Ruhespannung

M_{molar} = Molmasse

V_{molar} = Molvolumen

Spezifische Kapazität:

$$C_{spec} = \frac{z \cdot F}{M_{molar}}$$

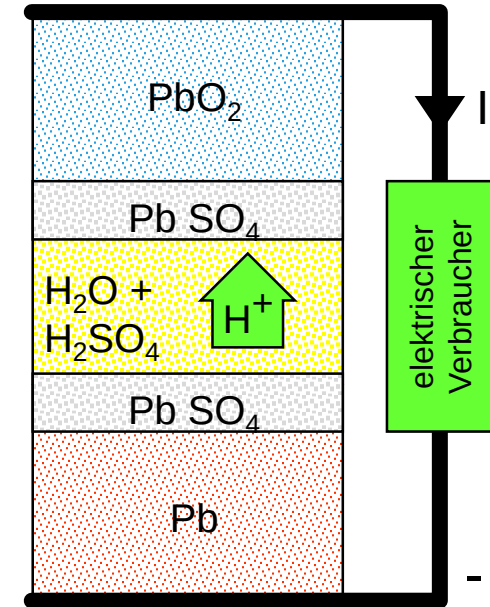
Aufgabe 1

Batterietypen

Welche Batterietypen wurden in der Vorlesung vorgestellt?

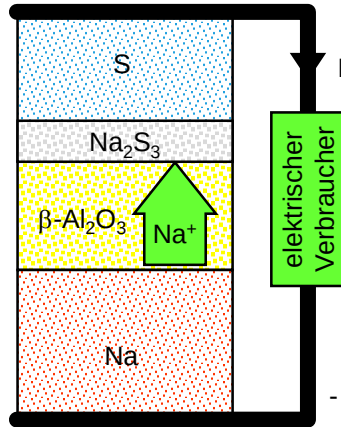
Nennen Sie die jeweiligen Reaktionsgleichungen sowie die Materialien der Elektroden und des Elektrolyten.

Bleibatterie	
Betriebstemperatur	Umgebungstemperatur
Reaktion Anode	$\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Anodenmaterial	Pb
Reaktion Kathode	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
Kathodenmaterial	PbO ₂
Elektrolyt	H ₂ O + H ₂ SO ₄
Gesamtreaktion	$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$



Aufgabe 1

Batterietypen

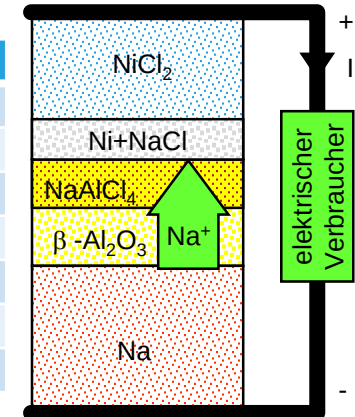


Na/S-Batterie

Betriebstemperatur	ca. 340 °C
Reaktion Anode	$2\text{Na} \rightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^-$
Anodenmaterial	Na (flüssig)
Reaktion Kathode	$2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- + 3\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_3$
Kathodenmaterial	S (flüssig) in einem Kohlefasergerüst
Elektrolyt	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (fest)
Gesamtreaktion	$2\text{Na} + 3\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_3$

NaNiCl₂-Batterie

Betriebstemperatur	270 – 350 °C
Reaktion Anode	$2\text{Na} \rightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^-$
Anodenmaterial	Na (flüssig)
Reaktion Kathode	$\text{NiCl}_2 + 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + 2\text{NaCl}$
Kathodenmaterial	NiCl ₂ (Pulver) in poröser Nickelstruktur
Elektrolyt	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (fest) + NaAlCl ₄ (flüssig)
Gesamtreaktion	$2\text{Na} + \text{NiCl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{Ni}$

