



# Vorlesung

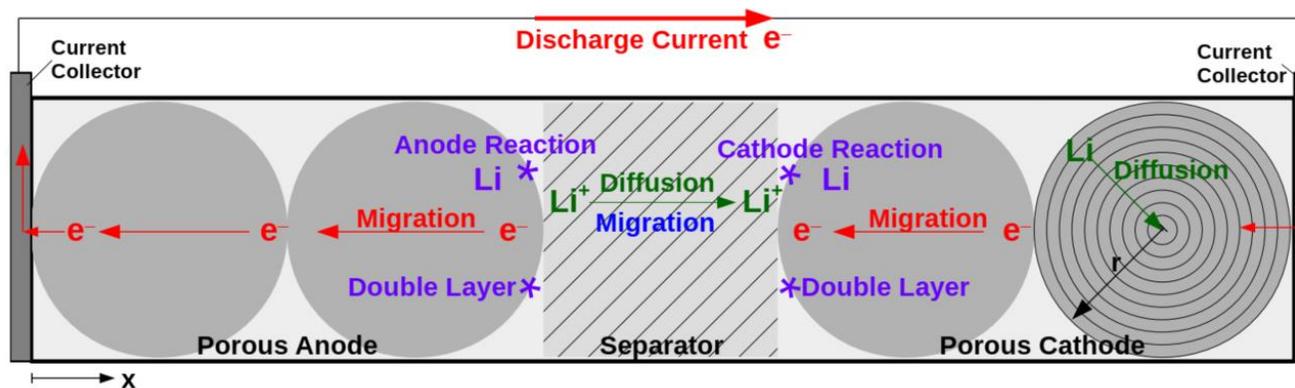
## Optik und Festkörperelektronik

### Teil 3 – Dielektrika, Ionenleiter und Grenzflächen

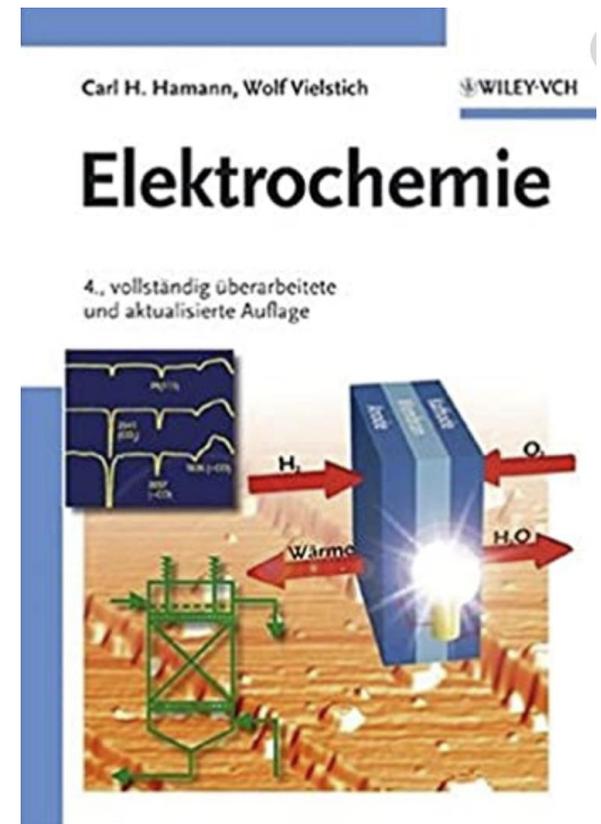
Prof. Dr.-Ing. Ulrike Krewer  
Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffe der  
Elektrotechnik



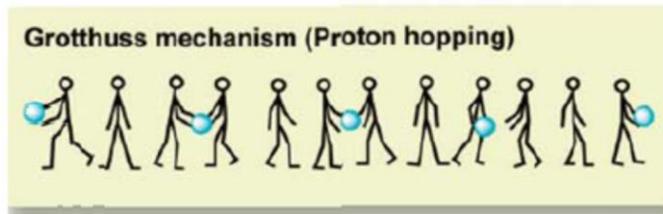
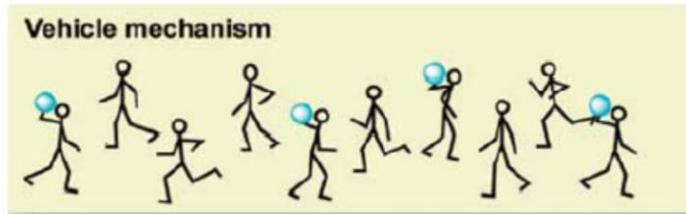
# Ionenleiter und Grenzflächen



- **C. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie**, Wiley VCH, 4. Auflage, 2005  
(6 ausleihbare Exemplare in KIT Bibliothek, deutsch und englisch)
- **B. O'Hayre, Fuel Cell Fundamentals**, Wiley VCH  
(schönes verständliches Lehrbuch,  
2 ausleihbare Exemplare in KIT Bibliothek)
- R. Balluffi, S. Allen, W. Carter, **Kinetics of Materials**, Wiley, 2005  
(Details zu Transport und Phasenänderungen in Stoffen;  
1 ausleihbares Exemplar in KIT Bibliothek)



# Ionenleiter



T. Ueki and M. Watanabe, *Macromolecules* **41**, 3739 (2008)

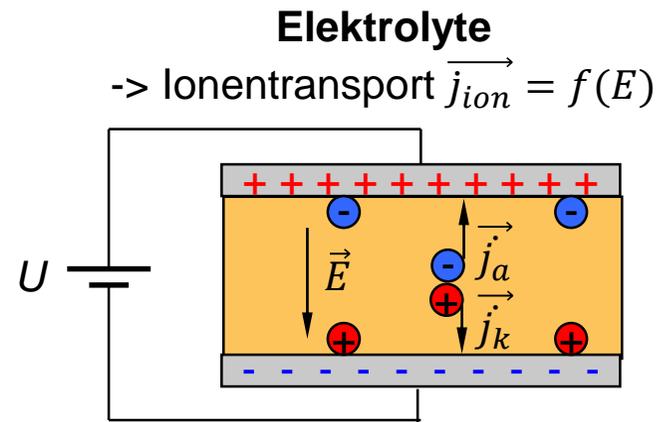
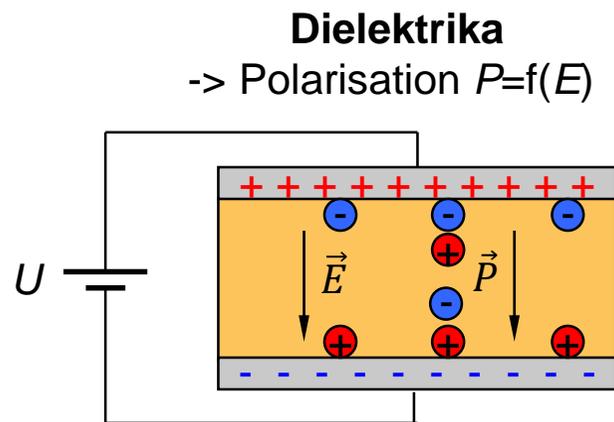
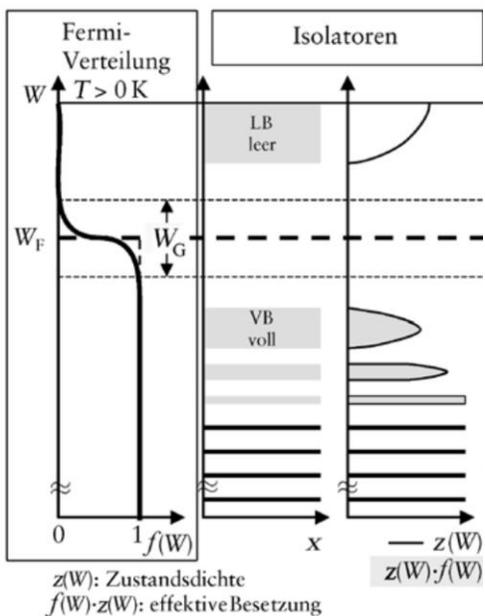
### Dielektrika

- leiten keine Elektronen ( $\sim 1$  freies  $e^-$  pro  $cm^3$ )
- Reagieren auf  $E$  mit Polarisierung durch Dipole
  - Atomare, ionische, permanente Dipole
- **Moleküle bleiben an ihrem Ort aufgrund starker Bindungskräfte**

### Elektrolyte

- leiten keine Elektronen
- enthalten Ionen **hoher Beweglichkeit**
- Neg. Ionen = Anionen; positive Ionen = Kationen
- **Ionen reagieren auf  $E$  durch Bewegung von Ionen zur geladenen Elektrode!**

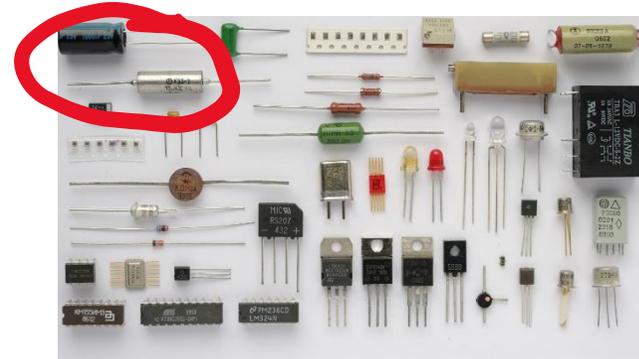
-> Elektrolyte sind **Ionenleiter!**



Merke: ionische Dielektrika können geringe Ionenleitung aufweisen

# Lehrveranstaltung Optik und Festkörperelektronik

## Ionenleiter – eine Motivation



### Wo finden wir Ionenleitung?

- Ionische Dielektrika
- Elektrolytkondensatoren, Superkondensatoren
- Batterien, Brennstoffzellen, Wasser-Elektrolyse
- Galvanotechnik, Korrosionsschutz und Oberflächentechnik
- Herstellung von Metallen & Chemikalien (Elektrosynthese)
- Wasseraufbereitung, Abwasserreinigung, ....

### Mobile Energieversorgung



[Wikipedia, Schmidt]



[BMW]

### Stationäre Energieversorgung



[energate]

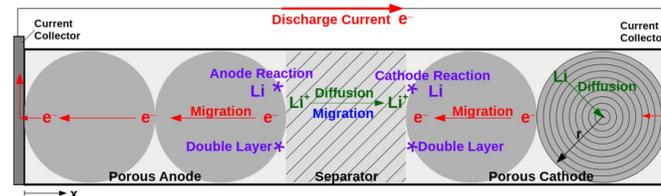


Younicos

### Merke:

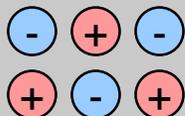
Ionenleiter werden in vielen Zukunftsgebieten der Elektrotechnik mit hoher gesellschaftlicher Relevanz und Nachhaltigkeit eingesetzt:

- Regenerative Energietechnik (Energiespeicher u.a.)
- Wasserbereitstellung
- Elektrifizierung chemischer Industrie



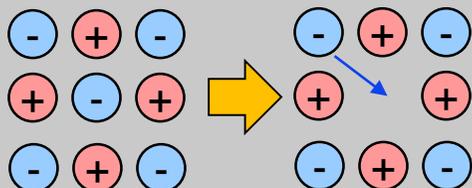
## Festionenleiter

- Ionische Kristalle leiten meist keine Ionen



Ihre Ionen bewegen sich nur leicht im Kristallgitter.

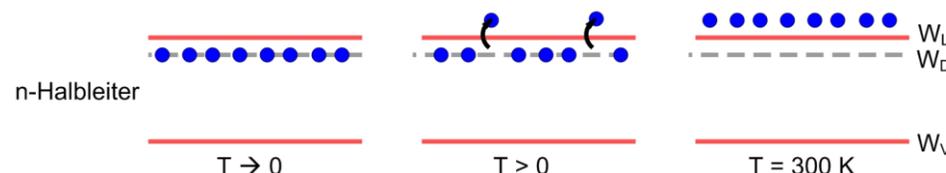
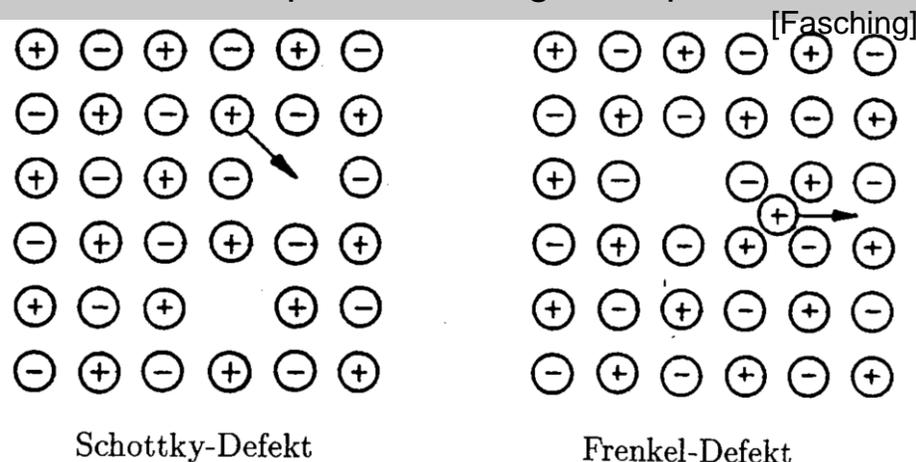
- Um sie ionenleitend zu machen greift man zu einem Trick, den wir für die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit in Halbleitern kennen: **Einbau von Fehlstellen** durch Dotieren.



