

# Batterien und Brennstoffzellen – Wintersemester 21/22

Übung 6: Klausursprechstunde  
Daniel Witt

# Allgemeine Frage

- Formelsammlung: A4-Zettel, handbeschrieben einseitig
  - Kein Ausdrucken digitaler Notizen
- Aufteilung auf Hörsäle wird Anfang nächster Woche via E-Mail bekanntgegeben
- Materialkenntnisse
  - Beispiel: LSM und Nickel für SOFC auswendig lernen?
- Reaktionsgleichungen
  - Welche werden gegeben, welche muss man kennen?

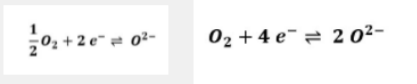
# Stöchiometrie

## Bestimmung Stöchiometrischer Verhältniszahlen

Hallo,

Ich habe eine allgemeine Frage zur Berechnung der Verhältniszahlen bei einer Reaktion, wenn wir Moleküle wie O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> 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  $v_{\text{O}_2}=1/2$

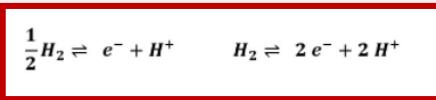
Hier  $v_{\text{O}_2}=1$

**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 O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>) 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.

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

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

# Übung 1 A2 -> Alkalische Brennstoffzelle

|                    |                                                                                                                                                                          |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Betriebstemperatur | 0-120°C                                                                                                                                                                  |
| Elektrolyt         | Hydroxid-leitende starke Laugen; traditionell: KOH                                                                                                                       |
| Kathode            | Katalysator: Ag                                                                                                                                                          |
| Oxidationsgas      | O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> -freie Luft<br>Gift: CO <sub>2</sub> ( $\text{CO}_2 + 2 \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ ) |
| Reaktion           | $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2\text{OH}^-$                                                                                            |
| Anode              | Trägermaterial: Carbon, PTFE gebunden<br>Katalysator: Ni                                                                                                                 |
| Brenngas           | H <sub>2</sub><br>Gift: CO <sub>2</sub> (s.o.), S-Verbindungen                                                                                                           |
| Reaktion           | $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$                                                                                                       |
| Interkonnektor     | Graphit, (Kunststoffe, Metalle)                                                                                                                                          |
| El. Wirkungsgrad   | Ca. 40 %                                                                                                                                                                 |
| Entwicklungsstand  | Historisch: Raumschiffe, U-Boote                                                                                                                                         |

# Aufgabe 2

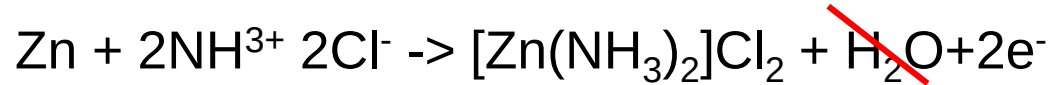
## Brennstoffzellentypen

- Gesamtreaktionsgleichung aufstellen
  - Lösung: Halbzellreaktionen miteinander kürzen

| Zelltyp          | AFC                                                                              | PEMF / PAFC                                                                     | MCFC                                                                                                      | SOFC                                                                                                                                            |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Oxidationsgas    | O <sub>2</sub>                                                                   | O <sub>2</sub>                                                                  | O <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub>                                                                          | O <sub>2</sub> / Luft                                                                                                                           |
| Kathode Reaktion | <del>H<sub>2</sub>O + 1/2 O<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup> → 2OH<sup>-</sup></del> | <del>1/2 O<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>O</del> | <del>1/2 O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup> → CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></del>              | <del>1/2 O<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup> → O<sup>2-</sup></del>                                                                                  |
| Ladungsträger    | ↓ OH <sup>-</sup>                                                                | ↑ H <sup>+</sup>                                                                | ↓ CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                                                                           | ↓ O <sup>2-</sup>                                                                                                                               |
| Anode Reaktion   | <del>2OH<sup>-</sup> + H<sub>2</sub> → 2H<sub>2</sub>O + 2e<sup>-</sup></del>    | <del>H<sub>2</sub> → 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup></del>                      | <del>H<sub>2</sub> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> → H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup></del> | <del>H<sub>2</sub> + O<sup>2-</sup> → H<sub>2</sub>O + 2e<sup>-</sup></del><br><del>CO + O<sup>2-</sup> → CO<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup></del> |
| Brenngas         | H <sub>2</sub>                                                                   | H <sub>2</sub>                                                                  | H <sub>2</sub> / CO                                                                                       | H <sub>2</sub> / CO                                                                                                                             |

# Zink-Kohle-Batterie

- Wasser auf der rechten Seite der Anodenreaktion?



