

Lichttechnisches Institut
 Karlsruher Institut für Technologie
 Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer
 Prof. Dr.-Ing. Ulrike Krewer (IAM-WET)
 Dr.-Ing. Stefan Wagner (IAM-WET)
 Janis Geppert, M.Sc. (IAM-WET)

Optik und Festkörperelektronik
 10. Übungsblatt
 Besprechung: Übung 24. Juli 2020

1. Ionenleitfähigkeit

- a. In ionischen Festkörpern können Ladungsträger durch die Bewegung von Gitterfehlstellen über Energiebarrieren ΔG^\ddagger hinweg diffundieren (Abbildung 1). Es stellt sich eine Diffusionsstromdichte $j_{i,0}$ ein, die sich in alle Raumrichtungen ausgleicht.

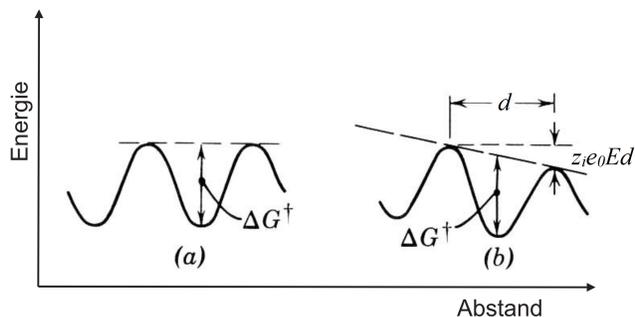
$$j_{i,0} = z_i e_0 n \nu d \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}\right)$$

Im Folgenden sei ein gerichtetes elektrisches Feld E angelegt, welches die Ionenströme $j_{i,\rightarrow}$ und $j_{i,\leftarrow}$ entlang gegensätzlicher Richtungen der Feldlinien energetisch begünstigt bzw. mindert.

$$j_{i,\rightarrow} = j_{i,0} \cdot \exp\left(\frac{z_i e_0 E d}{2k_B T}\right)$$

$$j_{i,\leftarrow} = j_{i,0} \cdot \exp\left(-\frac{z_i e_0 E d}{2k_B T}\right)$$

Zeigen Sie, dass die ionische Leitfähigkeit $\sigma_i = \sigma_i(T)$ und der Diffusionskoeffizient $D_i = D_i(T)$ als Funktionen der Temperatur T angegeben werden können. Nehmen Sie für kleine Werte x die folgende Näherung an: $\sinh(x) = x$.



d :	Distanz zwischen Barrieren
e_0 :	Elementarladung
k_B :	Boltzmann-Konstante
n :	Dichte beweglicher Ladungsträger
z_i :	Ladungszahl
ν :	Frequenz der Gitterschwingung

Abbildung 1: Diffusionsbarrieren ohne (a) und mit elektrischem Feld (b) [1].

Innerhalb des elektrischen Feldes wirkt auf die geladenen Ionen eine zusätzliche Kraft, die eine Bewegung in eine Richtung entlang der Feldlinien energetisch begünstigt. Die Netto-Stromdichte $j_{i,netto}$ kann aus den einzelnen Beiträgen berechnet werden.

$$j_{i,netto} = j_{i,\rightarrow} - j_{i,\leftarrow}$$

$$j_{i,netto} = z_i e_0 n \nu d \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}\right) \cdot \left[\exp\left(\frac{z_i e_0 E d}{2 k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{z_i e_0 E d}{2 k_B T}\right) \right]$$

$$j_{i,netto} = z_i e_0 n \nu d \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}\right) \cdot 2 \cdot \sinh\left[\frac{z_i e_0 E d}{2 k_B T}\right]$$

Mit $e^x - e^{-x} = 2 \cdot \sinh(x)$ und der Annahme, dass für typische reale Werte von $d \approx 10 \text{ \AA}$, $T = 300 - 1300 \text{ K}$ und $E = 1 - 100 \text{ kV/m}$ der Quotient klein wird, gilt $\sinh\left[\frac{z_i e_0 E d}{2 k_B T}\right] = \frac{z_i e_0 E d}{2 k_B T}$ und der Term kann folgendermaßen vereinfacht werden.