Vgl.: Einbau von Fehlstellen (Dotierung) in Halbleitern führt zur e<sup>-</sup>-Leitfähigkeit

## Defekte als Verursacher von Ionenleitung

- Schottky-Defekt: Fehlstellen im Kristall
- Frenkel-Defekt: Zwischengitterionen mit kompensierenden Fehlstellen
- Wiederholte Bewegung von Fehlstellen und Zwischenionen führen zu Ionen-transport = Ladungstransport



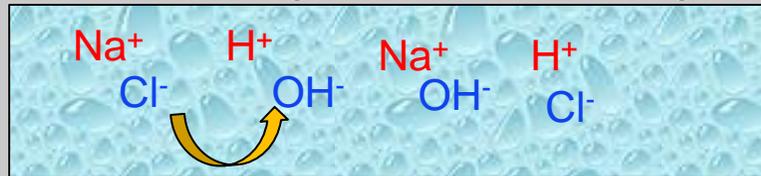
## Flüssige Elektrolyte

- Ionen lassen sich in Flüssigkeiten lösen

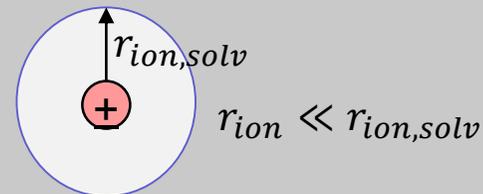
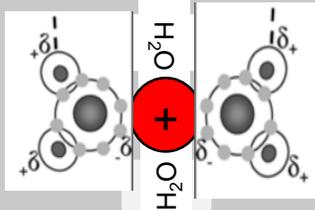


Bsp.: Kochsalz (NaCl) in Wasser

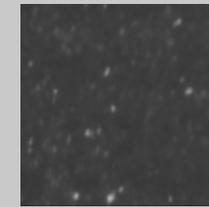
- Ionen sind frei beweglich in Flüssigkeit
- Coulombkräfte sorgen für lokale Ladungsneutralität



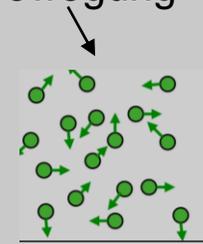
- Ionen-Ladung führt zu Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen mit Dipol an Ion (Bsp. H<sub>2</sub>O)
- Dies erleichtert die Ionenlöslichkeit, vergrößert aber den Radius um eine „Solvathülle“:



## Brownsche Bewegung



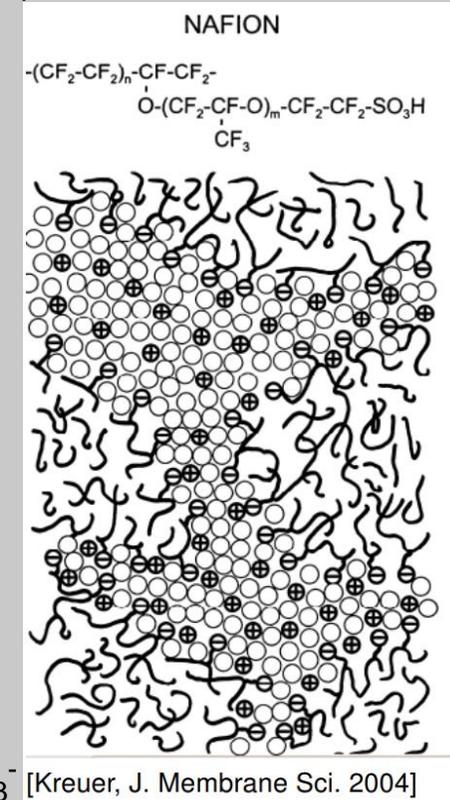
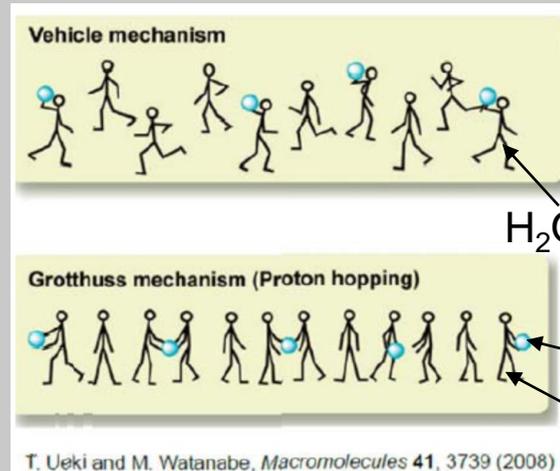
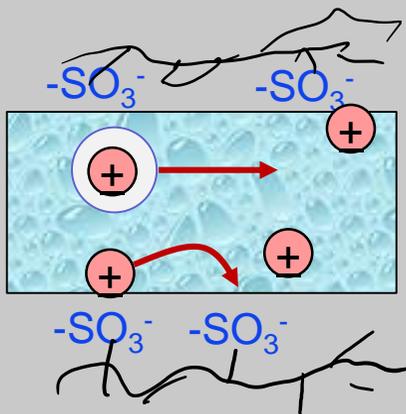
[J Krieger, DKI]



**Merke:** Ionen in Flüssigkeiten haben Solvathüllen, die Bewegung einzelner Ionen erst ermöglicht!

## Polymerelektrolyte

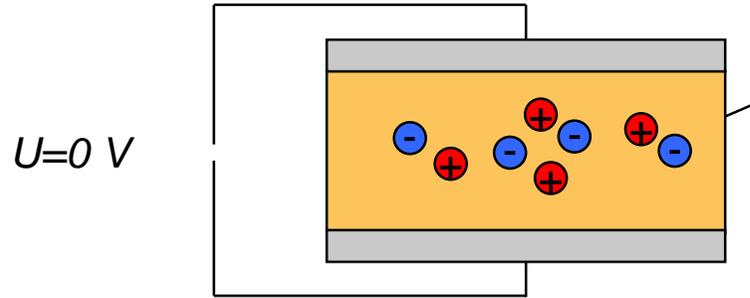
- Auch Polymere können leiten, wenn funktionelle Säuregruppen ( $-\text{SO}_3^-$ ,  $\text{H}^+$ ) oder Basegruppen ( $-\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) eingebaut werden.
- Während Polymere ortsfest sind, können die Gegenionen ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) der funktionalen Gruppen sich bewegen
  - direkt zwischen funktionalen Gruppen oder
  - solvatisiert in Flüssigkeitskanälen



# Gedankenexperiment

## Elektrolyt zwischen zwei Platten

### Schritt 1: der Aufbau

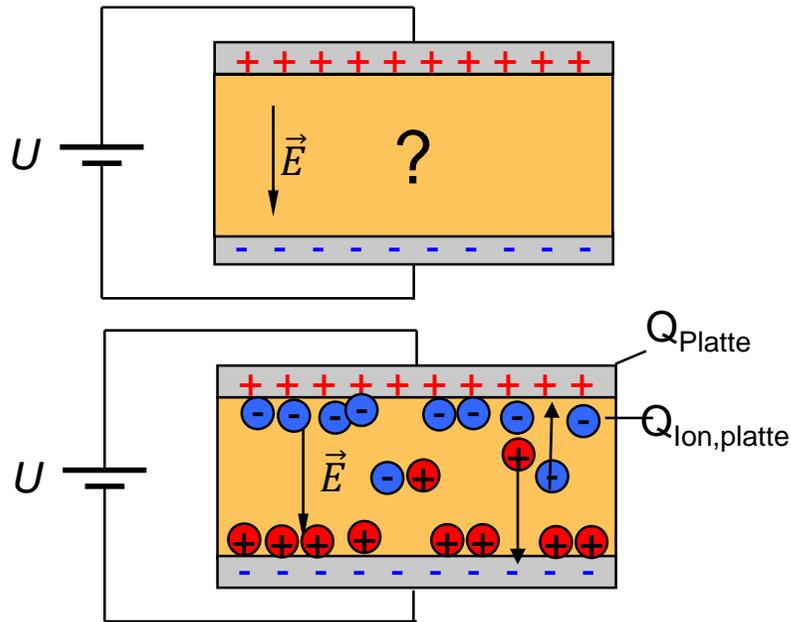


Elektrolyt

- elektrisch isolierend

zwischen zwei elektrisch leitenden Platten

### Schritt 2: Elektrolyt unter Spannung



Anlegen einer Spannung zwischen den Platten führt zu einem elektrischen Feld  $E$  im Elektrolyten

**Frage:** Wie reagiert das Elektrolyt?

**Antwort:** Kompensation der Plattenladung durch Transport von Ionen entgegengesetzter Ladung an die Oberfläche bis Elektroneutralität  $Q_{\text{Platte}} = - Q_{\text{ion,Platte}}$   
-> wir erhalten einen **Ionen-, d.h. Ladungstransport**  $j_{\text{ion}}$

**Wir klären nun, wie Ionen-Transport funktioniert!**

## Elektronen (Wdh. Teil Lemmer Kap. 8)

- zeigen eine **Diffusionsstromdichte** bei lokal unterschiedlichen Konzentrationen  $n, p$ ,
  - ~ Gradient der Konzentrationen
  - ~ Diffusionskonstante  $D_p$  bzw.  $D_n$  [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]

$$j_{n,D} = +e_0 D_n \frac{dn}{dx}; \quad j_{p,D} = -e_0 D_p \frac{dp}{dx}$$

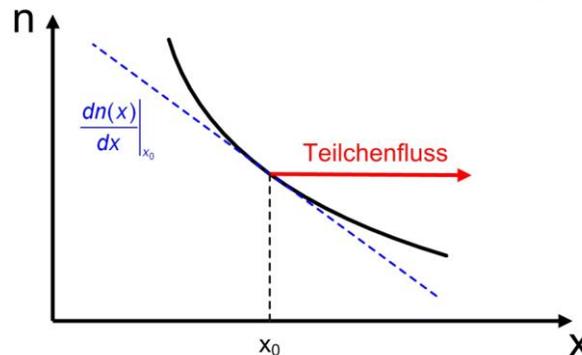
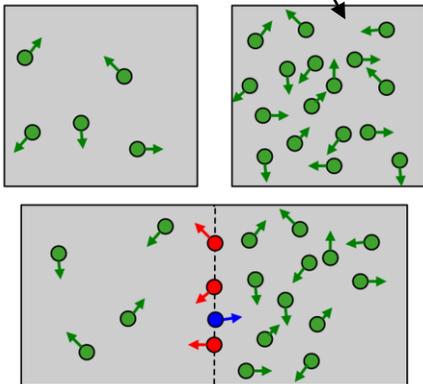
## Ionen

- Analog ergibt sich eine **Diffusionsstromdichte** von Kationen und Anionen proportional zu
  - Gradient der Konzentration  $a, k$
  - Diffusionskonstante  $D_a$  bzw.  $D_k$  [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]

$$j_{a,D} = -z_a e_0 D_a \frac{da}{dx}; \quad j_{k,D} = -z_k e_0 D_k \frac{dk}{dx}$$

$z_i$ : Ladungszahl des Ions, z.B. -2 für  $\text{O}^{2-}$

## Brownsche Bewegung



- Für Ionen und Elektronen gilt Boltzmann-Abhängigkeit, da die Brownsche Bewegung mit  $T$  stark zunimmt:

$$D_i = D_{i0} \exp\left(-\frac{W_i}{k_B T}\right)$$

Materialkonstante      Aktivierungsenergie

**Merke:** Ionen werden auch bei  $E=0$  aufgrund Diffusion transportiert!

# Typische Diffusionskoeffizienten für Ionen

Ion	Medium	D / m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	T / °C	Quelle
K <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	2,0 · 10 <sup>-9</sup>	25	Atkins
H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	9.3 · 10 <sup>-9</sup>	25	Atkins
Li <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	1.0 · 10 <sup>-9</sup>	25	Atkins
Na <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	1.3 · 10 <sup>-9</sup>	25	Atkins
Br <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	2.1 · 10 <sup>-9</sup>	25	Atkins
Cl <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	2.0 · 10 <sup>-9</sup>	25 <td>Atkins</td>	Atkins
F <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	1.5 · 10 <sup>-9</sup>	25	Atkins
I <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	2.1 · 10 <sup>-9</sup>	25	Atkins
OH	H <sub>2</sub> O	5.0 · 10 <sup>-9</sup>	25	Atkins
H <sub>2</sub> O, H <sup>+</sup>	Nafion (Polymer)	1.6-5.6 · 10 <sup>-10</sup>	30	O'Hayre Suresh
O <sup>2-</sup>	ZnO (Keramik)	1.1 · 10 <sup>-15</sup>	1000	Sabioni
H <sup>+</sup>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (Keramik)	9.6 · 10 <sup>-17</sup>	1000	Pelleg
H <sup>+</sup>	ZrO <sub>2</sub> (Keramik)	3.2 · 10 <sup>-18</sup>	560	Pelleg
O <sup>2-</sup>	MgO (Keramik)	4.5 · 10 <sup>-23</sup>	1000	Pelleg
O <sup>2-</sup>	ZrO <sub>2</sub> (Keramik)	5.0 · 10 <sup>-11</sup>	1000	Pelleg
Li <sup>+</sup>	EC/EMC (org. Lösungsmittel)	1.5-4.5 · 10 <sup>-10</sup>	30	Capiglia

## Starker Einfluss von Polymer-Zusammensetzung/-Wassergehalt

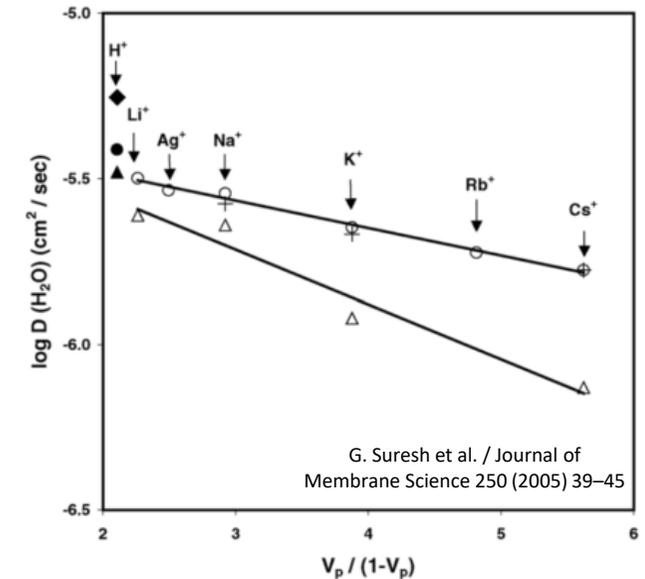


Fig. 4. Variation of logarithm of self-diffusion coefficients of water as a function of polymer volume fraction. Each point represents Nafion-117 membrane with different monovalent counterions. The symbols (○), (+), (Δ) and (◇) represent the self-diffusion coefficients data of water from this work, radiotracer permeability measurement [4], PFG-NMR [14] and PFG-NMR [32], respectively.