- Summe der Stoffe links gleich Summe der Stoffe rechts
- Summe der Ladungen links gleich Summe der Ladungen rechts
- Problem mit der obigen Gleichung: Ladungen passen nicht
  - $\text{Zn} + 2\text{NH}_3 + 2\text{Cl}^- \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

# Ladungstransport in Ionen-/Elektronenleitern

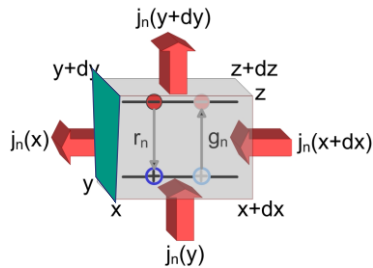
## Kontinuitätsgleichung zur Bilanzierung von Strömen

### 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,  $m^3/s$ )  
Bsp. Zellen mit Konvektion: Flusszellen, alkalische Brennstoff-Zellen mit Elektrolytregenerierung
- Elektrolyt meist stillstehend ( $u = 0$ )  $\rightarrow$  kein Transport durch Konvektion:  $j_{ion,conv} = u \cdot c_{ion} = 0$

# Übung 4, A3b: Andere Lösung

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  $\sigma_{ion} = 1 \text{ S m}^{-1}$ .

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

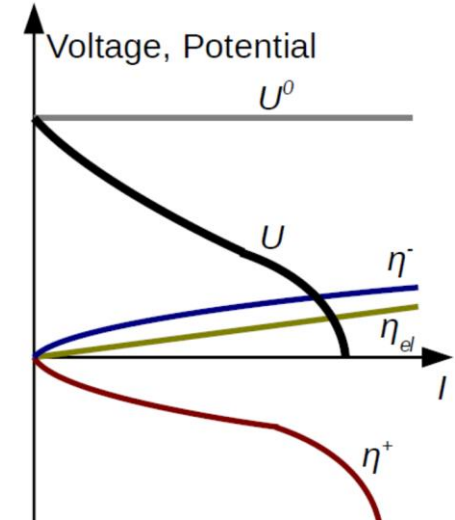
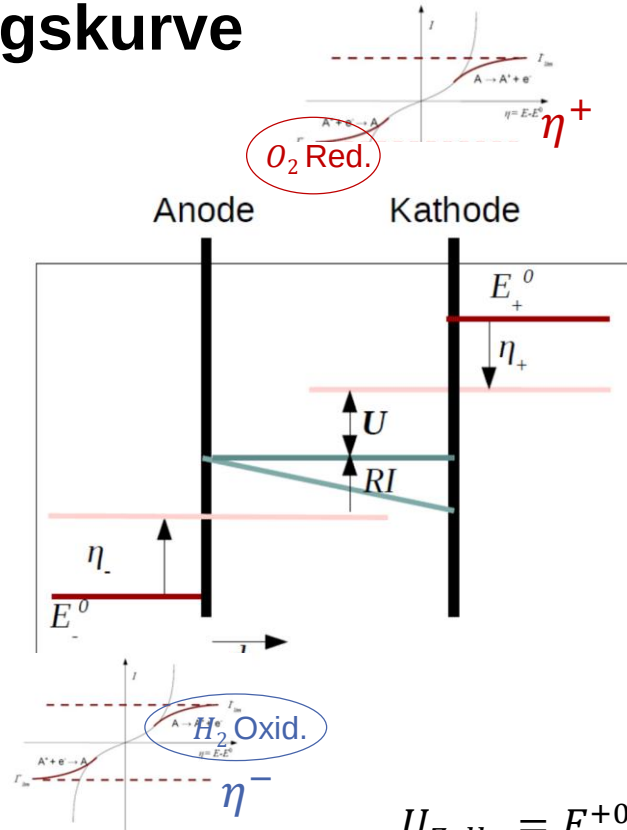
$$j_{ion} = \left( -1 \cdot 96485,3 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \frac{0,67 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,1 \text{ mm}} - 1 \frac{\text{S}}{\text{m}} \cdot \frac{10 \text{ mV}}{0,1 \text{ mm}} \right) \cdot \frac{0,7}{6}$$