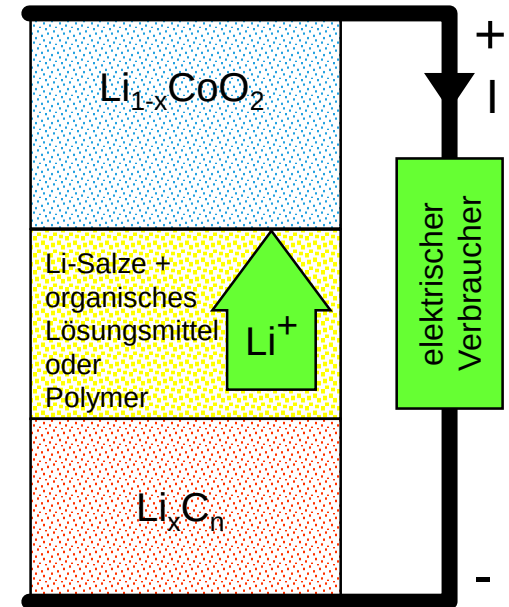


Aufgabe 1

Batterietypen

Lithium-Ionen Batterie

Betriebstemperatur	Umgebungstemperatur
Reaktion Anode	z.B. $\text{LiC}_6 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{C}_6 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$
Anodenmaterial	Amorpher Kohlenstoff, Graphit (C_6), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Lithiummetall, Lithiumlegierungen
Reaktion Kathode	z.B. $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightarrow \text{LiCoO}_2$
Kathodenmaterial	LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , NMC, NCA, Blend
Elektrolyt	Li-Leitsalz (LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4) in Kombination mit organischen Lösungsmitteln (EC, PC, DMC, EMC, DEC)
Gesamtreaktion	z.B. $\text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{C}_6 + \text{LiCoO}_2$



Aufgabe 2

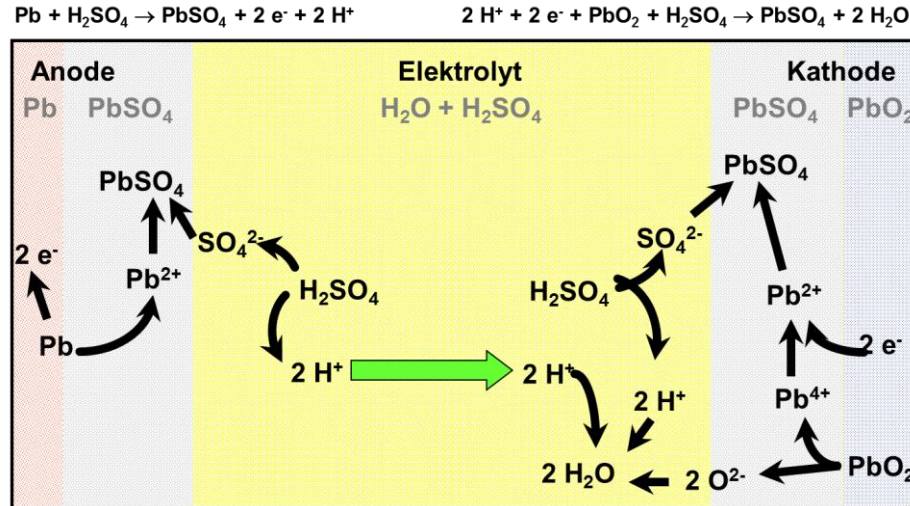
Theoretische Zellspannung

Berechnen Sie die theoretische Zellspannung einer Bleibatterie.

$$(\Delta^r G^0 = -372 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ bei } 25^\circ \text{C})$$

$$U^{00} = -\frac{\Delta^r G^0}{z \cdot F}$$

$$U^{00} = \frac{-372 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{2 \cdot 96485 \frac{\text{As}}{\text{mol}}} = 1,928 \text{ V}$$



Aufgabe 3

Theoretische Energiedichte

Berechnen Sie die theoretische Energiedichte W_{th} einer Bleibatterie.

$$(M_{molar,Pb} = 207,2 \frac{g}{mol}; M_{molar,PbO_2} = 239,2 \frac{g}{mol}; M_{molar,H_2SO_4} = 98 \frac{g}{mol})$$

$$w_{th,M} = \frac{z \cdot F \cdot U^{00}}{M_{molar}}$$



$$M_{molar} = M_{molar,Pb} + M_{molar,PbO_2} + 2M_{molar,H_2SO_4}$$

$$M_{molar} = 207,2 \frac{g}{mol} + 239,2 \frac{g}{mol} + 2 \cdot 98 \frac{g}{mol} = 642,4 \frac{g}{mol}$$

$$w_{th,M} = \frac{2 \cdot 96485 \frac{As}{mol} \cdot 1,928V}{642,2 \frac{g}{mol}} = 579,15 \frac{Ws}{g} = 160,86 \frac{Wh}{kg}$$

Aufgabe 4

Wärmeverluste

Wodurch entstehen die...

