

Umwandlung chemischer in physikalische Signale: Von Sensoren und Brennstoffzellen

R. Merkle, J. Maier, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

Entgegen einem weitverbreiteten Vorurteil sind kristalline Festkörper nicht notwendigerweise inerte Gebilde, die lediglich über ihre Oberfläche mit der Nachbarschaft kommunizieren. Zwar ist in der Tat wenigstens eine Komponente des Festkörpers rigide und zum Platzwechsel kaum zu bewegen, doch finden sich eine Reihe von Materialien, bei denen Kationen oder Anionen – zusätzlich zu den Elektronen - eine erhebliche Mobilität aufweisen. In solchen Fällen gestatten ionische Ladungsträger in gezielter Weise die Umwandlung chemischer in physikalische Signale.

Die gleichzeitiger Verfügbarkeit von ionischen und elektronischen Ladungsträgern erlaubt die stöchiometrische Variation der Zusammensetzung, während die reinen Ionenleiter als Festelektrolyte die Konstruktion festkörperelektrochemischer Zellen ermöglichen. In Batterien wird so die gespeicherte chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt. Brennstoffzellen, bei denen die Brenngase ständig nachgeliefert werden können, ermöglichen eine kontinuierliche Stromerzeugung. Mit einem ähnlichen Aufbau kann die Konzentration solcher Gase durch Spannungsmessung bei offenem äußerem Stromkreis ermittelt werden (elektrochemische Sensoren, z. B. die Lambdasonde in Autos).

Die Wechselwirkung eines Festkörpers mit seiner Umgebung ist am Beispiel eines Oxides (SrTiO_3 mit der bekannten Perowskit-Struktur) gezeigt. Ändert man bei genügend hohen Temperaturen den Sauerstoffgehalt der Umgebung, so verändert sich entsprechend der Besetzung von leeren Sauerstoffplätzen im Innern und der Verminderung von Überschusselektronen der Feingehalt an Sauerstoff (d.h. δ in $\text{SrTiO}_{3-\delta}$). Solche stöchiometrische Änderungen sind von erheblicher Bedeutung für chemische Umsetzungen im Allgemeinen, aber auch für elektrochemische Effekte. Sie entscheiden darüber, ob ein Stoff ionisch leitend oder elektronisch n- oder p-leitend ist, ja sogar – bei geeigneter Kristallchemie - ob ein Stoff normal- oder supraleitend ist. Neben der geringen gespeicherten chemischen Energie wird hier vor allem chemische Information gespeichert: Die veränderte Leitfähigkeit gestattet eine klare Aussage über die veränderte "Gasphasenchemie". Aber auch die optische Information lässt sich nützen. Abbildung 1a zeigt, wie sich der Sauerstoff in das eisendotierte Oxid verbreitet. Die Farbvariation kommt durch ein verändertes $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis zustande, das den lokalen Sauerstoffgehalt widerspiegelt. Solche Messungen eignen sich zum Grundlagenstudium (Abb. 1b zeigt einen möglichen Mechanismus der Sauerstoffeinbaureaktion) wie zum Verfolgen der Ansprechzeit von Sensoren.

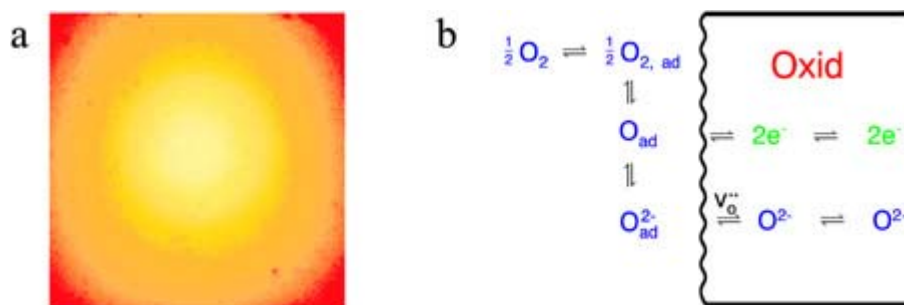


Abbildung 1: a) Eindiffusion von Sauerstoff in einen eisendotierten SrTiO_3 -Einkristall: rot: niedrige Konzentration von Sauerstoffleerstellen, weiß: hohe Konzentration von Sauerstoffleerstellen. b) mögliche Teilschritte bei der Sauerstoffeinbaureaktion an der Oberfläche eines Oxids.

Chemische Sensoren – Umwandlung chemischer in physikalische Information

Die "Chemie" der Umgebung lässt sich außer über Leitfähigkeit oder Farbe auch über jede andere mit ihr eindeutig in Beziehung stehende Meßgröße ablesen. Eine wichtige derartige Meßgröße ist die Spannung einer geeignet konzipierten elektrochemischen Zelle. Dort ist dann das Gas Bestandteil der elektrochemisch geführten Reaktion. Vielen bekannt ist die Lambdasonde, die den Sauerstoffgehalt im Automobilabgas über den festen Ionenleiter Zirkondioxid (Yttrium-dotiert) mißt, damit die Benzinzufuhr entsprechend gesteuert werden kann.