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



# Die Strom-Spannungskurve

- Brennstoffzellen werden zur Stromproduktion verwendet, d.h.  $I > 0$ ,  $U^0 > U > 0$
- Der Bereich des exponentiellen Spannungsverlustes bei geringen Strömen wird dominiert durch Überspannungsverluste und wird **Aktivierungsbereich** genannt.
- Diesem Bereich folgt ein relativ **linearer Spannungsverlust**
- Bei hohen Strömen ist der Reaktanden- und Produkttransport nicht mehr ausreichend -> **Transportlimitierung**
  - Starker, nichtlinearer Anstieg von Überpotentialen
  - Einbruch der Zellspannung
- Der maximale Strom wird limitierender Strom  $I_{lim}$  genannt
- **Der nichtlineare Spannungsverlust bei hohen Strömen &  $I_{lim}$**  werden stark durch den **Reaktandentransport** beeinflusst.



$$U_{Zelle}^0 = E^{+0} - E^{-0}$$

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

# Übung 2

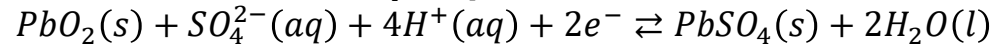
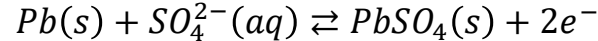
- Berechnen Sie die Stromdichte  $j$  einer  $Pt_{(s)} | H_{2(g)}, H_{(aq)}^+$  Elektrode bei einer Temperatur von 298 K und Überspannungen von a) 5 mV, b) 0,1 V und c) 0,3 V. Tragen Sie diese Überspannung anschließend logarithmisch über der Stromdichte auf. Die Austauschstromdichte ist  $j_0 = 0,79 \frac{mA}{cm^2}$ , Durchtrittsfaktor  $\alpha = 0,5$ . Nehmen Sie Aktivitäten für  $H_2$  und  $H^+$  von 1 an.
  
- Bei dem Teil a) nehmen wir  $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$  an. Woher weiß man das so intuitiv?
  - Höhere stöchio. Koeffizienten unwahrscheinlich (siehe Kinetik)
  - In diesem Fall grundsätzlich kein Einfluss, da Aktivitäten von 1 ☺
  
- Bei dem Teil b) welchen Wert für  $j$  nehmen wir zur Berechnung von  $j_0$  an ? Wenn ich es richtig sehe war das der Wert aus Teil a)  $j = 0.79 mA cm^{-2}$ 
  - Die Austauschstromdichte musste nicht berechnet werden...

# Butler-Volmer Gleichung (Übung 2, Folie 21)

- Bei der Anwendung der Gleichung für die Kathode (Folie 21) wird dabei der zweite Term der Gleichung verwendet, obwohl dieser zuvor aufgrund  $j \gg j_0$  gestrichen wurde. Warum? Welche Spezies müssen dort eingesetzt werden? Die oxidierten? Dann müssten doch  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{H}^+$  eingesetzt werden. In der Lösung wird aber nur eine einzelne Spezies eingesetzt.

# Recap: Übung 2 – Butler-Volmer Gleichung

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

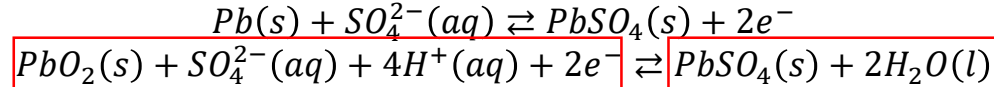


Die zugehörigen Standardruhepotentiale sind  $E^{+00} = 1.685\text{ V}$  und  $E^{-00} = -0.356\text{ V}$ .

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

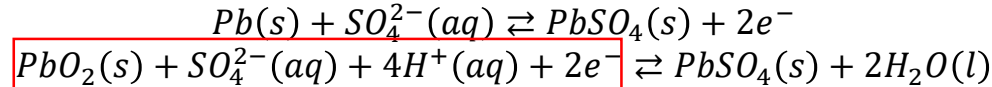
Ruhepotential Kathode:  $PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

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

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

# 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:

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

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

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

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

# Elektrolyse 1/2

- Könnten Sie bitte nochmal genauer auf die Elektrolyse eingehen. Das heißt wie wir uns in der Vorlesung/Übung Strom u. Spannungskurve bei der Brennstoffzelle (oder im Brennstoffzellenbetrieb) angeschaut haben. Da bei geht es mir besonders darum, **ob die Verluste (Aktivierungs/ohmsche/Diffusionsverluste) sich genau gleich verhalten** und somit auch der Spannungsverlauf (gespiegelt + verschoben).
- Ebenfalls wäre nochmal interessant zu wissen, welche Zelle direkt für eine Elektrolyse zu Nutzen ist bzw. ob die Betriebsparameter sich genau zu verhalten wie im Brennstoffzellenbetrieb.

