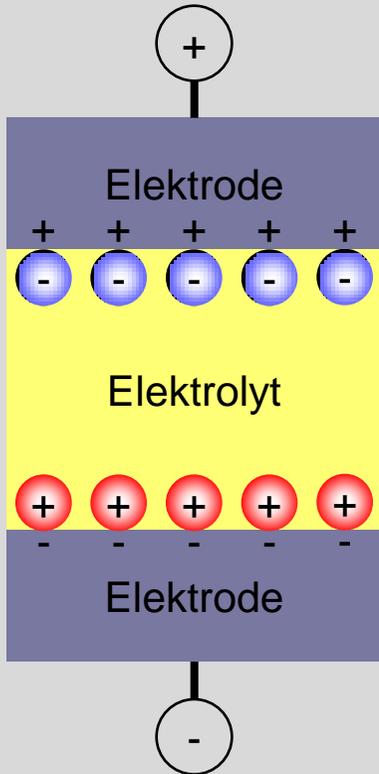


# Vorlesung 9

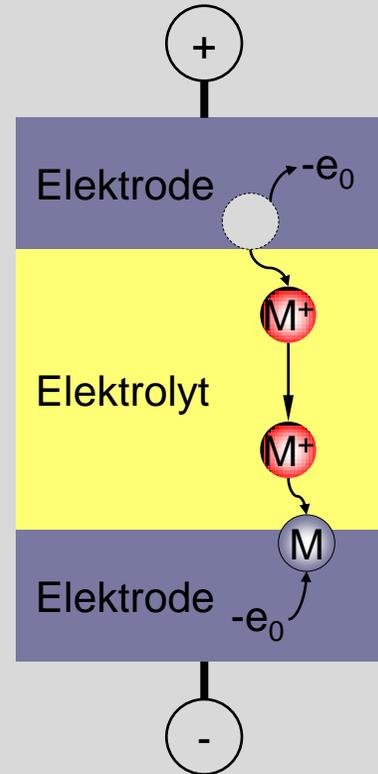
# Ionenleiter

## 2.5 Ionenleiter Elektrodentypen



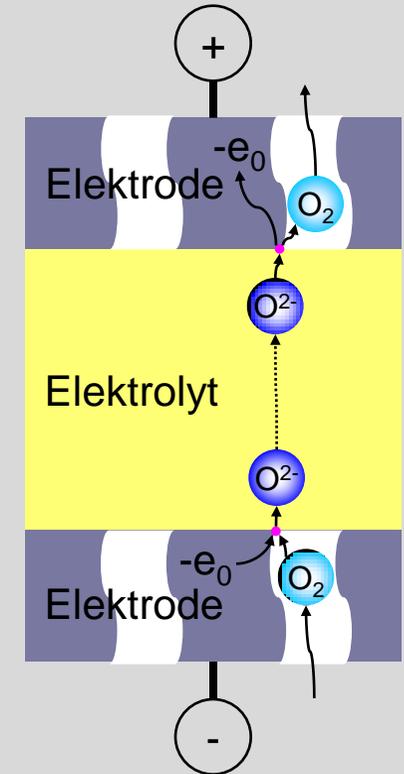
**Blockierende Elektroden**

Anwendung:  
Doppelschichtkondensatoren



**Metallionenelektroden**

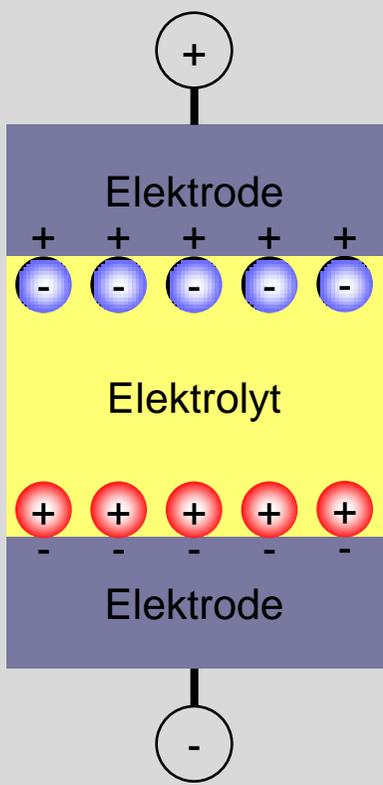
Anwendung:  
Batterien und Akkumulatoren



