

Batterien und Brennstoffzellen – Wintersemester 21/22

Übung 4: Batterien
Daniel Witt

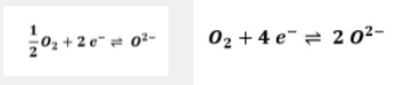
Frage aus dem Forum: Stöchiometrie

Bestimmung Stöchiometrischer Verhältniszahlen

Hallo,

Ich habe eine allgemeine Frage zur Berechnung der Verhältniszahlen bei einer Reaktion, wenn wir Moleküle wie O₂ und H₂ als Reaktanden haben.

Folgende Reaktionen haben die Stoffe im selben Verhältnis (und sollten richtig sein), liefern aber unterschiedliche Koeffizienten v_i für die Nernst-Gleichung, und unterschiedliche Elektronenzahlen z :



Hier gilt $v_{\text{O}_2}=1/2$

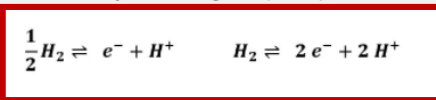
Hier $v_{\text{O}_2}=1$

Resultat: Konsistente Anwendung ergibt gleiches Ergebnis

Laut Übung 1 A1 b) (Folie 13) ist $v_{\text{O}_2}=1/2$ richtig.

Entsprechend kam ich zu dem Schluss, dass bei Molekülen aus dem selben Atom (wie O₂ und H₂) auch rationale Zahlen erlaubt sind, wenn dadurch die Stoffmenge der anderen Stoffe minimiert werden kann.

Jetzt Habe ich jedoch Übung 2 A1 (Folie 9) nochmals bearbeitet. Hier gelten verhältnismäßig wieder beide Reaktionen:



Hier gilt $v_{\text{H}_2}=1/2$

Hier $v_{\text{H}_2}=1$

Laut Übung gilt jetzt aber $v_{\text{H}_2}=1$.

$$E^0 = E^{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod a_{ox}^{|\nu_{ox}|}}{\prod a_{red}^{|\nu_{red}|}}$$

Jetzt weiß ich nicht, wie ich bei der korrekten Minimierung der Reaktionsgleichungen vorgehen soll. Im Internet habe ich bisher auch nichts gefunden, warum in der einen Gleichung rationale Zahlen zur Minimierung erlaubt sind, und in der anderen nicht.

$$E^0 = E^{00} + \frac{RT}{1F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^{[1]}}{a_{\text{red}}^{[0,5]}} = E^{00} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^{[2]}}{a_{\text{red}}^{[1]}}$$

$$E^0 = E^{00} + \frac{RT}{1F} \ln \frac{0.001^{[1]}}{2^{[0,5]}} = E^{00} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{0.001^{[2]}}{2^{[1]}} = E^{00} - 7,254 \frac{RT}{F}$$

Frage aus dem Forum zum Vorzeichen: 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 $6,6 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{L}$.

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

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

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

Wichtig: Gleiche Gradientenrichtung für Konzentration und Potential (letzteres hier vernachlässigt)

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

Lernziele dieser Übung

- Prozesse in Lithium-Ionen-Batterien
- Einfluss von Zelldesign auf Zellperformance

Wiederholung der Grundlagen

Ladungstransport in Ionen-/Elektronenleitern

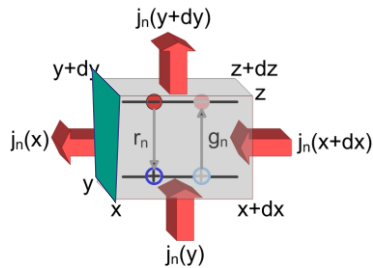
Kontinuitätsgleichung zur Bilanzierung von Strömen

Elektronen

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

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

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:

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

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: $j_{ion,conv} = u \cdot c_{ion} = 0$

Einfluss von Ladungstransport auf Spannung

- Ladungstransport führt zu Potentialänderungen im Elektrolyt

$$j_{ion} = -z_{ion} F D_{ion} \frac{dc_{ion}}{dx} - \underbrace{z_{ion} F c_{ion} \mu_{ion}}_{\sigma_{ion}} \frac{d\phi}{dx} (+z_{ion} F u c_{ion})$$

- Resultat: Annahme $\phi_{el}(l) = \text{const}$ nicht haltbar, d.h. $\Delta\phi_{el}(I) = \phi_{el}^- - \phi_{el}^+ \neq 0 = \Delta\phi_{el}^0 = \phi_{el}^{-,0} - \phi_{el}^{+,0}$
- In einer elektrochemischen Zelle ergibt sich die Zellspannung damit zu:

