

Lösung zur Übung 8 – Stromdichteverteilung & Elektrochemisches Engineering

Nr. 1: Stromdichte und poröse Elektrode (10 pt)

a) $j = i / A$ wobei i dem Strom entspricht und A der Elektroden(ober)fläche. (1 pt)

b) (4 pt)

Material	1	2	3	4
Strom i [A]	1.25	2.5	5	10
Spezifische Oberfläche A [cm ²]	0.5	1	2	4
Aktivität pro Masse [A/g]	1.25	2.5	5	10
Stromdichte oder Aktivität pro spezifischer Oberfläche [A/cm ²]	2.5	2.5	2.5	2.5

i) Beim Material 4 wurde der höchste Strom gemessen, was bedeutet, dass dieses Material die höchste elektrokatalytische Aktivität normiert mit der Masse m hat, da in jeder Messung die gleiche Masse m verwendet wurde. Die Angabe der elektrokatalytischen Aktivität normiert mit der Masse m ist eine sehr praktische Methode, da die Masse m oft einfacher messbar ist als die spezifische Oberfläche. Zudem können finanzielle Aspekte einfacher berücksichtigt werden, da man ein Material pro Masse z.B. pro kg bezahlt und nicht pro Fläche. (1 pt)

ii) Die Stromdichte oder Aktivität pro spezifische Oberfläche ist in allen vier Materialien die gleiche. (1 pt)

iii) Da die Stromdichte für alle Materialien identisch ist und daher der gemessene Strom grösser wird mit einer grösseren Oberfläche des Katalysators, folgen wir daraus, dass die elektrochemische Reaktion an der Oberfläche des Katalysators abspielt. Genauer gesagt, die Reaktion findet an der Grenzfläche zwischen dem Katalysator und dem Elektrolyten statt. (1 pt)

iv) Da die Materialien alle die gleiche Stromdichten haben, jedoch unterschiedliche Aktivitäten, wenn sie mit der Masse normiert wird, können wir davon ausgehen, dass alle Materialien chemisch identisch sind. Sie unterscheiden sich nur bezüglich ihrer Oberfläche/Morphologie. Da bei gleicher Masse unterschiedliche spezifischen Oberflächen gemessen werden, kann es gut sein, dass die Materialien/Nanopartikel sich nur bezüglich ihrer Partikeldurchmesser unterscheiden. Denn je kleiner der Durchmesser, desto grösser ist das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen für eine Kugel oder hier für ein kugelförmiges Nanopartikel. Dies bedeutet, dass prozentual mehr Atome sich an der Oberfläche der Partikel befinden, wenn der Partikeldurchmesser kleiner ist und daher sich prozentual mehr Atome des Katalysators an der elektrochemischen Reaktion beteiligen können. Den nur Atome an der Oberfläche sind und mit dem Elektrolyten in Kontakt sind, können sich an der elektrochemischen Reaktion beteiligen. Anders ausgedrückt, alle Atome haben die gleiche elektrokatalytische Eigenschaft, der Unterschied in den verschiedenen Materialien in dem gemessenen Strom, kommt daher, dass unterschiedlich viele Atome tatsächlich an der

elektrokatalytischen Reaktion teilnehmen. Daraus folgern wir, dass mit einer Minimierung des Partikeldurchmessers die Aktivität des Materials, normiert durch die Masse m , weiter steigern lässt. Zusätzlich kann die Aktivität pro Masse auch gesteigert werden, indem die Porosität bei gleichbleibendem Partikeldurchmesser erhöht wird. Die Aussage gilt nur solange die Oberfläche des Katalysator der mit Elektrolyten in Kontakt ist, damit vergrössert werden kann. **(1 pt)**

c) **(3 pt)**

Material	5	6	7	8
Strom i [A]	1.25	2.5	5	10
Masse m [g]	0.5	1	2	4
Aktivität pro Masse [A/g]	2.5	2.5	2.5	2.5
Stromdichte oder Aktivität pro spezifischer Oberfläche [A/cm ²]	1.25	2.5	5	10

