

## 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.

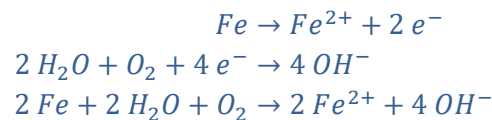
Viel Erfolg und frohe Festtage!

### 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  $\mu\text{A}$  gemessen.

- a) 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  $\text{cm}^2$  hat.

Aufstellen der Redoxgleichung:



Es folgt also für die Oxidation von Eisen:  $z = 2$ . Zunächst wird nun aber aus dem Strom die Stromdichte berechnet:

$$j = \frac{172 \times 10^{-6} \text{A}}{1 \text{cm}^2} = 1.72 \times 10^{-4} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Für den Teilchenstrom existieren zwei Gleichungen (I) und (II):

$$j = \frac{j}{zF} \quad (I)$$

$$j = \frac{d \cdot \rho_{Fe}}{t \cdot M_{Fe}} \quad (II)$$

Diese beiden Gleichungen können gleichgesetzt und nach  $d$  aufgelöst werden, um die Korrosionsrate pro Jahr zu erhalten.

$$\begin{aligned} \frac{j}{zF} &= \frac{d \cdot \rho_{Fe}}{t \cdot M_{Fe}} \\ d &= \frac{t \cdot M_{Fe} \cdot j}{\rho_{Fe} \cdot z \cdot F} \\ &= \frac{(3600 \cdot 24 \cdot 365) \frac{s}{Jahr} \cdot 55.85 \frac{g}{mol}}{7.87 \frac{g}{cm^3} \cdot 2 \cdot 96485 \frac{C}{mol}} \\ &= 2 \text{ mm/Jahr} \end{aligned}$$

- b) 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?

Aus Aufgabe a) ergibt sich eine Korrosionsrate von 2 mm/a. Da überall gleichmässig korrodiert, verringert sich der Durchmesser pro Jahr daher um 4 mm.

Bis der Pfeiler getauscht werden muss, verbleiben noch  $(200 - 180 \text{ mm}) = 20 \text{ mm}$  Metall, das korrodiert werden kann. Folglich ist ein Austausch in spätestens  $(20 \text{ mm} / 4 \text{ mm/Jahr}) = 5 \text{ Jahren}$  erforderlich.

- c) An einem vergleichbaren Bauwerk über eine Meeresbucht wurde eine deutlich höhere Korrosionsrate beobachtet. Diskutieren Sie, weswegen Korrosionsprozesse in Salzwasser schneller stattfinden.

Salzwasser korrodiert Eisen schneller als Süsswasser, da es eine höhere Leitfähigkeit besitzt und somit auch die Wanderung der Ionen stark begünstigt wird. Weiterhin können in Meerwasser noch andere korrosive Stoffe gelöst sein. Insbesondere Chloridionen wirken sich stark begünstigend auf Korrosionsvorgänge aus (Lochfrasskorrosion):



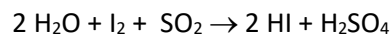
Diese Reaktion wirkt durch weitere lokale Absenkung des pH-Werts sehr begünstigend bzw. autokatalytisch.

- d) Überlegen Sie sich eine denkbare Strategie, um die Korrosion des Eisens zu verhindern oder zumindest deutlich zu verlangsamen.

Grundsätzlich gibt es hier mehrere Lösungen. Denkbare Antworten sind z.B. die Verwendung einer Beschichtung (Verzinkung), Anlegen eines Stroms oder Montage einer Opferanode. Für jede sinnvoll argumentierte Lösung wird ein Punkt vergeben.

## 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?

Aus der anodischen Oxidation von Iodid ergibt sich:



d.h.  $z = 1$ . Nun muss die Ladung (S. 75 des Skripts) berechnet werden.

$$Q = zF \frac{m}{M}$$

Berücksichtigt man die Definitionen für Stoffmenge und Konzentration

$$n = \frac{m}{M}$$

$$c = \frac{n}{V}$$

sowie

$$Q = i \cdot t$$

kann die Konzentration des Wassers berechnet werden mit:

$$\begin{aligned} c &= \frac{n}{V} = \frac{Q}{z \cdot F \cdot V} \\ &= \frac{i \cdot t}{z \cdot F \cdot V} \\ &= \frac{5.13 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot 94 \text{ s}}{1 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 2 \times 10^{-3} \text{ L}} \\ &= 2.5 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned}$$

Die Konzentration liegt daher über 1.5 mM und die Charge sollte verworfen werden.

## Aufgabe 3 – Standardwasserstoffelektrode

Gegeben sei eine Standardwasserstoffhalbzelle (Pt / H<sub>2(g)</sub> / H<sub>3</sub>O<sup>+</sup><sub>(aq)</sub>) mit einer Elektrodenoberfläche von A=10 cm<sup>2</sup>.

