

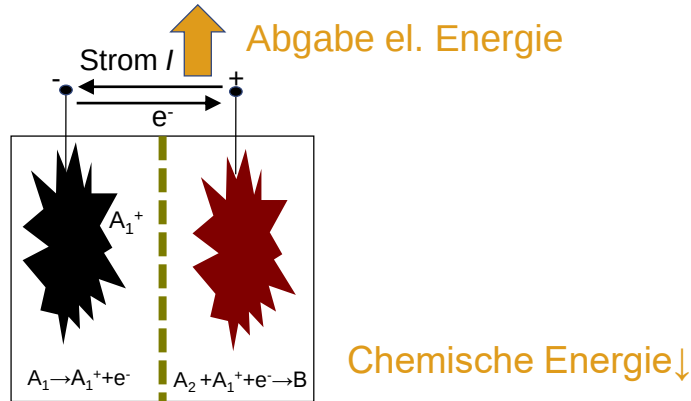
Batterien und Brennstoffzellen – Wintersemester 21/22

Übung 5: Klausurvorbereitung
Daniel Witt

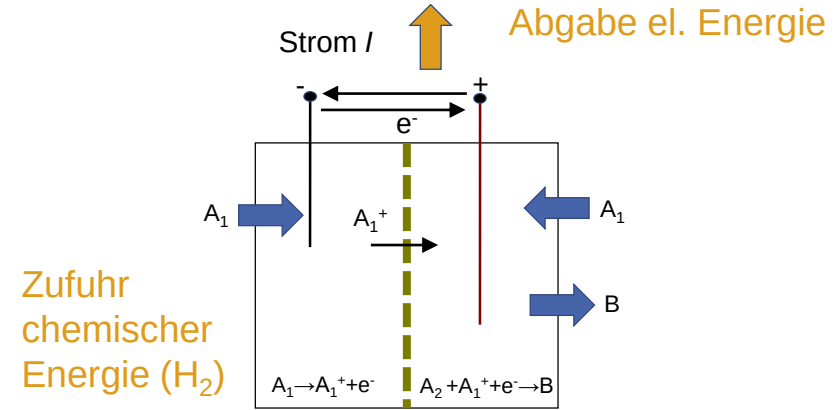
Wiederholung wesentlicher Grundlagen

Funktionsweise: Batterie und Brennstoffzelle

Batterie



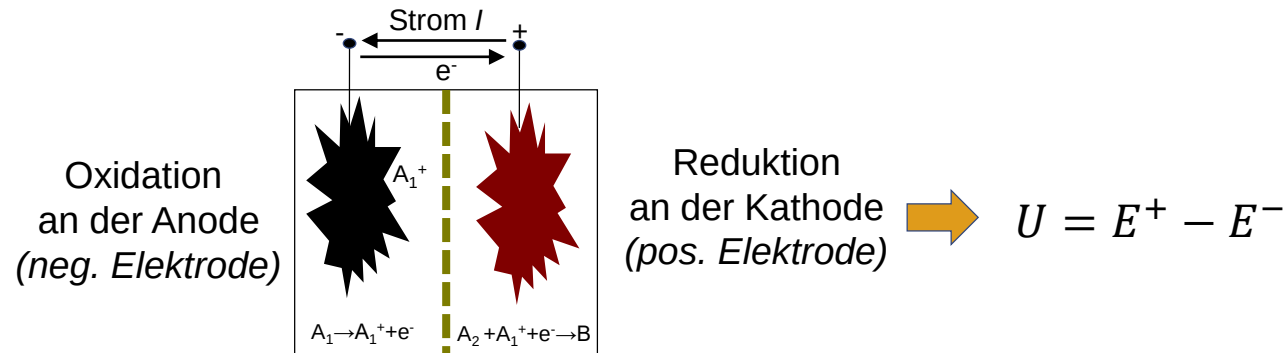
Brennstoffzelle



- 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)