Atkins, Physikalische Chemie, 2013, Wiley  
 Sabioni et al. Materials Research, Vol. 6, No. 2, 173-178, 2003  
 J. Pelleg, Diffusion in Ceramics, 2016, Springer  
 C. Capiglia et al. Journal of Power Sources 81-82 1999 859-862



## Festkörper

- Festkörperphänomene oft beschrieben über statistische Physik/Teilchenphysik
- Nutzung **Einzelteilchen**-basierter Einheiten
  - (absolute) Teilchenzahl  $N$
  - **Teilchen-Konzentration**  $n = \frac{N}{V} [\text{m}^{-3}]$
  - **Elementarladung** eines  $e^-$ :  $e_0$   
[ $1.602 \cdot 10^{-19} \text{ As}$ ]
  - Boltzmannkonstante:  $k_B [\text{J K}^{-1}]$
  - **Teilchen-Energie**:  $W [\text{eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}]$

+ Beschreibung atomarer Teilchen/Prozesse

- Unhandlich bei Betrachtung größerer, makroskopischer Mengen, Masse, Volumen

Bsp.:  $6,022 \cdot 10^{23}$  Teilchen = 12 g C

## Flüssigkeiten und Gase

- Nutzung größerer Einheit für Handling von Flüssigkeiten, Gasen und Feststoffen:
  - 1 mol =  $6,022 \cdot 10^{23}$  Teilchen
- Nutzung von Stoffmengen-basierten Einheiten
  - **Stoffmenge**  $n = \frac{N}{N_A} = \frac{N}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} [\text{mol}]$   
bzw. Avogadrozahl  $N_A = \frac{N}{n} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
  - **Mengen-Konzentration**  $c = \frac{n}{N_A} = \frac{n}{V} [\text{mol m}^{-3}]$
  - Faraday-Konstante  $F = e_0 \cdot N_A [\text{As mol}^{-1}]$
  - Universale Gaskonstante  $R = k_B \cdot N_A [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
  - **Energie pro Stoffmenge**  $\mathcal{E} = W \cdot N_A [\text{J mol}^{-1}]$
  - **Molare Masse**  $M = \frac{m}{n} [\text{kg mol}^{-1}]$

Bsp.:  $M_C = 12 \text{ g mol}^{-1}$ ; 1 mol Gas ( $0^\circ\text{C}$ ) = ca. 22,4 l

Umrechnung zwischen Nomenklaturen geht einfach:

$$\text{Diffusion: } j_{aD} = +z_a \underbrace{e_0}_{F/N_A} D_a \frac{da}{dx} = +z_a F D_a \frac{dc_a}{dx}$$





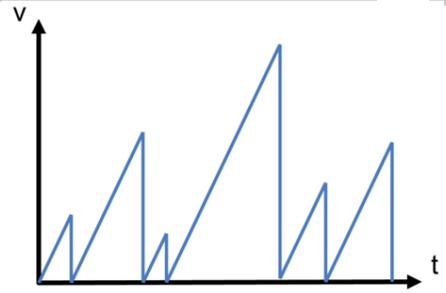
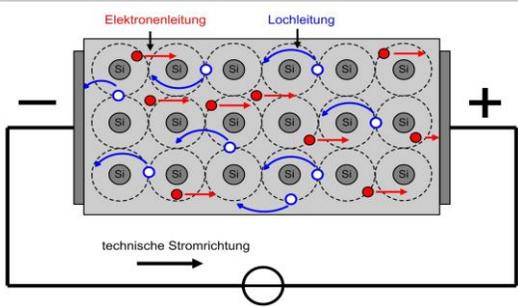
## Elektronen (Wdh. Teil Lemmer Kap. 8)

- Driftstromdichte von e- und Löchern hängt von
  - Ladungskonzentration (Ladung/Teilchen \*Konzentration)  $e_0 \cdot n, e_0 \cdot p,$
  - Elektrisches Feld  $E$
  - Beweglichkeit  $\mu_p, \mu_n$  [ $m^2V^{-1}s^{-1}$ ] ab:

$$j_F = j_{n,F} + j_{p,F} = \underbrace{(e_0 n \mu_n + e_0 p \mu_p)}_{\text{el. Leitfähigkeit } \sigma} E$$

- Hierbei war die **Beweglichkeit** über die mittlere Geschwindigkeit  $\langle v \rangle$  und Zeit  $\tau$  bis zu einer abrupten Abbremsung hergeleitet worden

$$\langle v_e \rangle = \frac{F}{m_{e,eff}} \tau = \frac{-e_0 E \tau}{m_{eff}} = -\mu_n E$$



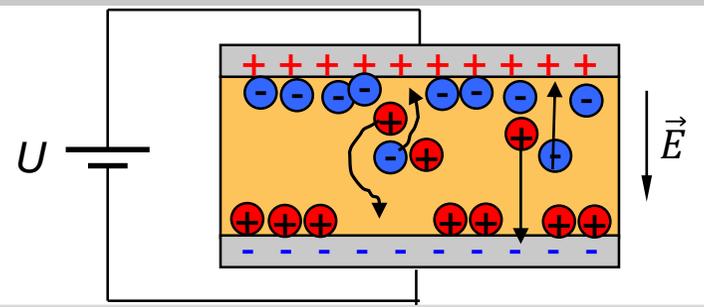
## Ionen

- Analog ergibt sich ein **Migrationsstromdichte** von Kationen) und Anionen abhängig von
  - Ladungskonzentration**  $z_k e_0 \cdot k, z_a e_0 \cdot a,$   
k: Anzahl Kationen/Vol.. a: Anzahl Anionen/Vol. [ $m^{-3}$ ]  
 $z_{ion}$ : Ladungszahl des Ions
  - elektrischem Feld**  $E,$
  - Ionen-Beweglichkeit  $\mu_k, \mu_a$  [ $m^2V^{-1}s^{-1}$ ]

$$j_{Mig} = j_{k,Mig} + j_{a,Mig} = \underbrace{(z_k e_0 k \mu_k + z_a e_0 a \mu_a)}_{\text{ion. Leitfähigkeit } \sigma} E$$

- Die **Ionen-Beweglichkeit** ist ebenfalls über die Geschwindigkeit definiert, die Ionen trotz **Behinderung durch andere Moleküle** erfahren:

$$\langle v_{ion} \rangle = -\mu_{ion} E$$



# Ionenbeweglichkeit in Feststoffen

- Ionenbeweglichkeit  $\mu_{ion}$  hängt stark ab von:
  - Anzahl an Defekten
  - Diffusionskonstante des Ions
- Einstein-Relation erlaubt Berechnung über Diffusion (analog  $e^-$  Teil Lemmer)

$$\mu_{ion} = \frac{e_0 z_{ion}}{k_B T} D_{ion}$$

- Temperatur spielt auch für die Migration eine entscheidende Rolle:

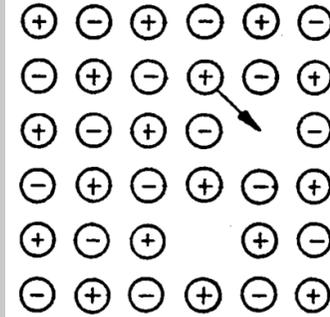
- „extrinsic range“ (technisch relevant)  
Diffusion nimmt zu; Anzahl der Defekte bleibt konstant

$$\mu_{ion} = \frac{e_0 z_{ion}}{k_B T} D_{i0} \exp\left(-\frac{W_i}{k_B T}\right)$$

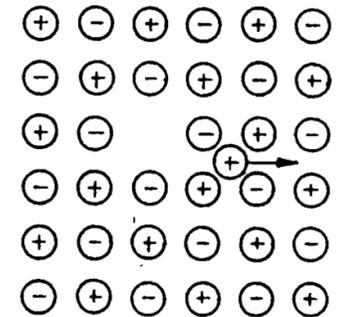
- „intrinsic range“  
zusätzliche Defekte entstehen bei höheren T und beeinflussen den Diffusionskoeffizienten zusätzlich

**Merke:** bei Festkörpern/ Polymeren ist oft nur ein Ion mobil!

Z.B.  $O^{2-}$  in  $ZrO_2$ :  $\mu_{Zr^{4+}} \rightarrow 0 \Rightarrow j_{k,Mig} = 0 \Rightarrow j_{Mig} = j_{a,Mig}$

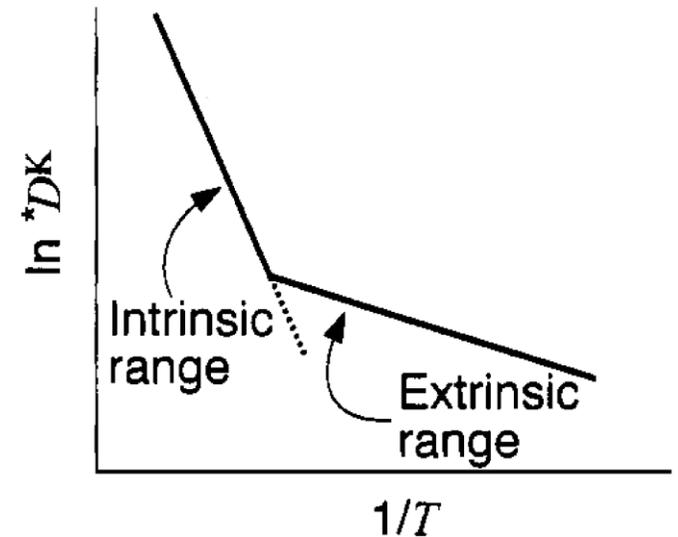


Schottky-Defekt



Frenkel-Defekt

[Fasching]



[Balluffi]

# Ionenbeweglichkeit in Flüssigkeiten

- Ionen-Beweglichkeit und Geschwindigkeit,  $\langle v_{ion} \rangle = -\mu_{ion} E$ , herleitbar über Kräftebilanz von

- elektrischer Kraft und
- Stokessche Reibungskraft  $F_r$  durch die Flüssigkeit:

$$z_{ion} e_0 E = F_r = 6 \pi \eta r_{ion,solv} \langle v_{ion} \rangle$$

$\eta$ : dynamische Viskosität des umgebenden Mediums. [ $J m^{-2}$ ]

- Maß die Zähigkeit von Flüssigkeiten und Gasen
- = Schubspannung pro Geschwindigkeitsgradient

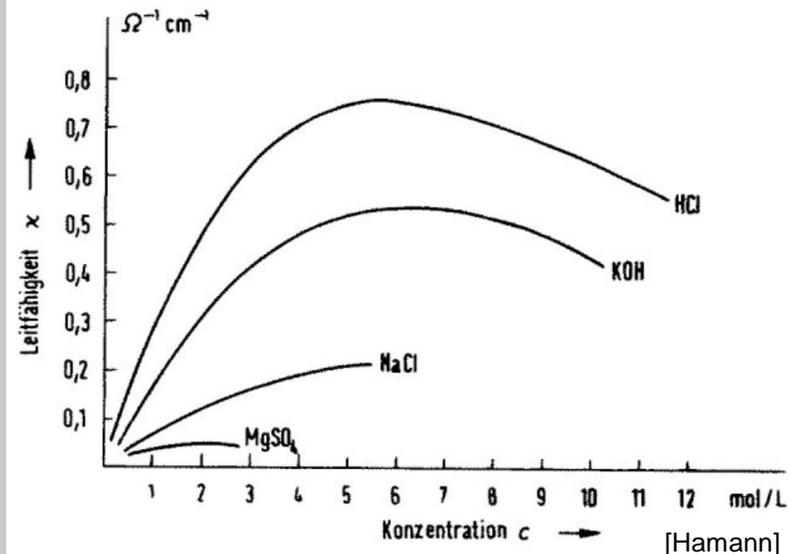
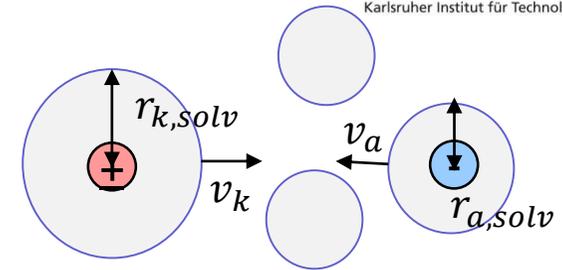
- Hieraus folgt:

$$\mu_{ion} = \frac{z_{ion} e_0}{6 \pi \eta r_{ion,solv}}$$

- Bei höheren Ionenkonzentrationen kommt es signifikant zu
  - Einfluss elektrostatischer Kräfte zwischen Ionen,
  - Assoziation von Ionen (z.B.  $Na^+ + Cl^- \rightarrow NaCl$ ),
  - die u.a.  $n_{ion}$  und  $\eta$  beeinflussen, sodass  $\sigma_{ion}$  abfällt

- Da meist  $\mu_a \neq \mu_k$ , gilt meist  $j_{a,Mig} \neq j_{k,Mig}$ !
- Für den Anteil einzelner Ionen am Gesamt migrationsstrom definieren wir Überföhrungszahlen  $t_a$  und  $t_k$ :

$$t_a = \frac{j_{a,Mig}}{J_{Mig}} = \frac{z_a a \mu_a}{z_a a \mu_a + z_k k \mu_k}, \quad t_k = \frac{j_{k,Mig}}{J_{Mig}} = 1 - t_a$$



Elektrolyt	$t_k$	$t_a$
K-Cl ( $c \rightarrow 0$ ) in $H_2O$	0,49	0,51
H-Cl ( $c \rightarrow 0$ ) in $H_2O$	0,82	0,18
Li-PF <sub>6</sub> ( $c \rightarrow 1M$ ) in div. org. Lösungsmittel	0.24-0.4	0.76-0.6

[Hamann, Zugmann]

# Ionenleitfähigkeit vs. Elektrischer Leitfähigkeit

System	Temperatur [°C]	Leitfähigkeit [ $\Omega^{-1} cm^{-1}$ ]
Reines Wasser	25	$6,41 \cdot 10^{-8}$
1M KOH	18	0,214
1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18	0,366
Oxidkeramik	1000	0,05
Kupfer	0	$6,45 \cdot 10^5$

