

Vorlesung 9

12.1.2015

Ionenleitung

2.5 Ionenleiter

Elektronische und ionische Leitfähigkeitsanteile

Die elektrische Leitfähigkeit σ eines Werkstoffes setzt sich additiv aus den Leitfähigkeitsanteilen aller beweglichen Ladungsträger k zusammen.

$$\sigma_{total} = \sum_k |z_k| \cdot e_0 \cdot [A_k] \cdot \mu_k = \underbrace{e_0 \cdot n \cdot \mu_n}_{\text{Elektronen}} + \underbrace{e_0 \cdot p \cdot \mu_p}_{\text{Löcher}} + \underbrace{\sum_{ion} |z_{ion}| \cdot e_0 \cdot [V_{ion}] \cdot \mu_{ion}}_{\sigma_{ion}}$$

σ : Elektrische Leitfähigkeit

$[A_k]$: Konzentration der Ladungsträger k

$|z_k|$: Ladungszahl des Ladungsträgers k

μ_k : Beweglichkeit des Ladungsträgers k

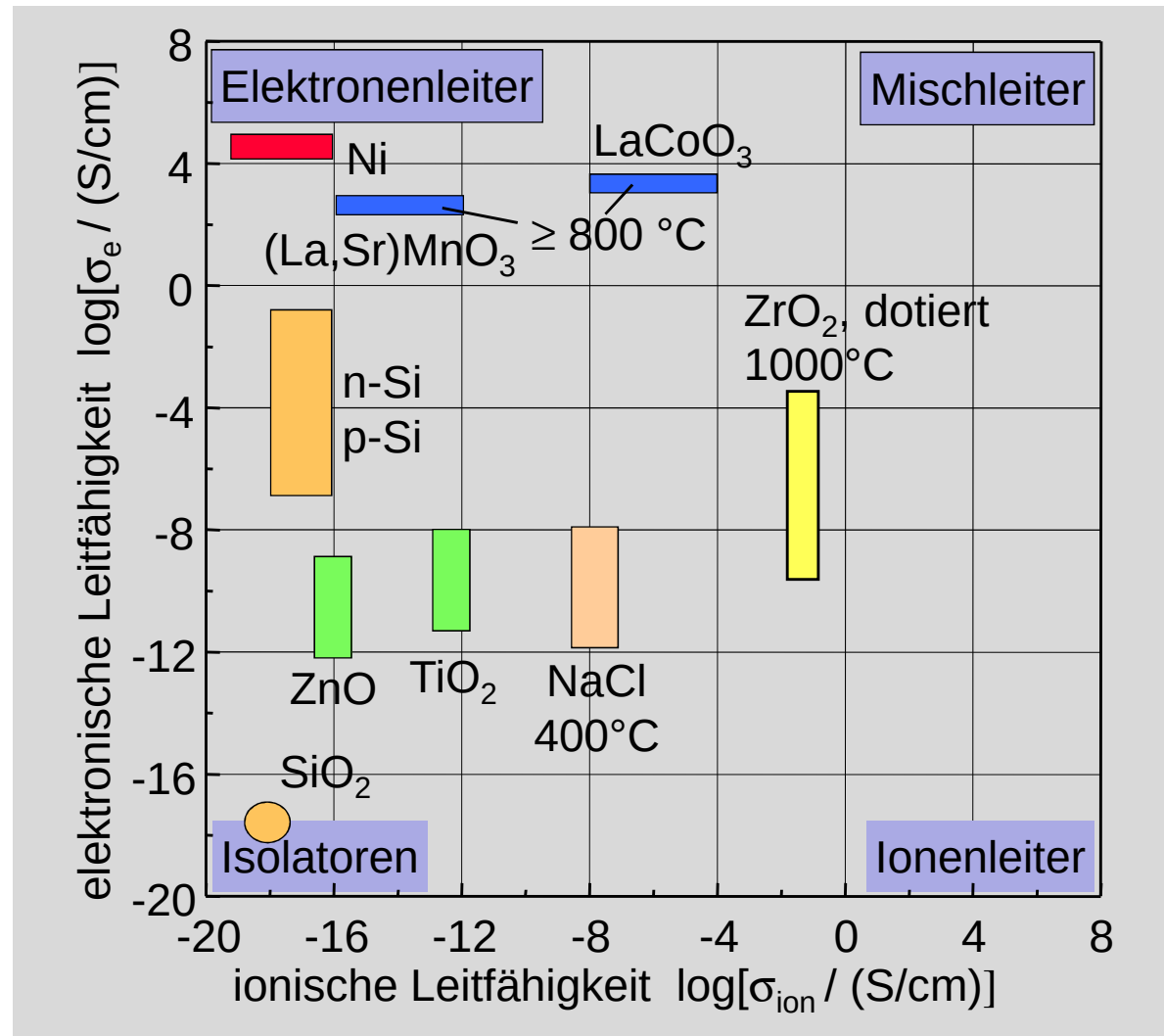
σ_{ion}

bewegliche Ionen
(Leerstellen)

In vielen Werkstoffen (z.B. in Ionenkristallen und Oxiden) trägt ein Teil der vorhandenen Ionen zur Leitfähigkeit bei. Die Anzahl der beweglichen Ionen entspricht der Anzahl der Defekte (Leerstellen) im Kristallgitter, da die Bewegung der Ionen über die Leerstellen erfolgt.

2.5 Ionenleiter

Elektronen-, Ionen- und Mischleiter



2.5 Ionenleiter

Beispiel: Natriumchlorid (NaCl)

Beweglichkeit der Ladungsträger

$$\mu_{ion}(T) \sim \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$$

Ladungsträgerkonzentration

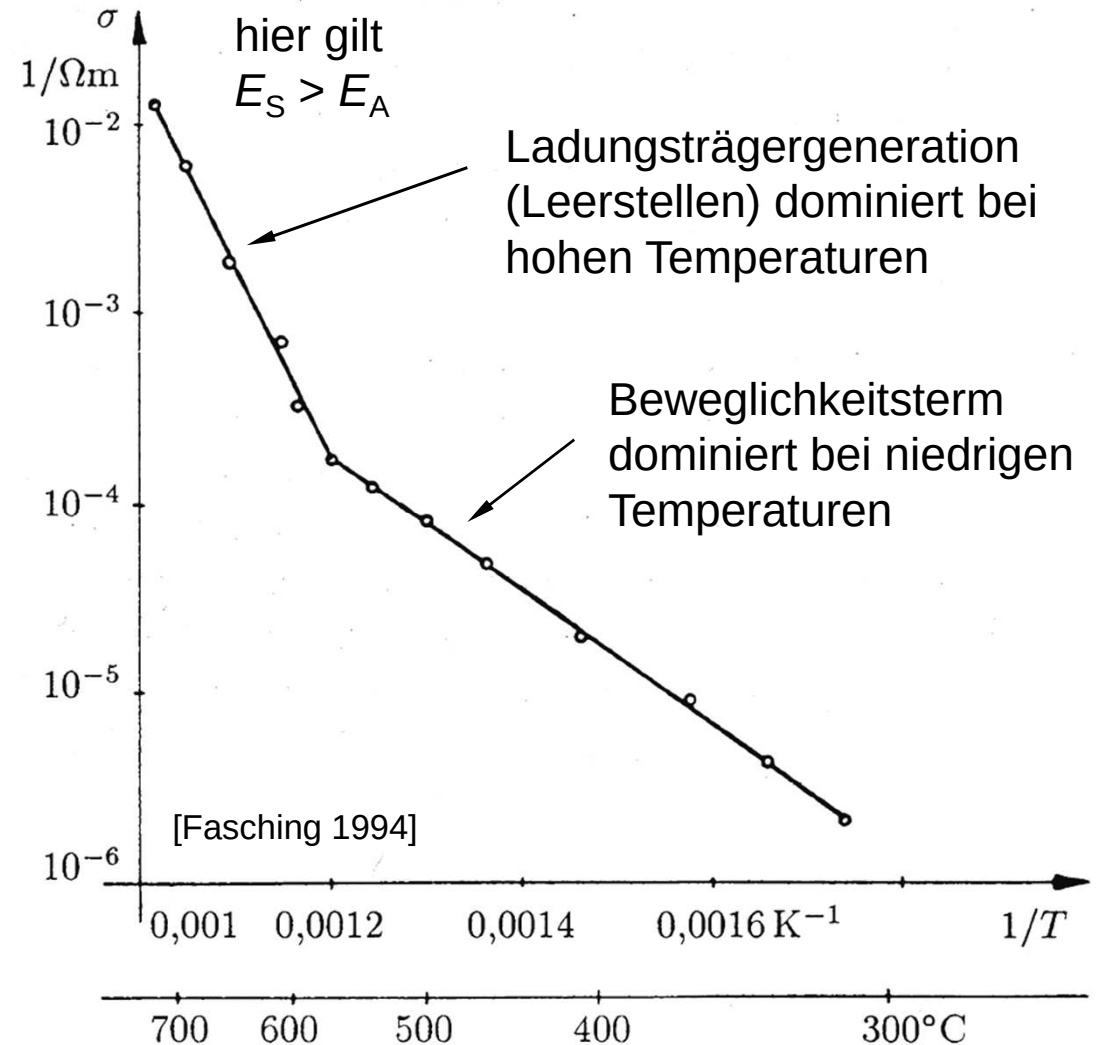
$$[A_{ion}(T)] \sim \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right)$$

Leitfähigkeit

$$\sigma(T) = z_{ion} \cdot e_0 \cdot [A_{ion}(T)] \cdot \mu_{ion}(T)$$

E_A : Aktivierungsenergie

E_S : Schottky-Fehlordnungsenergie

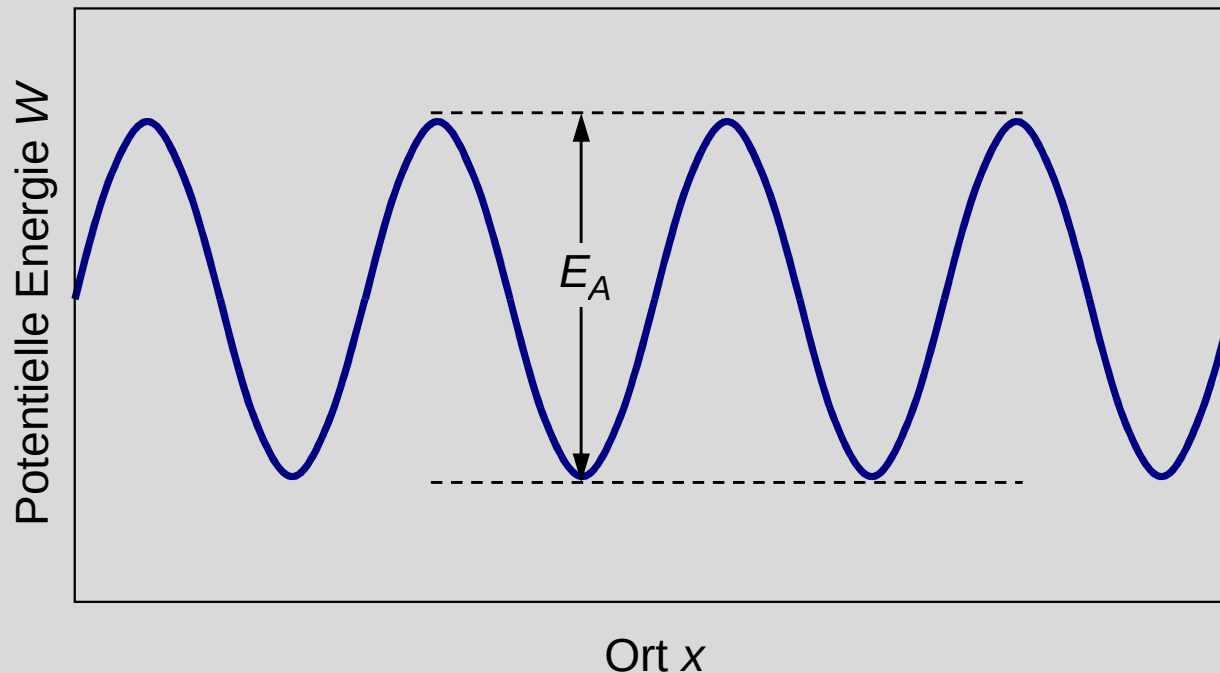


2.5 Ionenleiter

Beweglichkeit von Ionen bzw. Leerstellen im Gitter

Beispiel

Potentielle Energie von Kationenleerstellen V_K
im Kristallgitter der Struktur K^+A^-