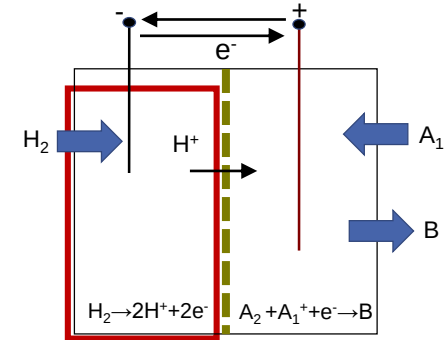
$$\frac{dm^A}{dt} = \dot{m}^A_{in} - \dot{m}^A_{out} + \underbrace{\sum_i \Delta m^A_{Rkt.,a}}_{\text{Quelle/Senke aufgrund Reaktionen } i}$$

- Praktisch in verfahrens-/energie-technischen Prozessen: Molbilanz

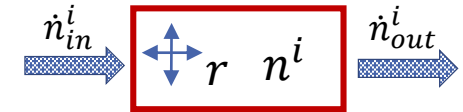
$$m = n \cdot M; \quad \frac{dn^A}{dt} = \dot{n}^A_{in} - \dot{n}^A_{out} + \sum_i \nu_i^A \cdot r_i$$

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



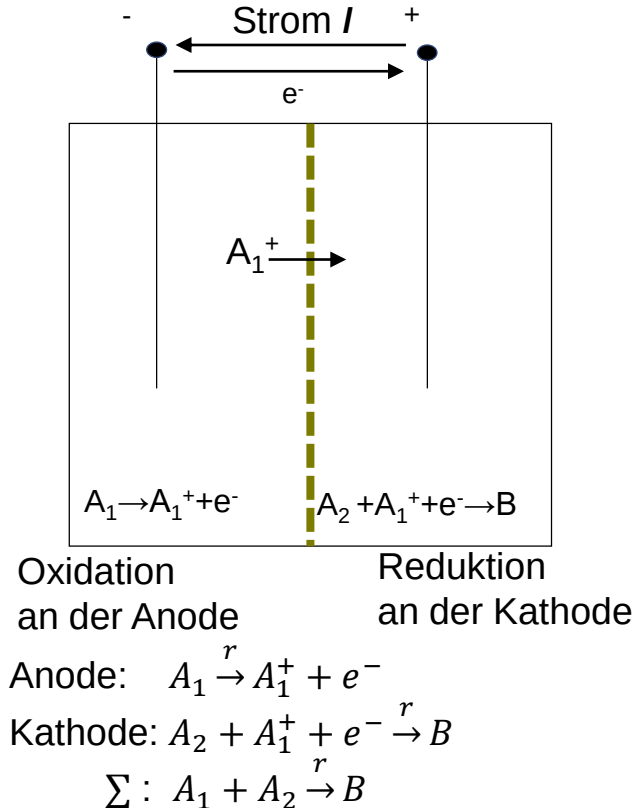
Bsp.: Molbilanzen H₂-Elektrode



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

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

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)

Grenzfläche Elektrode – Elektrolyt im Ungleichgewicht

Externe Spannungsänderung und Strom über Elektrode

Die finale Reaktionsrate $r(\eta)$ ergibt sich aus GGW-Betrachtung:

- Im Gleichgewicht ($\eta = 0$) gilt:

$$r_{ox,0} = k_{ox} \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\#}{RT}\right) \underbrace{\exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)}_{\exp(0)=1}$$

$$r_{red,0} = k_{red} \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\#}{RT}\right) \underbrace{\exp\left(\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right)}_{\exp(0)=1}$$

$$r_{red,0} = r_{ox,0} \rightarrow \text{Reaktionskonstante } k_{rkt} := k_{red} = k_{ox}$$

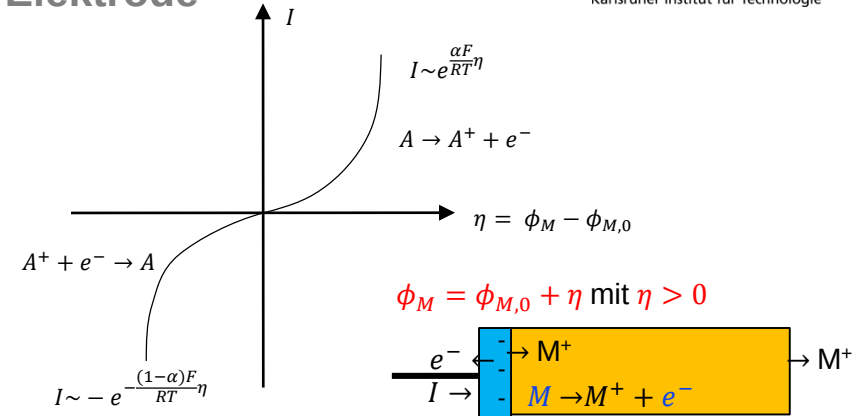
- Wegen $\underbrace{j_{ox,0}}_{z F r_{ox,0}} = \underbrace{j_{red,0}}_{z F r_{red,0}} = j_0 = z F k_{rkt} \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\#}{RT}\right)$ erhalten wir