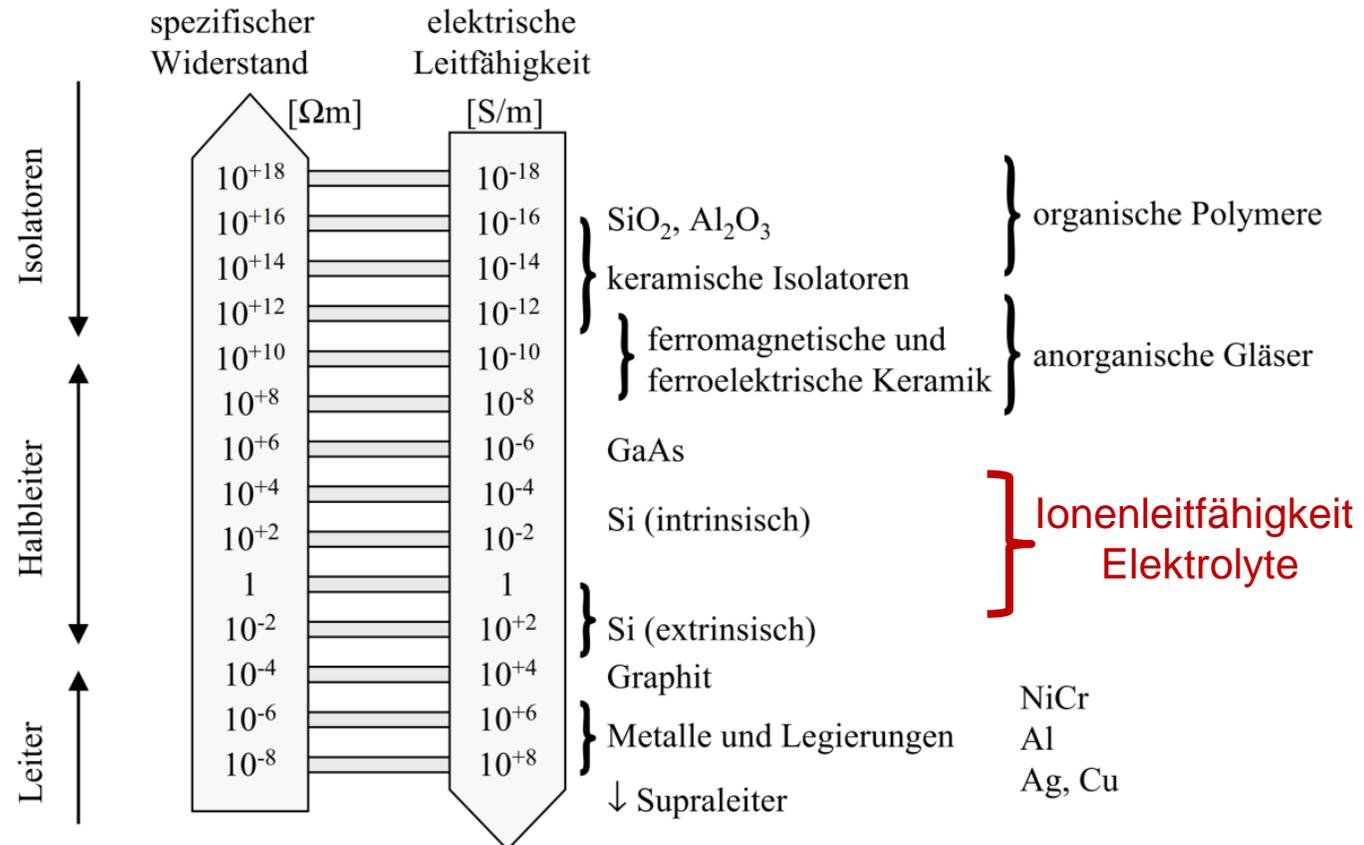
Elektrolyte

ionische. Leitfähigkeit  

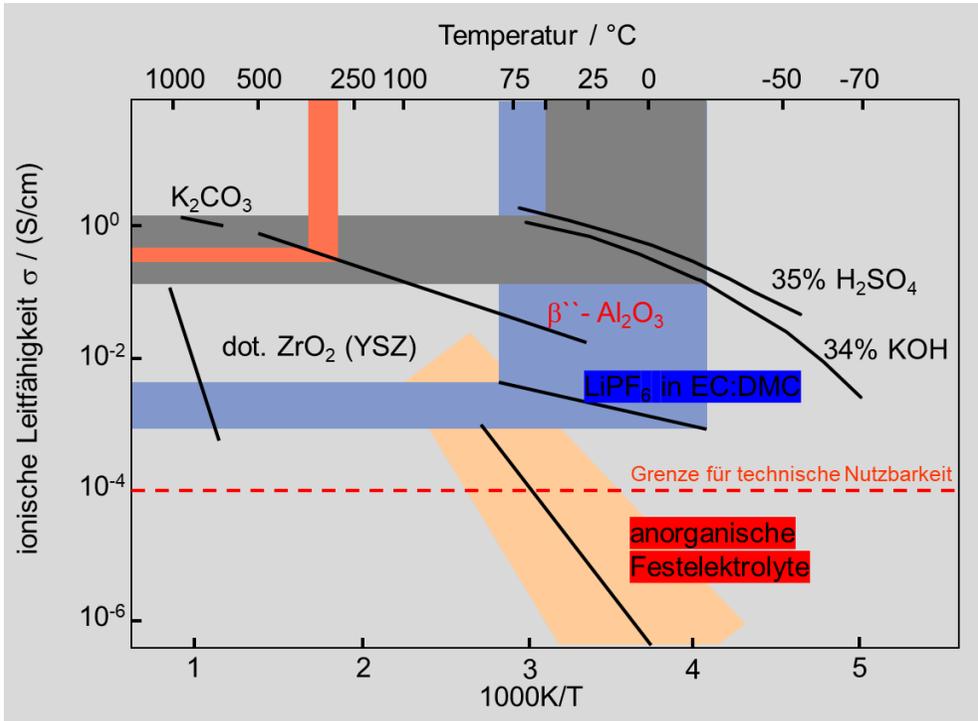
$$j = \sigma E = \frac{1}{\rho} E$$
 Spez. Widerstand

## Merke:

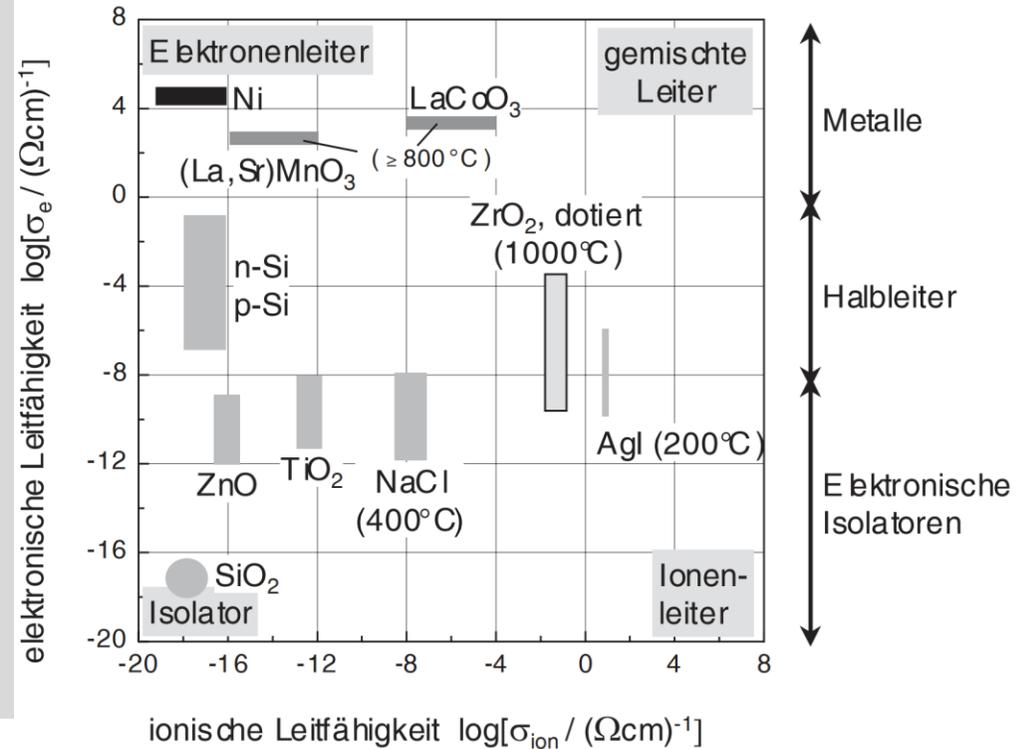
- Ionische Leitfähigkeit Größenordnungen geringer als metallische Leitfähigkeit.
- Ohmsche Spannungsverluste in Kondensatoren/Batterien/.. meist Elektrolyt zuordbar!



# Ionenleitfähigkeit im Vergleich



- Gute Feststoffionenleitung meist erst bei hohen Temperaturen!



- Elektronen- und Ionenleitfähigkeit schließen sich nicht aus!

# Ladungstransport in Ionenleitern

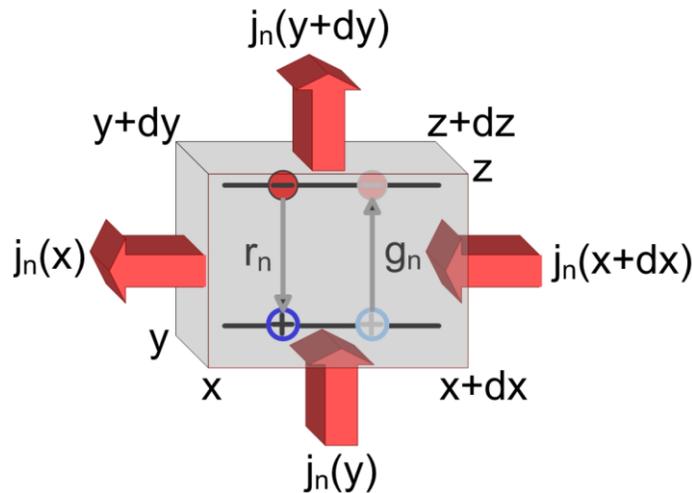
## Kontinuitätsgleichung zur Bilanzierung von Strömen

### Elektronen (Wdh. Teil Lemmer Kap. 8)

- $e^-$  in einem Volumen lassen sich bilanzieren über die **Kontinuitätsgleichung** (hier 1-dim.):

$$\underbrace{-e_0 \frac{dn}{dt}}_{\text{Akkumulation neg. Ladung}} = \underbrace{-\frac{dj_n}{dx}}_{\text{Zu-/Abfluss neg. Ladung}} + \underbrace{-e_0(g_n - r_n)}_{\text{Generation - Rekombination von Ladung}}$$

$$\text{mit } j_n = j_{n,D} + j_{n,F} = e_0 D_n \frac{dn}{dx} + e_0 n \mu_n E$$



\*Annahme: Elektrolyt stillstehend -> keine Konvektion

$$j_{ion,conv} = 0$$

### Ionen

- Analog ergibt sich für die **Ionen-Bilanz** mit Akkumulation und Ionen-Transport in 1d:

$$\underbrace{z_{ion} e_0 \frac{dn_{ion}}{dt}}_{\text{Akkumulation}} = \underbrace{-\frac{dj_{ion}}{dx}}_{\text{Zu-/Abfluss}} + \underbrace{z_{ion} e_0 \sum r_{n,i}}_{\text{Reaktion } i \text{ Generation Ladung}}$$

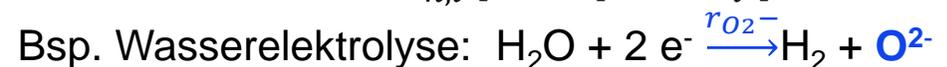
$$\begin{aligned} \text{mit } j_{ion} &= j_{ion,D} + j_{ion,mig} \\ &= z_{ion} e_0 D_{ion} \frac{dn_{ion}}{dx} + z_{ion} e_0 n_{ion} \mu_{ion} E \end{aligned}$$

- bzw. in Mengen für **Flüssigkeit**:

$$\underbrace{F \frac{dc_{ion}}{dt}}_{\text{Akkumulation}} = \underbrace{-\frac{dj_{ion}}{dx}}_{\text{Zu-/Abfluss}} + \underbrace{z_{ion} F \sum r_i}_{\text{Reaktion } i \text{ Generation Ladung}}$$

$$\text{mit } j_{ion} = -z_{ion} F D_{ion} \frac{dc_{ion}}{dx} + z_{ion} F c_{ion} \mu_{ion} E$$

- Ionen-Generation/Verbrauch erfolgt über
  - chemische Reaktionen im Elektrolyten oder
  - elektrochemische Reaktionen an Elektroden mit Reaktionsrate  $r_{n,i}$  [ $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ] bzw.  $r_i$  [ $\text{mol m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ].



Moleküle in Gasen/Flüssigkeiten lassen sich per Konvektion (z.B. Fön, Pumpe) bewegen!



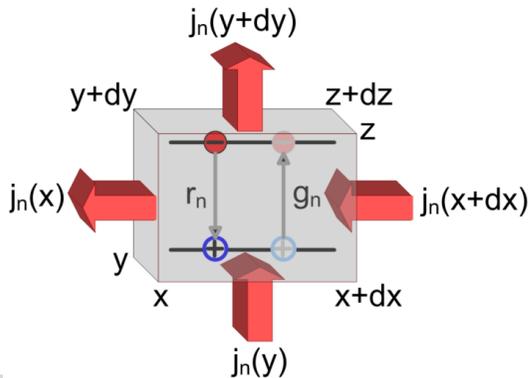
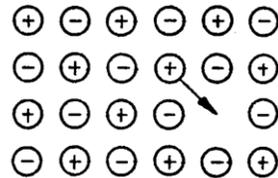
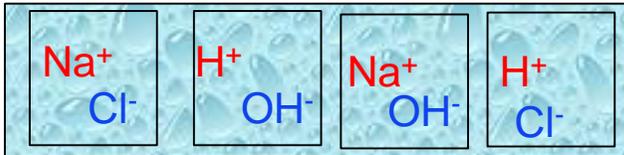
# Ionenleiter:

## Ladungsneutralität (=Elektroneutralität) von Ladungen

### Ladungsneutralität (vgl. auch Kap. 7.3)

- Aufgrund starker Coulombkräfte ergibt sich lokal immer Ladungsneutralität,
  - entweder als neutrale Moleküle oder
  - bei Ionen durch benachbarte Gegenionen:

$$\sum_{\text{Anion } i} z_i n_i + \sum_{\text{Kation } i} z_i n_i = 0$$



### Bedeutung Ionenleiter

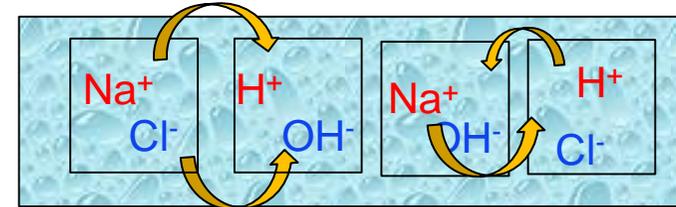
- Für Elektrolyte mit einem Typ Anion und Kation ergibt sich hieraus eine Kopplung:

$$\underbrace{z_a e_0 \frac{da}{dt}}_{\text{Anion Akkumulation}} = \underbrace{z_k e_0 \frac{dk}{dt}}_{\text{Kation Akkumulation}}$$

- Damit sind auch die Transportprozesse gekoppelt.

- Für Elektrolyte mit mehreren Typen Anion und Kation ergibt sich entsprechend:

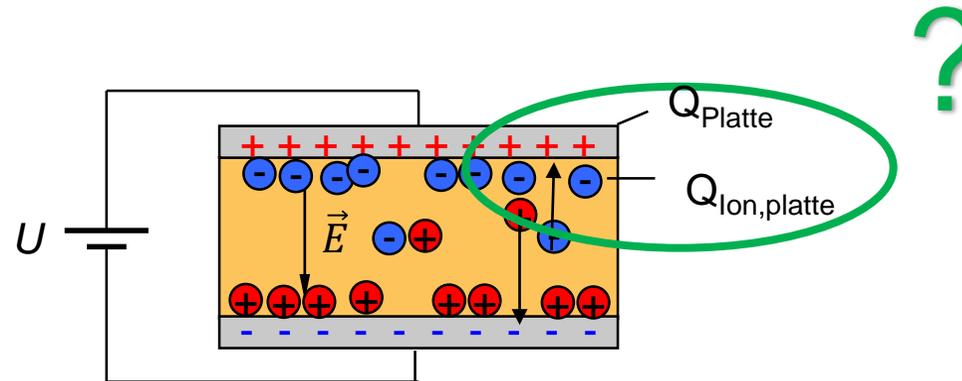
$$\sum_{\text{Anion } i} \underbrace{z_{a_i} e_0 \frac{da_i}{dt}}_{\text{Anion } i \text{ Akkumulation}} = - \sum_{\text{Kation } i} \underbrace{z_{k_i} e_0 \frac{dk_i}{dt}}_{\text{Kation } i \text{ Akkumulation}}$$



**Merke:** Migration ( $\sim E$ ) und Diffusion ( $\sim \frac{dn_{ion}}{dx}$ ) sorgen für lokale Ladungsneutralität!



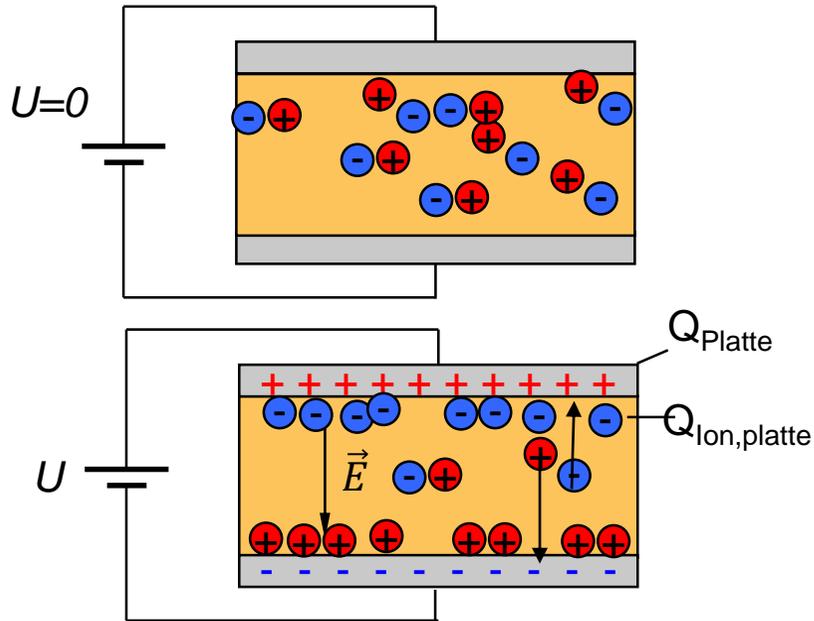
# Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt



# Gedankenexperiment

## Elektrolyt zwischen zwei Platten

### Elektrolyt unter Spannung



### Wir wissen nun:

- Setzt man einen im Gleichgewicht befindlichen Elektrolyten ( $\frac{dn_{ion}}{dx}=0$ ) einem el. Feld aus, so entsteht ein **Ionentransport** zu den Platten (Elektrode).
- Anionen **kompensieren die Ladung** der positiven Platte, Kationen die der negativen Platte (Elektrode).
- Neben **Migration** ( $j_{mig} \sim E$ ) kommt es auch zu **Diffusions-**prozessen ( $j_D \sim \frac{dn_{ion}}{dx}$ ) aufgrund entstehender  $\frac{dn_{ion}}{dx}$ .