$$j_{i,netto} = z_i e_0 n \nu d \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}\right) \cdot \left[\frac{z_i e_0 E d}{k_B T}\right]$$

$$j_{i,netto} = \frac{z_i^2 e_0^2 n \nu d^2}{k_B T} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}\right) \cdot E$$

Durch den Vergleich mit der Gleichung $j = \sigma \cdot E$ für die Stromdichte aus der Vorlesung 17 kann die Leitfähigkeit des Systems direkt als Funktion der Temperatur identifiziert werden. Der Diffusionskoeffizient kann über die Einstein-Relation $D = \frac{k_B T}{q} \cdot \mu$ berechnet werden.

ionische. Leitfähigkeit

↓

$$j = \sigma E = \frac{1}{\rho} E$$

↑

Spez. Widerstand

$$\sigma_i(T) = \frac{z_i^2 e_0^2 n \nu d^2}{k_B T} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}\right)$$

$$D_i(T) = \nu d^2 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}\right)$$

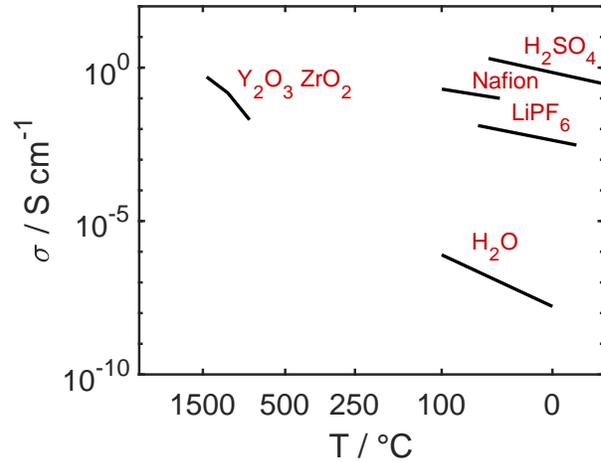
b. Beschreiben Sie drei technische Möglichkeiten, durch welche die Größen der in a) resultierenden Gleichungen und folglich die Ionenleitfähigkeit beeinflusst werden können.

1. *Temperaturerhöhung:* Für hohe Temperaturen T dominiert der Exponentialterm. Eine Erhöhung der Temperatur führt deswegen zu einem exponentiellen Anstieg der Leitfähigkeit.
2. *Dotierung:* Ähnlich wie bei der Leitung von Elektronen im Festkörper skaliert die ionische Leitfähigkeit mit der Anzahl verfügbarer Ladungsträger n . Durch die Dotierung mit Fremdatomen können zusätzliche Fehlstellen die Bildung von freien Ladungsträgern begünstigen.
3. *Verwendung von Polymer- oder Flüssigelektrolyten:* Die Gitterstruktur der Festkörper bedingt hohe Energiebarrieren ΔG^\ddagger . In Polymeren oder Flüssigkeiten führen zusätzliche Transportmechanismen zu Barrieren mit geringeren Energiewerten.

- c. Gegeben sind die Zusammensetzungen verschiedener ionenleitfähigen Substanzen. Ordnen Sie diese den in Abbildung 2 gegebenen Leitfähigkeitswerten über deren Temperaturverlauf zu. Beachten Sie hierbei die Skalierung der Achsen. Erklären Sie die unterschiedlichen Leitfähigkeiten.

1. H_2O
2. H_2SO_4
3. LiPF_6 in organischem Lösungsmittel
4. Nafion (Copolymer)
5. Y_2O_3 dotiertes ZrO_2

Abbildung 2: Ionenleitfähigkeit verschiedener Substanzen über deren Temperaturverlauf.