- reversiblen und
- irreversiblen Wärmeverluste in einer Batterie?

$$\dot{Q}_{\text{gesamt}} = \dot{Q}_{\text{rev}} + \dot{Q}_{\text{irrev}} = T \cdot \Delta S \cdot \frac{I}{z \cdot F} + I \cdot (U^0 - U)$$

$$\dot{Q}_{\text{rev}} = T \cdot \Delta S \cdot \frac{I}{z \cdot F}$$

$T \cdot \Delta S$ = Energie, die bei der Reaktion nicht in elektrische Energie, sondern Wärme umgesetzt wird. Hat beim Laden und Entladen ein unterschiedliches Vorzeichen. Multipliziert mit dem Teilchenstrom und der Dauer ergeben sich somit die reversiblen Wärmeverluste.

$$\dot{Q}_{\text{irrev}} = I \cdot (U^0 - U)$$

↑ ↑
Leerlaufspannung Arbeitsspannung

irreversible Wärme durch Verlustprozesse
→ Joulesche Wärme

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{\text{irrev}} &= I \cdot I \cdot R_{\text{innen}} \\ \dot{Q}_{\text{irrev}} &= 350 \text{ A} \cdot 350 \text{ A} \cdot 1 \text{ m}\Omega \\ \dot{Q}_{\text{irrev}} &= 122,5 \text{ W}\end{aligned}$$

$$\dot{Q}_{\text{rev}} = (273,15 + 35) \text{ K} \cdot -10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot \frac{350 \text{ A}}{1 \cdot 96485,3 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = -11,18 \text{ W}$$

$\dot{Q}_{\text{irrev}} + \dot{Q}_{\text{rev}} > 0$
Die Zelle erwärmt sich.

Aufgabe 5

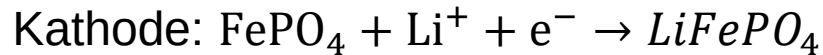
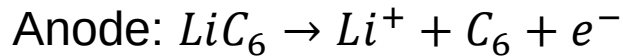
Batterie für Elektrofahrzeug

In einem Elektrofahrzeug soll eine Batterie mit einer Kapazität (einem Energiegehalt) von 24 kWh zum Einsatz kommen. Dies ermöglicht, je nach Fahrzeug und Fahrstil, eine realistische Reichweite von 160 km (Beispiel: Nissan Leaf). Aus Sicherheitsgründen wird als Kathodenmaterial LiFePO_4 ausgewählt. Die Anode besteht wie bei den meisten aktuellen Lithium-Ionen Batterien aus Graphit. Das Ziel dieser Aufgabe ist die Berechnung der Masse der benötigten Batterie.

- a. Berechnen Sie zunächst die spezifischen Kapazitäten von LiFePO_4 und Graphit in [Ah/kg].

$$\left(M_{\text{molar}, \text{LiFePO}_4} = 157,75 \frac{\text{g}}{\text{mol}}; M_{\text{molar}, \text{C}_6} = 72,065 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)$$

$$C_{\text{spec}} = \frac{z \cdot F}{M_{\text{molar}}}$$



theoretisch: $z = 1$

praktisch: $z = 0.8$

$$C_{\text{spec}, \text{LiFePO}_4} = \frac{1 \cdot 96485 \frac{\text{As}}{\text{mol}}}{157,75 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,169 \frac{\text{Ah}}{\text{g}}$$

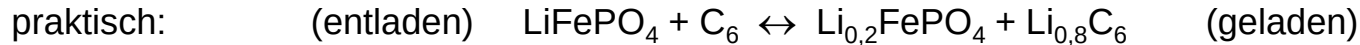
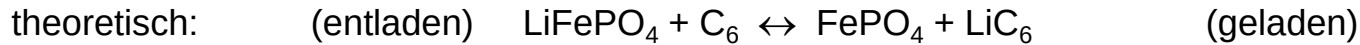
$$C_{\text{spec}, \text{C}_6} = \frac{1 \cdot 96485 \frac{\text{As}}{\text{mol}}}{72,065 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,372 \frac{\text{Ah}}{\text{g}}$$

Aufgabe 5

Batterie für Elektrofahrzeug

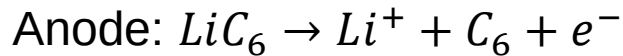
- b. Bei einer Einzelzelle dieser Materialkombination wird davon ausgegangen, dass zusätzlich zur Masse des Elektrodenmaterials noch 50 % inaktives Material benötigt wird (Elektrolyt, Separator, Ableiter, Leitrühr,...). Wie wäre die theoretische und praktische Energiedichte einer solchen Einzelzelle in [Wh/g]?