Diffusionskonstante
bei Platzwechsel (Hopping)

$$D_V = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k \cdot T}\right)$$

Einstein-Beziehung

$$\mu = \frac{e \cdot D}{k \cdot T}$$

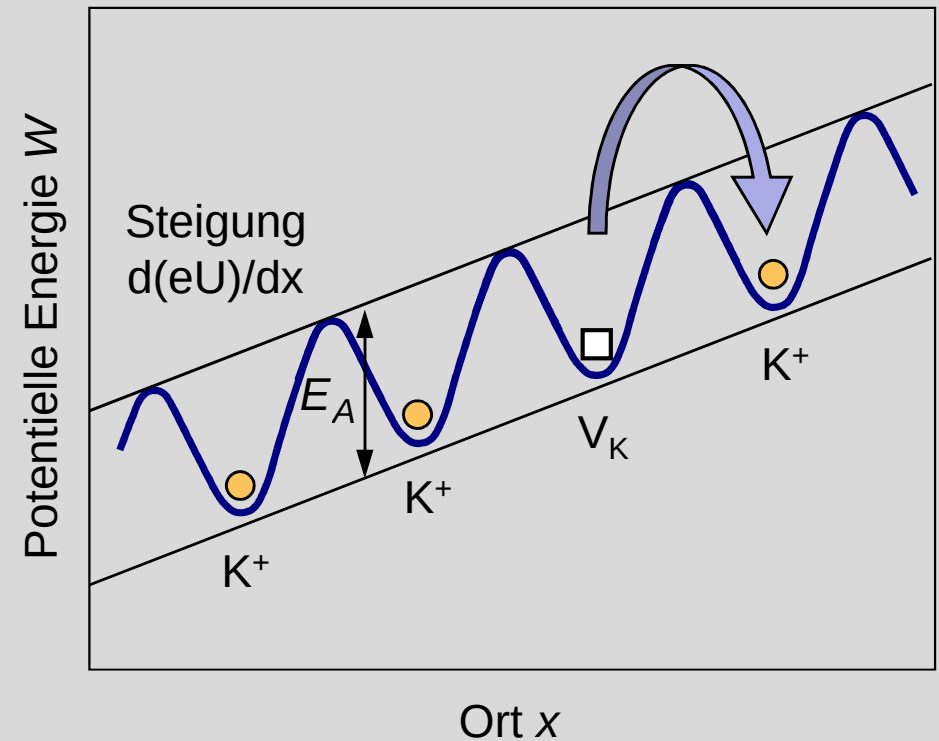
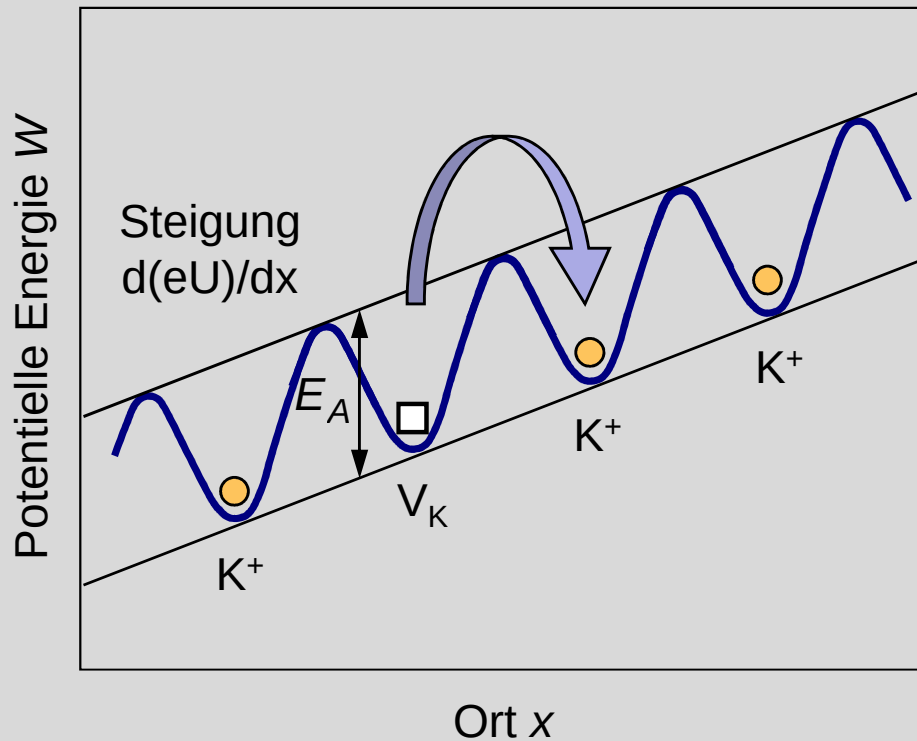
Beweglichkeit

$$\mu_V = \frac{e \cdot D_0}{k \cdot T} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k \cdot T}\right)$$

2.5 Ionenleiter

Transport von Ionen/Leerstellen bei angelegter Spannung

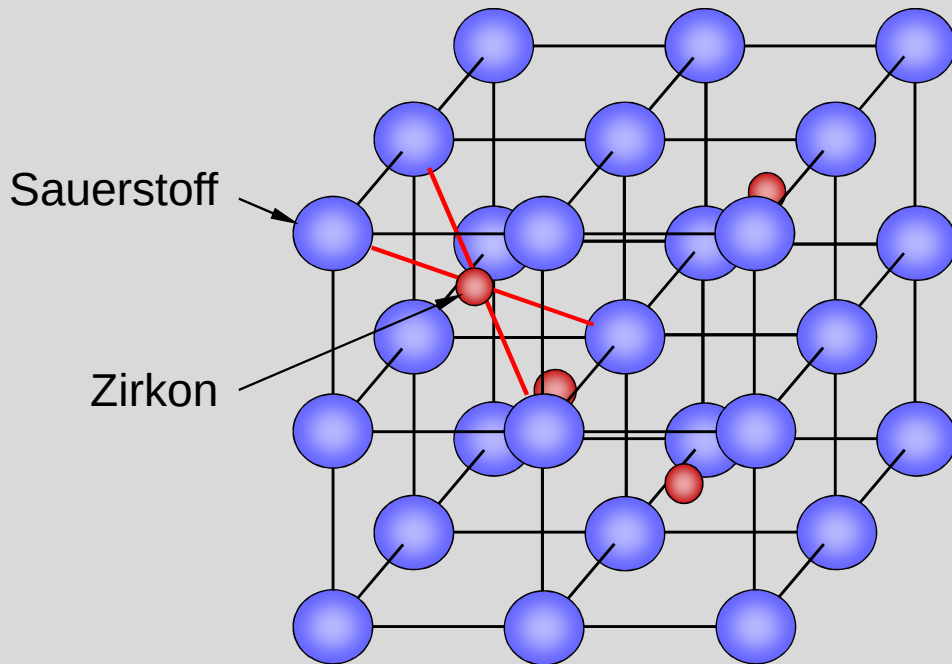
Transport von Kationenleerstellen V_K bei angelegter Spannung U



2.5 Ionenleiter

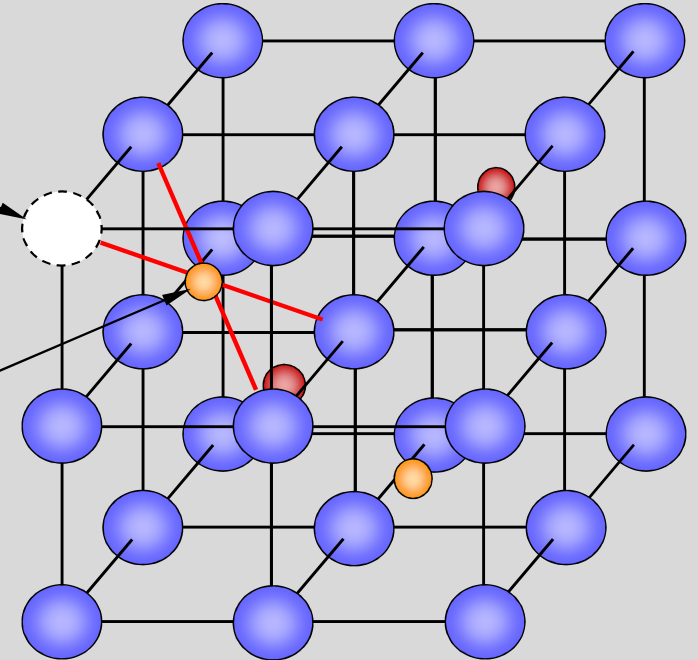
Beispiel: Yttrium-dotiertes Zirkonoxid (YSZ)

Einbaugleichung für Yttriumoxid (Y_2O_3) in das Zirkonoxidgitter (ZrO_2): $\text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Y}_{\text{Zr}}^{\text{I}} + 3\text{O}_{\text{O}}^{\text{X}} + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$



Sauerstoff-
leerstelle im
Vergleich zu
 O^{2-} zweifach
positiv

Yttrium auf
Zirkonplatz
 Y^{3+} im Ver-
gleich zu Zr^{4+}
negativ

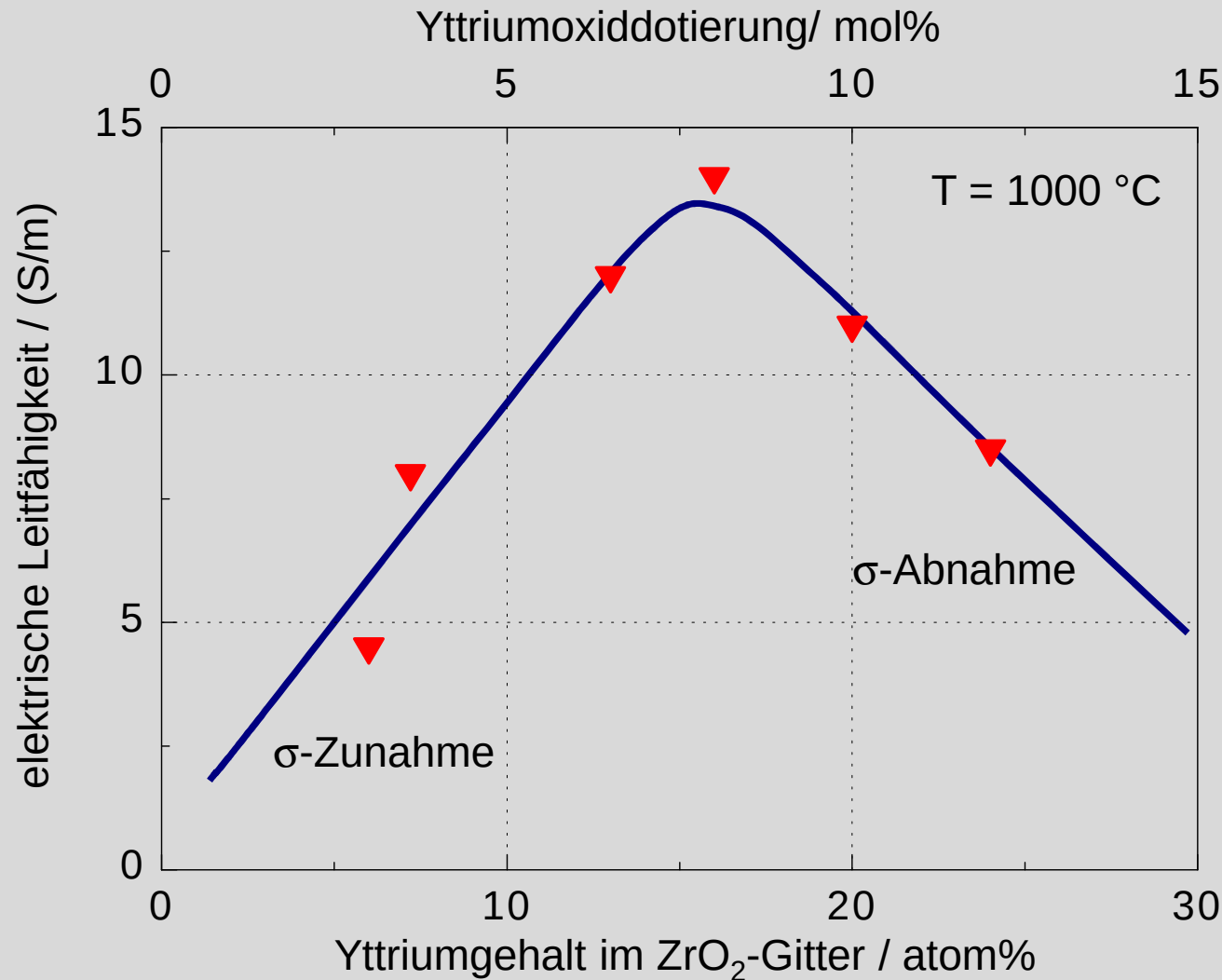


[IWE 2005]

Durch **Dotierung mit Y** können Sauerstoffleerstellen im Zirkonoxidgitter gezielt erzeugt werden.