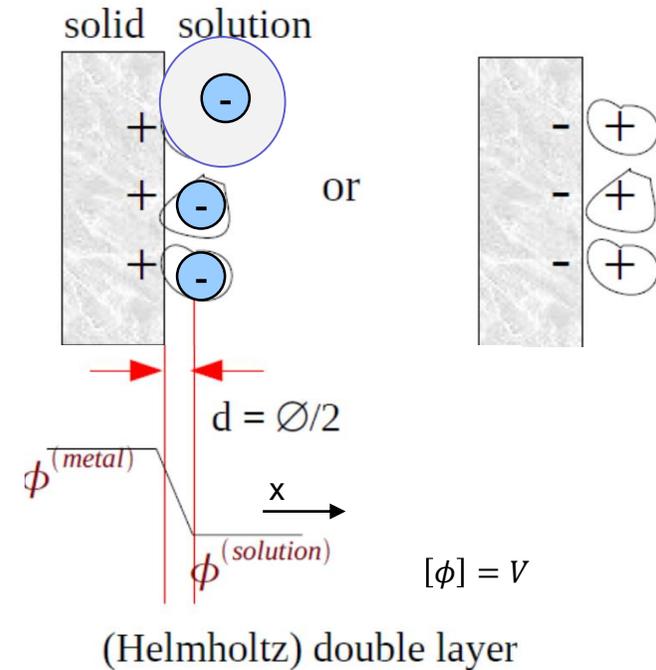
### Noch offen:

- Wie sieht diese Grenzfläche aus?
- Wieviel **Ladung** kann dort **gespeichert** werden? (u.a. Nutzung in Supercap)
- Gibt es analog zum pn-Übergang einen **Ladungstransfer über die Grenzfläche**?
- Wieso ist die Grenzfläche die Ursache dafür, dass Batterien & Brennstoffzellen **Spannungsquellen** sind?

# Elektrolytische Doppelschicht bei Elektrolyten mit hohen Ionenkonzentrationen

## Elektrolytische (= elektrochemische) Doppelschicht:

- Ionen lagern sich an der Oberfläche der Elektrode an.
- Aufgrund der starken Coulomb-Kräfte stellt sich der minimale Abstand zw. Elektrode und entgegengesetzt geladenem Ion ein.
- Bei **Annahme einer Punktladung für Ionen** entspricht der **Ladungsabstand  $d$  zwischen Elektrode und Ionen**
  - einem halben **Ionen**durchmesser (nicht solvatisiert) bzw.
  - einem halben Durchmesser des **solvatisierten Ions**.
- Resultierender Abstand  $d$  beider Schichten ist im sub-nm-Bereich!
- Diese Ladung-speichernde **Doppelschicht aus Elektrode und Elektrolyt** heißt Helmholtzdoppelschicht oder starre Doppelschicht!



## Ladung und Potential in der Doppelschicht:

- Die **Ladung(-sdichte) der ionischen Schicht  $Q_E$  ( $\rho_E$ )** ist derjenigen der Elektrode ( $Q_S$ ) entgegengesetzt:
 
$$Q_S = -Q_E \rightarrow \rho_S = -\rho_E$$
- Mit der Poisson-Gleichung ergibt sich **ein linearer Potentialverlauf** zwischen beiden Ladungsschichten:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon_0\epsilon_r} = 0 \rightarrow \frac{d\phi}{dx} = \frac{\phi_S - \phi_E}{d} = const$$

- Resultierende Doppelschicht-Kapazität an Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche:  $C_d = \frac{Q}{\phi_S - \phi_E}$

**Merke:** konzentrierte Elektrolyte zeigen Doppelschicht mit linearem Potentialabfall an der Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche! Vergleichbar mit Plattenkondensator!

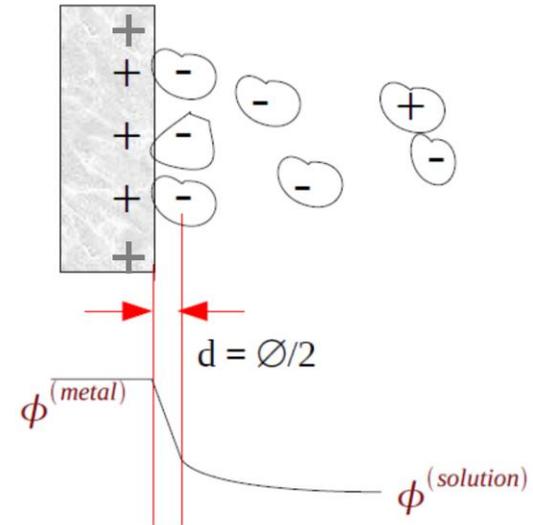
# Elektrolytische Doppelschicht bei Elektrolyten mit niedrigen Ionenkonzentrationen

## Elektrolytische Doppelschicht:

- Ist die Ionenkonzentration im Elektrolyten geringer, steht der Coulombschen Anziehungskraft der Drang zur Ionen-Gleichverteilung im Elektrolyten (Diffusion) entgegen!
- Es kommt zu einer zusätzlichen **diffusen Doppelschicht**, über die sich die Ladung zusätzlich verteilt:

$$-Q_S = Q_E = Q_{E,\text{Helmholtz}} + Q_{E,\text{diffus}}$$

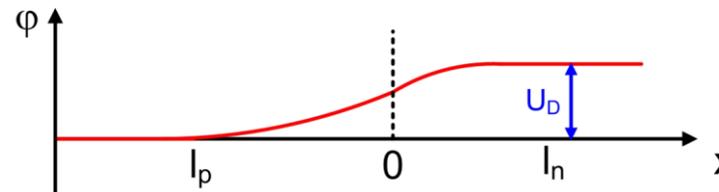
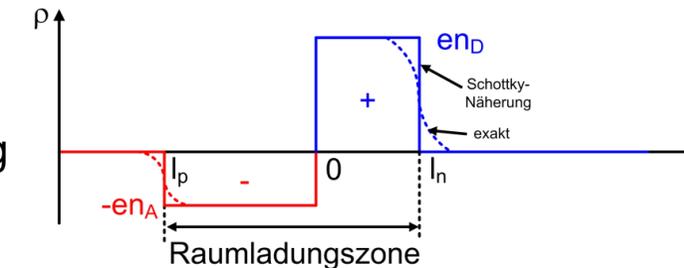
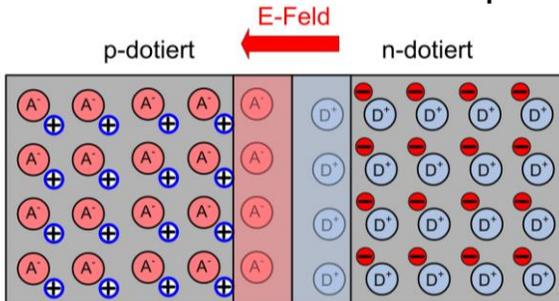
- Der Abfall der Raumladung und damit **des Potentials in der diffusen Doppelschicht** ist nichtlinear!



(Helmholtz) double layer  
diffusive double layer

## Vergleich zu pn-Übergang

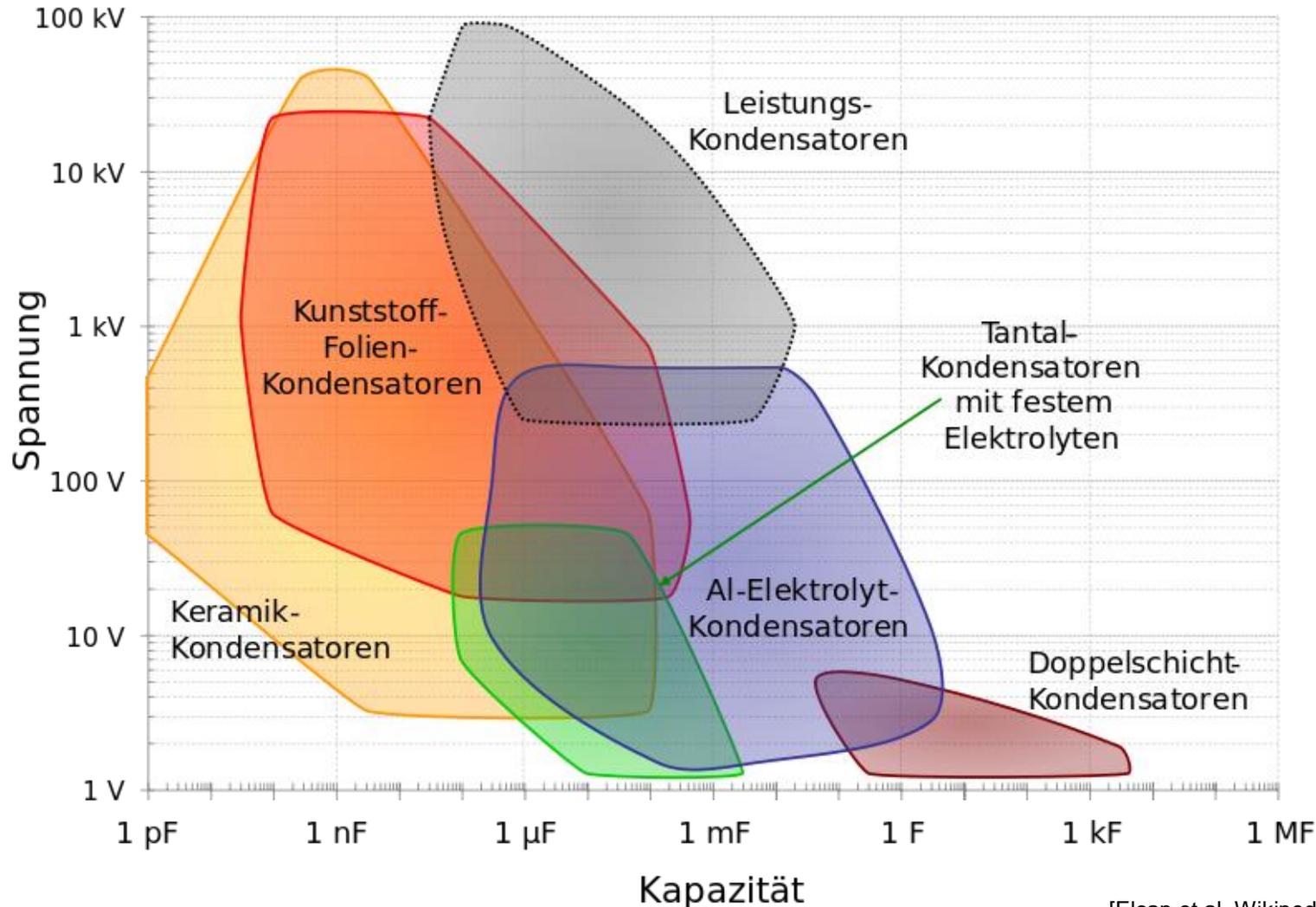
- Ausbildung einer Raumladungs-Zone zwischen p- und n-Halbleiter
- Nichtlinearer Verlauf der resultierenden Diffusionsspannung



### Merke:

- Grenzflächen führen fast immer zu Spannung!
- Niedrige Konzentrationen finden sich u.a. bei Wasseraufbereitung und evtl. Supercaps!

# Doppelschichtkondensatoren im Vgl. zu Kondensatoren mit Dielektrikum



[Elcap et al. Wikipedia]

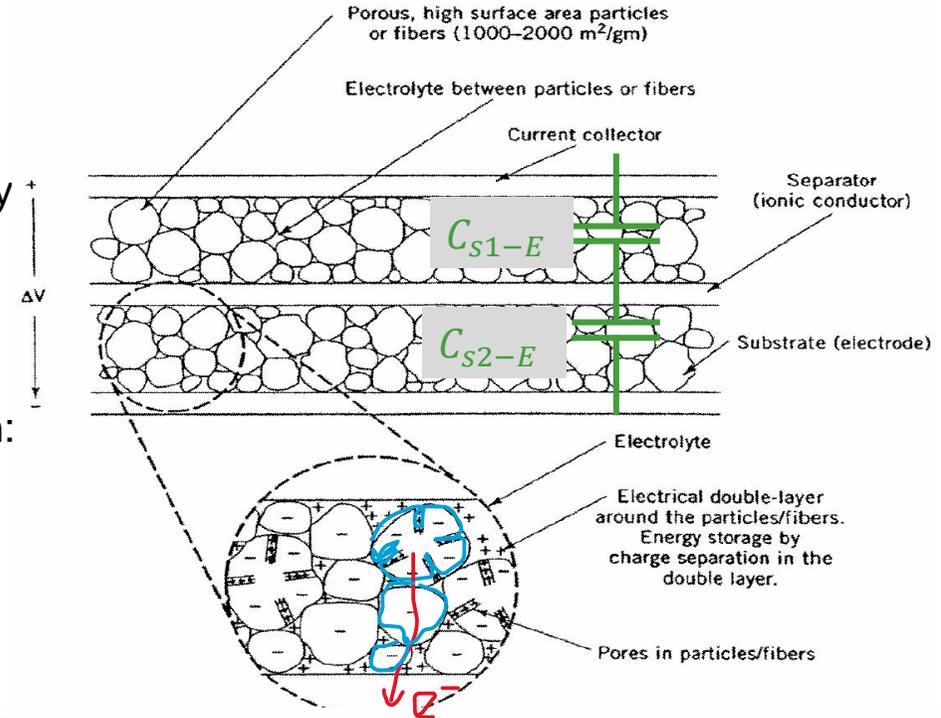
- In Doppelschichtkondensatoren lässt sich weit mehr Ladung speichern als in Kondensatoren mit Dielektrikum.
- Spannungsbereich jedoch sehr begrenzt aufgrund Elektrolytzersetzung (s.u., elektrochem. Reaktion)!
- Elektrolytkondensatoren kombinieren Elektrolyte mit Dielektrikum!

