

27.06.12

7. Diffusion in FK

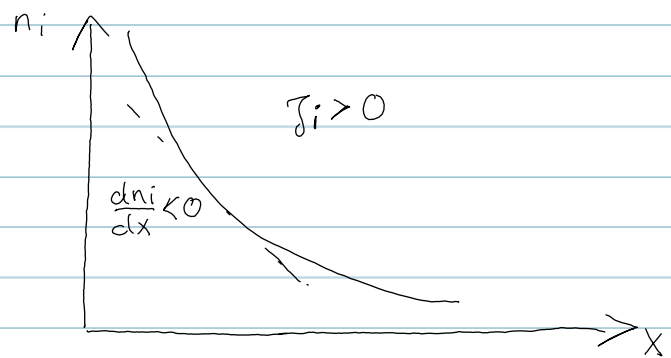
7.1. Atomare Diffusion

- Selbstdiffusion
- Diffusion von Verunreinigungen

Ursache Diffusion? Gradient Teilchendichte

$$J_i = -\frac{dn_i}{dx} \cdot D_i$$

1. Fick'sches Gesetz



Kontinuitätsgleichung muss erfüllt sein

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial J_i}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x} = +\frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} \right)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2} \quad \text{2. Fick'sches Gesetz}$$

$$t=0, \quad x=x_0$$

$$n_i(x, t) = \frac{N_i}{\sqrt{4\pi D_i t}} \exp\left[-(x-x_0)^2 / (4D_i t)\right]$$

7.2. Mikroskopische Betrachtung

Spezies A diffundiert als Folge von $\frac{dn_A}{dx}$

Diff.: diskrete Sprünge um a (\approx Gitterabstand)

$$n_{A,2} = n_{A,1} + a \frac{dn_A}{dx}$$

$$J_A = \frac{\Gamma_A}{2} a (n_{A,1} - n_{A,2}) = - \underbrace{\frac{\Gamma_A}{2} a^2}_{D_A^0} \frac{dn_A}{dx}$$

Γ : durchschnittliche Anzahl der Sprünge pro Sekunde

$$\boxed{D_A^0 = \frac{\Gamma_A}{2} a^2}$$

$$\Gamma_A = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Sprungfrequenz}}}{J_A} \cdot \underset{\substack{\leftarrow \\ \text{Wahrscheinlichkeitsfaktor (Mech., Struktur)}}}{p}$$

z.B. Zwischengitter-Mech: $p = z$ (Anzahl mögl. Plätze)

$$f_c = 1$$

Leerstellen-Mech.: $p = V$

$$f_c \leq 1$$

$$\boxed{D_A = D_A^0 \cdot f_c} \quad f_c: \text{Korrelationsfaktor}$$

7.3. Temperatur-Abhängigkeit

Ursachen: - Defektbildung (\rightarrow Kap. 6)

- Bewegung von Atomen (z.B. Platztausch)

\hookrightarrow Energiebarriere $\Delta g^\ddagger = \Delta g_m$

$$J_A = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Vibrations-} \\ \text{frequenz}}}{v_A} \cdot \underbrace{\exp(-\Delta g_m / RT)}_{\substack{\downarrow \\ \text{Sprungwahrscheinlichkeit}}}$$

Vibrations-
frequenz

$$D_A = D_A^0 \exp(-E_D/RT)$$

$$E_D = \Delta h_g + \Delta h_m$$

$$\Delta g_m = \Delta h_m - T\Delta S_m$$

7.4 Ionenleitung

mol. Leitfähigkeit $\Lambda_i = z_i F n_i$
 $n_i = \frac{D_i z_i F}{RT}$ Einstein-Gleichung

spez. Leitfähigkeit: $\sigma = c_i \Lambda_i = c_i D_i \frac{z_i^2 F^2}{RT}$ Nernst-Einstein-Gl.

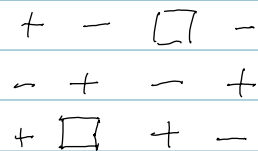
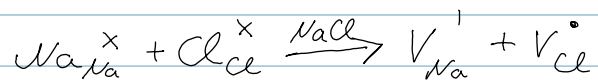
T-Abh. $D_i(T)$
 $\hookrightarrow \ln \sigma T$ vs. $\frac{1}{T}$: aus Steigung E_D

Arten von Ionenleitern

- intrinsisch
- extrinsisch
- intrinsische superionische

Intrinsische Ionenleiter

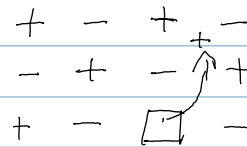
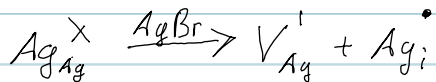
z.B. NaCl: Schottky-Defekte



$$\Delta h_g = 2,45 \text{ eV}, \Delta h_m = 0,65 \text{ eV}$$

$\hookrightarrow \sigma = 0,1 \text{ S/m (800}^\circ\text{C)}$

z.B. AgBr: Frenkel-Defekte

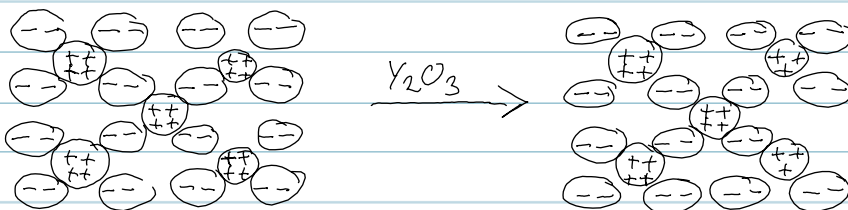
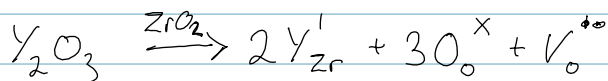


$$\Delta h_f = 1,2 \text{ eV}, \Delta h_m = 0,1 \text{ eV}$$

$$\hookrightarrow \sigma = 30 \text{ S/m (432}^\circ\text{C)}$$

Extrinsische Ionenleiter

z.B. Dotierung von ZrO_2 mit Y_2O_3

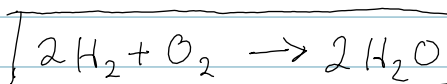
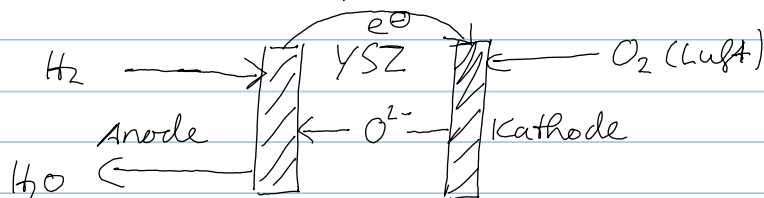


Anwendung: Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC

= solid oxide
fuel cell)

800 - 1000°C

YSZ = yttrium stabilized zirconia



Superionische Leiter

Spezialfall intrinsischer Ionenleiter

z.B. α -AgI (Ag^+), β - Al_2O_3 (Na^+)

α -AgI: $\Delta h_g < 1\text{eV}$, $\Delta h_m < 0,1\text{eV} \Rightarrow \sigma > 100 \text{ S/m}$

↳ Ag^+ -Gitter ist aufgeschmolzen