# Theorie: 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:

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

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

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

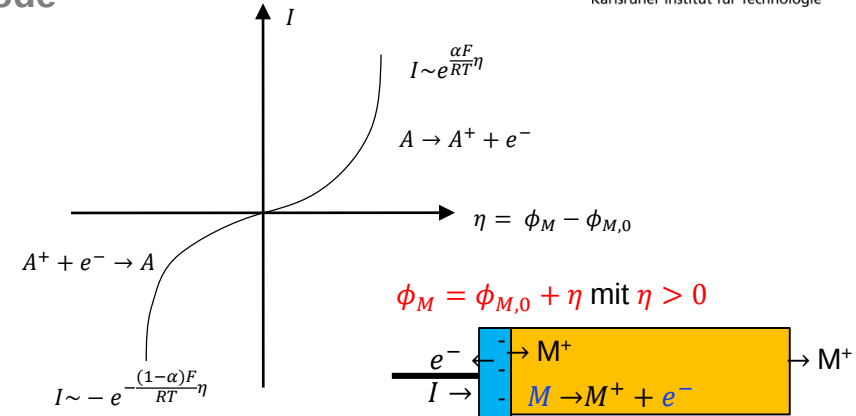
- Wegen  $\underbrace{j_{ox,0}}_{z F r_{ox,0}} = \underbrace{j_{red,0}}_{z F r_{red,0}} = j_0 = z F k_{rkt} \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\#}{RT}\right)$  erhalten wir

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  $\eta$**
- 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<sup>-</sup>-Freisetzung) an Elektrode!

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



# Elektrolyse 2/2

- Elektrolyse mit PEM und AFC direkt möglich
  - Anpassung der Betriebsparameter
  - Anpassung des Zelldesigns aufgrund von Gasentwicklung
  - Randnotiz: Elektrochemische Druckerhöhung statt Kompressorarbeit bei Methanreformierung
- Analogon zur Elektrolyse in der Übung: Laden eines Bleiakkus
  - Anode (Oxidation) und Kathode (Reduktion) sind beim **Ladevorgang** ggü. dem Entladevorgang vertauscht!
  - Verluste im Elektrolyt **erhöhen** die notwendige Ladespannung!
  - Wichtig für Butler-Volmer-Vereinfachung: Die dominante Reaktion (Vorwärts-/Rückwärtsreaktion) in der Gleichung ist nun die jeweils andere.

# Übung 5 A3

- Kann es sein, dass die Tabelle mit den Standardpotentialen fehlerhaft ist? In der Lösung wird das  $z$  von Magnesium gleich 2 gesetzt, während die Tabelle auf ein  $z$  von 1 schließen lassen würde.
- In der Tat unerwartet für wässrige Lösung.
- Es gibt zwar Komplexe mit  $\text{Mg}^+$  Kationen, diese sind allerdings nicht relevant für unsere Berechnungen.

|                                                |                                                                  |         |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------|
| $\text{Na}/\text{Na}^+$                        | $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$          | -2,7109 |
| $\text{Mg}/\text{Mg}^+$                        | $\text{Mg}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$          | -2,375  |
| $\text{Al}/\text{Al}^{3+}$                     | $\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$     | -1,706  |
| $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$                     | $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$     | -0,7628 |
| $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$                     | $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$     | -0,409  |
| $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}$                     | $\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$     | -0,4026 |
| $\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$                     | $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$     | -0,23   |
| $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}$                     | $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$     | -0,1263 |
| $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$                     | $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$     | +0,3402 |
| $\text{Ag}/\text{Ag}^+$                        | $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$          | +0,7996 |
| $2 \text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$                 | $\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg}$ | +0,7961 |
| $\text{Au}/\text{Au}^+$                        | $\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$          | +1,42   |
| $\text{Pt}/\text{H}_2, \text{H}_{\text{aq}}^+$ | $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$      | 0       |

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

# Übung 4 Hausaufgabe 1/2

- Müsste  $a$  unbekannt nicht  $= \exp(UZF/RT)$  sein? Oder übersehe ich was?

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

$$\ln \left( \frac{UzF}{RT} \right) = a_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{unbekannt}} = 1,5245; c_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{unbekannt}} = 1,5245 \cdot 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

- Korrekt. Der Logarithmus nach der Umformung ist falsch. Für realistische Ergebnisse wurde die Aufgabe angepasst.