die sogenannte Butler-Volmer-Gleichung:

$$j_{rkt} = z F \underbrace{r_{ox} - r_{red}}_{r} = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right]$$

Merke:

- Analog zu Dioden ergibt sich für elektrochemische Zellen eine **exponentielle Abhängigkeit des Stroms von η**
- e-Freisetzung (Oxidation) und –verbrauch (Reduktion) führen zu entgegengesetzter Potentialänderung!
- Leider: bereits viel Überspannung nötig, um kleine Ströme zu erreichen



Bedeutung:

$\phi_M > \phi_{M,0}$ führt zu kontinuierlicher Oxidation (e⁻-Freisetzung) an Elektrode!

$\phi_M < \phi_{M,0}$ führt zu kontinuierlicher Reduktion (e⁻-Verbrauch) an Elektrode!

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:

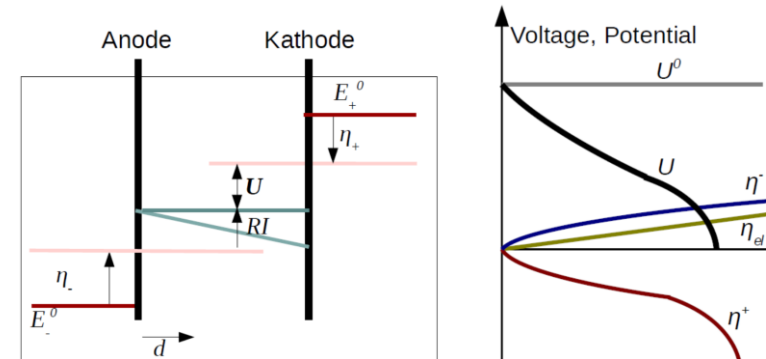
$$U = \phi^+ - \phi^- = \underbrace{\phi^+ - \phi_{el}^+}_{\Delta\phi^+} - \underbrace{\phi^- - \phi_{el}^-}_{\Delta\phi^-} - \Delta\phi_{el}$$

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

- Verallgemeinerbar inkl. Spannungsverluste e-Transport

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

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



Ladungstransport in Ionen-/Elektronenleitern

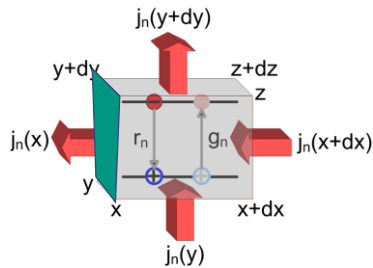
Kontinuitätsgleichung zur Bilanzierung von Strömen

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: $j_{ion,conv}$

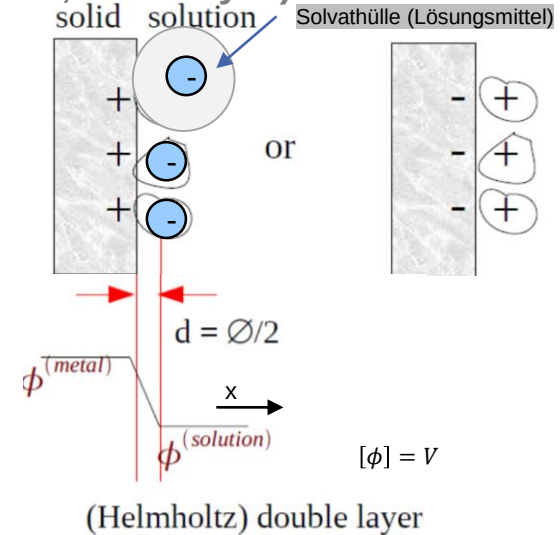
- Flüssigelektrolyt **bewegbar** über Druckdifferenz (z.B. Pumpe), alle Moleküle gleich schnell: $u \neq 0$
- Eingangsströmung durch Fläche A mit u_{in} : $\frac{\dot{n}_{in,i}}{A} = \frac{c_{in,i} \dot{V}_{in}}{A} = c_{in,i} u_{in}$ ($\dot{V}$ Volumenstrom, m^3/s)
Bsp. Zellen mit Konvektion: Flusszellen, alkalische Brennstoff-Zellen mit Elektrolytregenerierung
- Elektrolyt meist stillstehend ($u = 0$) $\rightarrow$ kein Transport durch Konvektion: $j_{ion,conv} = u \cdot c_{ion} = 0$