2.5 Ionenleiter

Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Yttrium Dotierung



σ -Zunahme

Ansteigende Konzentration beweglicher Ladungsträger (Bildung von Sauerstoffleerstellen).

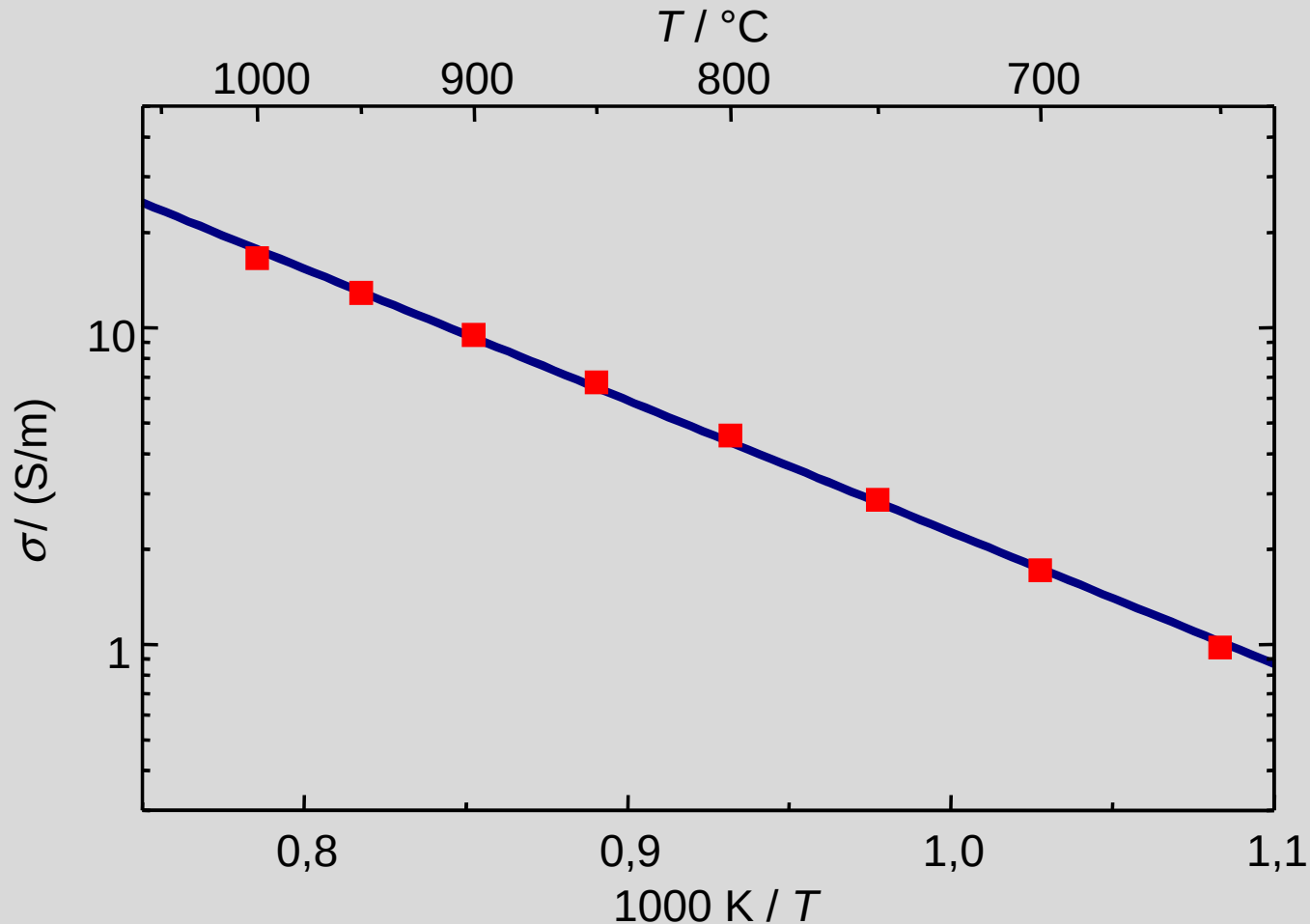
σ -Abnahme

Verlust an Beweglichkeit durch Bildung so genannter Leerstellencluster.

[IWE 2005]

2.5 Ionenleiter

Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur



Zahlenwerte

T	σ
950 °C	12.8 S/m
700 °C	1.72 S/m

$$\sigma_{lon}(T) = \frac{A}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$$

[IWE 2005]

2.5 Ionenleiter Elektrolyte

Definition: Werkstoffe mit dominierendem ionischen Leitfähigkeitsanteil heißen Elektrolyte.

Überföhrungszahl:

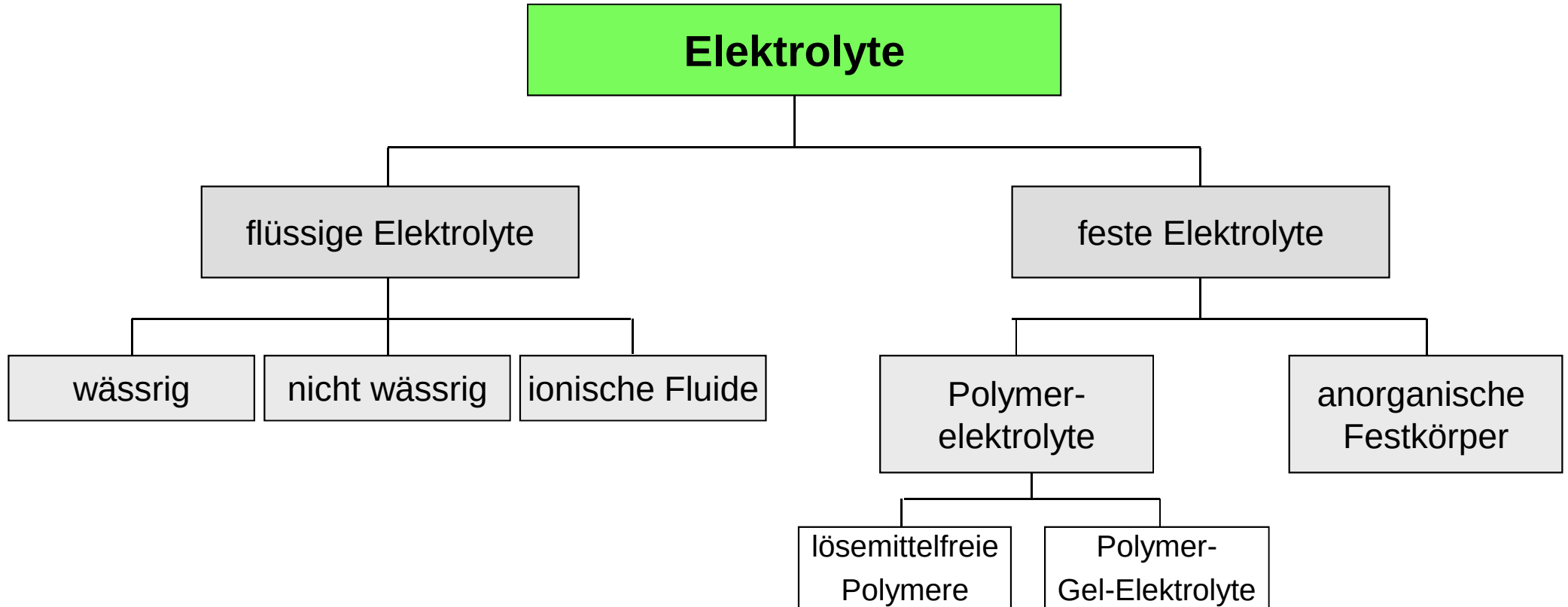
$$t_{ion} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{total}}$$

$t_{ion} = 1 \rightarrow$ idealer Elektrolyt (nicht existent)

$1 - t_{ion} = 10^{-10} \dots 0.05 \rightarrow$ reale Elektrolyte

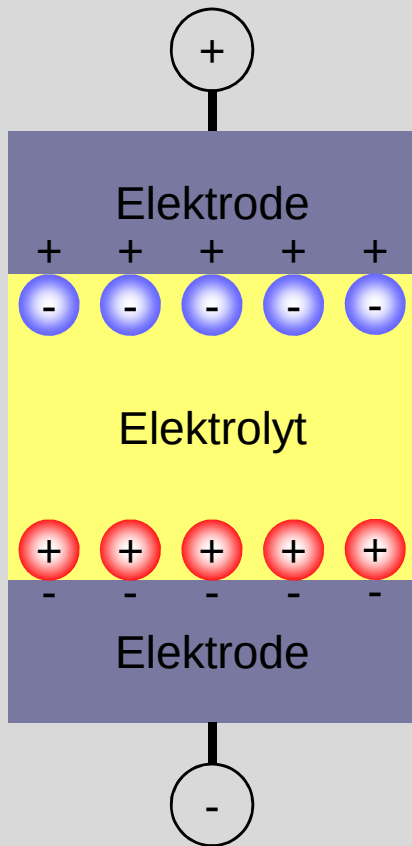
Elektrolyt	Werkstoffbeispiel	Ion	$\sigma_{ion} / \text{S/m}$	T / °C	Anwendung
Li-Polymerelektrolyte	$\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	Li^+	0.01	25	Li-Polymer-Batterien
Polymerelektrolyte	Nafion tm	H^+	8.3	25	Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen
β' -Aluminiumoxid	$\beta' - \text{Al}_2\text{O}_3$	Na^+	38	300	Na/S-, NaNiCl-Batterien
Karbonatschmelze	$(\text{Li}/\text{Na}/\text{K})_2\text{CO}_3$	CO_3^{2-}	35	650	Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen
dot. Zirkondioxid	$\text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,93}$	O^{2-}	10	900	λ -Sonde, Festoxid-Brennstoffzellen

2.5 Ionenleiter Elektrolyte



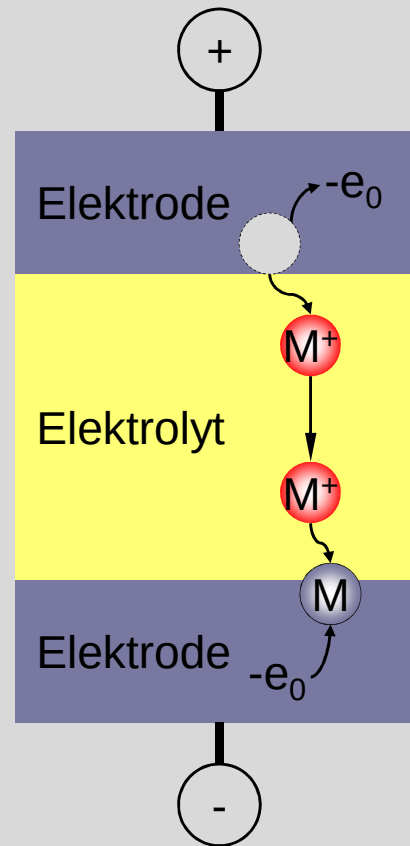
[Siemens AG, CT PS 4, Wa, 01/2004]