- a) Bei einer Temperatur von 25°C hat die Platinelektrode eine Austauschstromdichte von 7.0 A/m<sup>2</sup>. Welche Überspannung erwarten Sie bei einem Strom von 16.2 mA?  
*Hinweis:* Bedenken Sie bei der Berechnung, dass eine hohe Austauschstromdichte vorliegt.

Zunächst gesucht ist die Stromdichte  $j$ :

$$j = \frac{i}{A} = \frac{16.2 \times 10^{-3} \text{ A}}{1 \times 10^{-3} \text{ m}^2} = 16.2 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$$

Aus der linearen Näherung der Butler-Volmer-Gleichung folgt:

$$j = j_0 \cdot \frac{zF\eta_{CT}}{RT}$$

Da nach  $\eta_{CT}$  gesucht wird, stellt man die Formel um:

$$\begin{aligned} \frac{j}{j_0} &= \frac{zF\eta_{CT}}{RT} \\ \eta_{CT} &= \frac{j}{j_0} \cdot \frac{RT}{zF} \\ &= \frac{16.2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}}{7.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}} \cdot \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 29.7 \text{ mV} \end{aligned}$$

- b) Es gilt  $E_{tot} = E_0 - \sum_n |\eta_n| - i \sum_n |R_n|$ , wobei im vorliegenden System lediglich Verluste durch Durchtrittsüberspannung auftreten. Auf wie viel Prozent des Standarddrucks müssten Sie die H<sub>2</sub>-Zufuhr absenken, um die Überspannung zu kompensieren?

Da  $E_{tot} = E_0 - \sum_n |\eta_n| - i \sum_n |R_n|$  gilt, muss ein Zellpotential  $E_0$  von 29.7 mV erreicht werden.

Die Gleichung von S. 124 kann hierfür verwendet werden:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}}$$

Da  $E^0(\text{H}_2/\text{H}^+) = 0 \text{ V}$ , kann die Gleichung umgestellt werden nach:

$$\begin{aligned} \frac{E \cdot F}{RT} &= \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}} \\ \exp\left\{\frac{E \cdot F}{RT}\right\} &= \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}} \\ p_{\text{H}_2} &= \left[ \exp\left\{-\frac{E \cdot F}{RT}\right\} \right]^2 = 0.0989 \text{ atm} \approx 0.1 \text{ atm} \end{aligned}$$

## 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?

Die spez. Ladung in  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  berechnet sich über folgende Formel:

$$Q_{th} = \frac{zFm}{M}$$

Zuerst muss die molare Masse von NCM-85 berechnet werden:

$$\begin{aligned} 1 \cdot M_{Li} &= 1 \cdot 6.94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ +0.85 \cdot M_{Ni} &= 0.85 \cdot 58.69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ +0.10 \cdot M_{Co} &= 0.10 \cdot 58.93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ +0.05 \cdot M_{Mn} &= 0.05 \cdot 54.94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ +2 \cdot M_O &= 2 \cdot 16.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= \underline{97.47 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \end{aligned}$$

Nun kann die spezifische Ladung berechnet werden nach:

$$\begin{aligned} Q_{th} &= \frac{zFm}{M} \\ &= \frac{1 \cdot 96485 \text{ As} \cdot \text{mol}^{-1}}{3600 \text{ s} \cdot \text{h}^{-1} \cdot 97.47 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= \underline{0.27498 \text{ Ah} \cdot \text{g}^{-1} = 274.98 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}} \end{aligned}$$

Dass das Resultat in  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  benötigt wird, sollte spätestens bei Teilaufgabe b) klarwerden.

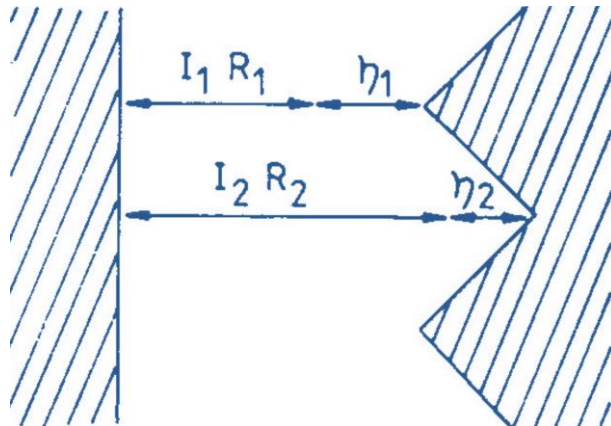
- b) Für die Verwendung in einem Handyakku soll eine Batteriekapazität von 4000 mAh erzielt werden. Wie viel g Kathodenmaterial benötigen Sie, wenn davon ausgegangen wird, dass von der spezifischen Ladung etwa 75% realistisch nutzbar sein werden? Es soll hierbei davon ausgegangen werden, dass der limitierende Faktor für die Batteriekapazität nur die Kathode ist.