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!

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

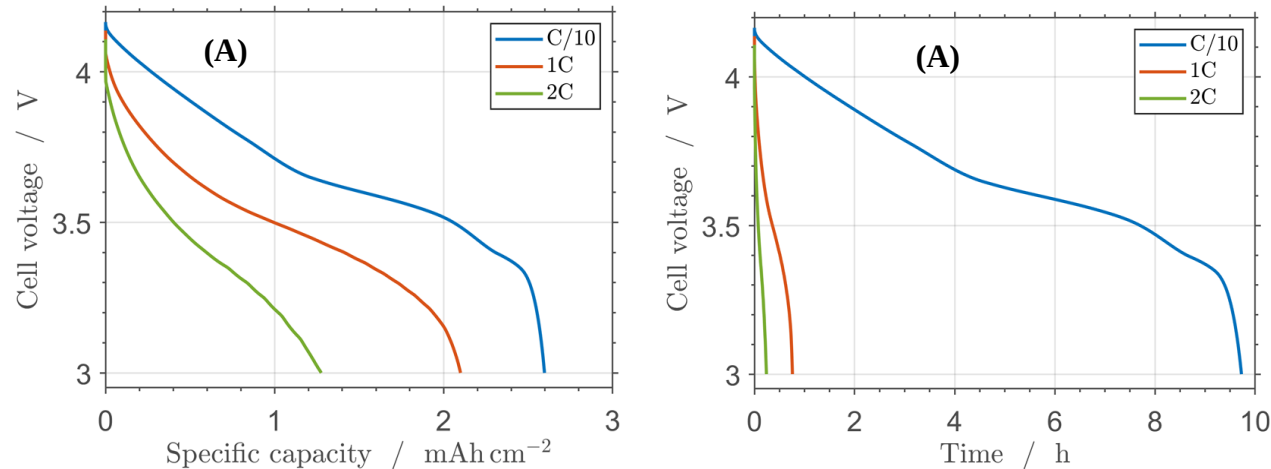
M_{molar} = Molmasse

V_{molar} = Molvolumen

Spezifische Kapazität:

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

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.

Hochleistungs- und Hochenergiezelle

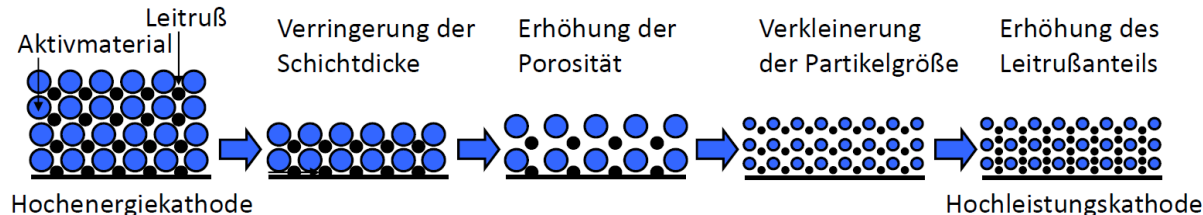
Innenwiderstand einer Zelle setzt sich zusammen aus:

- 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



Lernziele dieser Übung

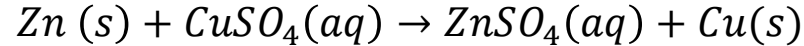
- Vorrechnen weiterer Übungsaufgaben (vergleichbar zur Klausur)