1. H_2O : Wasser weist einen starken Dipol auf, bildet allerdings aufgrund der geringen Dissoziationsfähigkeit nahezu keine Ionen aus. Es ist demnach in seiner reinen Form schlecht leitend. Die Zugabe von stark dissoziierenden Salzen erhöht die Leitfähigkeit signifikant. Wasser wird demnach als Lösungsmittel in typischen Flüssigelektrolyten z.B. in der Elektrolyse oder in Brennstoffzellen eingesetzt.
2. H_2SO_4 : Schwefelsäure dissoziiert in wässriger Lösung vollständig und bildet entsprechend viele Ionen aus, die zu einem Ladungstransfer beitragen. Sie findet bei der Wasserelektrolyse zur elektrokatalytischen Erzeugung von Wasserstoff und in Bleisäure-Batterien Verwendung.
3. LiPF_6 gelöst in organischem Lösungsmittel: Das Salz dissoziiert in dem organischen Lösungsmittel stark und stellt viele Li-Ionen als Ladungsträger zur Verfügung. Als Technologie-Standard wird dieser Flüssigelektrolyt in der Li-Ionen-Batterie für den Transport der Li-Ionen zwischen den Elektroden eingesetzt.
4. Nafion: In diesem Polymerelektrolyt findet der Ionen transport über den energetisch günstigen Grotthuss Mechanismus, das Protonen Hopping, statt. Brennstoffzellen- und Elektrolysemembranen bestehen aus diesem Ionomer.
5. Y_2O_3 dotiertes ZrO_2 : Innerhalb der Kristallstruktur des Festelektrolyts vermindern die starken Bindungen die ionische Leitfähigkeit. Die Dotierung mit Ytterium erhöht die intrinsische Leitfähigkeit durch die Bildung zusätzlicher Sauerstoffleerstellen. Eine ausreichend hohe Leitfähigkeit zur Verwendung in Hochtemperatur-Brennstoffzellen und -Elektrolyseuren wird ausschließlich bei hohen Temperaturen erreicht.

2. Doppelschicht

- a. Bringt man eine Elektrode in einen flüssigen Elektrolyten ein, bildet sich an der Grenzfläche eine elektrische Doppelschicht. Nennen Sie die beiden Flächen, in die sich nach Helmholtz in der Doppelschicht organisieren. Wie unterscheiden sich diese im Wesentlichen?

Helmholtz unterscheidet zwischen der inneren Helmholtzfläche, in der Spezies adsorbiert oder durch ausgerichtete Dipole vorliegen und der äußeren Helmholtzfläche, in der sich die solvatisierten Überschussladungen befinden (Abbildung 3).

- b. Die Modellvorstellung nach Otto Stern fasst die von Helmholtz definierten Flächen als starre Schicht zusammen und postuliert eine zusätzliche diffuse Schicht. Zeichnen Sie den nach diesem Modell resultierenden Potentialverlauf qualitativ über der senkrecht zur Elektrode stehenden Raumrichtung. Bezeichnen Sie zudem die elektrischen Potentiale und die Ausdehnung aller wesentlichen Bereiche.

