

Übung 13: Zusatzübung

HS 2019

Assistent: Eric Winter
E-Mail: eric.winter@psi.ch

Wichtig – bitte lesen:

Liebe Studierende, bitte beachten Sie:

- Da diese Übung zum Ende der Vorlesung ausgegeben wird, ist kein Termin für eine Präsenzübung angesetzt. Bitte senden Sie Ihre Lösungen bis spätestens **10.01.2020** eingescannt per E-Mail oder per Post an mich. Die Adresse finden Sie in der Fusszeile.
- Versehen Sie alle Seiten mit Ihrem Namen sowie E-Mail- bzw. Postadresse, damit ich Ihnen die Korrektur zukommen lassen kann.
- Verwenden Sie, sofern praktikabel, SI-Einheiten für Ihre Berechnungen. Wenn Sie sich mit Ihrem Ergebnis unsicher sind, hilft oftmals eine Einheitenbetrachtung zur Fehlerbereinigung.

Viel Erfolg und frohe Festtage!

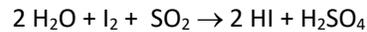
Aufgabe 1 – Korrosion

Ein älteres Brückenbauwerk über die Limmat wurde kürzlich auf seine Stabilität überprüft. Hierbei wurde an einem gusseisernen Pfeiler, der vom (relativ sauerstoffreichen) Flusswasser umspült wird, starke Korrosion festgestellt. Um zu beobachten, wie hoch das Ausmass der Korrosion ist, wurde unter Wasser eine Elektrode angebracht, die die auftretenden Korrosionsströme misst. Hierbei wurde im Mittel ein Strom von 172 μA gemessen.

- Berechnen Sie zunächst wie viel Millimeter Eisen pro Jahr korrodieren. Denken Sie zunächst darüber nach, welche Redoxprozesse stattfinden. Hinweis: Nehmen Sie an, dass die Elektrode eine Messoberfläche von 1 cm^2 hat.
- Zu Beginn der Messung wies der Pfeiler noch einen Durchmesser von 20 cm auf. Die Stabilität der Brücke ist gefährdet, wenn der Durchmesser 18 cm unterschreitet. Unter der Annahme, dass die Korrosion überall gleichmässig erfolgt, wann sollte der Pfeiler ausgetauscht werden?
- An einem vergleichbaren Bauwerk über eine Meeresbucht wurde eine deutlich höhere Korrosionsrate beobachtet. Diskutieren Sie, weswegen Korrosionsprozesse in Salzwasser schneller stattfinden.
- Überlegen Sie sich eine denkbare Strategie, um die Korrosion des Eisens zu verhindern oder zumindest deutlich zu verlangsamen.

Aufgabe 2 – Karl-Fischer-Titration

Die Karl-Fischer-Titration ist ein coulometrisches Verfahren, um den Restwassergehalt zu bestimmen. Hierbei läuft bei Anwesenheit von Wasser folgende Reaktion ab:



wobei das erforderliche Iod *in situ* durch die anodische Oxidation von Iodid erzeugt wird.

Bei der Herstellung von Batterieelektrolyten wird die Karl-Fischer-Titration zur Qualitätskontrolle eingesetzt. So muss die Wasserkonzentration bei dem Elektrolyten LP47 unter 1.5 mM liegen, damit eine Produktionscharge freigegeben werden kann.

- a) Bei der Untersuchung einer Probe von 2 mL LP47 mit einem Strom von 5.13 mA wurde der Endpunkt der Titration nach 94 s erreicht. Kann die Charge freigegeben werden?

Aufgabe 3 – Standardwasserstoffelektrode

Gegeben sei eine Standardwasserstoffhalbzelle ($\text{Pt} / \text{H}_{2(\text{g})} / \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$) mit einer Elektrodenoberfläche von $A=10 \text{ cm}^2$.

- a) Bei einer Temperatur von 25°C hat die Platinelektrode eine Austauschstromdichte von 7.0 A/m^2 . Welche Überspannung erwarten Sie bei einem Strom von 16.2 mA ?
Hinweis: Bedenken Sie bei der Berechnung, dass eine hohe Austauschstromdichte vorliegt.
- b) Es gilt $E_{\text{tot}} = E_0 - \sum_n |\eta_n| - i \sum_n |R_n|$, wobei im vorliegenden System lediglich Verluste durch Durchtrittsüberspannung auftreten. Auf wie viel Prozent des Standarddrucks müssten Sie die H_2 -Zufuhr absenken, um die Überspannung zu kompensieren?

Aufgabe 4 – Batterien

Für einen Lithium-Ionen-Akku mit hoher Energie soll ein neuartiges Kathodenmaterial, NCM-85, eingesetzt werden. Dieses hat die Summenformel $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$. Für die Auslegung der Zelle sollen nun einige Berechnungen gemacht werden.

- a) Welche spezifische Ladung hat das eingesetzte Kathodenmaterial?
- b) Für die Verwendung in einem Handyakku soll eine Batteriekapazität von 4000 mAh erzielt werden. Wie viel g Kathodenmaterial benötigen Sie, wenn davon ausgegangen wird, dass von der spezifischen Ladung etwa 75% realistisch nutzbar sein werden? Es soll hierbei davon ausgegangen werden, dass der limitierende Faktor für die Batteriekapazität nur die Kathode ist.
- c) Mit dem Kathodenmaterial wurden Testzellen hergestellt, die als Anode Lithium-Metall enthalten. Bei einigen Zellen wurde vorzeitig ein Kurzschluss gemessen, weswegen diese eingehend unter einem Rasterelektronenmikroskop untersucht wurden. Hierbei wurde

festgestellt, dass Verästelungen auf der Metalloberfläche, sogenannte Dendriten, den Separator durchbrochen haben. Die Dendritenbildung wurde hierbei vor allem dort beobachtet, wo auf der gegenüberliegenden Kathodenseite grössere Partikel in den Elektrolyten hinausragten. Können Sie schematisch erklären, welcher Effekt die Bildung der Dendriten begünstigt haben dürfte?

- d) Wieso wird für den Akku nicht Lithiumeisenphosphat (LFP), das im Vergleich zu NCM-85 wesentlich stabiler ist, verwendet? Begründen Sie!

Aufgabe 5 – Chlor-Alkali-Elektrolyse

Ein wichtiger grosstechnischer Prozess zur Darstellung der Grundchemikalien Chlor und Natronlauge ist die Chlor-Alkali-Elektrolyse. Das inzwischen überwiegende Verfahren ist hierbei das sogenannte Membranverfahren, das im Gegensatz zum herkömmlichen Amalgamverfahren ohne Quecksilber auskommt und dabei unter geringerem Energieeinsatz die gleiche Produktqualität liefert.

- a) Skizzieren Sie grob den Aufbau der Elektrolysezelle im Membranverfahren. Zeigen Sie, welche Halbzellenreaktionen stattfinden.
- b) Zur Darstellung von Chlorgas wird typischerweise Reinsole mit einer Konzentration von $310 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ zugeführt. Im Katholyt liegt Natronlauge mit einer Konzentration von $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ vor. Welche Zellspannung erwarten Sie bei einer Temperatur von $57 \text{ }^\circ\text{C}$? Hinweis: Nehmen Sie an, dass Überspannungen und Widerstände vernachlässigbar sind und NaCl in Lösung einen Aktivitätskoeffizienten von $f = 0.9$ besitzt.
- c) Wieso ist es wichtig, dass die zugeführte Sole besonders rein ist?