Aufgaben

Aufgabe 1

Daniell-Element

Gegeben sei eine Batterie, in welcher die folgende Reaktion abläuft:



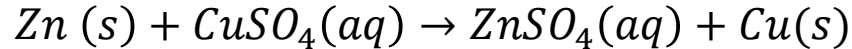
a) Berechnen Sie die Energie, welche einem Verbraucher beim vollständigen elektrochemischen Umsatz von 15 g Zink sowie einer durchschnittlichen Zellspannung von 1,15 V bereitgestellt werden kann. Geben Sie das Ergebnis in der Einheit „Wh“ an.

$$E = \frac{m}{M} z F U = 2 \cdot 96485,3 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 15 \text{ g} \cdot \left(65,39 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)^{-1} \cdot 1,15 \text{ V} = 50,90 \text{ kJ}$$
$$E = 50,90 \text{ kJ} \cdot \left(\frac{3600 \text{ s}}{\text{h}} \right)^{-1} = 14,14 \text{ Wh}$$

Aufgabe 1

Daniell-Element

Gegeben sei eine Batterie, in welcher die folgende Reaktion abläuft:



b) Wie viel Gramm Zink werden benötigt, wenn der Coulombsche Wirkungsgrad $\varepsilon_c = 0,86$ beträgt?

$$m_{\text{Zink}} = \varepsilon_c^{-1} \cdot 15 \text{ g} = 17,44 \text{ g}$$

Aufgabe 1

Daniell-Element

c) Berechnen Sie die Leerlaufspannung eines Daniell-Elements mit einer Zinksulfatkonzentration von 0,01 mol/L und einer Kupfersulfatkonzentration von 2 mol/L bei 25 °C. Für die Berechnung ist eine elektrochemische Spannungsreihe beigefügt.

Lösung: Siehe Spannungsreihe: Zink hat das ??? Standardruhepotential (Anode/Kathode ???)

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

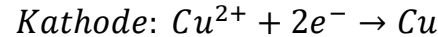
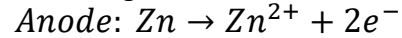
[Elektrochemie, C. H. Hamann, W. Vielstich, 2005]

Aufgabe 1

Daniell-Element

c) Berechnen Sie die Leerlaufspannung eines Daniell-Elements mit einer Zinksulfatkonzentration von 0,01 mol/L und einer Kupfersulfatkonzentration von 2 mol/L bei 25 °C. Für die Berechnung ist eine elektrochemische Spannungsreihe beigelegt.

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



$$\text{Nernst: } E_{\text{Anode}}^0 = -0,7628 \text{ V} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} \right) = -0,7628 \text{ V} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{0,01}{1} \right) = -0,8220 \text{ V}$$

$$E_{\text{Kathode}}^0 = +0,3402 \text{ V} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}} \right) = +0,3402 \text{ V} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{2}{1} \right) = 0,3491 \text{ V}$$

$$E_{\text{Zelle}}^0 = E_{\text{Kathode}}^0 - E_{\text{Anode}}^0 = 1,1711 \text{ V}$$

d) Weshalb kann die Ruhespannung von der Standardruhespannung abweichen?

Lösung: Sind die Aktivitäten sowie die Temperatur nicht im Standardzustand, so wird die Ruhespannung entsprechend der Nernst-Gleichung von der Standardruhespannung abweichen.

Aufgabe 2

Elektrolytische Raffination von Kupfer

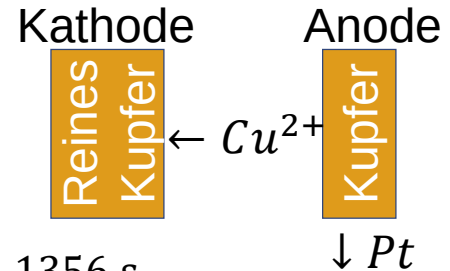
Wie lange dauert es, um 0.67 g Kupfer aus einer kupferhaltigen Lösung abzuscheiden? Die Zelle wird bei 6 V und einem Strom von 1,5 A betrieben. Die molare Masse von Kupfer beträgt 63,55 g/mol. Wie viel Energie (in Wh) wird für diesen Prozess benötigt? Was passiert mit Platin, welches in Spuren in der Anode enthalten ist?