Folgende Reaktionsgleichung soll der Berechnung zugrunde gelegt werden:



$$U^0 = 3,3 \text{ V}$$

$$w_{th,M} = \frac{z \cdot F \cdot U^0}{M_{molar}}$$



theoretisch: $z = 1$

praktisch: $z = 0.8$

Molmassen aus Teilaufgabe a.) bekannt:

$$M_{molar, \text{LiFePO}_4} = 157,75 \frac{\text{g}}{\text{mol}}; M_{molar, \text{C}_6} = 72,065 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$w_{th,M} = \frac{1 \cdot 96485 \frac{\text{As}}{\text{mol}} \cdot 3,3\text{V}}{157,75 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 72,065 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,3848 \frac{\text{Wh}}{\text{g}}$$

Aufgabe 5

Batterie für Elektrofahrzeug

$$w_{th,M} = \frac{1 \cdot 96485 \frac{As}{mol} \cdot 3,3 V}{157,75 \frac{g}{mol} + 72,065 \frac{g}{mol}} = 0,3848 \frac{Wh}{g}$$

theoretisch: (entladen) $\text{LiFePO}_4 + \text{C}_6 \leftrightarrow \text{FePO}_4 + \text{LiC}_6$ (geladen)

praktisch: (entladen) $\text{LiFePO}_4 + \text{C}_6 \leftrightarrow \text{Li}_{0,2}\text{FePO}_4 + \text{Li}_{0,8}\text{C}_6$ (geladen)

→ 80 % Ausnutzung der theoretischen Energiedichte

$$z_{real} = 0,8$$

zusätzlich 50 % inaktives Material (Elektrolyt, Separator, Ableiter, Leitruß,...)

$$w_{Zelle,M} = \frac{100\%}{100\% + 50\%} w_{th,M} \cdot z_{real}$$
$$w_{Zelle,M} = 0,307 \frac{Wh}{g} \cdot \frac{2}{3} = 0,205 \frac{Wh}{g}$$

Aufgabe 5

Batterie für Elektrofahrzeug

- c. Im betrachteten Fahrzeug werden mehrere Einzelzellen zur gesamten Traktionsbatterie verschaltet. Dazu werden Einzelzellen (Prismatische Zellen) mit einem Gewicht von 1 kg verwendet. Zusätzlich zu den Zellen sind daher ein Gehäuse, Komponenten zur Verschaltung der Einzelzellen und ein Thermomanagement notwendig. Es kann angenommen werden, dass die zusätzlichen Komponenten weitere 50 % Mehrgewicht zu den Zellen verursachen. Wie schwer wäre jetzt die gesamte Traktionsbatterie, aufgebaut aus 1 kg schweren Einzelzellen mit einer Gesamtkapazität von 24kWh?

zusätzliche Komponenten 50 % Mehrgewicht

$$w_{Batterie} = w_{Zelle,M} \cdot \frac{100\%}{100\% + 50\%}$$
$$w_{Batterie,M} = 0,205 \frac{Wh}{g} \cdot \frac{2}{3} = 0,137 \frac{Wh}{g}$$

$$m_{Batterie} = \frac{24 kWh}{0,137 \frac{Wh}{g}} = 175,18 kg$$

Aufgabe 5

Batterie für Elektrofahrzeug

d. Welcher Anteil der Gesamtmasse sind jetzt LiFePO_4 bzw. Graphit?

Da die reine Masse des Aktivmaterials berechnet werden soll, kann aus Gesamtkapazität und der praktischen Energiedichte des Aktivmaterials die Gesamtmasse des Aktivmaterials berechnet werden.

$$m_{\text{Aktivmaterial}} = \frac{C_{\text{gesamt}}}{w_{\text{th},M}}$$
$$m_{\text{Aktivmaterial}} = \frac{24 \text{ kWh}}{0,307 \frac{\text{Wh}}{\text{g}}} = 78,17 \text{ kg}$$
$$m_{\text{Aktivmaterial}} = m_{\text{LiFePO}_4} + m_{\text{C}_6}$$



$$\frac{m_{\text{LiFePO}_4}}{m_{\text{C}_6}} = \frac{M_{\text{LiFePO}_4}}{M_{\text{C}_6}}$$
$$m_{\text{LiFePO}_4} = \frac{157,75 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{72,065 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot m_{\text{C}_6}$$
$$m_{\text{LiFePO}_4} = 2,19 \cdot m_{\text{C}_6}$$

Aufgabe 5

Batterie für Elektrofahrzeug

d. Welcher Anteil der Gesamtmasse sind jetzt LiFePO_4 bzw. Graphit?

$$m_{\text{LiFePO}_4} = 53,65 \text{ kg}$$

$$m_{\text{C}_6} = 24,52 \text{ kg}$$

e. Wie schwer wäre dieselbe Batterie, wenn statt Graphit metallisches Lithium als Anode eingesetzt werden könnte? Beachten Sie, dass in einer Lithium-Ionen-Batterie die positive Elektrode (hier: LiFePO_4) sämtliches später verfügbares Lithium in die Zelle einbringt.