i) Alle Materialien besitzen die gleiche Aktivität normiert mit der Masse. **(1 pt)**

ii) Material 8 hat die höchste Stromdichte oder Aktivität normiert mit der spezifischen Oberfläche. **(1 pt)**

iii) Da die Materialien alle unterschiedliche Stromdichten ergeben, schliessen wir daraus, dass die Materialien pro Atom, die sich an der Oberfläche und damit aktiv an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen können, unterschiedliche effizient sind. Daher können wir davon ausgehen, dass die Materialien chemisch unterschiedlich sind und somit aus unterschiedlichen Atomen bestehen. Zudem könnte Material 6 identisch sein mit dem Material 2 aus der Aufgabe Nr. 1 b), da sie die gleichen Aktivitäten normiert mit der Masse m oder spezifischen Oberfläche A haben. Diese Aufgabe soll verdeutlichen, dass nicht nur die Partikelgrösse wie in Nr. 1 b) sondern auch die intrinsische elektrokatalytische Eigenschaft optimiert werden kann um Katalysatoren effizienter zu machen. Hier würde man versuchen die Partikelgrösse von Material 8 mit der höchsten Stromdichte weiter zu verkleinern um den besten Katalysator zu erhalten. Auch hier kann die Aktivität pro Masse gesteigert werden, indem die Porosität bei gleichbleibendem Partikeldurchmesser erhöht wird. Die Aussage gilt jedoch nur solange die Oberfläche des Katalysator der mit Elektrolyten in Kontakt ist, damit vergrössert werden kann. **(1 pt)**

d) Der Strom hängt direkt von der totalen Oberfläche der Elektrode ab. Um verschiedene Materialien vergleichen zu können, normiert man Grössen wie Strom oder Widerstand (direkt abhängig von der Distanz) um sie Dimensionsunabhängig zu machen. Solche normierte Grössen beschreiben intrinsische Materialeigenschaften und vereinfachen Vergleiche zwischen unterschiedlichen Materialien selbst wenn die Dimensionen (Fläche, Masse, Distanzen, ...) in den Messungen unterschiedlich waren. **(1 pt)**

e) Die Lösung ist im Vorlesungsskript auf S. 227 dargestellt. Das elektroaktive Material ist der Katalysator. Der Binder oft ein Polymer hilft, dass alle verwendete Komponenten zusammenhalten. Leitfähigkeitskomponente helfen die elektrische so wie teilweise ionische Leitfähigkeiten des elektroaktiven Materials zu verbessern. Sie verkürzen im Prinzip die Wege für Ionen oder Elektronen vom Elektrolyten oder elektrischen Leitungen zu den Katalysatoren. Der Rest der porösen Elektrode besteht aus elektrolytgefüllten Poren. Dadurch wird die hohe Oberfläche des Katalysators optimal mit dem Elektrolyten benetzt, denn eine grosse Oberfläche eines Katalysators hilft wenig, wenn der Elektrolyt keinen Zugang dazu hat. **(1 pt)**

Nr. 2: Stromdichteverteilung (10 pt)

a) (3 pt)

	Elektrodenpolarisation ($\eta_A + \eta_C$)	Potentialabfall im Elektrolyten ($ j \cdot l \cdot \rho_E$)
Primäre Stromdichteverteilung	—	η_{IR}
Sekundäre Stromdichteverteilung	η_{ct}	η_{IR}
Tertiäre Stromdichteverteilung	$\eta_{ct} + \eta_{conc.}$	η_{IR}

b) (5 pt)