Lösung: Faradysches Gesetz

$$Q = I \cdot t = zFn$$

$$t = \frac{zFm}{IM} = 2 \cdot 96485.3 \frac{C}{mol} \cdot 0.67 g \left(1,5 A \cdot 63,55 \frac{g}{mol} \right)^{-1} = 1356 s$$

$$W = UI \cdot t = 1379 s \cdot 6 V \cdot 1,5 A \cdot \left(3600 \frac{s}{h} \right)^{-1} = 3,39 Wh$$



Da das Platin elektrisch leitend mit dem Kupfer (Anode) verbunden ist, wird das Kupfer anstelle des Platin oxidiert. Das Platin sinkt zu Boden, sobald das umgebene Kupfer elektrolytisch oxidiert wurde.

Aufgabe 3

Elektrolytische Magnesiumproduktion

In einer Zelle mit einer $MgCl_2$ -Salzschmelze wird Mg bei einer Spannung von 4,5 V und einem Strom von 150 kA produziert. Wie viel Kilogramm Magnesium kann in einer 8-Stundenschicht produziert werden? Ein Periodensystem ist beigegefügt. Welches andere Produkt wird bei der Elektrolyse an welcher Elektrode gebildet?

Lösung: Faradaysches Gesetz

$$\begin{aligned} MgCl_2 &\rightarrow Mg + Cl_2 \\ Q &= It = zFn \\ n &= 8 \cdot 3600 \text{ s} \cdot 150 \cdot 10^3 \text{ A} \cdot \left(2 \cdot 96485.3 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \right)^{-1} = 22,387 \text{ kmol} \\ m &= nM = 22,387 \text{ kmol} \cdot ??? \end{aligned}$$

Aufgabe 3

Elektrolytische Magnesiumproduktion

Legende

Symbol: schwarz = Feststoff, blau = Flüssigkeit, rot = Gas, grau = unbekannt, unterstrichen = radioaktiv

Dichte: rot = kg / m³, schwarz = kg / dm³, grau = unbestimmt

Schraffur: durchgehend = natürliches Element, schraffiert = künstliches Element

Serie (Flächenfarbe): Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Übergangsmetalle, Lanthanoide, Actinoide, Metalle, Halbmetalle, Nichtmetalle, Halogene, Edelgase, unbekannt

Ordnungszahl, Atomgewicht, Symbol, Name, Elektronegativität, Dichte

Gruppe

1 2 13 14 15 16 17 18

1 H 1,0080 2 He 4,0026

3 Li 6,94 4 Be 9,0122 5 B 10,81 6 C 12,011 7 N 14,007 8 O 15,999 9 F 18,998 10 Ne 20,180

11 Na 22,990 12 Mg 24,305 13 Al 26,982 14 Si 28,085 15 P 30,974 16 S 32,06 17 Cl 35,45 18 Ar 39,948

19 K 39,098 20 Ca 40,078 21 Sc 44,956 22 Ti 47,867 23 V 50,942 24 Cr 51,996 25 Mn 54,938 26 Fe 55,845 27 Co 58,933 28 Ni 58,693 29 Cu 63,546 30 Zn 65,38

31 Ga 69,723 32 Ge 72,630 33 As 74,922 34 Se 78,971 35 Br 79,904 36 Kr 83,798

37 Rb 85,468 38 Sr 87,620 39 Y 88,906 40 Zr 91,224 41 Nb 92,906 42 Mo 95,940 43 Tc (97,4) 44 Ru 101,07 45 Rh 102,91 46 Pd 106,42 47 Ag 107,87 48 Cd 112,41 49 In 114,82 50 Sn 118,71 51 Sb 121,76 52 Te 127,60 53 I 126,90 54 Xe 131,29

55 Cs 132,91 56 Ba 137,33 57 La 138,91 58-71 siehe unten 72 Hf 178,49 73 Ta 180,95 74 W 183,84 75 Re 186,21 76 Os 190,23 77 Ir 192,22 78 Pt 195,08 79 Au 196,97 80 Hg 200,59 81 Tl 204,38 82 Pb 207,20 83 Bi 208,98 84 Po 209 85 At 210 86 Rn 222