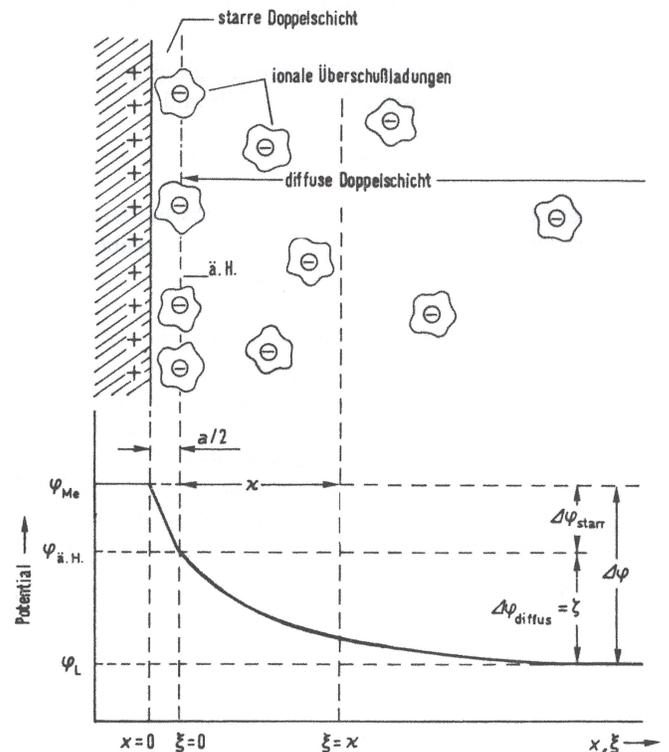
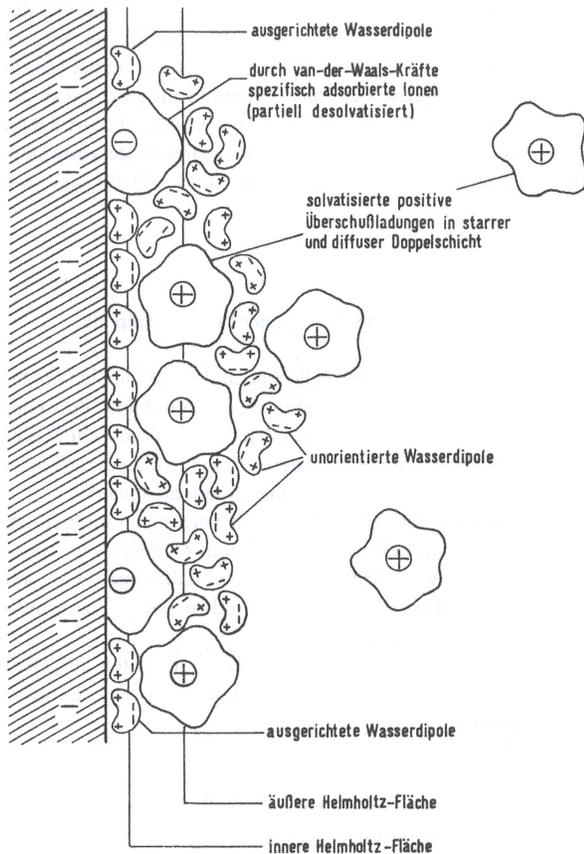


Abbildung 3: Die äußere Helmholtzfläche besteht aus entgegen der Elektrode geladenen, solvatisierten Überschussladungen [2].

Abbildung 4: Das elektrische Potential verläuft innerhalb der starren Helmholtzschichten linear und fällt in der diffusen Schicht exponentiell ab [2].

- c. Im Ersatzschaltbild lässt sich die Doppelschicht durch eine Reihenschaltung zweier klassischer Kondensatoren beschreiben.

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_{starr}} + \frac{1}{C_{diffus}}$$

Die Doppelschichtkapazität C_d kann experimentell mittels Cyclovoltammetrie bestimmt werden. Hierzu wird ein elektrisches Potential an der Metallelektrode angelegt und mit unterschiedlichen Raten $d\phi_M/dt$ linear variiert (Abbildung 5). Ähnlich des Ladungsverhaltens eines klassischen Kondensators, stellt sich ein konstante Stromdichte j ein (Abbildung 6). Bestimmen Sie die flächenspezifische Doppelschichtkapazität unter der Annahme, dass es sich um eine planare Grenzfläche handelt und das Potential im Elektrolyt über die Zeit konstant ist.