Das aktive Lithium wird durch die LiFePO_4 -Kathode in die Zelle gebracht, das Graphit enthält am Anfang kein Lithium. Zur Berechnung der Energiedichte wurde die Molare Masse von LiFePO_4 und von C_6 verwendet. Um das Gewicht der Zelle mit einer metallischen Lithium-Elektrode zu berechnen, kann daher theoretisch einfach die Masse des Graphits von der Gesamtmasse der Zelle abgezogen werden. Daraus ergäbe sich für das neue Zellgewicht:

$$m_{\text{Batterie, Li-Metall}} = m_{\text{Batterie}} - m_{\text{C}_6}$$

$$m_{\text{Batterie, Li-Metall}} = 175,6 \text{ kg} - 24,52 \text{ kg} = 151,08 \text{ kg}$$

Aufgabe 5

Batterie für Elektrofahrzeug

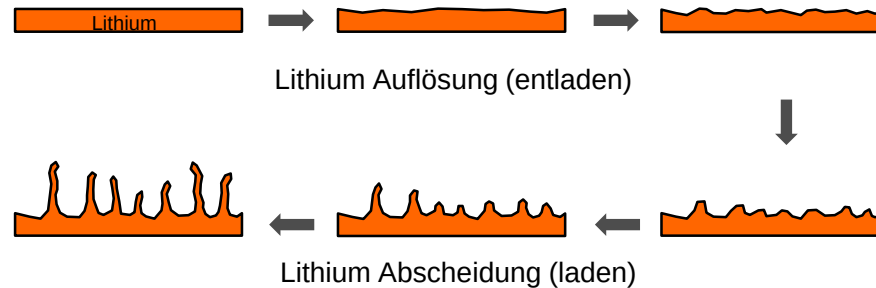
f. Warum wird metallisches Lithium bisher nicht in kommerziellen Zellen verwendet?

Vorteile von Lithium-Metall

- ermöglicht höhere Zellspannung
- bestmögliche Energiedichte
- Geringere Steigung in der Entladekurve

Aber...

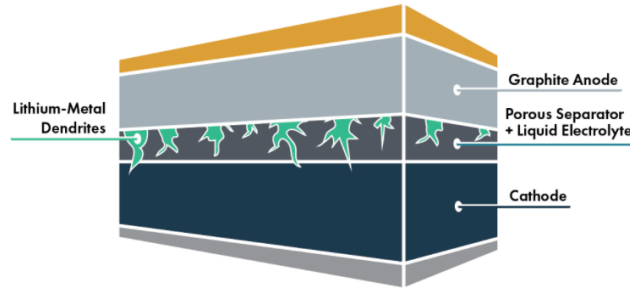
- hohe Reaktivität (vor allem mit Wasser)
- schlechte Langzeitstabilität in der Zelle
- Gefahr interner Kurzschlüsse durch Dendriten-Wachstum



Exkurs: Kommerzielle Relevanz von Lithium-Plating

Dendriten als Herausforderung

[1]



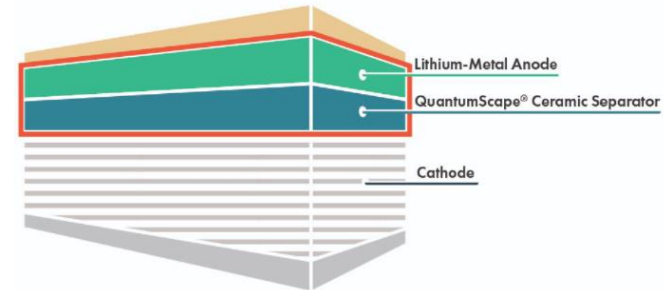
- Gefahr von Li-Plating beim Laden
 - Li-Metall > Graphit > Silizium
 - Anodenhalfzellspannung nahe 0 V vs. Li/Li⁺ kritisch
 - Limitiert Ladestrom
- Probleme:
 - Dendriten (thermisches Durchgehen, innerer Kurzschluss)
 - Verlust von Lithium

[1] <https://www.quantumscape.com/blog/temperature-in-battery-development/> (2022-01-05)

[2] <https://www.quantumscape.com/blog/lithium-iron-phosphate-on-the-quantumscape-solid-state-lithium-metal-platform/> (2022-01-05)

Neuartiger Separator als sichere Lösung?