2.5 Ionenleiter Elektrodentypen



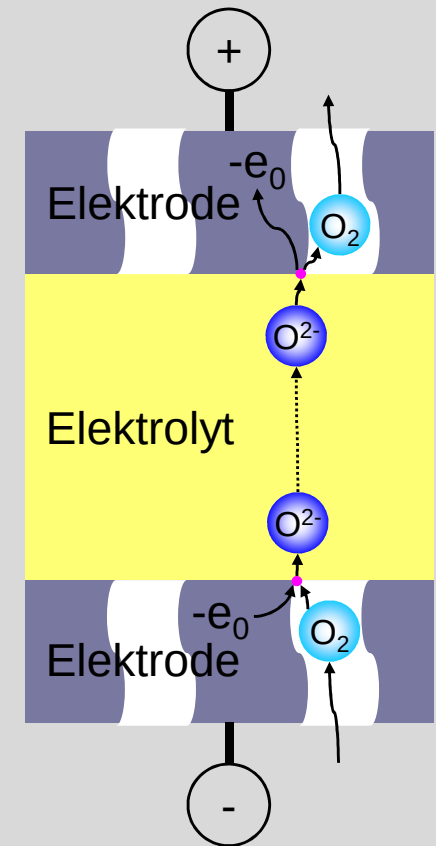
Blockierende Elektroden

Anwendung:
Doppelschichtkondensatoren



Metallionenelektroden

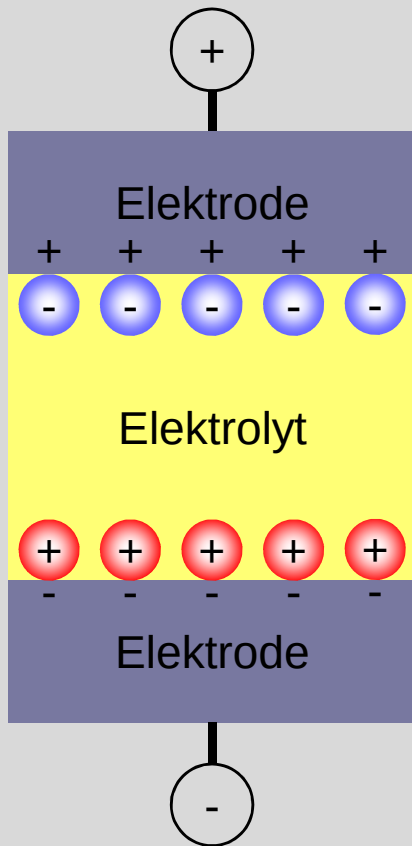
Anwendung:
Batterien und Akkumulatoren



Gasdiffusionselektroden

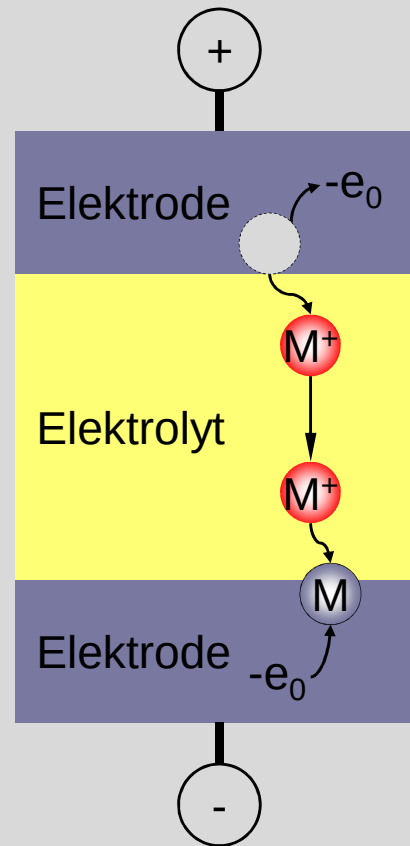
Anwendung:
Sensoren & Brennstoffzellen

2.5 Ionenleiter Elektrodentypen



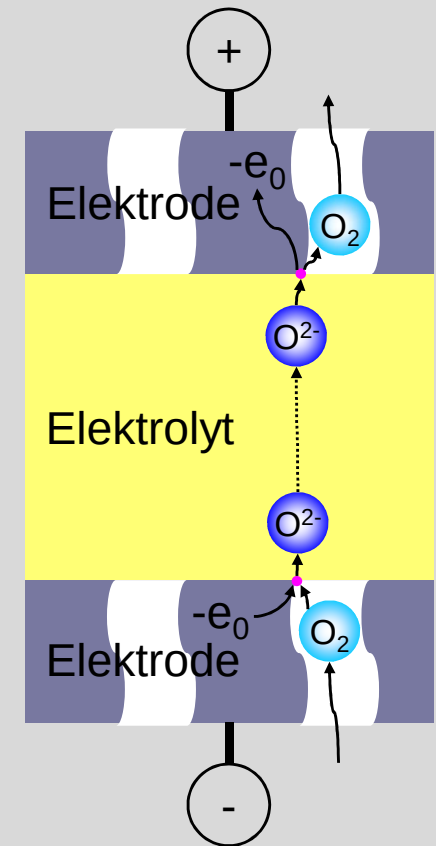
Blockierende Elektroden

Anwendung:
Doppelschichtkondensatoren



Metallionenelektroden

Anwendung:
Batterien und Akkumulatoren

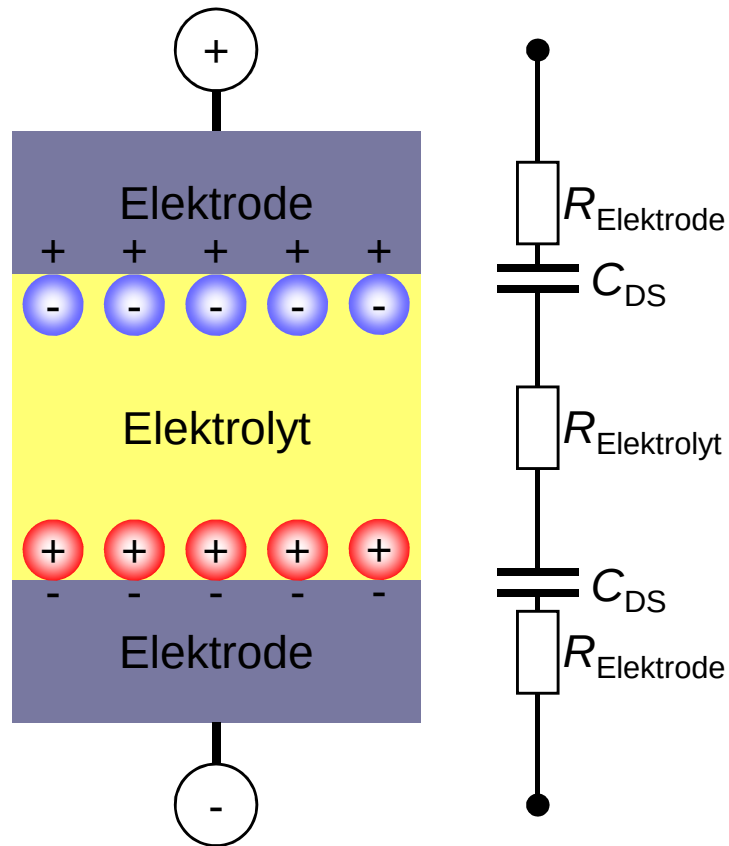


Gasdiffusionselektroden

Anwendung:
Sensoren & Brennstoffzellen

2.5 Ionenleiter

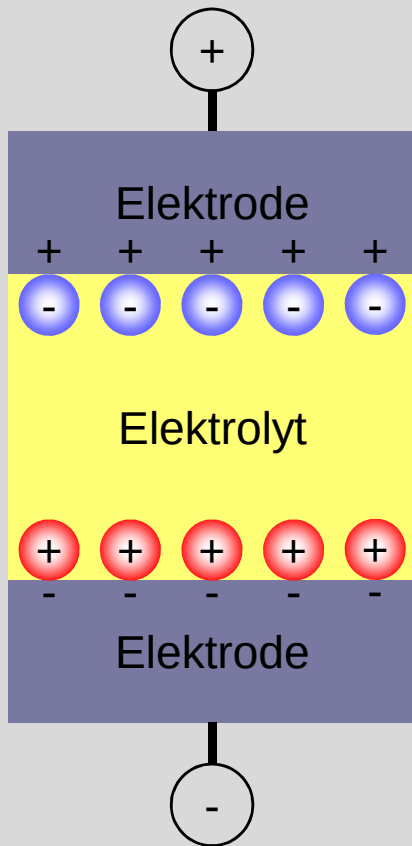
Elektrodentypen: Blockierende Elektroden



- Ladungsträgertransport in Elektrolyt und Elektroden
- keine Ladungstransferreaktion an der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt
⇒ kein Stromfluss (dc)
- Raumladungszonen an den Grenzflächen Elektrode / Elektrolyt
⇒ Doppelschichtkapazität
- Einsatz in **Doppelschichtkondensatoren**

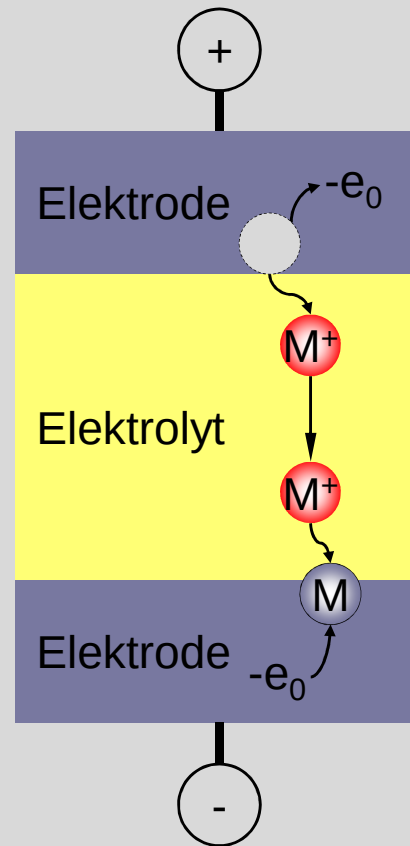
Blockierende Elektroden verhindern den Ladungstransport über die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt. Innerhalb eines zulässigen Betriebsbereichs läuft keine Ladungstransferreaktion ab. Eine angelegte Spannung fällt vollständig über den Raumladungszonen an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt ab.