# Elektrolytische Doppelschicht Nutzung in Elektrochem. Doppelschichtkondensatoren (Supercaps)

## Supercaps:

- ... nutzen die große Ladungsmenge, die in elektrolytischer Doppelschicht gespeichert werden kann.
- Aufbau:** 2 poröse Elektroden separiert durch Elektrolyt
- Oberfläche**, d.h. Ladung der Elektrode wird maximiert durch Verwendung **elektr. leitfähiger Partikel**
- Elektrolyt benetzt Oberfläche und füllt die Poren auf.
- Kapazität als Reihenschaltung von 2 Doppelschichten:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{S1-E}} + \frac{1}{C_{S2-E}}$$



Wickelaufbau SuperCap C

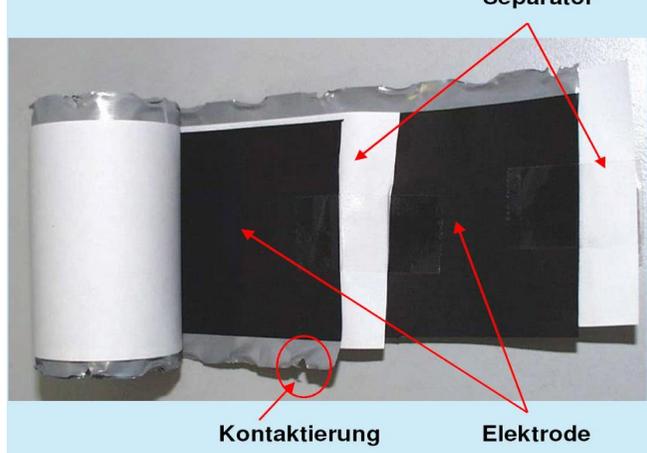


Table 8.3. Specific capacitances of carbon electrodes. (Adapted from Ref. 138)

Material	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Electrolyte	F/g	F/cm <sup>3</sup>
Carbon cloth	0.35	KOH	200	70
		Organic	100	35
Carbon black	1.0	KOH	95	95
Aerogel carbon	0.6	KOH	140	84
Particulate from SiC	0.7	KOH	175	126
		Organic	100	72
Particulate from TiC	0.5	KOH	220	110
		Organic	120	60

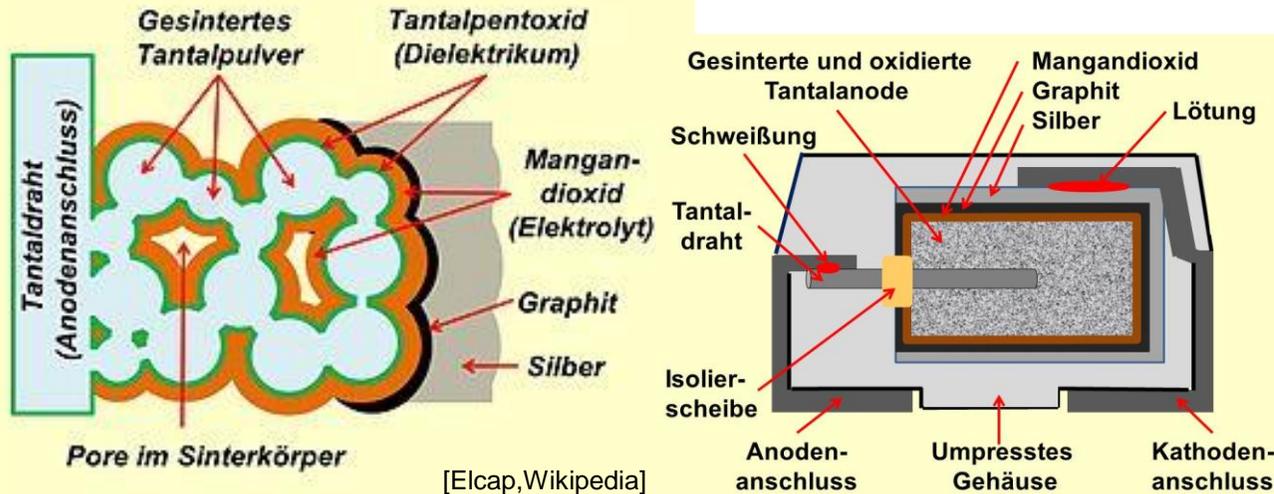
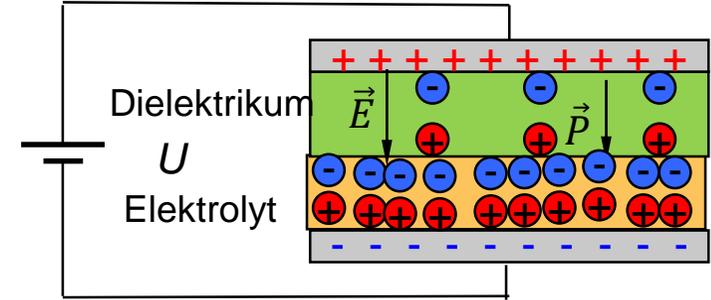
[Pistoia, Batteries for portable devices]



# Elektrolyte als flexible Elektroden in Elektrolytkondensatoren

## Elektrolytkondensatoren:

- Funktion wie **klassische Kondensatoren** mit Dielektrikum.
- **Aufbau:** hochporöse Anode, oxidierte Anodenoberfläche als Dielektrikum, Elektrolyt als Kathode, Stromableiter
- Hohe C wegen: große Oberfläche, dünnes Dielektrikum
- **Rolle des Elektrolyten:**
  - Flüssigkeit benetzt Dielektrikum und stellt wegen guter Leitfähigkeit Gegenelektrode dar (Bereitstellung Ladung)
  - Geringe transportierte Ladungsmenge führt zu vernachlässigbarem Widerstand durch Ionentransport.

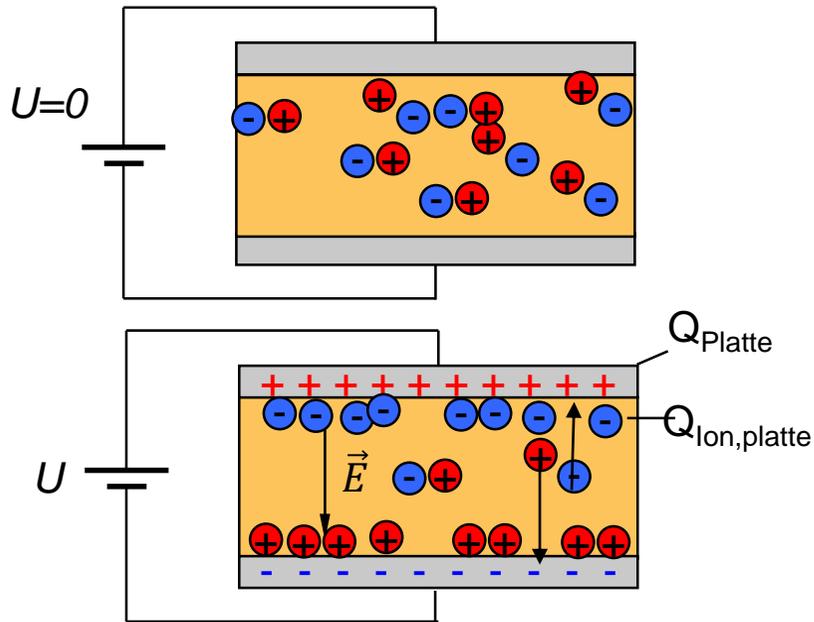


Anodenmaterial	Elektrolyt	Kapazitätsbereich [μF]
Aluminium-Folie	flüssig: z. B. DMF, DMA, GBL	0,1...1.000.000
	flüssig: Borax, Glycol	0,1...2.700.000
	flüssig: Wasser-basiert	1...18000
	fest: leitfähiges Polymer	2,2...3900
	Hybrid: Polymer und flüssig	6,8...1000
Tantal-Sinterkörper	flüssig: Schwefelsäure	0,1...15.000
	fest: Mangandioxid	0,1...1500
	fest: leitfähiges Polymer	0,47...3300
Niob-Sinterkörper	fest: Mangan(IV)-oxid	1...1500



# Todo: Ladungstransfer über die Grenzfläche

## Elektrolyt unter Spannung



### Wir wissen nun:

- Setzt man einen im Gleichgewicht befindlichen Elektrolyten ( $\frac{dn_{\text{ion}}}{dx}=0$ ) einem el. Feld aus, so entsteht ein Ionentransport zu den Platten (Elektrode).
- Anionen kompensieren die Ladung der positiven Platte, Kationen die der negativen Platte (Elektrode).
- Neben Migration ( $j_{\text{mig}} \sim E$ ) kommt es auch zu Diffusionsprozessen ( $j_{\text{D}} \sim \frac{dn_{\text{ion}}}{dx}$ ) aufgrund entstehender  $\frac{dn_{\text{ion}}}{dx}$ .

### Noch offen:

- Wie sieht diese Grenzfläche aus?
- Wieviel Ladung kann dort gespeichert werden? (u.a. Nutzung in Supercap)
- Gibt es analog zum pn-Übergang einen **Ladungstransfer über die Grenzfläche**?
- Wieso ist die Grenzfläche die Ursache dafür, dass Batterien & Brennstoffzellen **Spannungsquellen** sind?

# Zum Warm-werden eine Wiederholung

## Ladungstransport über die Grenzfläche im pn-Übergang

### Prozesse am pn-Übergang

- Zwischen p- und n-Leitern findet am pn-Übergang aufgrund der unterschiedlichen Ladungskonzentrationen eine Diffusion von  $e^-$  bzw. Löchern statt.
- Es resultiert ein  $e^-$  und Löcher-Strom **über die Grenzfläche**,
- .. sowie eine Raumladungszone und Diffusionsspannung  $U_D$ .

### Triebkraft Elektrochemisches Gleichgewicht

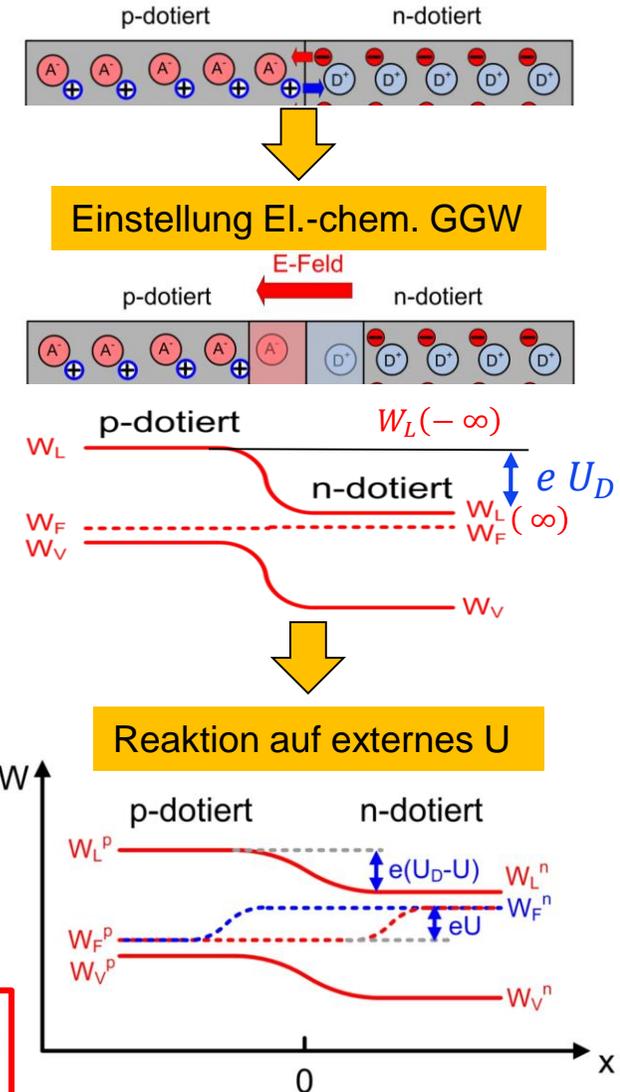
- Ladungstransport und Spannungsaufbau sind dann abgeschlossen, wenn das **elektrochemische Gleichgewicht** erreicht ist ( $W_F$  identisch in p- & n-Leiter).
- Die Diffusionsspannung  $U_D$  ergibt sich aus
 
$$e_0 U_D = W_L(-\infty) - W_L(\infty)$$

### Anlegen externer Spannung

Anlegen externer Spannung  $U$  führt zu

- Verschiebung Fermi-niveau im n-Leiter:  $W_F^n \neq W_F^p$
- Spannungsveränderung an Grenzfläche:  $U_D - U$
- kontinuierlichem Ladungstransport  $j$  mit exponent. Spannungsabhängigkeit.

$$J = e \left( \frac{D_p}{L_p} p_n^0 + \frac{D_n}{L_n} n_p^0 \right) \left( \exp \left( \frac{eU}{k_B T} \right) - 1 \right)$$



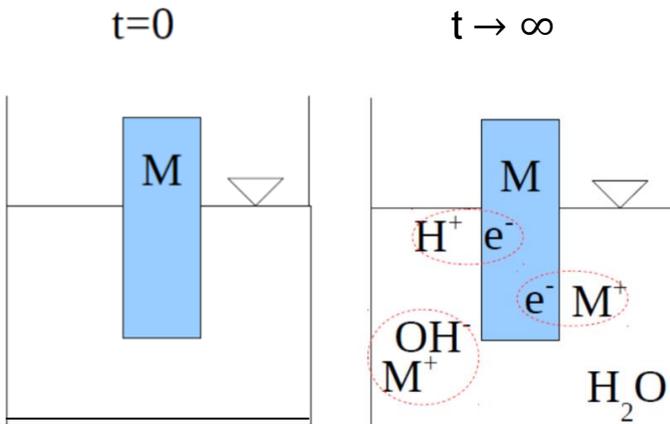
# Grenzfläche Elektrode – Elektrolyt im Gleichgewicht

Elektrochemisches Potential bewirkt elektrochemische Reaktion

Frage: was passiert, wenn wir ein Metall (z.B. Cu, Au) in eine Flüssigkeit (z.B. H<sub>2</sub>O, HCl) halten?

## Phänomenologische Beobachtung:

- Das Metall M löst sich teilweise auf; wir finden Metallionen M<sup>+</sup> in der Lösung (Elektrolyt).
- Nach einer gewissen Zeit ist ein **Gleichgewicht** erreicht und es bilden sich keine weiteren Ionen. →  $c_{M^+} = const$
- Menge gelöster Ionen hängt von Metall und Flüssigkeit ab!