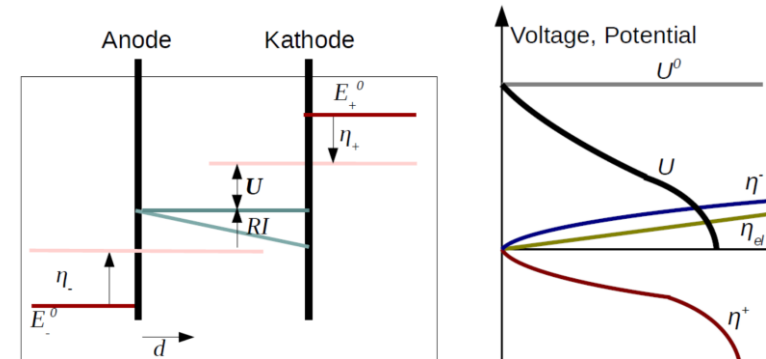
$$U = \phi^+ - \phi^- = \underbrace{\phi^+ - \phi_{el}^+}_{\Delta\phi^+} - \underbrace{\phi^- - \phi_{el}^-}_{\Delta\phi^-} - \Delta\phi_{el}$$

$$U(I) = E^+ - E^- - \Delta\phi_{el} = \underbrace{U^0}_{E^{+0} - E^{-0}} + \eta^+(I) - \eta^-(I) - \Delta\phi_{el}(I)$$

- Verallgemeinerbar inkl. Spannungsverluste e-Transport

$$\eta_{el} = \Delta\phi_{e-} + \Delta\phi_{el}$$

$$U(I) = U^0 + \eta^+(I) - \eta^-(I) - \eta_{el}(I)$$

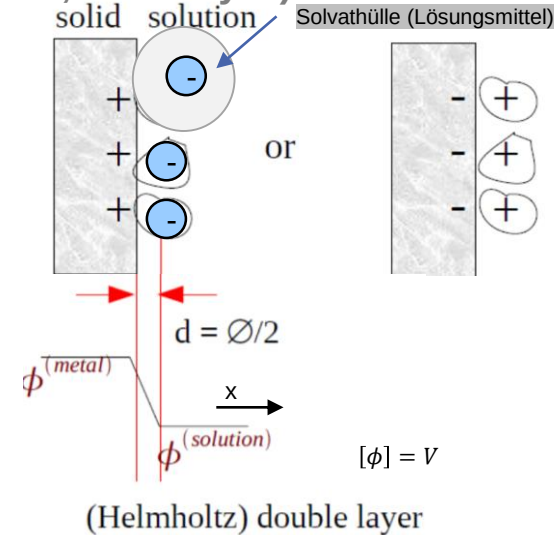


Die Elektr(olyt)ische Doppelschicht

gültig: Elektrolyte mit hohen Ionenkonzentrationen (Brennstoffzelle, Elektrolyse)

Elektrolytische (= elektrochemische) Doppelschicht:

- Ionen lagern sich an der Oberfläche der Elektrode an.
- Aufgrund der starken Coulomb-Kräfte stellt sich der minimale Abstand zwischen Elektrode und entgegengesetzt geladenem Ion ein.
- Bei **Annahme einer Punktladung für Ionen** entspricht der **Ladungsabstand d zwischen Elektrode und Ionen**
 - einem halben Ionenradius (nicht solvatisiert) bzw.
 - einem halben Durchmesser des **solvatisierten Ions**.
- Resultierender Abstand d beider Schichten ist im sub-nm-Bereich!
- Diese Ladung-speichernde **Doppelschicht aus Elektrode und Elektrolyt** heißt Helmholtzdoppelschicht oder starre Doppelschicht!



Ladung und Potential in der Doppelschicht:

- Die **Ladung(-sdichte) der ionischen Schicht Q_E (ρ_E)** ist derjenigen der Elektrode (Q_S) entgegengesetzt: $Q_S = -Q_E \rightarrow \rho_S = -\rho_E$
- Mit der Poisson-Gleichung ergibt sich **ein linearer Potentialverlauf** zwischen beiden Ladungsschichten:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon_0\epsilon_r} = 0 \rightarrow \frac{d\phi}{dx} = \frac{\phi_S - \phi_E}{d} = \text{const}$$

- Resultierende Doppelschicht-Kapazität an Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche: $C_{dl} = \frac{Q}{\phi_S - \phi_E}$

Merke:

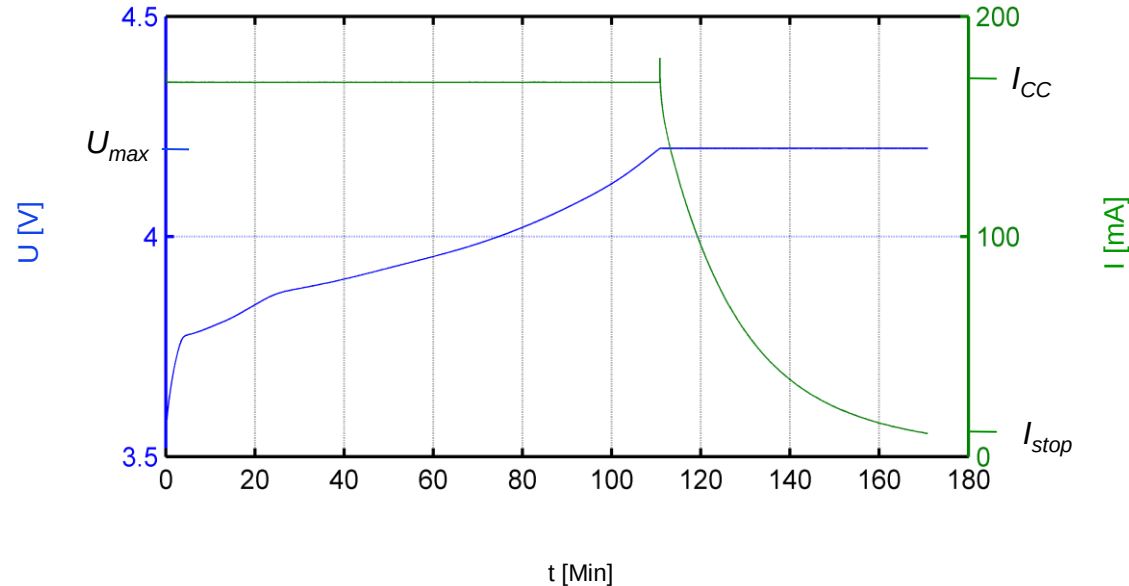
Doppelschicht hat linearen Potentialabfall an der Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche!
Vergleichbar mit Plattenkondensator!