2.5 Ionenleiter Elektrodentypen



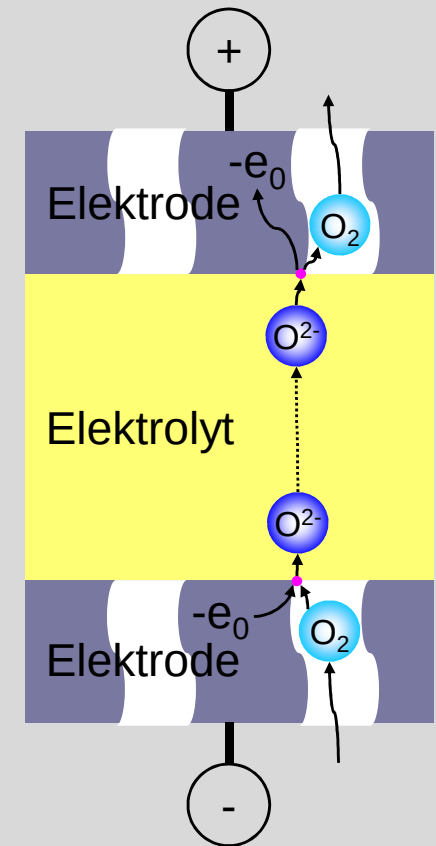
Blockierende Elektroden

Anwendung:
Doppelschichtkondensatoren



Metallionenelektroden

Anwendung:
Batterien und Akkumulatoren

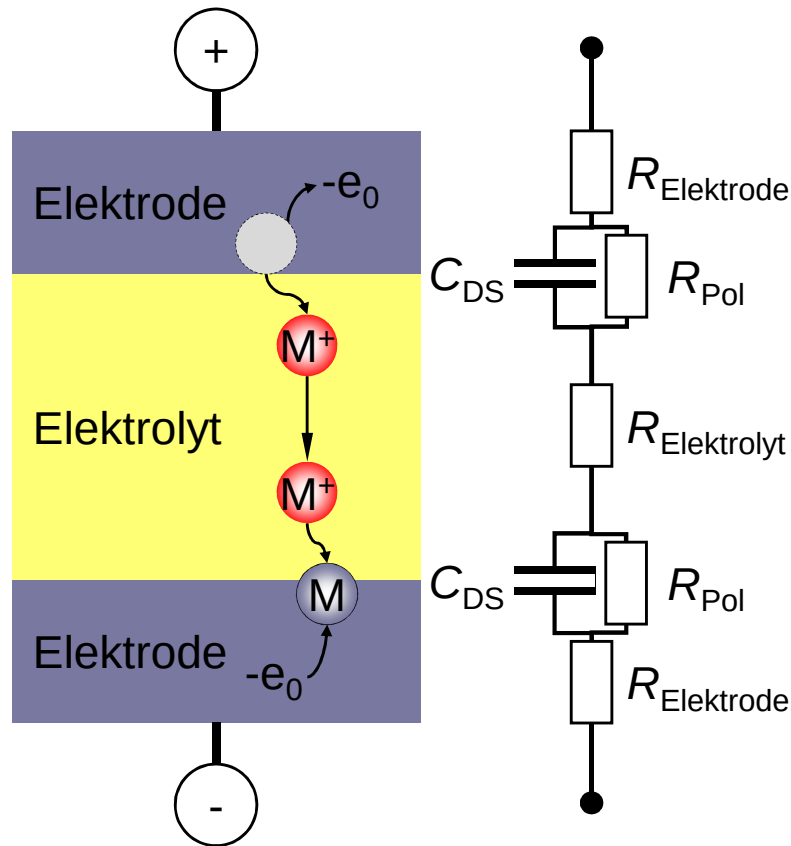


Gasdiffusionselektroden

Anwendung:
Sensoren & Brennstoffzellen

2.5 Ionenleiter

Elektrodentypen: Metallionenelektroden

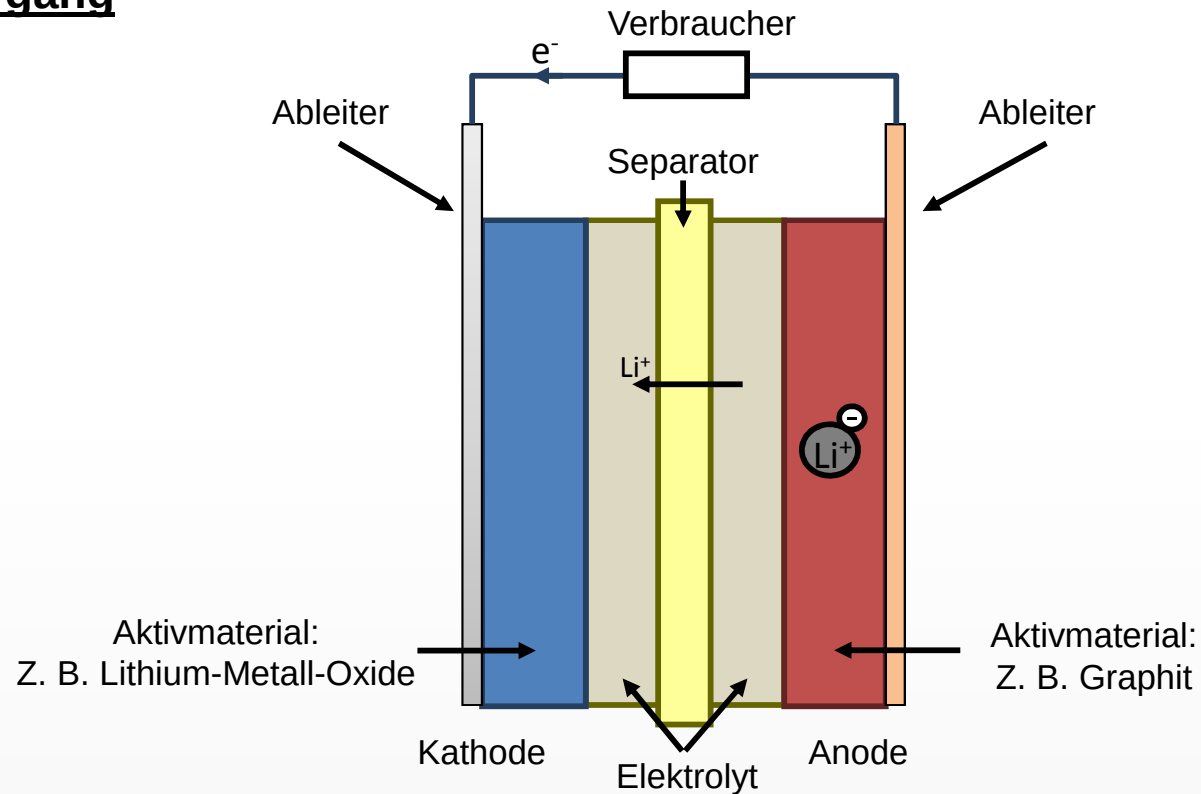


- Ladungsträgertransport in Elektrolyt und Elektroden
- (verlustbehaftete) Ladungstransferreaktion an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt
 - ⇒ Polarisationswiderstand R_{Pol}
 - ⇒ Stromfluss (dc) möglich
 - ⇒ (reversible) elektrochemische Umsetzung von Elektrode (und Elektrolyt)
- Einsatz in **Batterien** und **Akkumulatoren**

In einer Metallionenelektrode ist das Elektrodenmaterial (und z.T. auch der Elektrolyt) an der Ladungstransferreaktion beteiligt.
Bei Anlegen einer Spannung fließt ein Strom, bis die Elektrode vollständig umgesetzt ist.

Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen Batterie

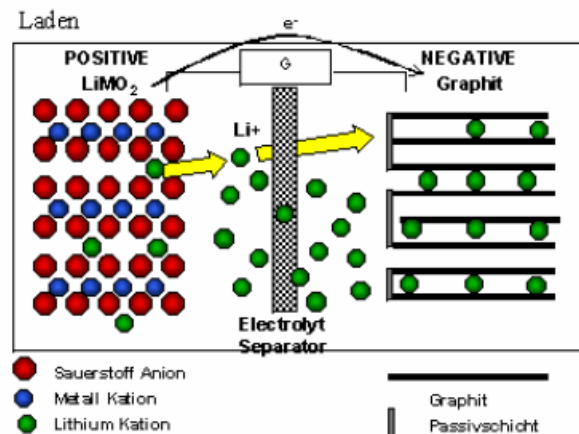
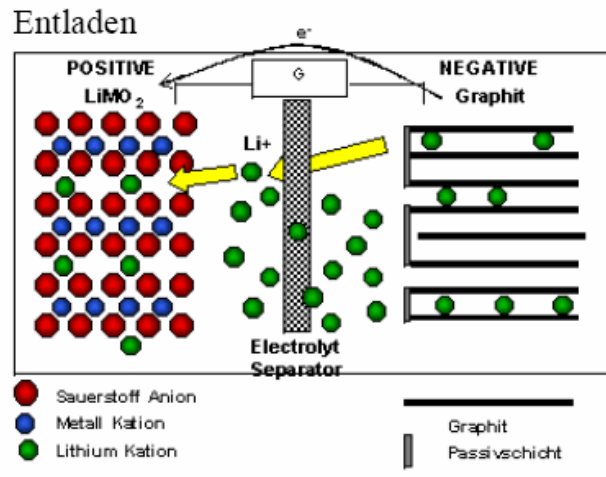
Entladevorgang



Quelle: Michael Schönleber – Elektrisches Verhalten von Lithium-Ionen Batterien

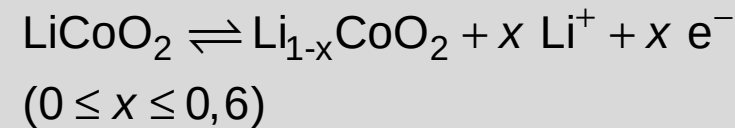
2.5 Ionenleiter

Das Lithium-Ionen-System

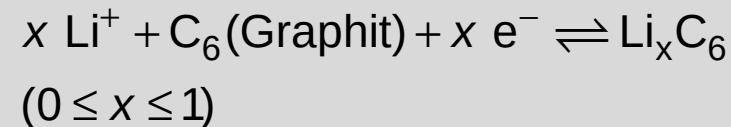


Zellreaktion

Positive:



Negative:



Gesamtreaktion:

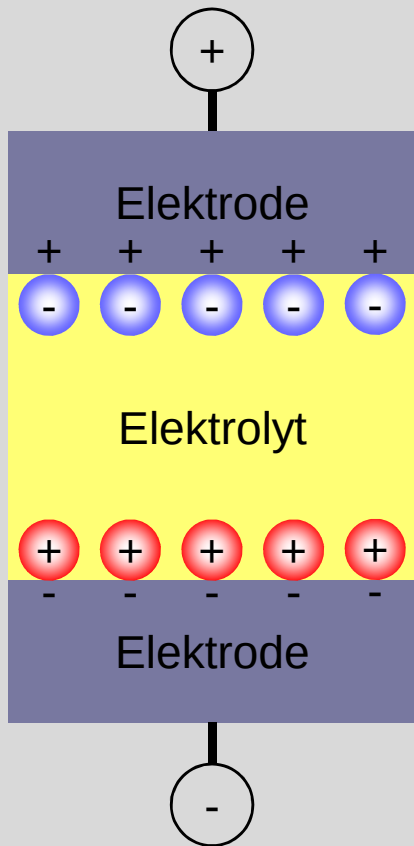


Kein metallisches Lithium in der Zelle.

Der Elektrolyt nimmt nicht an der Reaktion teil und dient als reines Transportmedium für Lithium-Ionen.