[2]



- Vorteil
 - Hohe Ladeströme
 - Minimale Nebenreaktionen
 - Anoden-freie Batterieproduktion
 - Reduzierte Prozessdauer/-kosten

Aufgabe 5

Batterie für Elektrofahrzeug

g. Die zuvor berechnete Batterie soll innerhalb einer halben Stunde von 0% auf 80% ihrer Nennkapazität geladen werden. Berechnen Sie den hierfür benötigten Strom und die entsprechende Leistung. (Ladespannung=400V)

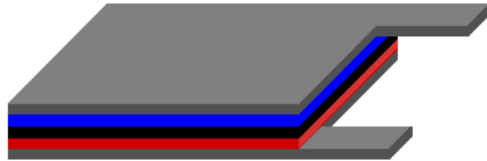
$$P = \frac{0,8 \cdot C_{\text{Batterie}}}{0,5 \text{ h}} = \frac{0,8 \cdot 24 \text{ kWh}}{0,5 \text{ h}} = 38,4 \text{ kW}$$

$$I_{\text{Lade}} = \frac{P}{U} = \frac{38,4 \text{ kW}}{400 \text{ V}} = 96 \text{ A}$$

Aufgabe 6

Hochleistungs- und Hochenergiezelle

Hochleistung



Stromableiter (K)

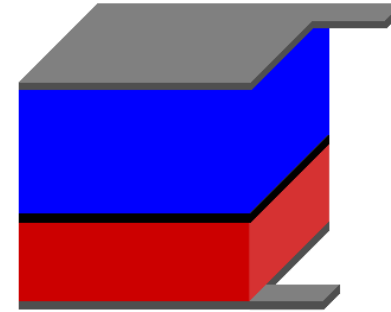
Kathode

Separator/Elektrolyt

Anode

Stromableiter (A)

Hochenergie



- hohe Leistungsdichte

- hohe Lade- und Entladeströme

- meist geringe Kapazität



- Für hohe Ströme ist ein niedriger Innenwiderstand nötig

- Für eine hohe Energiedichte (Kapazitätserhöhung) sind „dicke“ Schichten notwendig