Aufgaben

Aufgabe 1

CCCV-CC Zyklierung

Beschreiben Sie die Zyklierung einer Lithium-Ionen Zelle nach einem üblichen Messprotokoll (CC-CV/CC).



Aufgabe 2

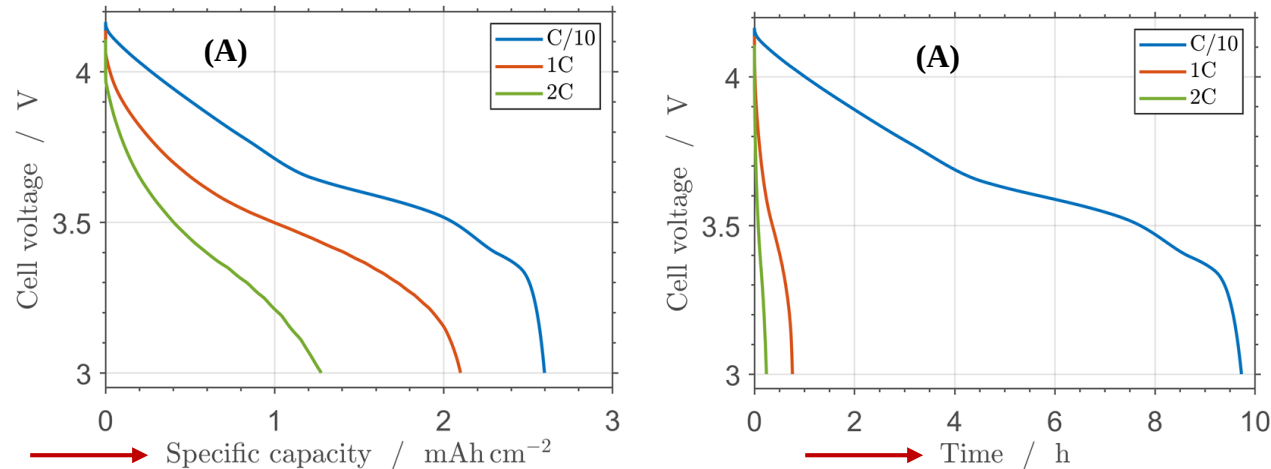
Zelldesign

2. Sie sind angestellt bei einem großen Automobilkonzern und beschäftigen sich mit der Entwicklung neuer Lithium-Ionen-Batteriedesigns. Ihre letzte Versuchsreihe hatte das Ziel, die gleiche Zellchemie für verschiedene Anwendungsszenarien zu optimieren. Grundsätzlich möchte Ihr/e Chef*in hierbei, dass jedes Auto in etwa die gleiche Reichweite hat. Aus diesem Grund benötigt jedes Batteriesystem näherungsweise die gleiche theoretische Kapazität. Für den neuen Sportwagen müssen Sie jedoch davon ausgehen, dass die verbaute Antriebsleistung von 600 kW wiederholt vom Kunden abgerufen wird. Die Hochstromfähigkeit ist für diese Anwendung somit von großer Bedeutung. Die Entladekurven verschiedener Zellen sind dargestellt in Abbildung 1. Damit Sie besser nachvollziehen können, welche Elektrode die Performance limitiert, haben Sie alle Messungen mit einer Referenzelektrode durchgeführt (siehe Abbildung 2).

Aufgabe 2

Zelldesign

Was ist eine C-Rate?



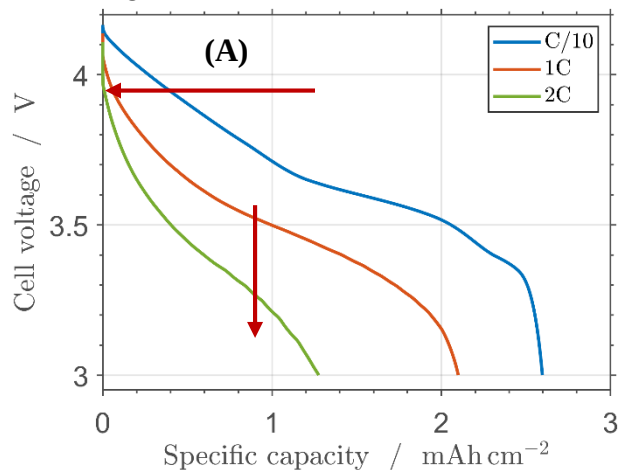
Merke:

C-Raten werden in der Batterieforschung häufig verwendet, da sie als „normierte“ Stromdichten einen besseren Vergleich zwischen Zellen mit unterschiedlichen Kapazitäten ermöglichen.