Die in a) erhaltene spezifische Ladung kann nun verwendet werden, um die benötigte Masse an Kathodenmaterial zu berechnen. Es ist wichtig, hierbei den Faktor 0.75 zu berücksichtigen:

$$m_{CAM} = \frac{4000 \text{ mAh}}{0.75 \cdot 274.98 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}} = 19.4 \text{ g}$$

- 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?

Gesucht ist hierbei die Abbildung auf S. 254 im Skript zum Thema «Stromdichteverteilung».



Es soll schematisch angenommen werden, dass die aus dem Kathodenmaterial herausragenden Partikel sich so verhalten wie die abgebildete Elektrodenoberfläche. In diesen Regionen herrscht eine höhere Stromdichte. Eine höhere Stromdichte begünstigt, insbesondere an Defektstellen auf der Metalloberfläche, das Dendritenwachstum. Es ist also zu erwarten, dass vor allem dort vermehrt Dendriten zu beobachten sind.

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

Die Molmasse von Lithiumeisenphosphat liegt mit ca.  $157.7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  deutlich niedriger als die von NCM-85, woraus sich eine spezifische Ladung von nur  $170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  ergibt. Bei gleicher Batteriekapazität wäre also (unter der Annahme, dass ebenfalls 75% der spez. Ladung auch nutzbar sind) fast die doppelte Menge LFP erforderlich, ca. 31.4 g. In einer Handybatterie sind solche Gewichtsunterschiede durchaus kritisch.

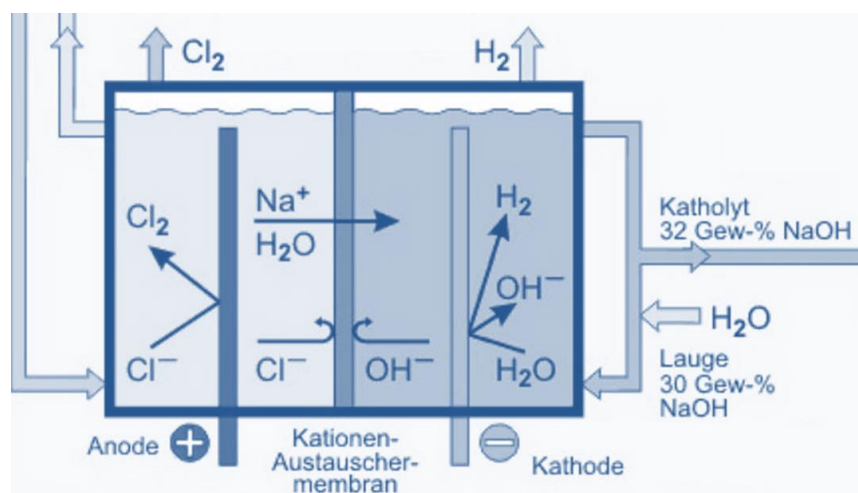
*In der Realität wäre die nutzbare Kapazität für LFP vermutlich sogar noch niedriger, da die Ladeschlussspannung des Materials bereits bei etwa 4 V liegt, wohingegen NCM-Materialien deutlich über 4.5 V liegen.*

## Aufgabe 5 – Chlor-Alkali-Elektrolyse

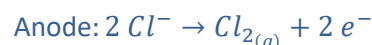
Ein wichtiger grosstechnischer Prozess zur Darstellung der Grundchemikalien Chlor und Natronlauge ist die Chlor-Alkali-Elektrolyse. Das inzwischen überwiegende Verfahren ist hierbei das sogenannte Membranverfahren, das im Gegensatz zum herkömmlichen Amalgamverfahren ohne Quecksilber auskommt und dabei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

- a) Skizzieren Sie grob den Aufbau der Elektrolysezelle im Membranverfahren. Zeigen Sie, welche Halbzellenreaktionen stattfinden.

Zunächst ist die Zelle analog Skript auf S. 280 zu skizzieren:



Die Halbzellenreaktionen ergeben sich durch Ablesen:



- 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.

Die Zellspannung kann mittels der Nernstgleichungen für die beiden Halbzellen berechnet werden. Es sind hierbei folgende Annahmen zu machen:

- Die Aktivität von Gasen  $a_{\text{Gas}} = 1$ .
- Die Aktivität von Wasser  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ .
- Die Aktivität der Reinsole  $a_{\text{NaCl}} = c_{\text{NaCl}} \cdot f_{\text{NaCl}}$ .
- Die Aktivität der Natronlauge (starke Base) ist gleich der Konzentration.