- Ableiter müssen den Strömen angepasst sein

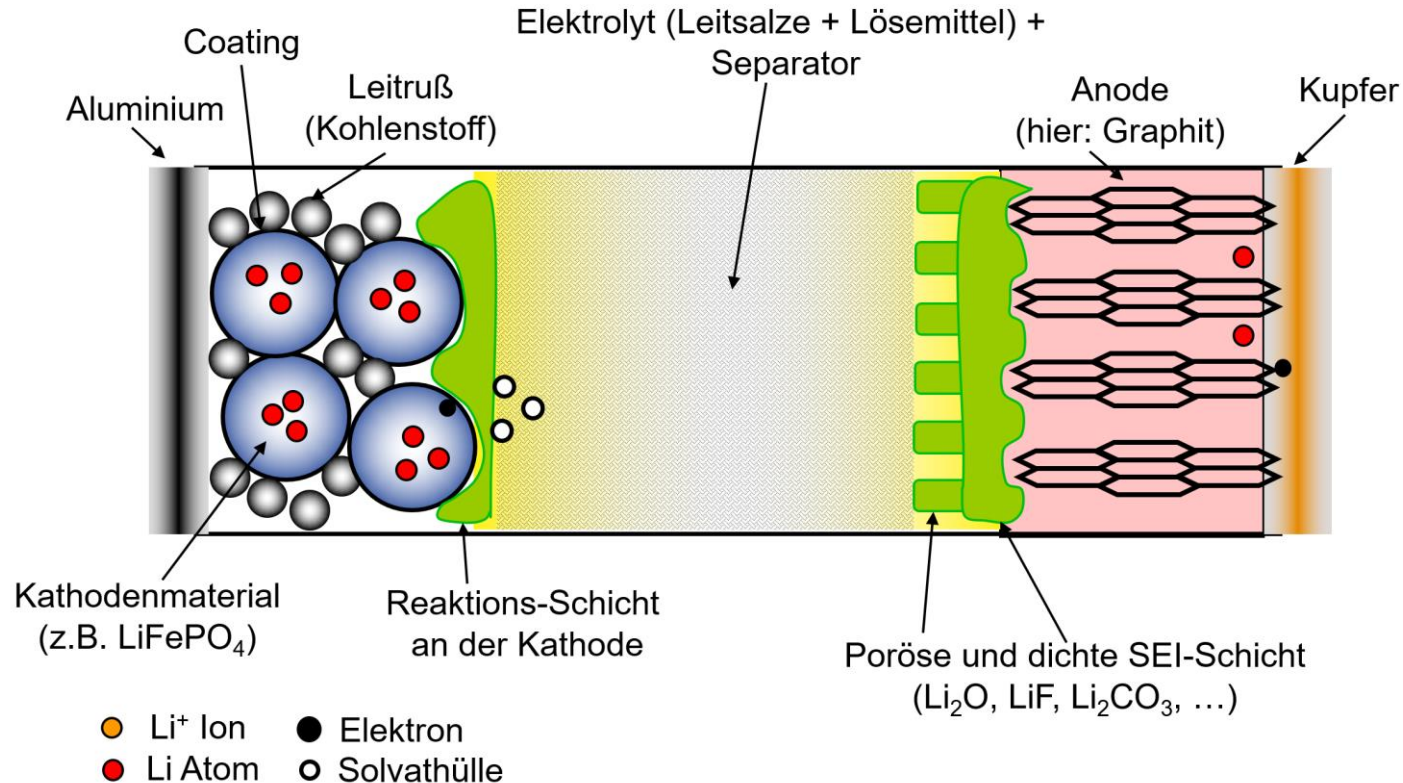
- hohe Energiedichte

- geringe Lade- und Entladeströme

- hohe Kapazität

Aufgabe 6

Hochleistungs- und Hochenergiezelle



Aufgabe 6

Hochleistungs- und Hochenergiezelle

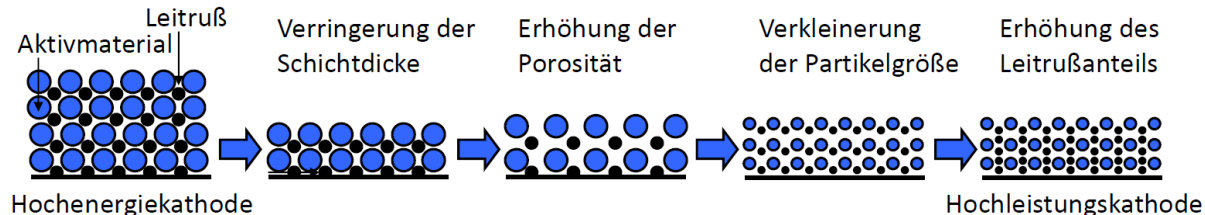
Innenwiderstand einer Zelle setzt sich zusammen aus:

- Ladungstransferverlusten an Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt
- Ladungstransferverluste aufgrund von Konzentrationsgradienten
- Ohmsche Verluste (hauptsächlich im Elektrolyten)
- Kontaktwiderstände (Übergang Ableiter/Elektrode)



Für Hochleistungszelle somit wichtig:

- Dünne Elektroden → kurze Transportwege in den Elektroden
- Kleine Partikel → kurze Diffusionswege im Partikel, Erhöhung der aktiven Oberfläche
- Hohe Porosität → hohe aktive Oberfläche, ungehinderter Lithiumtransport im Elektrolyt
- Hoher Leitrußanteil → gute elektrische Leitfähigkeit
- Ausreichend dicke Ableiter → hohe Ströme



Zeit für Fragen

Lehrevaluation – Übung

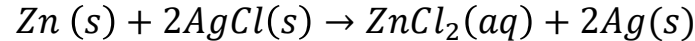


<https://onlineumfrage.kit.edu/evasys/online.php?p=5G739>

Hausaufgabe

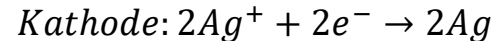
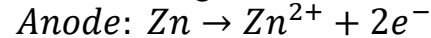
Zellspannung

■ Gegeben ist die folgende elektrochemische Reaktion:



Nehmen Sie an, dass die Löslichkeit von Silberchlorid vernachlässigbar ist. Es wurde zuvor elektrochemisch auf der Oberfläche eines Silberdrahtes abgeschieden ($\text{Ag}=\text{Silber}$, $E_{\text{Ag}|\text{AgCl}}^0 = 0,2223 \text{ V}$). Zum Zeitpunkt Ihrer Messung beträgt die Zinkchloridkonzentration bereits 3 mol/L . Berechnen Sie die Halb- und Vollzellspannungen. Welche Halbzelle aus diesem Setup könnte als Referenz für andere Redoxpaare verwendet werden?