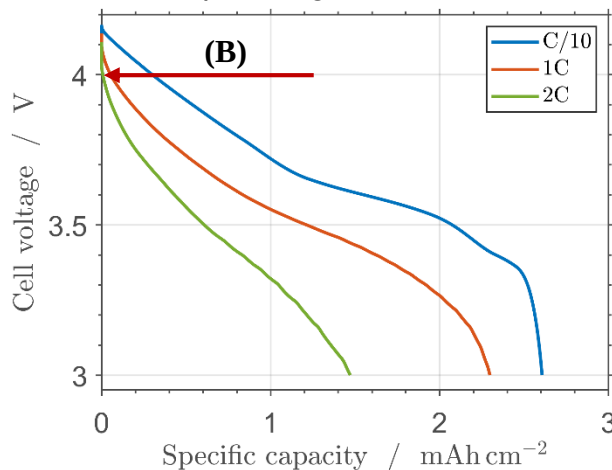
Aufgabe 2

Zelldesign

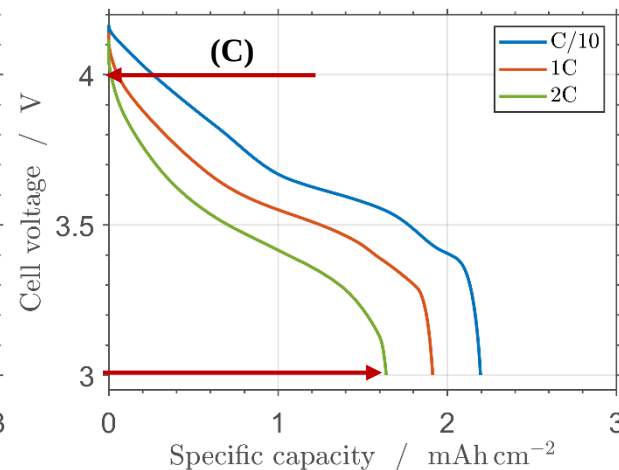
a. Welche Rückschlüsse können Sie aus den experimentellen Daten auf limitierende Prozesse in der Zelle ziehen? Vergleichen Sie hierzu die C-Ratenfähigkeit und das Spannungsniveau der Zelle bzw. der einzelnen Elektroden.



- Gute C/10 Performance
- Verluste zu Beginn 2C
- Niedrige Entladespannung >C/10



- Gute C/10 Performance
- Niedrigere Verluste zu Beginn 2C
- Verbesserte Entladespannung >C/10



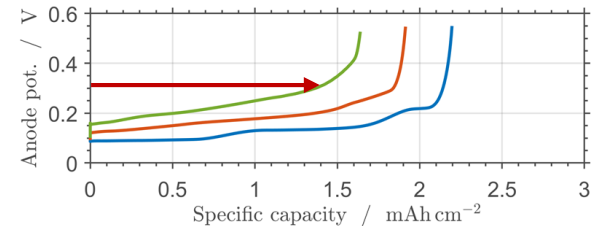
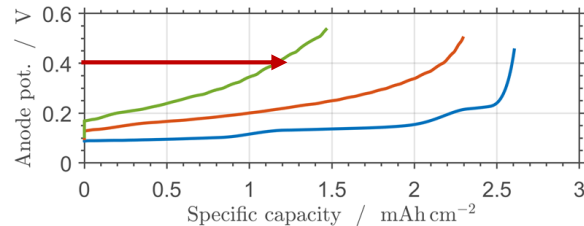
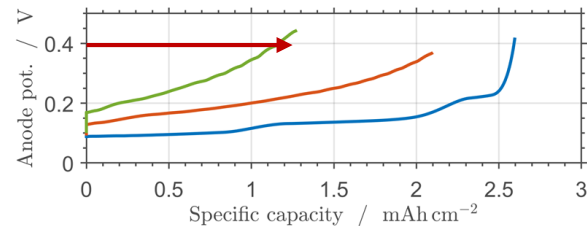
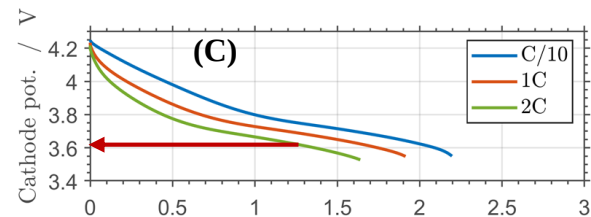
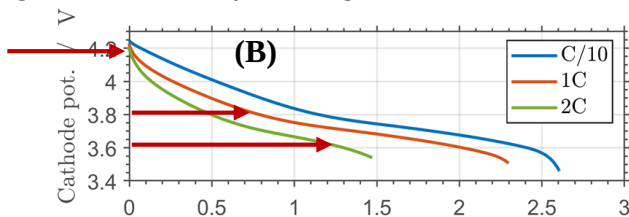
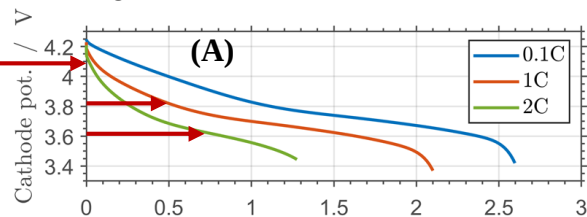
- Schlechtere C/10 Performance
- Ähnliche Verlust zu Beginn 2C
- Geringerer Spannungseinbruch

Welche Elektrode verursacht die Verbesserung?