87 Fr 223 88 Ra 226 89 Ac 227 90-103 siehe unten 104 Rf 261 105 Db 262 106 Sg 266 107 Bh 264 108 Hs 277 109 Mt 268 110 Ds 271 111 Rg 272 112 Cn 285 113 Nh 286 114 Fl 289 115 Lv 293 116 Ts 294 117 Og 294

Lanthanoide

Actinoide

58 Ce 140,12 59 Pr 140,91 60 Nd 144,24 61 Pm (145) 62 Sm 150,36 63 Eu 151,96 64 Gd 157,25 65 Tb 158,93 66 Dy 162,50 67 Ho 164,93 68 Er 167,26 69 Tm 168,93 70 Yb 173,05 71 Lu 174,97

90 Th 232,04 91 Pa 231,04 92 U 238,03 93 Np (237) 94 Pu (244) 95 Am (243) 96 Cm (247) 97 Bk (247) 98 Cf (251) 99 Es (252) 100 Fm (257) 101 Md (258) 102 No (259) 103 Lr (262)

[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Periodensystem_Einfach.svg, Zugriff: 18.01.2022]

Aufgabe 3

Elektrolytische Magnesiumproduktion

In einer Zelle mit einer $MgCl_2$ -Salzschmelze wird Mg bei einer Spannung von 4,5 V und einem Strom von 150 kA produziert. Wie viel Kilogramm Magnesium kann in einer 8-Stundenschicht produziert werden? Ein Periodensystem ist beigegefügt. Welches andere Produkt wird bei der Elektrolyse an welcher Elektrode gebildet?

Lösung: Faradaysches Gesetz

$$\begin{aligned} MgCl_2 &\rightarrow Mg + Cl_2 \\ Q &= It = zFn \\ n &= 8 \cdot 3600 \text{ s} \cdot 150 \cdot 10^3 \text{ A} \cdot \left(2 \cdot 96485.3 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \right)^{-1} = 22,387 \text{ kmol} \\ m &= nM = 22,387 \text{ kmol} \cdot 24,305 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 544,11 \text{ kg} \end{aligned}$$

Aufgabe 4

Batterie für Elektrofahrzeug

1. Welche Maßnahmen können zur Erhöhung der Zyklenfestigkeit/Lebensdauer der LiFePO_4 /Graphit Batterie ergriffen werden?

- i.) kleine SOC-Hübe
- ii.) niedrige Lade-/Entladeströme
- iii.) optimales Thermomanagement

2. Welche Nachteile gehen damit grundsätzlich einher?

- i.) geringere praktische Energiedichte und geringere genutzte Kapazität
- ii.) geringere Leistungsdichte
- iii.) komplexeres System

3. Eine Batterie mit einer Kapazität von 24 kWh soll innerhalb einer Stunde von 0% auf 80% ihrer Nennkapazität geladen werden. Berechnen Sie den hierfür benötigten Strom und die entsprechende Leistung bei einer Ladespannung von 400 V .

$$P = \frac{0,8 \cdot C_{\text{Batterie}}}{1 \text{ h}} = \frac{0,8 \cdot 24 \text{ kWh}}{1 \text{ h}} = 19,2 \text{ kW}$$
$$I_{\text{Lade}} = \frac{P}{U} = \frac{19,2 \text{ kW}}{400 \text{ V}} = 48 \text{ A}$$

Aufgabe 5

Energiebilanz einer Brennstoffzelle

Eine Wasserstoffbrennstoffzelle mit Luftbetrieb soll in einem Flugzeug die elektrischen Nebenaggregate betreiben. Dabei soll eine elektrische Leistung von $P_{el} = 3000 \text{ W}$ bereitgestellt werden. Die Temperatur der einströmenden Gase beträgt $293,15 \text{ K}$. Die Brennstoffzelle ist von einem Kühlmantel umgeben und wird mit Wasser gekühlt (Wärmekapazität $c_{p,H_2O} = 4,186 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, Temperaturerhöhung des Kühlwassers um $\Delta T_{KW} = 15 \text{ K}$. Trotz Kühlung erhöht sich die Temperatur der ausströmenden Komponenten auf $333,15 \text{ K}$. Gehen Sie davon aus, dass Eintritts- und Austrittsdruck gleich groß sind und das Volumen im Innern der Zelle konstant bleibt.

a) Welcher Brennstoffzellentyp kommt auf Basis der gegebenen Betriebsparameter in Frage? Stellen Sie die Reaktionsgleichung für Anode, Kathode und Gesamtzelle auf.