i) Die Spannung zwischen zwei Elektroden ist wegunabhängig und daher konstant, weil das Potential innerhalb einer Elektrode konstant und nicht ortsabhängig ist. Das bedeutet, dass die Überspannung für die beiden Pfade 1 und 2 in der Abbildung auf S. 255 identisch ist. Da in der primären Stromverteilung die Elektrodenpolarisation verglichen mit dem Potentialabfall im Elektrolyten vernachlässig klein ist, darf $|j_x| \cdot l_x \cdot \rho_E > \eta_x = \eta_{x,A} + \eta_{x,C} \approx 0$ mit $x = 1$ oder 2 und somit $0 = \eta_1 = \eta_2$ angenommen werden darf, wobei $|j| \cdot l \cdot \rho_E = \eta_{IR} \stackrel{def}{=} i \cdot R$ gilt. Da die Überspannung in beiden Pfaden 1 und 2 identisch ist, und die einzige Überspannung die existiert in beiden Fällen der Ohm'sche ist, ist die Annahme $i_1 \cdot R_1 = i_2 \cdot R_2$ gerechtfertigt. Ein konstanter spezifische Widerstand ρ im Elektrolyten bedeutet, dass der Widerstand R_x grösser wird, sobald die Länge des Pfades zwischen den beiden Elektroden grösser wird. In der Abbildung auf S. 255 ist eindeutig zu sehen, dass der Pfad 2 länger ist als Pfad 1 und dadurch gilt $R_1 < R_2$. Daraus können wir folgern, dass $i_1 > i_2$ gelten muss, da der Ohm'sche Überspannung in beiden Pfaden gleich ist ($i_1 \cdot R_1 = i_2 \cdot R_2$). (3 pt)

ii) Der spezifische Widerstand ρ ist immer noch konstant und identisch wie in i), weil sie eine Materialkonstante ist und weil das Elektrolyten Material nicht ausgetauscht wurde. Zudem sind die Distanzen die beiden Pfade immer noch identisch. Daraus folgt, dass $R_{1,i} = R_{1,ii}$ und $R_{2,i} = R_{2,ii}$ gilt. Zudem darf in der sekundären Stromdichteverteilung die Elektrodenpolarisation nicht mehr vernachlässigt werden ($|j_x| \cdot l_x \cdot \rho_E \approx \eta_x$). Da die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Elektroden identisch ist wie in i) muss gelten, dass $i_{1,i} \cdot R_{1,i} = i_{1,ii} \cdot R_{1,ii} + \eta_{1,ii}$ und $i_{2,i} \cdot R_{2,i} = i_{2,ii} \cdot R_{2,ii} + \eta_{2,ii}$. Da $\eta_{1,ii}$ und $\eta_{2,ii}$ positive Zahlen sind, folgern wir daraus, dass $i_{1,i} \cdot R_{1,i} > i_{1,ii} \cdot R_{1,ii}$ und $i_{2,i} \cdot R_{2,i} > i_{2,ii} \cdot R_{2,ii}$ gelten muss. Da wie bereits erwähnt die Widerstände in i) und ii) identisch sind, muss gelten dass $i_{1,i} > i_{1,ii}$ und $i_{2,i} > i_{2,ii}$. Dadurch schliessen wir das $i_{total, i} > i_{total, ii}$ und somit werden bei der primäre Stromdichteverteilung höhere Ströme gemessen, als bei der sekundären. Das macht durchaus Sinn, da wir bereits wissen von S. 178 in Vorlesungsskript, dass Ohm'sche Überspannungen bei grösseren Strömen deutlich grösser werden als die Durchtrittsüberspannung. (2 pt)

c) Die Konzentration ist am Anfang maximal und somit ist auch der gemessene Strom maximal. Dann nimmt die Konzentration der Reaktanden mit der Länge der Zelle ab, weil sie an der Elektrode konsumiert werden und erreicht ein Minimum am Ender der Zelle. Der Verlauf ähnelt daher stark dem Verlauf des Stromes der tertiären Stromdichteverteilung über die Länge der Zelle und zeigt die Abhängigkeit dieses Stromdichteverteilungstypen von der Konzentration der Reaktanden. (2 pt)