Aufgabe 2

Zelldesign

a. Welche Rückschlüsse können Sie aus den experimentellen Daten auf limitierende Prozesse in der Zelle ziehen? Vergleichen Sie hierzu die C-Ratenfähigkeit und das Spannungsniveau der Zelle bzw. der einzelnen Elektroden.



- Schlechteste Zelle
- Im Folgenden als Referenz verwendet für Beurteilung der anderen Zellen

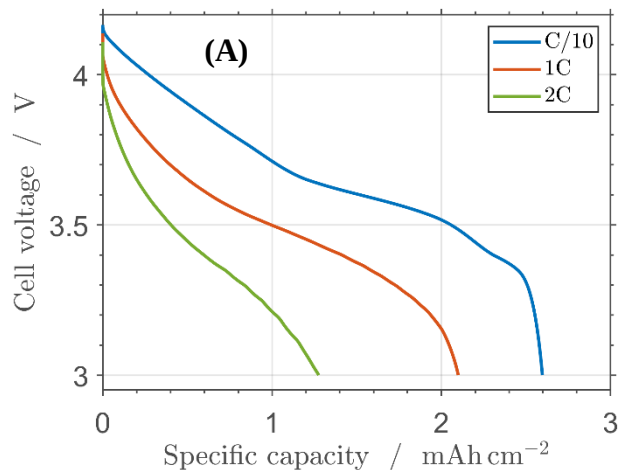
- Verbesserung auf Kathodenseite
- Weniger Aktivierungsverluste
- Weniger Transportverluste während des Entladens
- Anode im Trend "nur" weiter entladen

- Weniger Kapazität bei C/10
- weniger Aktivmaterial
- Vorteil insb. auf Anodenseite
- Porösere oder dünnere Elektrode

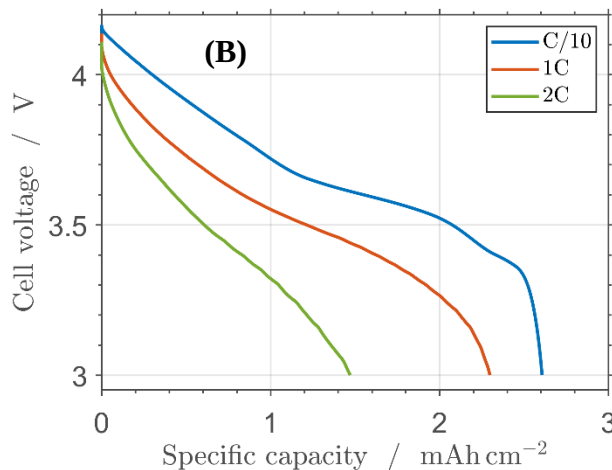
Aufgabe 2

Zelldesign

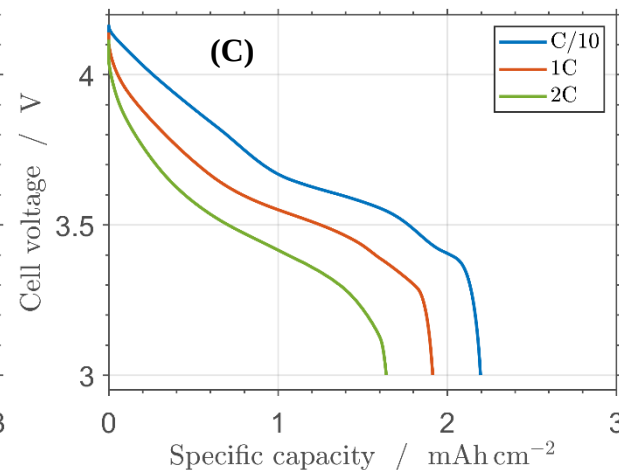
b. Begründen Sie, welche Zelle für welches Anwendungsszenario besonders gut geeignet ist.