Stoffe in Salzsäure (0, 15 min)



Mineralwasser  
Labor Romeis Bad Kissingen GmbH Oberthulba

KATIONEN		ANIONEN	
Natrium	17,2 mg	Fluorid	0,94 mg
Kalium	2,3 mg	Chlorid	17,9 mg
Magnesium	8,4 mg	Sulfat	17,7 mg
Calcium	31,0 mg	Nitrat	< 0,4 mg*
Eisen	< 0,007 mg	Hydrogen-carbonat	131 mg
Mangan	< 0,001 mg		
Ammonium	< 0,03 mg		
SUMME	58,9 mg/l	SUMME	167,94 mg/l

Elektr. Leitfähigkeit 310 µS/cm  
\*unterhalb der o.g. Nachweisgrenze; im Rahmen der Untersuchung nicht bestimmbar und nicht nachweisbar

## Zu klären:

- Was passiert hier?
- Was ist dieses Gleichgewicht?
- Was beeinflusst dieses GGW?

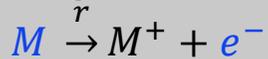
[Bautschweb]

# Grenzfläche Elektrode – Elektrolyt im Gleichgewicht

Elektrochemisches Potential bewirkt elektrochemische Reaktion

Frage: was passiert, wenn man ein Metall (z.B. Cu, Au) in eine Flüssigkeit (z.B. H<sub>2</sub>O, HCl) hält?

a) Zur Gleichgewichtseinstellung findet offensichtlich eine Ladungstrennung über eine elektrochemische Reaktion statt:



- M<sup>+</sup> ist im Elektrolyt, e<sup>-</sup> verbleibt im Metall! r: Reaktionsrate

Merke:

elektrochemische Reaktion

= chemische Reaktion mit e<sup>-</sup>-Transfer zw. Elektrode & Elektrolyt

- Abgabe von e<sup>-</sup>: Oxidation; M wird oxidiert!  $M \xrightarrow{r_{ox}} M^+ + e^-$
- Aufnahme von e<sup>-</sup>: Reduktion; M<sup>+</sup> wird reduziert;  $M^+ + e^- \xrightarrow{r_{red}} M$  (z.B. Cu-Plating)

b) Zur Wahrung der Ladungsneutralität bildet sich an der Grenzfläche eine elektrolytische Doppelschicht mit Potentialdifferenz  $\phi_M - \phi_E$  (Diffusionstriebkraft -> auch andere Kationen an Fläche möglich)

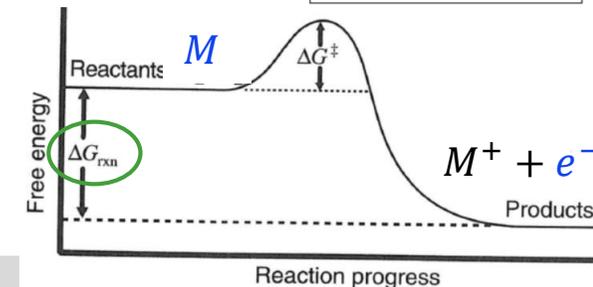
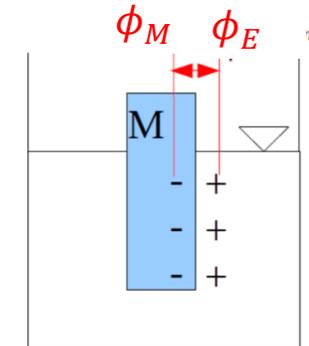
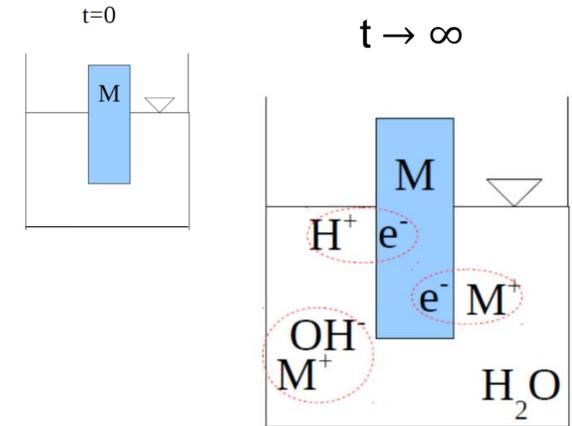
c) Es stellt sich ein Gleichgewicht zw. Metall und Elektrolyt so ein, dass elektrochemisches Potential  $\mu^*$  (=W<sub>F</sub>) beidseitig identisch:

$$\underbrace{\mu_M + z F \phi_M}_{\mu_M^*} = \underbrace{\mu_E + z F \phi_E}_{\mu_E^*}$$

$$\underbrace{-z F (\phi_M - \phi_E)}_{\text{El. Energie}} = \underbrace{\mu_M - \mu_E}_{\text{Chemische Energie, } \Delta G_{rxn}}$$

$\mu$ : chemisches Potential [J/mol]

$\mu^*$ : elektrochemisches Potential [J/mol] = chem. Potential + elektrisches Potential  $\mu^* = \mu + z F \phi$



# Grenzfläche Elektrode – Elektrolyt im Gleichgewicht

## Eigenschaften des elektrochemischen Gleichgewichts

- Das elektrochemische GGW (gekennzeichnet „0“) ist also erreicht, wenn  $\mu_M^* = \mu_E^*$  bzw.  $\underbrace{-z F (\phi_{M,0} - \phi_{E,0})}_{\text{El. Energie}} = \underbrace{\mu_M - \mu_E}_{\text{Chem. Energie, Gibbs-Energie } \Delta G_{rxn}}$
- Über das **Massenwirkungsgesetz** sehen wir, dass  $\Delta G_{rxn}$ ,  $\mu_i$ , und damit auch  $\phi_{M,0} - \phi_{E,0}$  **konzentrationsabhängig** sind:

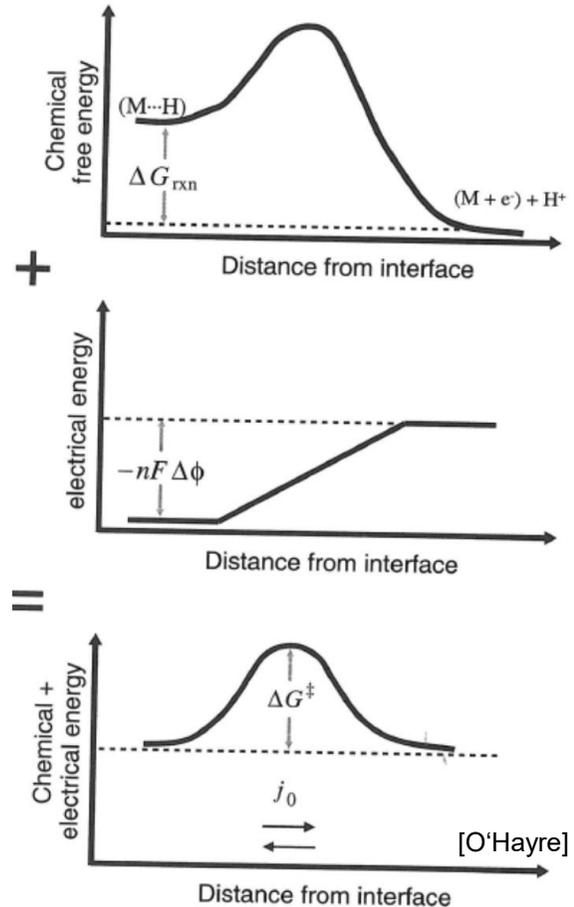
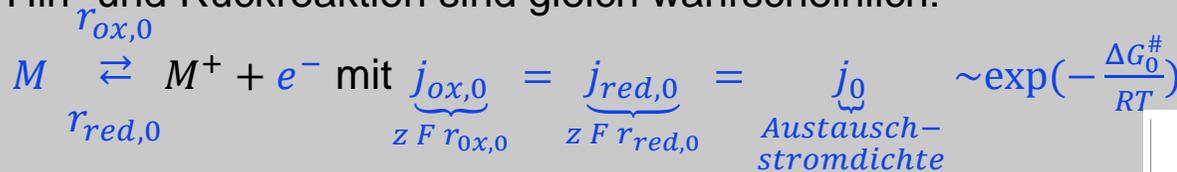
$$\frac{a_{e^-} a_{Me^+}}{a_{Me}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{rxn}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{zF(\phi_{M,0} - \phi_{E,0})}{RT}\right)$$

a: Aktivitäten, = relative Konzentrationen [-]

... logisch: wir erwarten, dass im GGW  $a_{Me^+} = \text{const}$

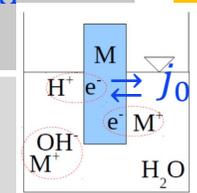
Tipp: Änderungen der Elektrolytkonzentration lassen sich daher über die Spannung einer Elektrode messen. Technisch genutzt u.a. zur Ladezustandsbestimmung in Batterien (Li-Ionen, Blei) oder pH-Wert!

- $e^-$  im Festkörper bewegen benötigt **Aktivierungsenergien!**
- Auch für (elektro-)chemische Reaktionen wird eine Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  benötigt aufgrund der Bindungsenergie der Moleküle.
- $\Delta G^\ddagger$  ist im elektrochemischen Gleichgewicht richtungsunabhängig: Hin- und Rückreaktion sind gleich wahrscheinlich:



Im GGW findet also netto keine Freisetzung/Verbrauch  $e^-$  statt:  
 $r = r_{ox,0} - r_{red,0} = 0$

Analog pn-Übergang:  
 $g_n = r_n$



# Grenzfläche Elektrode – Elektrolyt im Ungleichgewicht

## Externe Spannung verursacht elektrochemische Reaktion

### Wirkung einer Änderung des Elektrodenpotentials $\phi_{M,0} + \eta$ :

- Die elektrische Energie ändert sich durch Überspannung  $\eta$
- Damit ändert sich das elektrochemische Potential, das System befindet sich nicht mehr im elektrochemischen Gleichgewicht
- Gleichzeitig ändert sich auch die Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$ 
  - Sie wird **in eine Richtung kleiner, in die andere größer**,
  - D.h. eine der Reaktionen wird wahrscheinlicher
  - Es findet eine el.chem. Reaktion statt:  $r = r_{ox} - r_{red} \neq 0$
- Die maximal mögliche Änderung von  $\Delta G^\ddagger(\eta)$  ist  $zF\eta$
- Sie würde nur erreicht, wenn das Maximum (Bindungsbruch) an Elektrode oder Elektrolyt liegt.
- In Realita liegt das Energiemaximum irgendwo dazwischen:

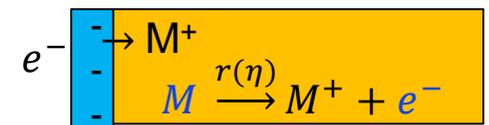
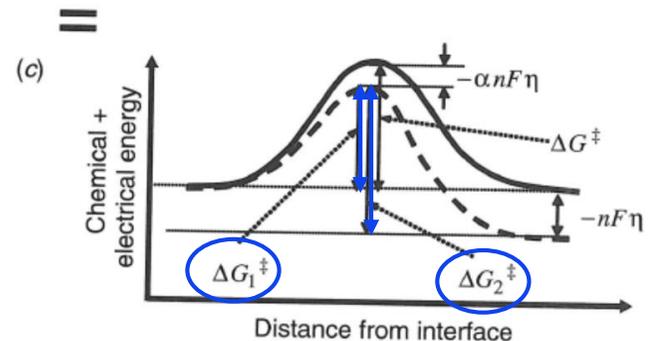
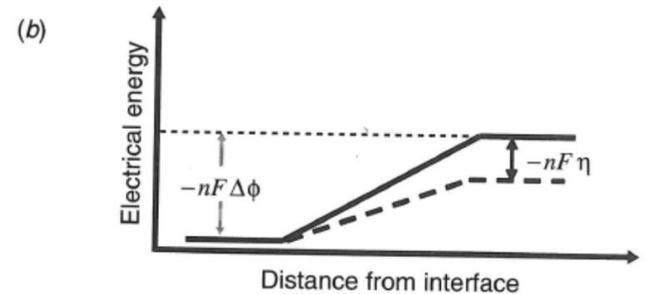
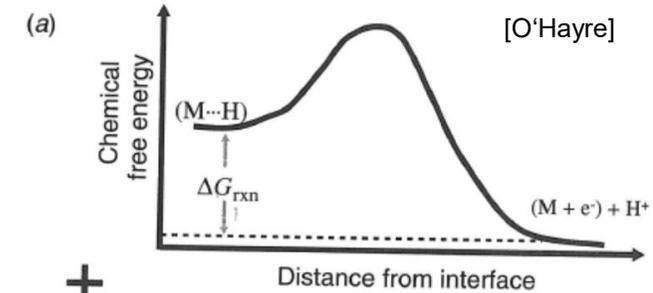
- $\Delta G_{ox}^\ddagger(\eta) = \Delta G_0^\ddagger - \alpha zF\eta$
- $\Delta G_{red}^\ddagger(\eta) = \Delta G_0^\ddagger + (1 - \alpha)zF\eta$
- mit  $\alpha$ : Durchtrittsfaktor, (0,1)

• Damit ergeben sich die Reaktionsraten zu:

$$r_{ox} \sim \exp\left(-\frac{\Delta G_{ox}^\ddagger}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right)$$

$$r_{red} \sim \exp\left(-\frac{\Delta G_{red}^\ddagger}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right)$$

• und Freisetzung/Verbrauch von  $e^-$ :  $j_{rkt} = zF(r_{ox}(\eta) - r_{red}(\eta))$



# Grenzfläche Elektrode – Elektrolyt im Ungleichgewicht

## Externe Spannungsänderung und Strom über Elektrode

Die finale Reaktionsrate  $r(\eta)$  ergibt sich aus GGW-Betrachtung:

• Im Gleichgewicht ( $\eta = 0$ ) gilt:

$$r_{ox,0} = k_{ox} \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\#}{RT}\right) \underbrace{\exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)}_{\exp(0)=1}$$

$$r_{red,0} = k_{red} \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\#}{RT}\right) \underbrace{\exp\left(\frac{-(1-\alpha)z F \eta}{RT}\right)}_{\exp(0)=1}$$

•  $r_{red0} = r_{ox0} \rightarrow$  Reaktionskonstante  $k_{rkt} := k_{red} = k_{ox}$

• Wegen  $\underbrace{j_{ox,0}}_{z F r_{ox,0}} = \underbrace{j_{red,0}}_{z F r_{red,0}} = j_0 = z F k_{rkt} \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\#}{RT}\right)$  erhalten wir

die sogenannte Butler-Volmer-Gleichung:

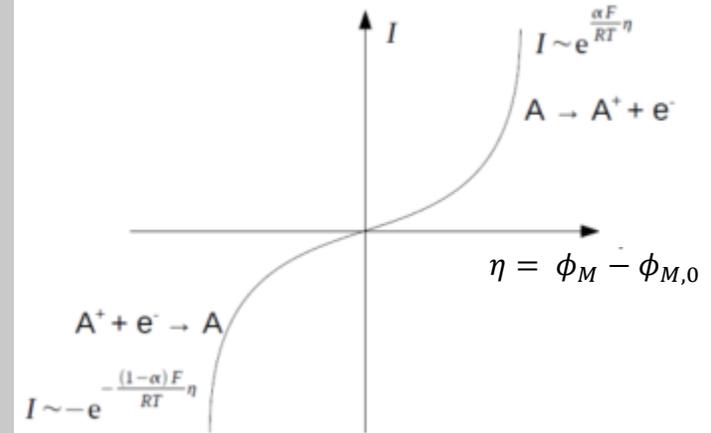
$$j_{rkt} = z F \underbrace{r}_{r_{ox}-r_{red}} = j_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)z F \eta}{RT}\right) \right]$$

**Merke:**

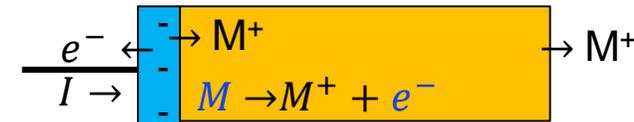
- Analog zum pn-Übergang ergibt sich für el.-chem. Reaktionen eine **exp. Abhängigkeit von  $\eta$  bzw.  $U$**
- Es gibt jedoch keine Sperr-Richtung!  $e^-$ -Freisetzung (Oxid.) und –verbrauch (Reduktion) ist möglich!