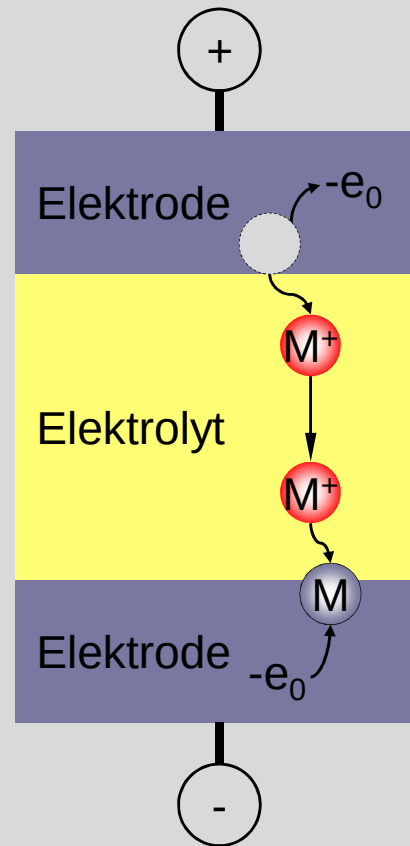
⇒ weniger Elektrolyt erforderlich

2.5 Ionenleiter Elektrodentypen



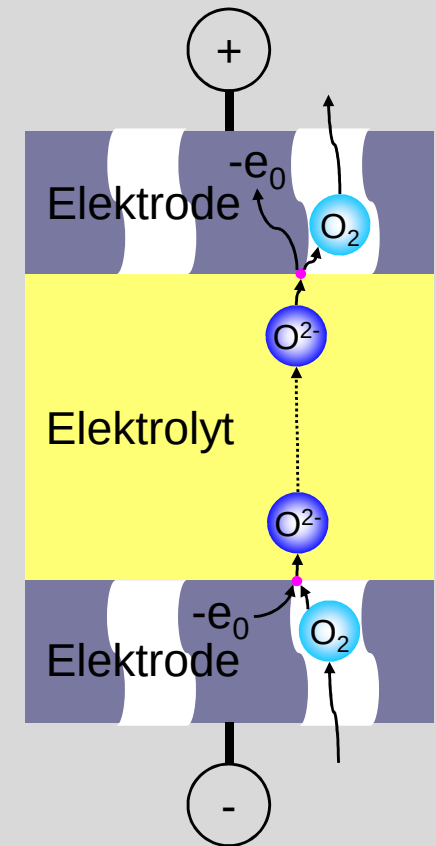
Blockierende Elektroden

Anwendung:
Doppelschichtkondensatoren



Metallionenelektroden

Anwendung:
Batterien und Akkumulatoren

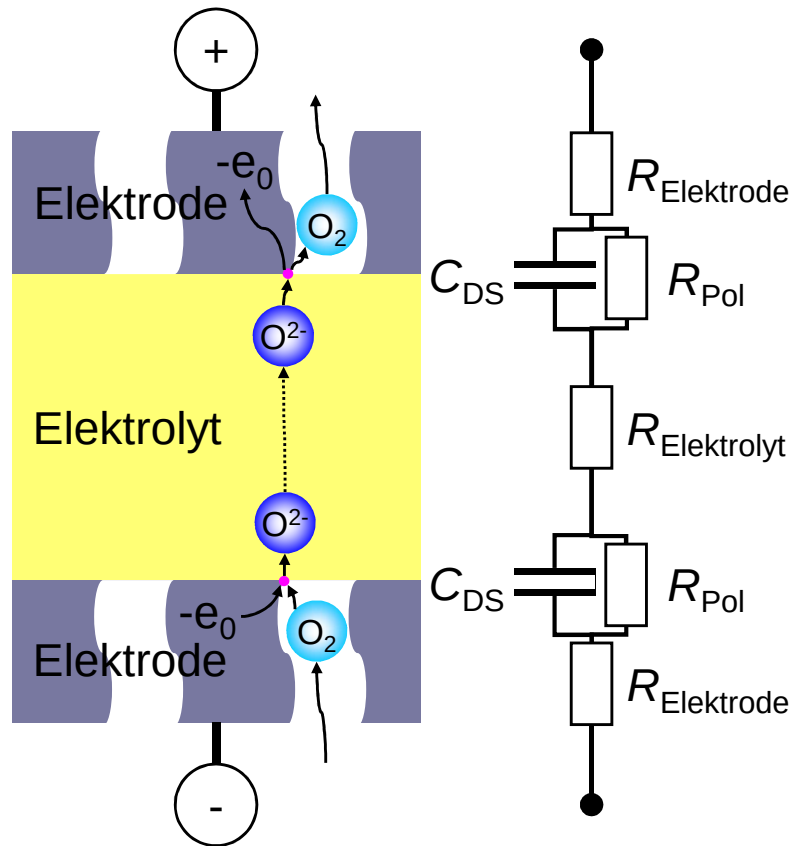


Gasdiffusionselektroden

Anwendung:
Sensoren & Brennstoffzellen

2.5 Ionenleiter

Elektrodentypen: Gasdiffusionselektroden

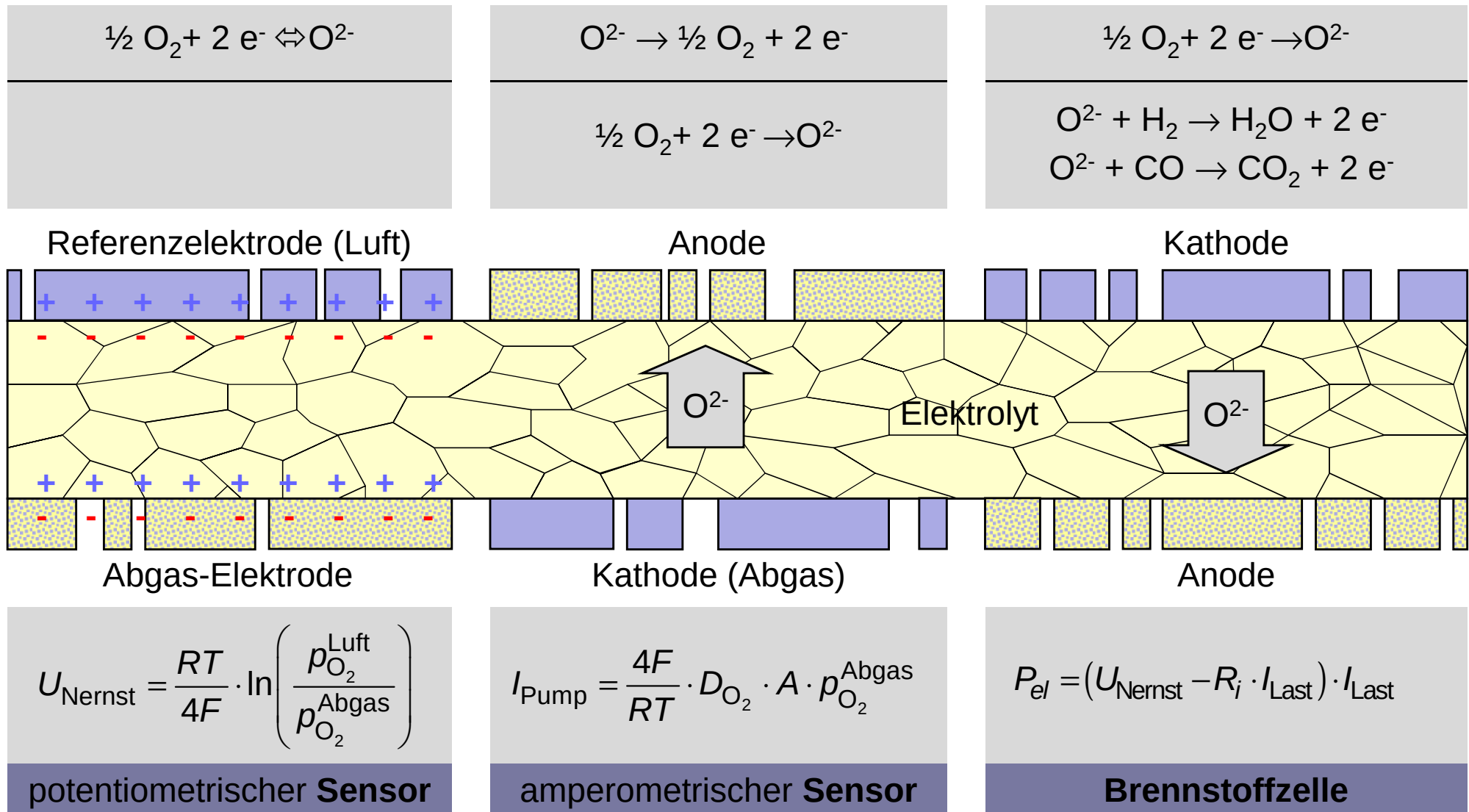


- Ladungsträgertransport in Elektrolyt und Elektroden
- (verlustbehaftete) Ladungstransferreaktion an der Dreiphasengrenze Gasraum/Elektrode/Elektrolyt
 - ⇒ Polarisationswiderstand R_{Pol}
 - ⇒ Stromfluss (dc) möglich
 - ⇒ poröse, katalytisch aktive Elektrode
- Einsatz in **Sensoren** und **Brennstoffzellen**

In einer Gasdiffusionselektrode fungiert das Elektrodenmaterial als elektronischer Leiter und Katalysator, ist aber an der Ladungstransferreaktion nicht beteiligt. Elektrode (und Elektrolyt) verändern sich bei Stromfluss nicht.