■ PEMFC (Temperatur, Luftsauerstoff mit Kohlenstoffdioxid)

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

■ Anode: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

■ Kathode: $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

Aufgabe 5

Energiebilanz einer Brennstoffzelle

Eine Wasserstoffbrennstoffzelle soll in einem Fahrzeug die elektrischen Nebenaggregate betreiben. Dabei soll eine elektrische Leistung von $P_{el} = 3000 \text{ W}$ bereitgestellt werden. Die Temperatur der einströmenden Gase beträgt $293,15 \text{ K}$. Die Brennstoffzelle ist von einem Kühlmantel umgeben und wird mit Wasser gekühlt (Wärmekapazität $c_{p,H_2O} = 4,186 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, Temperaturerhöhung des Kühlwassers um $\Delta T_{KW} = 15 \text{ K}$. Trotz Kühlung erhöht sich die Temperatur der ausströmenden Komponenten auf $333,15 \text{ K}$. $\Delta^r G_{H_2O} = -228 \text{ kJ/mol}$

b) Wie groß muss der Volumenstrom des Wasserstoffs sein, um bei einem Wirkungsgrad von $\eta_{el} = 0,637$ die elektrische Leistung von 3000 W bereitzustellen?

$$\begin{aligned} P_{el} &= \eta_{el} \dot{n}_{H_2} \Delta^r G_{H_2O} \\ \dot{n}_{H_2} &= \frac{-3000 \text{ W}}{0,637 \cdot -228 \text{ kJ/mol}} = 0,02066 \text{ mol/s} \\ \dot{n}_{H_2O} &= \dot{n}_{H_2} = 0,02066 \text{ mol/s} \\ \dot{V}_{H_2} &= \frac{\dot{n}_{H_2} RT}{p} = 0,02066 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \frac{293,15 \text{ K}}{1,0135 \text{ bar}} = 0,497 \frac{\text{L}}{\text{s}} \end{aligned}$$

Aufgabe 5

Energiebilanz einer Brennstoffzelle

Eine Wasserstoffbrennstoffzelle soll in einem Fahrzeug die elektrischen Nebenaggregate betreiben. Dabei soll eine elektrische Leistung von $P_{el} = 3000 \text{ W}$ bereitgestellt werden. Die Temperatur der einströmenden Gase beträgt $293,15 \text{ K}$. Die Brennstoffzelle ist von einem Kühlmantel umgeben und wird mit Wasser gekühlt (Wärmekapazität $c_{p,H_2O} = 4,186 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, Temperaturerhöhung des Kühlwassers um $\Delta T_{KW} = 15 \text{ K}$. Trotz Kühlung erhöht sich die Temperatur der ausströmenden Komponenten auf $333,15 \text{ K}$. Gehen Sie davon aus, dass Eintritts- und Austrittsdruck gleich groß sind und das Volumen im Innern der Zelle konstant bleibt.

c) Wie groß ist demnach der Sauerstoffvolumenstrom am Ein- und Austritt, wenn Sauerstoff mit einem Überschuss von $\lambda = 3$ zugeführt werden soll?

$$\dot{n}_{O_2,in} = \frac{v_{O_2}}{v_{H_2}} \lambda \dot{n}_{H_2,Verbrauch}$$

$$\dot{n}_{O_2,in} = \frac{1}{2} \cdot 3 \cdot 0,02066 \frac{\text{mol}}{\text{s}} = 0,031 \text{ mol/s} \quad \dot{V}_{O_2,in} = 0,745 \frac{\text{L}}{\text{s}}$$

$$\dot{n}_{O_2,out} = \frac{\lambda - 1}{\lambda} \dot{n}_{O_2,in} = 0,02067 \text{ mol/s}$$

$$\dot{V}_{O_2,out} = \frac{\dot{n}_{O_2,out} RT}{p} = 0,02067 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \frac{333,15 \text{ K}}{1,0135 \text{ bar}} = 0,565 \frac{\text{L}}{\text{s}}$$