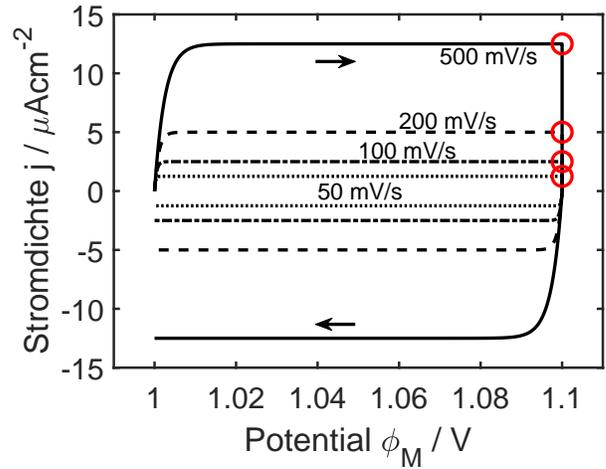
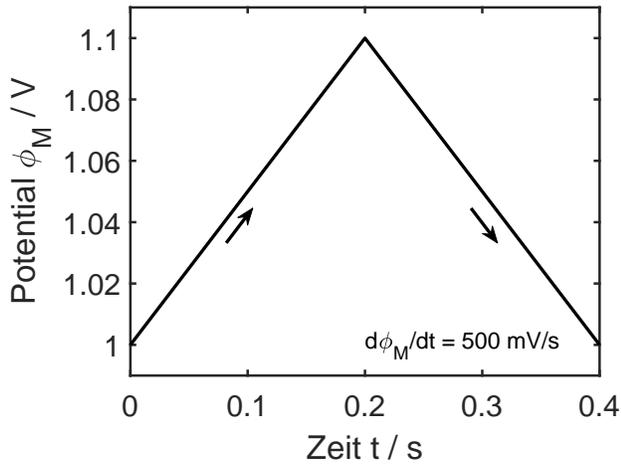


Abbildung 5: Zyklisch linearer Potentialverlauf einer definierten Rate

Abbildung 6: Resultierende Stromdichten bei verschiedenen Potentialraten.

Für die Berechnung planare Doppelschichten kann die Gleichung der Ladung Q eines Plattenkondensators verwendet werden. Dabei kann die Spannung U mit der elektrischen Potentialdifferenz zwischen Metallelektrode und Elektrolyt $U = \phi_M - \phi_{El}$ identifiziert werden.

$$Q = C \cdot U = C_d \cdot (\phi_M - \phi_{El})$$

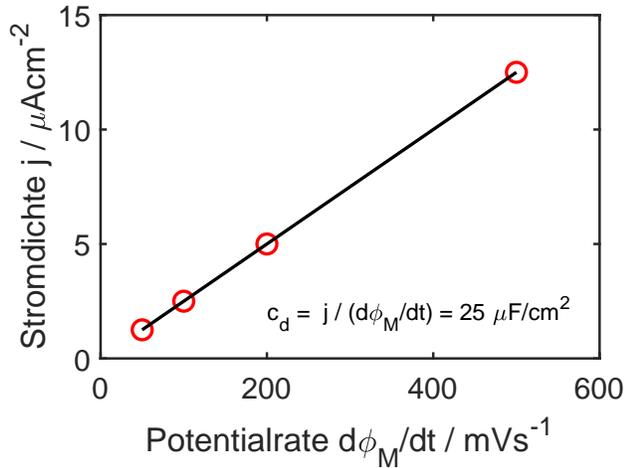


Abbildung 7: Linearer Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der Potentialrate zur Ermittlung der Doppelschichtkapazität.

Die Definition des elektrischen Stromes als zeitliche Änderung der Ladung $I = dQ/dt$ führt bei zeitlich konstanter Kapazität $dC_d/dt = 0$ und konstantem Elektrolytpotential $d\phi_{El}/dt = 0$ zu einem linearen Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der Potentialrate.

$$I = \frac{dQ}{dt} = (\phi_M - \phi_{El}) \underbrace{\frac{dC_d}{dt}}_{=0} + C_d \frac{d\phi_M}{dt} - C_d \underbrace{\frac{d\phi_{El}}{dt}}_{=0}$$

$$j = c_d \cdot \frac{d\phi_M}{dt}$$

Die Werte der Stromdichten können aus Abbildung 6 entnommen und gegenüber der Potentialrate aufgetragen werden (Abbildung 7). Aus der Steigung resultiert die flächenspezifische Doppelschichtkapazität.

$$c_d = \frac{j}{\frac{d\phi_M}{dt}} = 25 \frac{\mu\text{F}}{\text{cm}^2}$$

Literatur

- [1] W.D. Kingery et al. *Introduction to ceramics*. Wiley, 1976.
- [2] C.H. Hamann and Vielstich W. *Elektrochemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.