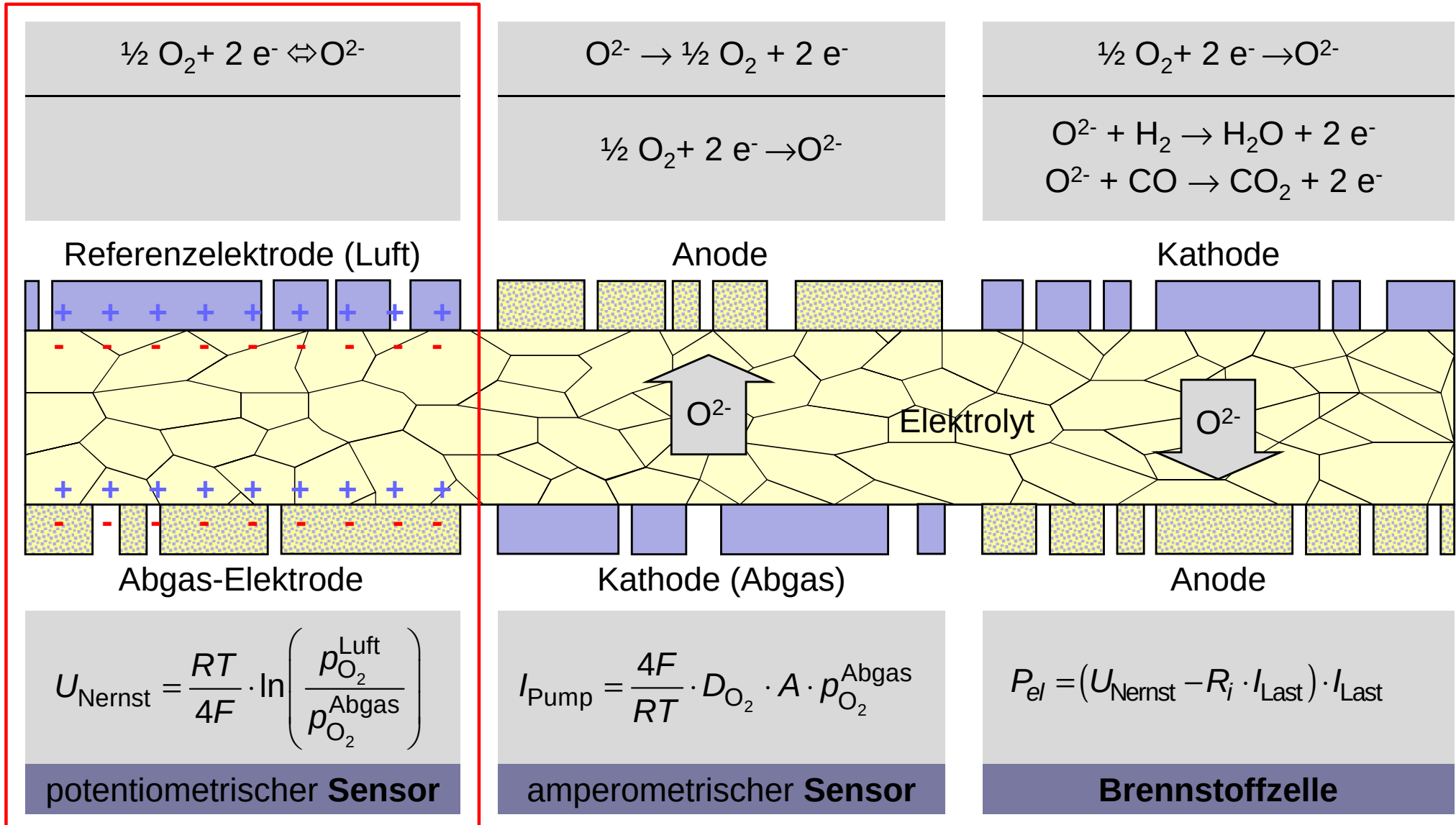
2.5 Ionenleiter

Von der potentiometrischen Lambda-Sonde zur Brennstoffzelle



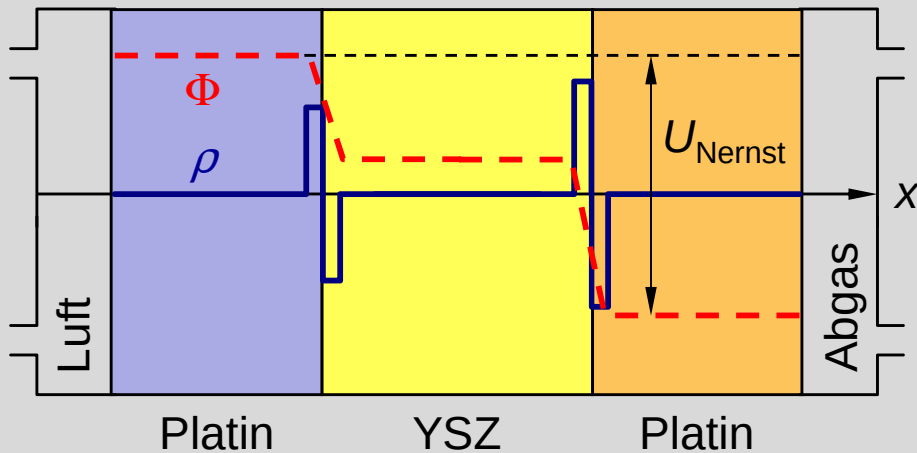
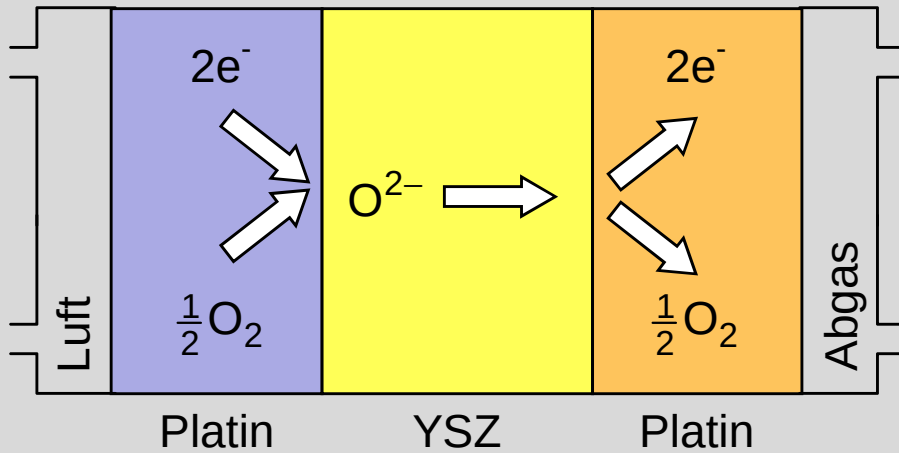
2.5 Ionenleiter

Von der potentiometrischen Lambda-Sonde zur Brennstoffzelle



2.5 Ionenleiter

Aufbau und Prinzip der potentiometrischen λ -Sonde (2)



Im Gleichgewichtszustand muss sich das elektrochemische Potential auf beiden Seiten angleichen (Gibbs'sche Thermodynamik).

elektrochemisches Potential: $\tilde{\mu} = \mu + nF\Phi$

$$\tilde{\mu}_{\text{O}_2}^{\text{Luft}} = \mu_0^p + RT \cdot \ln(p_{\text{O}_2}^{\text{Luft}}) + nF\Phi_1$$

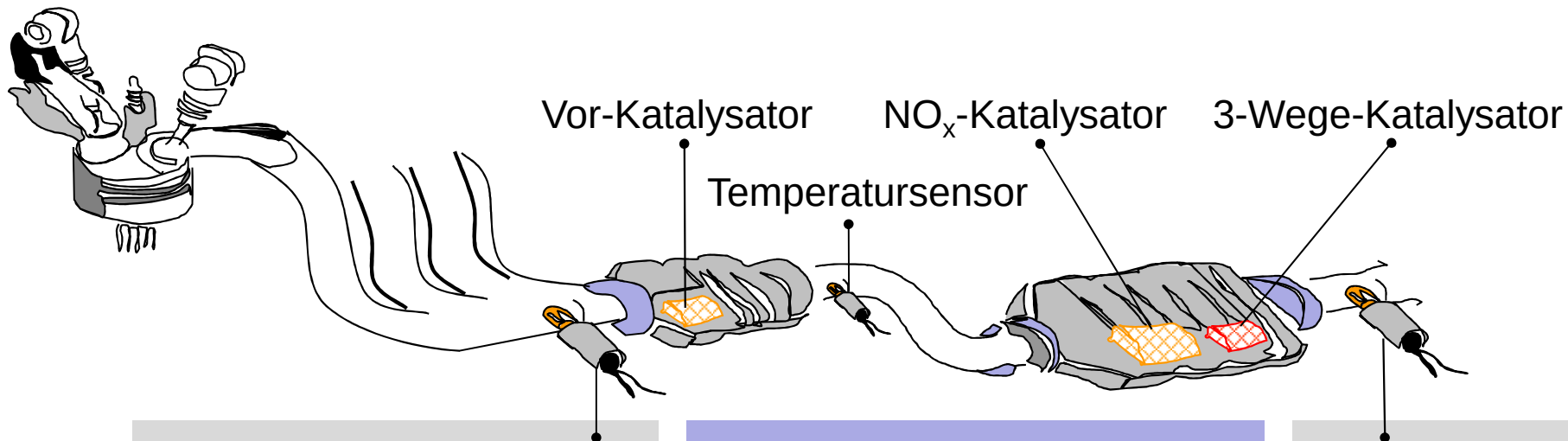
$$\tilde{\mu}_{\text{O}_2}^{\text{Abgas}} = \mu_0^p + RT \cdot \ln(p_{\text{O}_2}^{\text{Abgas}}) + nF\Phi_2$$

Gleichgewichtsbedingung: $\tilde{\mu}_{\text{O}_2}^{\text{Luft}} = \tilde{\mu}_{\text{O}_2}^{\text{Abgas}}$

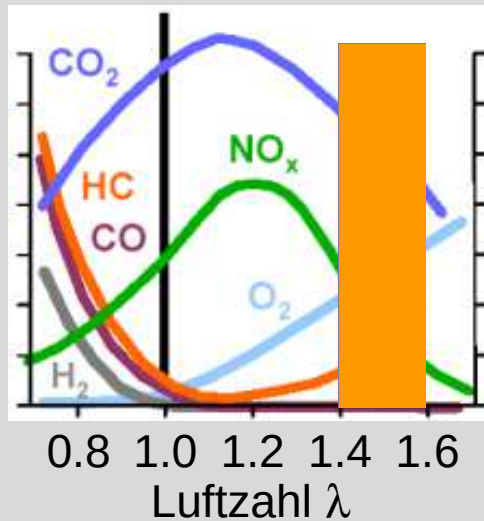
Für jedes Sauerstoffmolekül O_2 werden vier Elektronen verschoben, d.h. $n = 4$.

$$U_{\text{Nernst}} = \Phi_2 - \Phi_1 = \frac{RT}{4F} \cdot \ln\left(\frac{p_{\text{O}_2}^{\text{Luft}}}{p_{\text{O}_2}^{\text{Abgas}}}\right)$$

2.5 Ionenleiter Abgasreinigungskonzept moderner Benzinmotoren

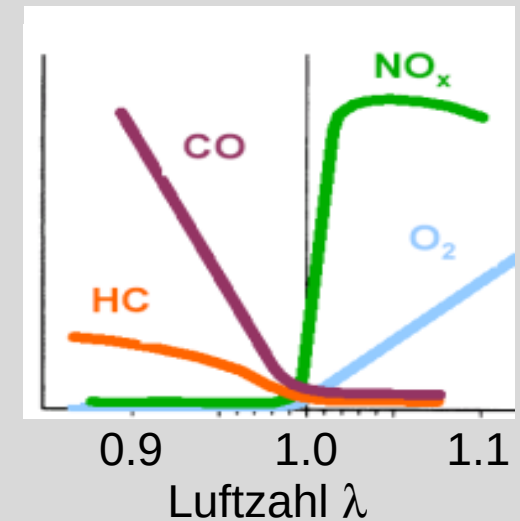


λ -Sonde (amp. Typ)



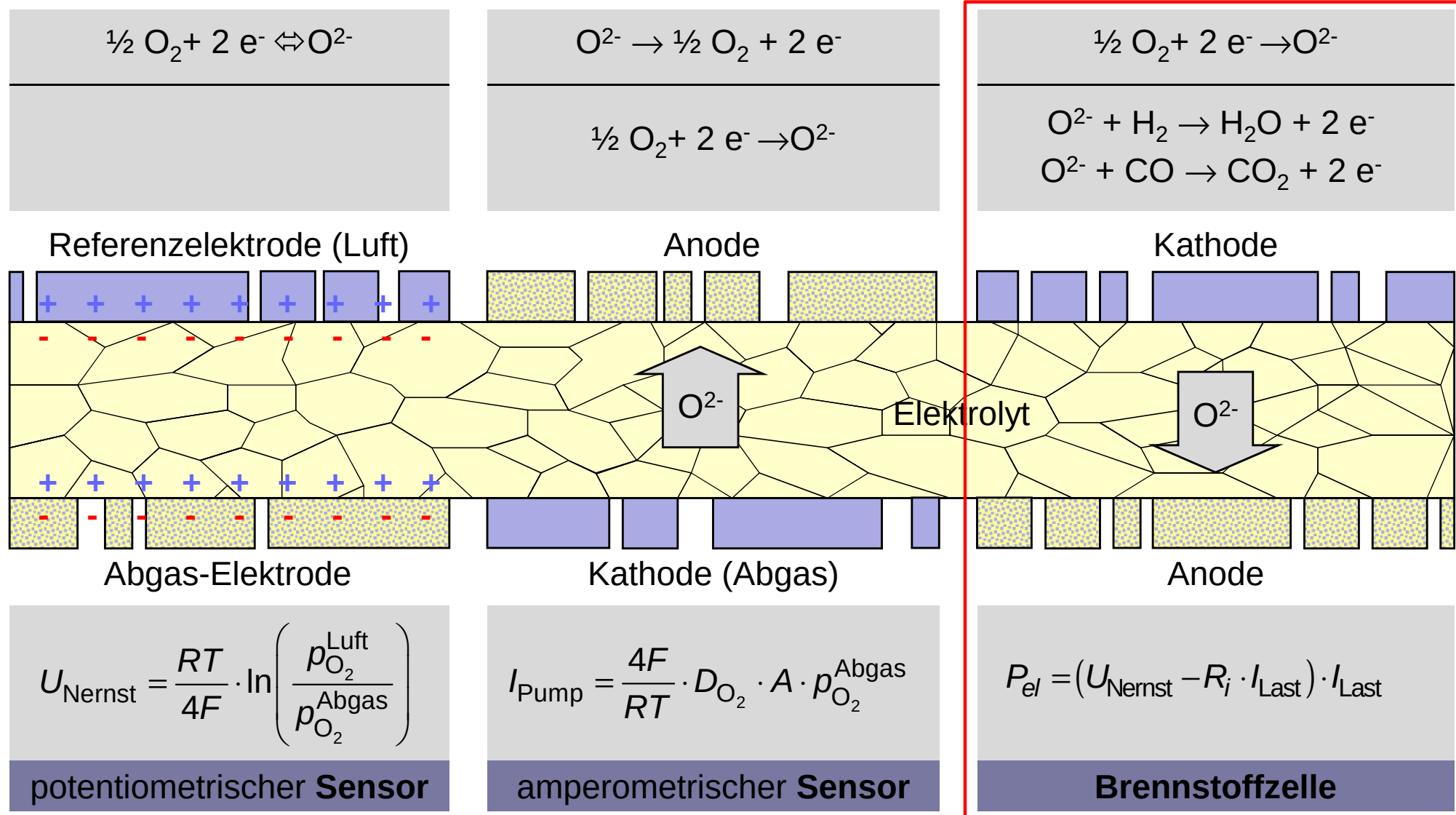
- Zusammenhang zwischen λ und Sauerstoffgehalt ist eindeutig.
- Mit Sauerstoffsensoren (sog. λ -Sonden) wird der Motorbetriebspunkt λ gemessen.
- Der Katalysator wird in den Punkt optimalen Umsatzes geregelt.