**Bedeutung:**  $\phi_M > \phi_{M0}$  führt zu kontinuierlicher Oxidation ( $e^-$ -Freisetzung, Metall-Auflösung)!

$\phi_M < \phi_{M0}$  führt zu kontinuierlicher Reduktion ( $e^-$ -Verbrauch, Metall-Abscheidung)!



$\phi_M = \phi_{M,0} + \eta$  mit  $\eta > 0$



$$J = e \left( \frac{D_p}{L_p} p_n^0 + \frac{D_n}{L_n} n_p^0 \right) \left( \exp\left(\frac{eU}{k_B T}\right) - 1 \right)$$

# Elektrochemische Cu-Abscheidung!

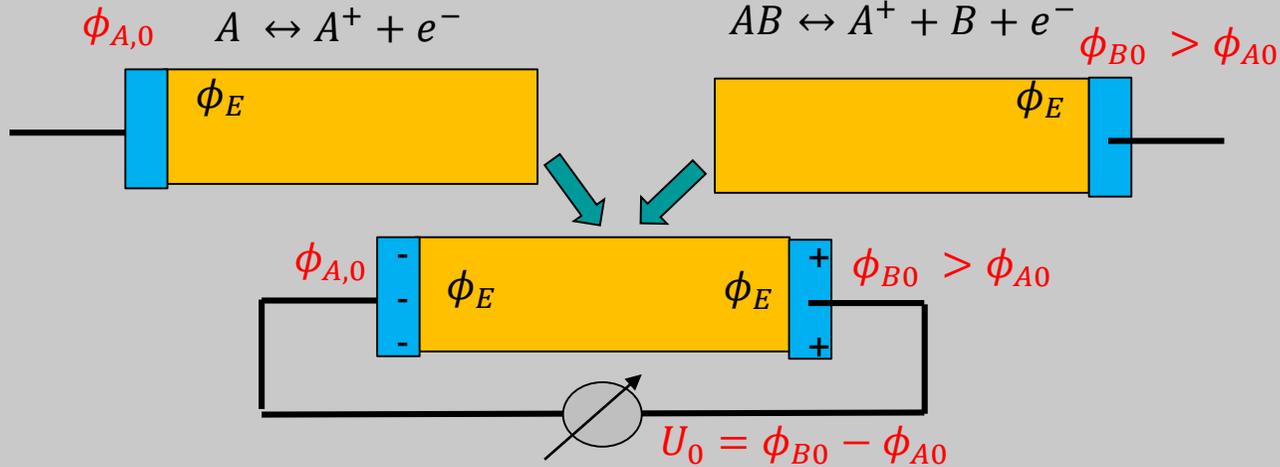


<https://www.youtube.com/watch?v=FnJ0V7B7nKo>

# Grenzfläche Elektrode – Elektrolyt

## Von der Elektrode zur Spannungsquelle

- Wie kommen wir nun zu einer elektrochemischen Spannungsquelle?
- Durch Verschalten von 2 Elektroden mit unterschiedlichem  $\phi_{S,0}$ !

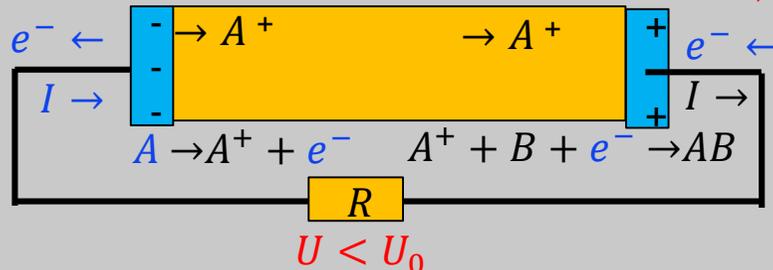


Anwendungsbeispiele	$U_0$ [V]
H <sub>2</sub> -(O <sub>2</sub> ) - Brennstoffzelle	ca. 1,2 V
Li-Ionen-Batterie	ca. 4V
Ni-MH-Batterie	ca. 1,5V

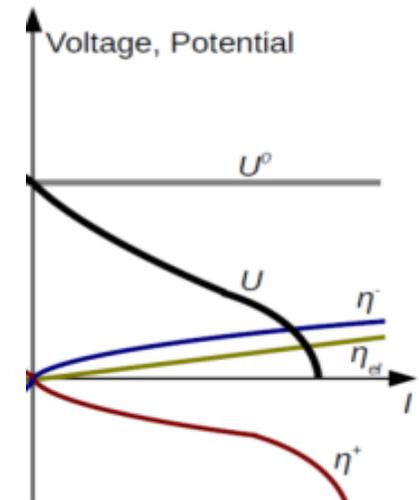
- Was passiert, wenn wir diese Zelle an einen Widerstand anschließen?
- **Spannungsreduktion**  $U = \phi_B - \phi_A < U_0$  führt zu **elektr. Strom I!**
- ... mit **Oxidation von A** und **Reduktion von B**.

$$\phi_A > \phi_{A,0} \rightarrow \eta_A > 0$$

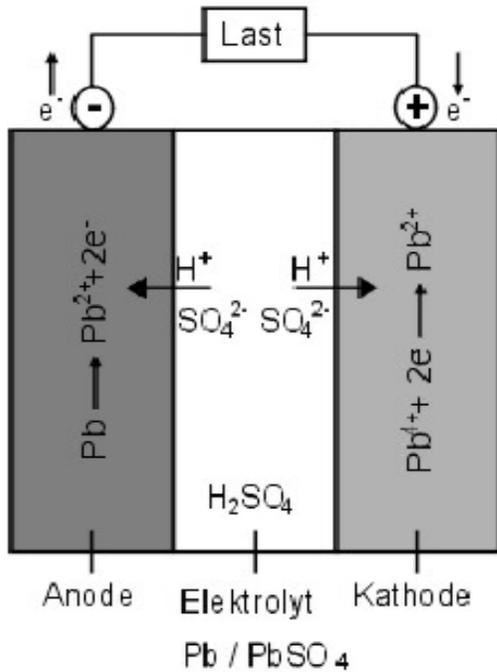
$$\phi_B < \phi_{B,0} \rightarrow \eta_B < 0$$



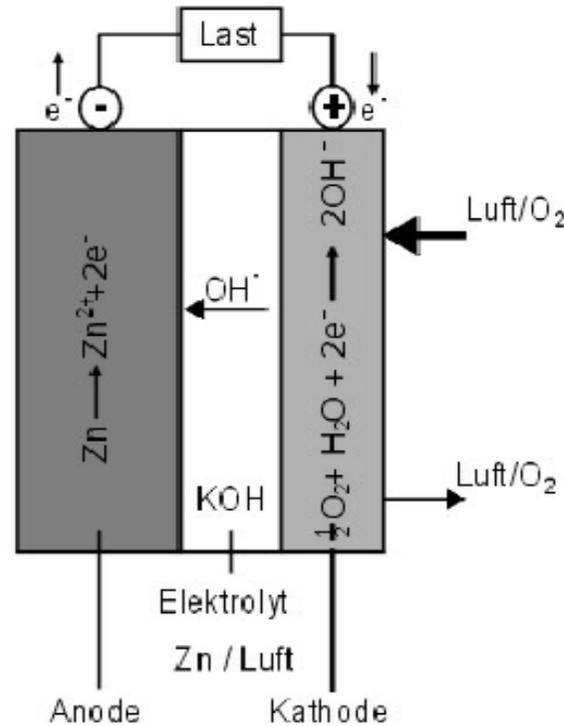
Kennlinie einer Zelle:



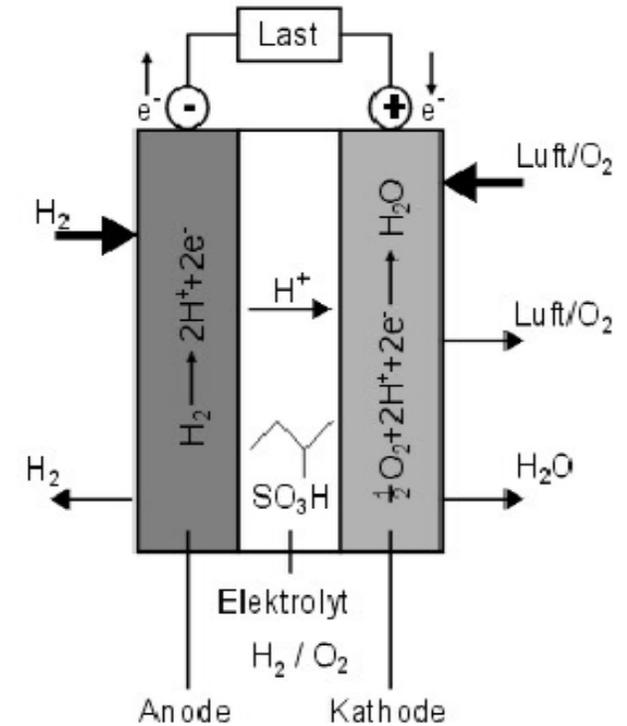
## Batterie



## Metall/Luft - Zelle



## Brennstoffzelle

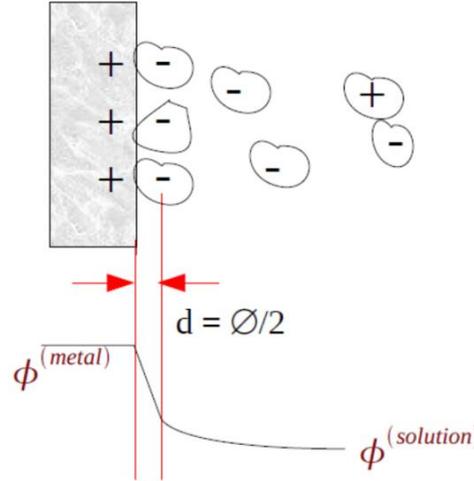
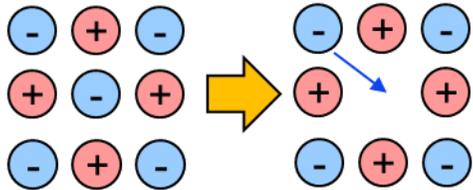
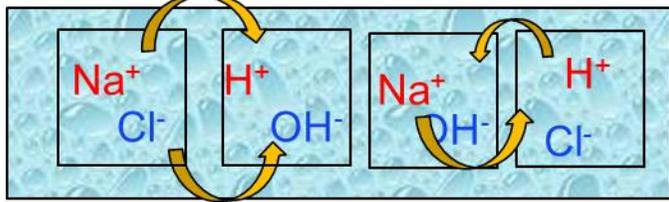
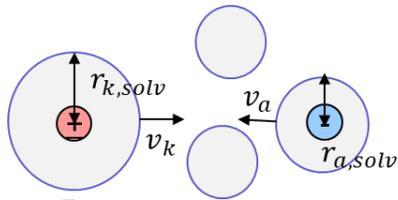
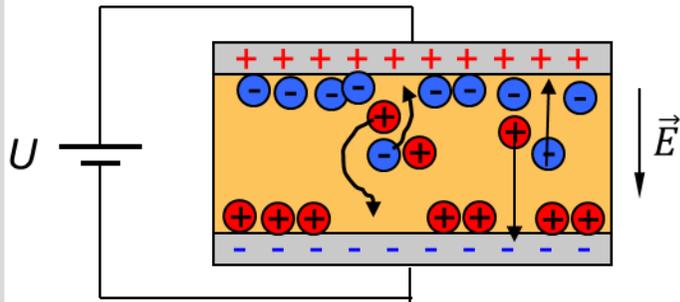


### Merke:

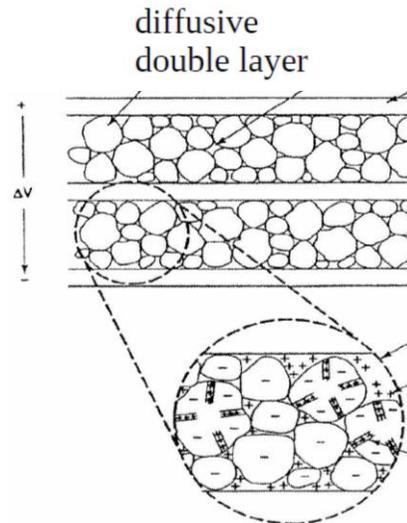
- Aufbau und Prinzip aller elektrochemischer Zellen ähnlich: 2 mit Elektrolyt verbundene Elektroden
- Wahl der Elektroden/Elektrolyt-Reaktion bestimmt Spannung der Spannungsquelle!
- Wir unterscheiden geschlossene Zellen (Batterie) und offene Zellen mit Stoffstrom (Brennstoffzelle)

Weitere Details gibt's in den Vorlesungen des IAM-WET (u.a. Brennstoffzellen und Batterien)!

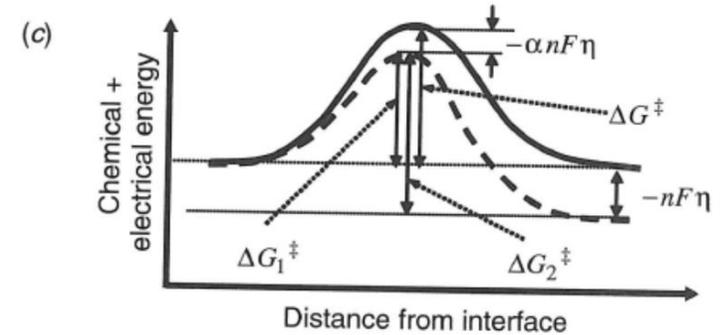
# Zusammenfassung Ionenleiter & Grenzflächen



(Helmholtz)  
double layer



diffusive  
double layer



## Batterie