In unserem Arbeitskreis wurde ein selektiver potentiometrischer CO_2 -Sensor entwickelt (Abb. 2a), dessen Referenzelektrode inert gegen CO_2 ist und die deswegen ebenfalls dem Meßgas ausgesetzt werden kann. Damit entfällt nicht nur die aufwendige Abdichtung der Referenzelektrode, vielmehr wird nun auch, da dann an beiden Elektroden der selbe Sauerstoffpartialdruck herrscht, die gemessene Spannung unabhängig vom Sauerstoffgehalt des Meßgases. Da der Sensor sich lokal im Gleichgewicht befindet, weist er eine hervorragende Langzeitstabilität auf und benötigt keine Kalibrierung. Die Ansprechzeit ist so kurz, daß einzelne Atemzüge verfolgt werden können (Abb. 2b).

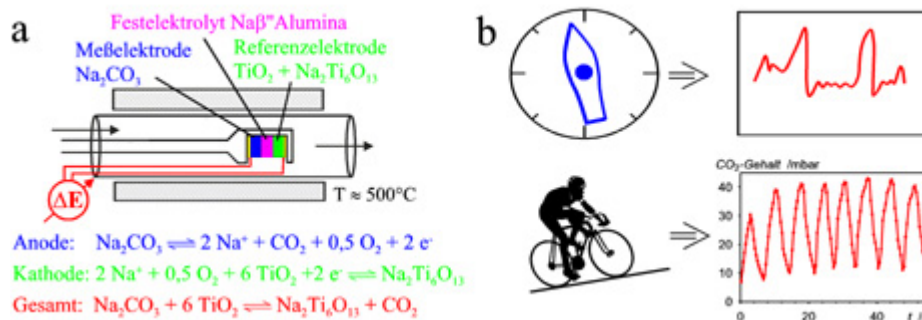


Abbildung 2: a) Aufbau des potentiometrischen CO_2 -Sensors mit offener Referenzelektrode. b) Umwandlung eines chemischen Signals (CO_2 -Ausstoß des Radfahrers) in ein physikalisches Signal (Spannung) am Beispiel des CO_2 -Sensors.

Brennstoffzellen – Umwandlung chemischer in elektrische Energie

In Brennstoffzellen wird chemische Energie über räumlich getrennte Elektrodenreaktionen direkt in elektrische Energie umgewandelt (Abb. 3). Brennstoffzellen mit keramischen Sauerstoffionenleitern als Elektrolyt benötigen jedoch so hohe Betriebstemperaturen, daß sich daraus erhebliche Materialprobleme ergeben. Eine mögliche Alternative dazu sind keramische Protonenleiter, die die notwendige Leitfähigkeit bei wesentlich niedrigeren Temperaturen erreichen. Dotierte Erdalkali-Titanate, -Zirkonate und -Cerate mit Perowskitstruktur können durch Einbau von Wasser leichtbewegliche protonische Defekte bilden. Dabei besetzt der "OH-Teil" eines Wassermoleküls eine Sauerstoffleerstelle, und der "H-Teil" bildet mit einem regulären Sauerstoffion ein weiteres Hydroxidteilchen. Die Bewegung der an Sauerstoffionen gebundenen Protonen durch das Perowskitgitter kann durch Molekulardynamik-Simulationen genauer untersucht werden (s. Lupe in Abb. 3). Nachdem sich das Proton einige Zeit um ein Sauerstoffion bewegt hat, erfolgt der "Protonensprung". Die Häufigkeit solcher Sprünge, die wesentlich die Protonenleitfähigkeit des Materials bestimmen, hängt von der Struktur des Perowskits (Gitterkonstante, Symmetrie), aber auch von seiner chemischen Zusammensetzung und dem verwendeten Dotierion ab. Neben einer hohen Protonenleitfähigkeit muß ein geeignetes Elektrolytmaterial viele weitere Anforderungen wie thermische Stabilität oder chemische Beständigkeit gegenüber CO_2 erfüllen.

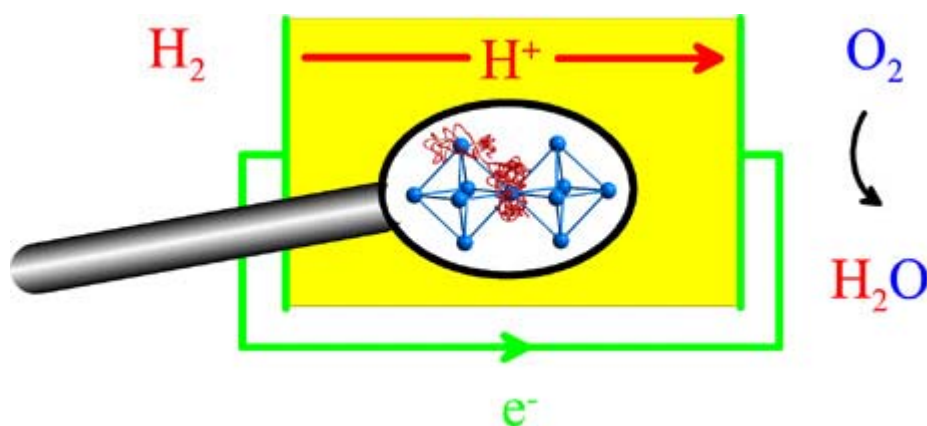


Abbildung 3: Brennstoffzelle mit protonenleitendem Elektrolytmaterial. Unter der Lupe: Bewegung eines Protons (rot) um die Sauerstoffionen (blau) eines Perowskit-Protonenleiters

Kontakt: www.mpi-stuttgart.mpg.de/maier/

Prof. Dr. J. Maier

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung

Heisenbergstr. 1

70569 Stuttgart

e-mail: weiglein@chemix.mpi-stuttgart.mpg.de