- Gute C/10 Performance
- Schlechteste 2C Performance
- Anwendung ohne Spitzenleistung



- Gute C/10 Performance
- Bessere 2C Performance
- Anwendung ohne Spitzenleistung



- Schlechtere C/10 Performance
- Beste 2C Performance
- Höheres Spannungsniveau
- Sportwagen

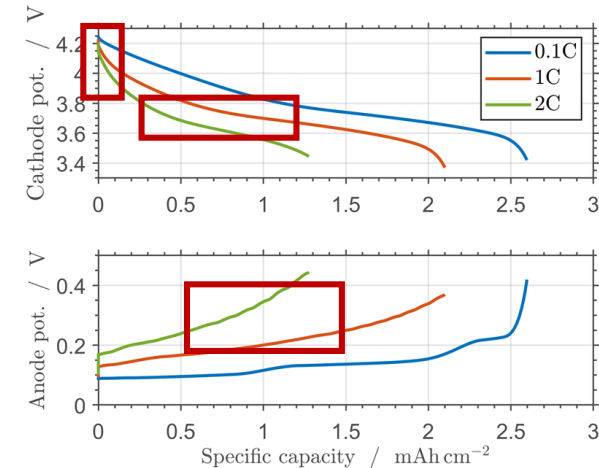
Trilemma: Spannungsniveau, Kapazität, Energiedichte

Aufgabe 2

Zelldesign

c. Welche Probleme auf Elektrodenebene erwarten Sie für Zelle (A)? Geben Sie ein Feedback an die Elektrodenproduktion für die nächsten Versuche, damit die Ursache für die schlechte Zellperformance dieser Zelle vermieden werden kann.

- Höhere Aktivierungsverluste auf Kathodenseite ggü. (B) und (C)
 - Reaktionsrate / Reaktionskinetik verbessern
- Höhere Transportverluste ggü. (B) auf Kathodenseite
 - Transport im Partikel oder in der Elektrolytphase verbessern
 - Z.B. Kleinere Partikel, schnellere Diffusion im Aktivmaterial, weniger Tortuosität, höhere Porosität
- Höhere Transportverluste ggü. (C) auf Anodenseite
 - Transport im Partikel oder in der Elektrolytphase verbessern

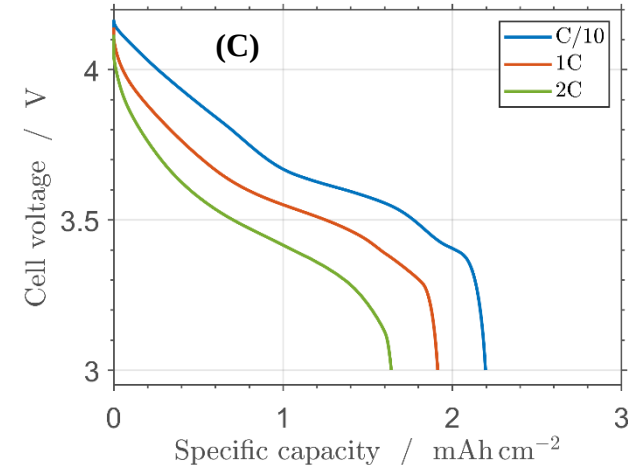


Aufgabe 2

Zelldesign

d. Sie wissen, dass der Sportwagen wenig Platz für eine Batterie hat. Warum könnte ein Problem auftreten, wenn Zelle (C) für den Sportwagen verwendet werden soll?

- Weniger Flächenkapazität
 - Mehr Elektrodenfläche benötigt für gleiche Kapazität
 - Mehr Passivmaterial bedeutet mehr Volumen und Masse
 - Stromableiter, Separator, ggf. mehr Porosität der Elektroden
- ABER
 - Besser geeignet für hohe Ströme
 - Besser geeignet für Schnellladen
 - Weniger Abwärme bei hohen Belastungen



Aufgabe 3

Nernst-Planck

In einer Lithium-Ionen-Batterie werden Ionen in der Elektrolytphase durch Diffusion und Migration transportiert. Nehmen Sie an, dass die Zelle planare Elektroden mit einem Ab-stand von 0,1 mm verwendet. Der Spannungsabfall zwischen den Elektroden beträgt 10 mV. Der Konzentrationsgradient zwischen den Elektroden beträgt 0,67 mol/L. Der Migrations- und Diffusionsstrom verlaufen in die gleiche Richtung. Zwischen den Elektroden befindet sich ein poröser Separator mit einer Porosität von 70% und einer Tortuosität von 6. Der Diffusionskoeffizient beträgt $D = 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Die ionische Leitfähigkeit beträgt $\sigma_{ion} = 1 \text{ S m}^{-1}$.

- Nennen Sie verschiedene Optionen, um Transportverluste zu reduzieren.
- Berechnen Sie, welcher Stoffstrom an Lithium in der Elektrolytphase transportiert wird.
- Wie würde sich das Ergebnis ändern, wenn ein Festelektrolyt mit stationären Anionen verwendet werden würde, d.h. nur die Lithium-Ionen wären in der Elektrolytphase beweglich?

Aufgabe 3

Nernst-Planck

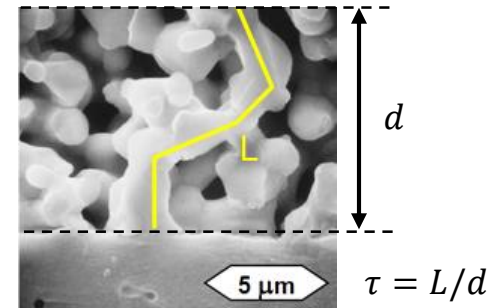
In einer Lithium-Ionen-Batterie werden Ionen in der Elektrolytphase durch Diffusion und Migration transportiert. Nehmen Sie an, dass die Zelle planare Elektroden mit einem Abstand von 0,1 mm verwendet. Der Spannungsabfall zwischen den Elektroden beträgt 10 mV. Der Konzentrationsgradient zwischen den Elektroden beträgt 0,67 mol/L. Der Migrations- und Diffusionsstrom verlaufen in die gleiche Richtung. Zwischen den Elektroden befindet sich ein poröser Separator mit einer Porosität von 70% und einer Tortuosität von 6. Der Diffusionskoeffizient beträgt $D = 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Die ionische Leitfähigkeit beträgt $\sigma_{ion} = 1 \text{ S m}^{-1}$.

a. Nennen Sie verschiedene Optionen, um Transportverluste zu reduzieren.