λ -Sonde (pot. Typ)



2.5 Ionenleiter

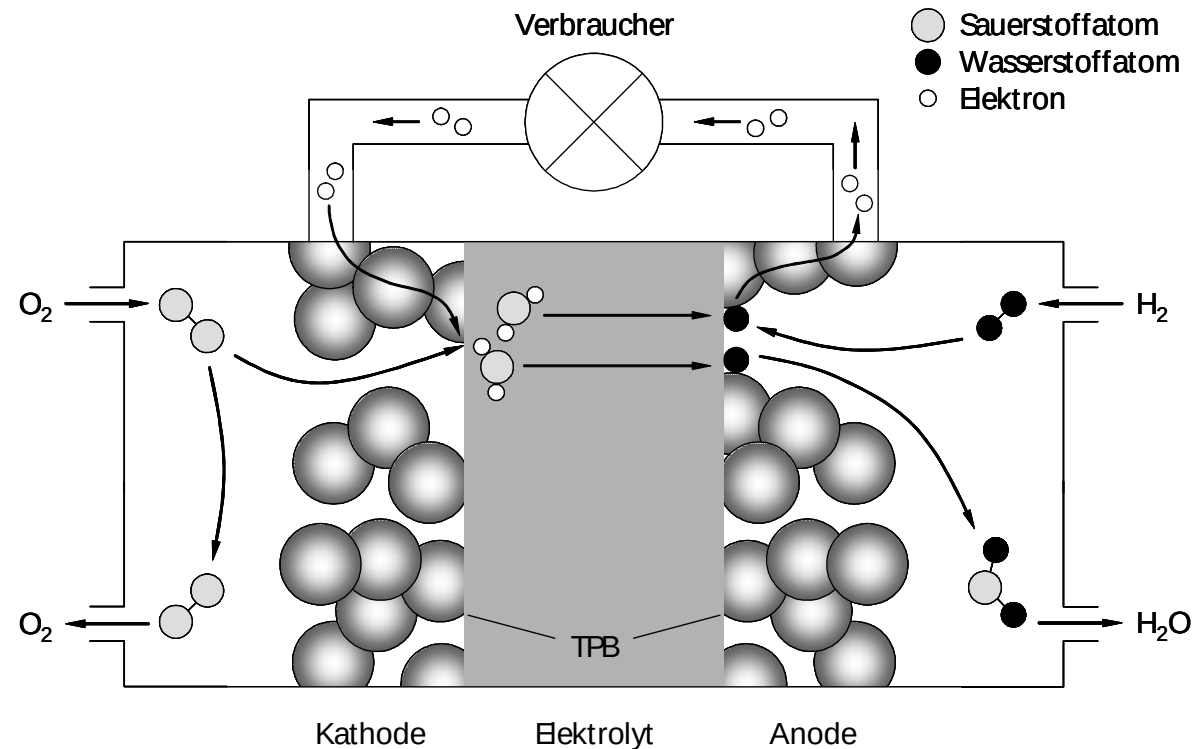
Von der potentiometrischen Lambda-Sonde zur Brennstoffzelle



2.5 Ionenleiter

Ausblick: Erzeugung elektrischer Energie durch Brennstoffzellen

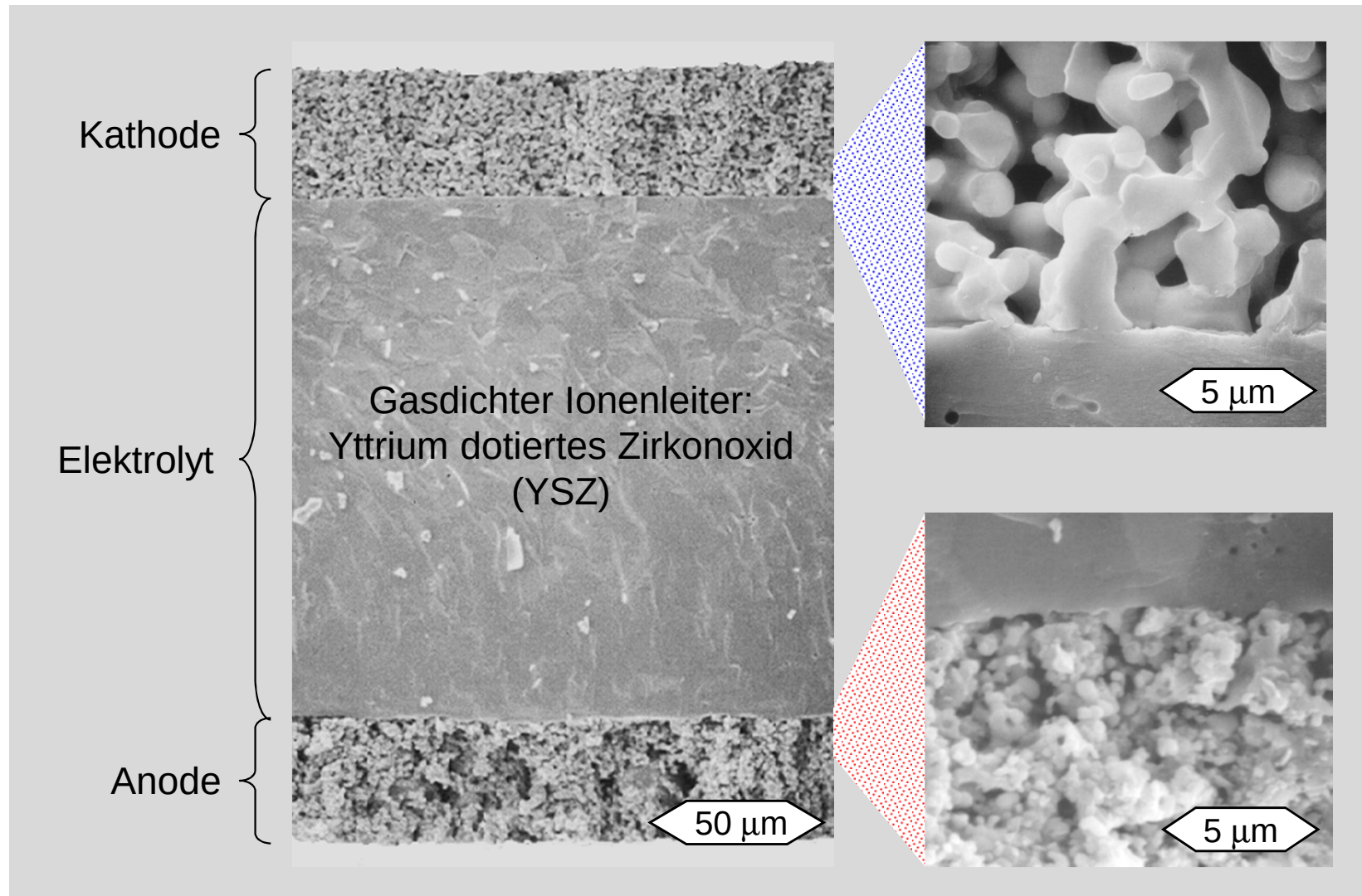
Beispiel: Hochtemperatur-Festkörperelektrolyt-Brennstoffzelle, engl. Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)



In Brennstoffzellen wird die chemische Energie des Brennstoffes direkt in elektrische Nutzenergie umgewandelt. Daraus resultiert ein hoher theoretischer Nettowirkungsgrad.

2.5 Ionenleiter

Aufbau und Mikrostruktur einer SOFC-Einzelzelle

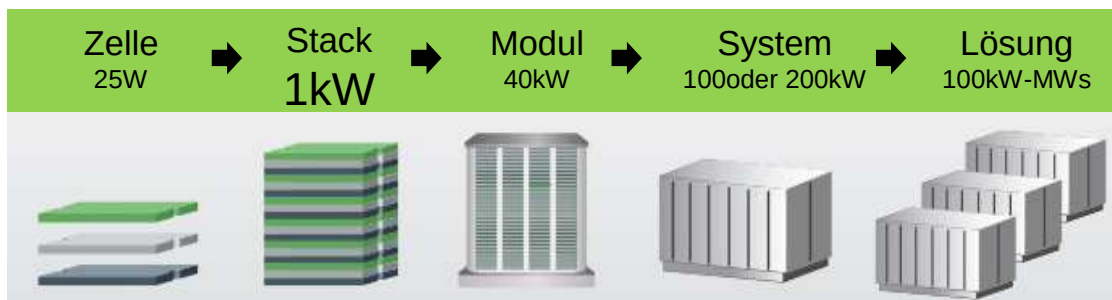


2.5 Ionenleiter

Stationäre SOFC: Bloom Energy Server (T bis 980°C)



Installation bei Google, eBay, Apple,
Walmart, Coca Cola, u.v.m



Bloomenergy®

ES-5400 Energy Server

Leistung	100kW
El. Wirkungsgrad	> 50%
Brenngas	Erdgas , Biogas
Gewicht	11t
Größe	4.7m x 2.6m x 2m
Umgebung	-25 bis 45°C 0-100% Luftfeuchte

ES-5700 Energy Server

Leistung	200kW
El. Wirkungsgrad	> 50%
Brenngas	Erdgas , Biogas
Gewicht	19.5t
Größe	8m x 2.6m x 2m
Umgebung	-25 bis 45°C 0-100% Luftfeuchte

2.5 Ionenleiter

Weiterführende Veranstaltungen

Batterien und Brennstoffzellen

Wintersemester 2 SWS

Prof. Dr.-Ing. E. Ivers-Tiffée



BMW i3 (mit Range Extender)

Leergewicht: 1270 kg

Beschleunigung 0-100 km/h: 7,2 s

Elastizität: 80 – 120 km/h: 4,9 s

Stromverbrauch 13,5 in kWh/100 km

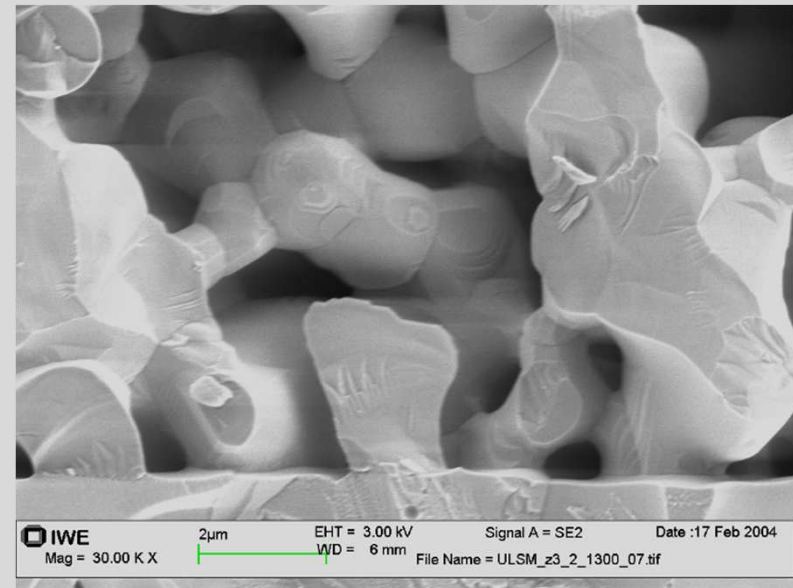
Reichweite rein elektrisch: 150 km

Gesamtreichweite mit Range Extender: 300 km

Batterie- und Brennstoffzellensysteme

Sommersemester 2 SWS

Dr.-Ing. A. Weber



2.5 Ionenleiter

Weiterführende Veranstaltungen

Sensoren

Wintersemester 2 SWS (Master)

Dr.-Ing. W. Menesklou



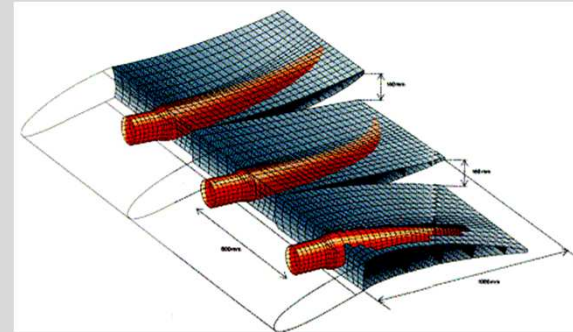
Inhalt

- Temperatursensoren
- Mech. Sensoren
- Chemische Sensoren
- Bio Sensoren
- Gassensoren
- Optische Sensoren
- Magnet. Sensoren ...

Sensorsysteme

Sommersemester 2 SWS (Master)

Wolfram Wersing (Siemens)



Inhalt

- Piezoelektrischer Effekt
- Piezoelektrischen Resonatoren
- Sensoren und Aktoren
- Integrierte Infrarotdetektoren...