# Übung 4 Hausaufgabe 2/2

- 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:

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

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:  $U = 30 \text{ mV} = E_{\text{unbekannt}}^0 - E_{\text{bekannt}}^0 = \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{unbekannt}}}{0,1} \right)$

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

# Übung 2 – Hausaufgabe Austauschstromdichte

Bei Teilaufgabe b) der Hausaufgabe Austauschstromdichte aus Übung 2 musste man bestimmen, ob die Tafel-gleichung verwendet werden kann.

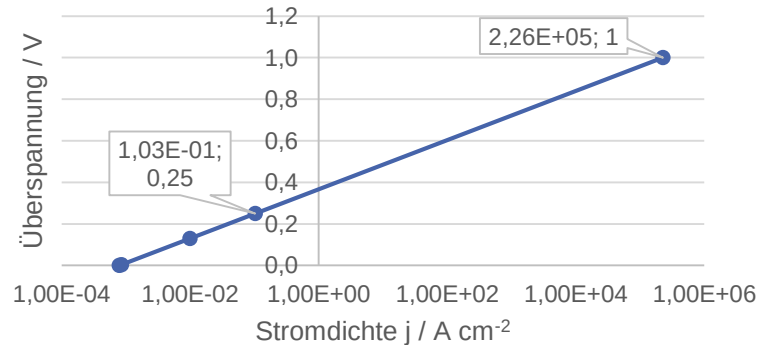
- 1. Wurde in der Lösung j mit der Tafel-gleichung oder mit der normalen Butler-Volmer Gleichung bestimmt?
  - Tafelgleichung -> siehe linearer Verlauf bei 0 V
- 2. Die Näherung der Butler Volmer Gleichung durch die Tafel-gleichung wird für  $j \gg j_0$  als hinreichend genau angenommen. Um welchen Faktor müsste j in der Klausur größer als  $j_0$  sein, damit die Tafel-gleichung verwendet werden darf.
  - Diskussion anhand folgender Aufgabe

# 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  $\alpha$ , 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.

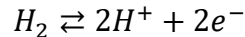
a) Berechnen Sie  $j_0$  und  $\alpha$ , indem Sie die Butler-Volmer-Gleichung vereinfachen.

Überpotential in Butler-Volmer-Gleichung:

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

Vereinfachung für  $j \gg j_0$ :

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



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

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

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

# Hausaufgabe

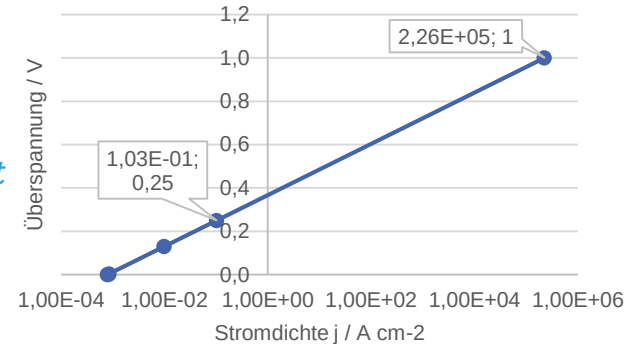
## Austauschstromdichte

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  $\alpha$ , indem Sie die Butler-Volmer-Gleichung vereinfachen.

Überpotential in Butler-Volmer-Gleichung:

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



Ablesen der Werte:

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

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

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

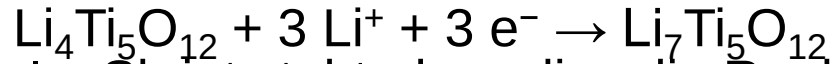


# Übung 1 A1a)

- Die Standardruhespannung kann auf unterschiedlichen Wegen berechnet werden.
- 1) Elektrochemische Spannungsreihe:  $U^{00} = E^{+00} - E^{-00}$
- 2) Standard Gibbs-Enthalpie:  $U^{00} = \Delta^r G^0 / zF$

# Lithium-Titanat-Akkumulator

- In Kapitel 4.2 Folie 2 wird die Reaktion für Lithium-Titanat vorgestellt:



Im Skript steht, dass dies die Reaktion an der Anode sein soll, was eigentlich nicht sein kann, da  $\text{Li}^+$  verbraucht wird statt erzeugt.

Wie sieht dann die Reaktion an der Kathode aus, die hierzu gehört? Die beiden genannten Kathodenreaktionen kommen nämlich nicht in Frage, da kein  $\text{Li}^+$  entsteht. Müsste die genannte Reaktion nicht ohnehin die Kathodenreaktion sein zur zugehörigen Anodenreaktion:  $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$ ?

- Entscheidend ist das Halbzellpotential sowie der Lithiierungsgrad.
- Anschaulich: Wenn beide Halbzellen vollständig lithiiert sind, kann kein Lithium mehr eingelagert werden.