- Weniger Elektrodenabstand & -dicke
- Höhere Porosität
- Geringere Tortuosität
- Höhere elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten
- Höherer Diffusionskoeffizient

Tortuosität = „Labyrinthartigkeit“

Porosität = „Hohlraum“



Aufgabe 3

Nernst-Planck

In einer Lithium-Ionen-Batterie werden Ionen in der Elektrolytphase durch Diffusion und Migration transportiert. Nehmen Sie an, dass die Zelle planare Elektroden mit einem Abstand von 0,1 mm verwendet. Der Spannungsabfall zwischen den Elektroden beträgt 10 mV. Der Konzentrationsgradient zwischen den Elektroden beträgt 0,67 mol/L. Der Migrations- und Diffusionsstrom verlaufen in die gleiche Richtung. Zwischen den Elektroden befindet sich ein poröser Separator mit einer Porosität von 70% und einer Tortuosität von 6. Der Diffusionskoeffizient beträgt $D = 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Die ionische Leitfähigkeit beträgt $\sigma_{ion} = 1 \text{ S m}^{-1}$.

b. Berechnen Sie, welcher Stoffstrom an Lithium in der Elektrolytphase transportiert wird.

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

$$= -z_{ion} F D_{ion,eff} \frac{dc_{ion}}{dx} - \sigma_{ion,eff} \frac{d\phi}{dx} + \cancel{z_{ion} F u c_{ion}}$$

$$z = 1 \text{ für } Li^+$$

$$D_{ion,eff} = D_{ion} \frac{\epsilon}{\tau}$$

Tortuosität und Porosität

$$j_{ion} = \left(-1 \cdot 96485,3 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \frac{0,67 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,1 \text{ mm}} - 1 \frac{\text{S}}{\text{m}} \cdot \frac{10 \text{ mV}}{0,1 \text{ mm}} \right) \cdot \frac{0,7}{6}$$

$$j_{ion} = -19,21 \text{ A m}^{-2}$$

Aufgabe 3

Nernst-Planck

In einer Lithium-Ionen-Batterie werden Ionen in der Elektrolytphase durch Diffusion und Migration transportiert. Nehmen Sie an, dass die Zelle planare Elektroden mit einem Abstand von 0,1 mm verwendet. Der Spannungsabfall zwischen den Elektroden beträgt 10 mV. Der Konzentrationsgradient zwischen den Elektroden beträgt 0,67 mol/L. Der Migrations- und Diffusionsstrom verlaufen in die gleiche Richtung. Zwischen den Elektroden befindet sich ein poröser Separator mit einer Porosität von 70% und einer Tortuosität von 6. Der Diffusionskoeffizient beträgt $D = 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Die ionische Leitfähigkeit beträgt $\sigma_{ion} = 1 \text{ S m}^{-1}$.

c. Wie würde sich das Ergebnis ändern, wenn ein Festelektrolyt mit stationären Anionen verwendet werden würde, d.h. nur die Lithium-Ionen wären in der Elektrolytphase beweglich?

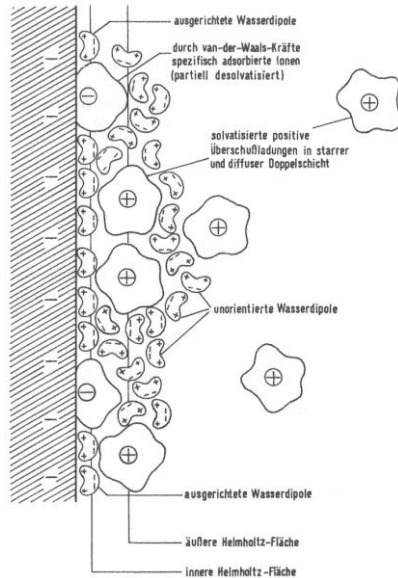
■ Annahme von Elektroneutralität

- Kann nur eine Spezies diffundieren, so darf es keine Konzentrationsgradienten geben!
- Ladungstransport in der Elektrolytphase ausschließlich mittels Migration (Ohmsches Gesetz)

Aufgabe 4

Elektrochemische Doppelschicht

Beschreiben Sie die Ursache und den Effekt der elektrochemischen Doppelschicht.