Lösung: Siehe Spannungsreihe: Zink hat das niedrigere Standardruhepotential (Anode)



$$\text{Nernst: } E_{\text{Anode}}^0 = -0,7628 \text{ V} + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{3}{1}\right) = -0,7487 \text{ V}$$

$$E_{\text{Kathode}}^0 = +0,2223 \text{ V} + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{1}{1}\right) = +0,2223 \text{ V}$$

$$E_{\text{Zelle}}^0 = E_{\text{Kathode}}^0 - E_{\text{Anode}}^0 = 0,9710 \text{ V}$$

Die Kathode ist als Referenzelektrode vergleichbar zur Standard-Wasserstoffelektrode geeignet, da das Potential der Halbzelle bei geringen Strömen und nicht vollständig reduziertem AgCl konstant ist. Die schlechte Löslichkeit von AgCl ist hierbei von entscheidender Bedeutung.

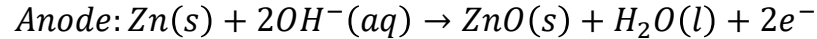
Tab. 3.2 Standardbezugspotentiale verschiedener Metallionen-, Gas- und Redoxelektroden gegen NHE für 25°C. In der Spalte „Halbzelle“ wird der Aufbau der Elektrode schematisiert dargestellt. (Zahlenwerte vornehmlich aus *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Co, Cleveland, Ohio, 1968–69)

Halbzelle	Elektrodenvorgang	Volt
Li/Li ⁺	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	−3,045
Rb/Rb ⁺	$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Rb}$	−2,925
K/K ⁺	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	−2,924
Ca/Ca ²⁺	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	−2,76
Na/Na ⁺	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	−2,7109
Mg/Mg ²⁺	$\text{Mg}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	−2,375
Al/Al ³⁺	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	−1,706
Zn/Zn ²⁺	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	−0,7628
Fe/Fe ²⁺	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	−0,409
Cd/Cd ²⁺	$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	−0,4026
Ni/Ni ²⁺	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	−0,23
Pb/Pb ²⁺	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	−0,1263
Cu/Cu ²⁺	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,3402
Ag/Ag ⁺	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,7996
2 Hg/Hg ₂ ²⁺	$\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg}$	+0,7961
Au/Au ⁺	$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,42
Pt/H ₂ , H _{aq} ⁺	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0
Pt/H ₂ , OH [−]	$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	−0,8277
Pt/Cl ₂ , Cl [−]	$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	+1,36
Pt/O ₂ , H ⁺	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	+1,229
Pt/O ₂ , OH [−]	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{OH}^-$	+0,401
Pt/F ₂ , F [−]	$\text{F}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{F}^-$	+2,85

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

Alkali-Mangan-Batterie

- Sie haben eine handelsüblich Mignon-Batterie für ihre Taschenlampe erworben und fragen sich, ob die Zellspannung während des Betriebs absinken wird. An Anode und Kathode laufen folgende Reaktionen ab:



Als Elektrolyt wird hochkonzentrierte wässrige KOH Lösung verwendet. Nehmen Sie an, dass keine Komponente während des Betriebs vollständig verbraucht wird. Welche Spezies beeinflussen nun die Anoden- und Kathodenhalbzellspannung im Leerlauf? Welche Verlustprozesse sind bei höheren Strömen zu berücksichtigen?

Lösung:

Die Anodenhalbzellspannung wird beeinflusst durch den pH-Wert. Wasser wird als Lösungsmittel verwendet und hat keinen Einfluss (Aktivität=1).

Die Kathodenhalbzellspannung wird ebenfalls nur durch den pH-Wert beeinflusst. Da in der Nettoreaktion keine OH^- Ionen verbraucht werden, ist bei hinreichend kleinen Strömen nur der initiale pH-Wert entscheidend.

Bei höheren Strömen kann es zu einer Verarmung an OH^- Ionen an der Anode kommen. Dies wird die Zellspannung negativ beeinflussen. Darüber hinaus steigt die Überspannung entsprechend der Butler-Volmer-Gleichung an. Die begrenzte Elektrolytleitfähigkeit wird darüber hinaus dafür sorgen, dass Ohmsche Verluste zunehmen.