Es ergibt sich für die Aktivität der Reinsole zunächst:

$$a_{\text{NaCl}} = 0.9 \cdot \frac{c_{\text{NaCl}}}{c_0} = 0.9 \cdot \frac{310 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 4.77$$

Nernstgleichung für die Anode:

$$E = E^o + \frac{RT}{ZF} \ln \left( \frac{a_{\text{Cl}_2}}{[a_{\text{Cl}^-}]^2} \right) = 1.36 \text{ V} + \frac{8.314 \text{ Jmol} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 330 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \ln \left( \frac{1}{4.77^2} \right) = 1.32 \text{ V}$$

Nernstgleichung für die Kathode:

$$E = E^o + \frac{RT}{ZF} \ln \left( \frac{[a_{\text{H}_2\text{O}}]^2}{a_{\text{H}_2} \cdot [a_{\text{OH}^-}]^2} \right) = -0.83 \text{ V} + \frac{8.314 \text{ Jmol} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 330 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \ln \left( \frac{1^2}{1 \cdot 3^2} \right) = -0.86 \text{ V}$$

Es ergibt sich für die Zellspannung:

$$E_{\text{ges}} = E_A - E_K = 1.32 \text{ V} - (-0.86 \text{ V}) = \underline{2.18 \text{ V}}$$

c) Wieso ist es wichtig, dass die zugeführte Sole besonders rein ist?

Die im Verfahren verwendete Membran ist eine Ionentauschermembran. Andere Ionen als  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  würden zu unerwünschten Nebenreaktionen führen.  $\text{Ca}^{2+}$  beispielsweise fällt zusammen mit anderen Anionen auf der Kathodenseite (bzw. mit Silicaten in der Membran) aus und verstopft diese. Die Effizienz des Verfahrens würde so sehr schnell absinken.

Brinkmann, Thomas, et al. "Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Chlor-alkali." (2014).

Impurity	Source	Typical upper limit of brine specification	Effects	Mechanism
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	Salt	20 ppb	Ca: CE Mg: V	Ca: Precipitation with various anions near the cathode side of the membrane, precipitation with silica and iodine in the membrane Mg: Fine precipitation with $\text{OH}^-$ near the anode side of the membrane, precipitation with silica in the membrane
$\text{Sr}^{2+}$	Salt	0.1–4 ppm	CE, V	Precipitation with hydroxide on the cathode side of the membrane, precipitation with silica and iodine in the membrane
$\text{Ba}^{2+}$	Salt	0.05–0.5 ppm	CE, V	Very fine precipitation with iodine in the membrane, precipitation with silica in the membrane
$\text{Al}^{3+}$	Salt	0.1 ppm	CE, V	Precipitation with silica in the membrane, precipitation of calcium/strontium aluminosilicates near the cathode side of the membrane
$\text{Fe}^{3+}$	Salt, pipework, tank material, anti-caking agent	0.05–0.1 ppm <sup>(1)</sup>	V	Deposition on the cathode, precipitation with hydroxide on the anode side of the membrane or in the membrane (depending on pH of the brine)
$\text{Hg}^{2+}$	Parallel operation of mercury cell plant	0.2 ppm heavy metals	V	Deposition on the cathode
$\text{Ni}^{2+}$	Salt, pipework, tank material, cathode	0.2 ppm heavy metals	V	Deposition on the cathode, absorption in the membrane
$\text{ClO}_4^-$	Process side reactions	10 g/l (as $\text{NaClO}_3$ )	O	Chlorination of the ion-exchange resin
I (e.g. $\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}$ )	Salt	0.1–0.2 ppm	CE, V	Very fine precipitation with calcium, strontium or barium in the membrane, precipitation with sodium on the cathode side of the membrane
F <sup>-</sup>	Salt	0.5 ppm	V	Destruction of the anode coating
$\text{SO}_4^{2-}$	Salt, dechlorination with $\text{NaHSO}_3$	< 4–8 g/l (as $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	CE	Precipitation with sodium near the cathode side of the membrane, anode coating with barium
$\text{SiO}_2$ (e.g. $\text{SiO}_3^{2-}$ )	Salt	10 ppm	CE	Silica itself is harmless, but in the presence of magnesium, calcium, strontium, barium or aluminium, silicates can be formed (see above)
Suspended solids	Salt	0.5–1 ppm	V	Precipitation on the anode side of the membrane
Total organic carbon	Salt	1–10 ppm	V	Increased foaming, overplating

(<sup>1</sup>) Higher iron concentrations could be permissible in cases of non-acidified feed brine.  
NB: CE = current efficiency decreases; O = other effects; V = cell voltage increases.  
Source: [1, Ullmann's 2006], [23, BASF 2010], [72, Nishio 2011], [136, Asahi Kasei 2008], [146, Arkema 2009]