Innere Helmholzfläche

- Adsorbierte Ionen
- Ausgerichtete Dipole

Äußere Helmholzfläche

- Solvatisierte Überschussladungen

- Kontakt zweier Phasen wie z.B. fest-flüssig führt zu Ladungsverschiebung (Elektronen / Ionen)
 - Potentialdifferenz zwischen Phasen
 - Minimaler Abstand zwischen Elektrode und entgegengesetzt geladenem Ion aufgrund von Coulomb-Kraft

[Hamann]

Aufgabe 5

Doppelschicht

Sie sind dafür zuständig, eine Lithium-Ionen-Batterie für die Kombination mit einem Wechselrichter auszuwählen. Die Anode ist vorgegeben, die Kathode ist mit zwei unterschiedlichen Aktivmaterialpartikelgrößen verfügbar. Unter der Annahme sphärischer Aktivmaterialpartikel berechnet sich die spezifische Oberfläche mit $a_s = 3\varepsilon/R_p$. Die Porosität der beiden Elektroden ist identisch und beträgt $\varepsilon = 28\%$. Da die Partikelgrößenverteilungen innerhalb der Elektroden sehr schmal sind, können Sie die Berechnung mit $R_p = 6\ \mu m$ und $R_p = 2\ \mu m$ durchführen. Die flächenspezifische Doppelschichtkapazität beträgt $c_{DL} = 0,2 \frac{F}{m^2}$. Welche Elektrode würden Sie allein auf Basis der Doppelschichtkapazität der einzelnen Elektroden bevorzugen?

Spezifische Oberfläche

$$a_s = \frac{3 \cdot 0,28}{6\ \mu m} = 140.000 \frac{m^2}{m^3}$$

$$a_s = \frac{3 \cdot 0,28}{2\ \mu m} = 420.000 \frac{m^2}{m^3}$$

Doppelschichtkapazität pro Elektrodenvolumen

$$C_{DL} = 0,2 \frac{F}{m^2} \cdot 140.000 \frac{m^2}{m^3} = 28 \frac{kF}{m^3}$$

$$\longrightarrow C_{DL} = 0,2 \frac{F}{m^2} \cdot 420.000 \frac{m^2}{m^3} = 84 \frac{kF}{m^3}$$

Hausaufgabe

Elektrolyse

- Welche Reaktionsprodukte werden an Anode und Kathode gebildet, wenn die folgenden wässrigen Lösungen bei 6 V elektrolysiert werden? Verwenden Sie die elektrochemische Spannungsreihe, um Ihre Antwort zu begründen. Hinweis: Das Lösungsmittel selbst kann auch reagieren!

- a) LiCl(aq) b) $\text{CuSO}_4\text{(aq)}$
c) NaCl(aq) d) $\text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)}$ mit Platin als Elektroden

Lösung:

- a) *Anode: Cl_2, O_2 Kathode: Li, H_2*
b) *Anode: Cu, O_2 Kathode: H_2*
c) *Anode: Cl_2, O_2 Kathode: Na, H_2*
d) *Anode: O_2 Kathode: H_2*

Korrosion

- Als Elektrotechniker*in haben Sie die Aufgabe bekommen, die Oxidation eines Salzwasserbehälters aus Edelstahl zu verhindern. Auf der Außenseite des Behälters befindet sich keine Beschichtung, sodass Sie einfach einen elektrischen Kontakt herstellen können. Die Frage ist nun, wie Sie verhindern können, dass der Behälter von innen oxidiert, falls die innere Beschichtung defekt ist. Sie haben drei Elektroden zur Auswahl, um diese in das Salzwasser zu tauchen und elektrisch leitend mit dem Behälter zu verbinden: Platin, Silber und Magnesium. Begründen Sie, welche Elektrode(n) für diese Aufgabe geeignet sind.

Lösung: In der elektrochem. Spannungsreihe hat nur Magnesium ein geringeres Standardruhepotential als Fe/Fe^{2+} . Die Kombination mit einer Silberelektrode würde dazu führen, dass Eisen oxidiert wird, während an der Silberelektrode reduziert wird. Die gewünschte Reduktionsreaktion am Edelstahl wird erst erzielt, wenn eine Opfer**anode** wie z.B. Mg oder Zn eingesetzt wird.

Konzentrationszelle

- Sie haben eine Kupersulfatlösung bekannter Konzentration (0,1 mol/L) sowie eine weitere Lösung mit einer höheren, jedoch unbekannten Konzentration vorliegen. Um die Konzentration der unbekannten Lösung zu bestimmen, bauen Sie sich eine galvanische Zelle mit den beiden Lösungen auf, wobei Sie für Anode und Kathode je eine Kupferelektrode verwenden. Sie messen nun bei 25 °C eine Spannung von 30 mV. Welche Konzentration hat die unbekannte Kupersulfatlösung?

Lösung: Verwendung von Nernst für die bekannte Elektrode:

$$E_{\text{bekannt}}^0 = E^{00} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}} \right) = E^{00} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{1}{1} \right) = E^{00}$$

Unbekannte Elektrode:

$$E_{\text{unbekannt}}^0 = E^{00} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{unbekannt}}}{a_{\text{Cu}}} \right) = E^{00} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{unbekannt}}}{1} \right)$$

Zellspannung: $U = 59 \text{ mV} = E_{\text{unbekannt}}^0 - E_{\text{bekannt}}^0 = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{unbekannt}}}{0,1} \right)$

$$\exp \left(\frac{UzF}{RT} \right) = a_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{unbekannt}} = 1,033; c_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{unbekannt}} = 1,033 \cdot 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

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]