**Gasdiffusionselektroden**

Anwendung:  
Sensoren & Brennstoffzellen

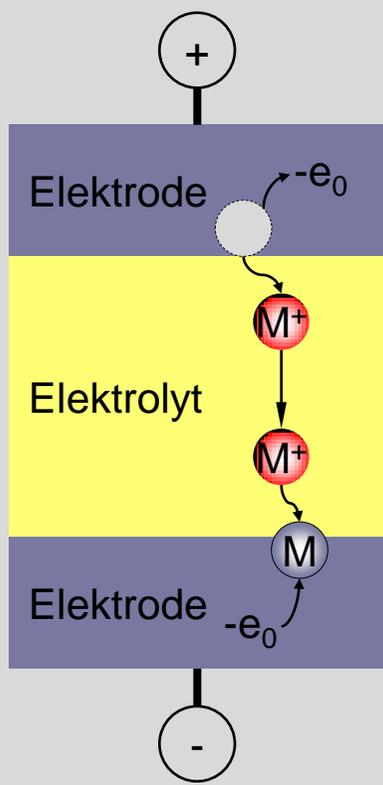
## 2.5 Ionenleiter Elektrodentypen



The diagram shows a cross-section of a capacitor. It consists of two dark blue electrodes, one at the top and one at the bottom. The top electrode is connected to a positive terminal (+) and the bottom to a negative terminal (-). Between the electrodes is a yellow electrolyte. On the surface of the top electrode, there are five blue circles, each with a '+' sign above and a '-' sign below. On the surface of the bottom electrode, there are five red circles, each with a '+' sign above and a '-' sign below. This represents a double-layer capacitor where ions are adsorbed onto the electrode surfaces but do not undergo any chemical reaction.

**Blockierende Elektroden**

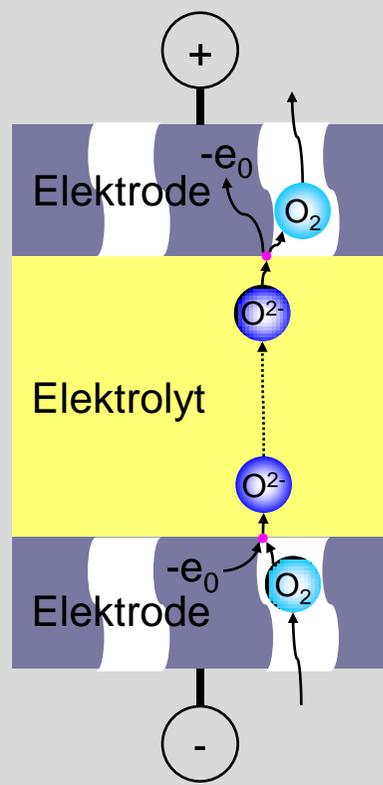
Anwendung:  
Doppelschichtkondensatoren



The diagram shows a cross-section of a metal ion electrode. It has a dark blue electrode at the top connected to a positive terminal (+) and a dark blue electrode at the bottom connected to a negative terminal (-). A yellow electrolyte is in the middle. In the electrolyte, there are two red circles labeled  $M^+$ . An arrow points from the top electrode down to the first  $M^+$  ion, with a label  $-e_0$  and a grey circle. Another arrow points from the second  $M^+$  ion down to the bottom electrode, with a label  $M$  and a grey circle. A third arrow points from the bottom electrode up to a grey circle, with a label  $-e_0$ . This illustrates the reversible intercalation of metal ions into the electrode.

**Metallionenelektroden**

Anwendung:  
Batterien und Akkumulatoren



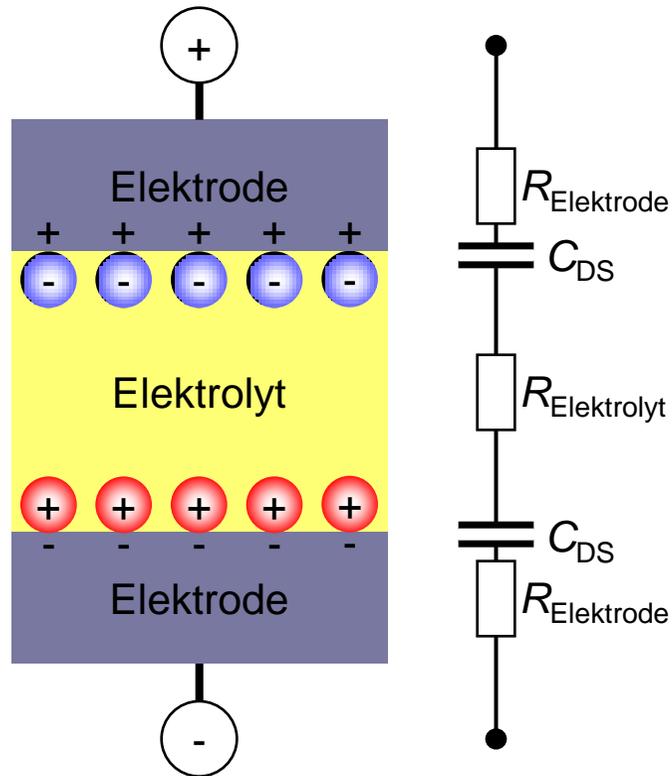
The diagram shows a cross-section of a gas diffusion electrode. It has a dark blue electrode at the top connected to a positive terminal (+) and a dark blue electrode at the bottom connected to a negative terminal (-). A yellow electrolyte is in the middle. On the top electrode surface, there are blue circles labeled  $O_2$  and  $O^{2-}$ . An arrow points from the top electrode down to an  $O^{2-}$  ion, with a label  $-e_0$  and a grey circle. Another arrow points from an  $O^{2-}$  ion down to the bottom electrode, with a label  $O_2$  and a grey circle. A third arrow points from the bottom electrode up to a grey circle, with a label  $-e_0$ . This illustrates the diffusion of oxygen gas through the electrode to participate in the electrochemical reaction.

**Gasdiffusionselektroden**

Anwendung:  
Sensoren & Brennstoffzellen

## 2.5 Ionenleiter

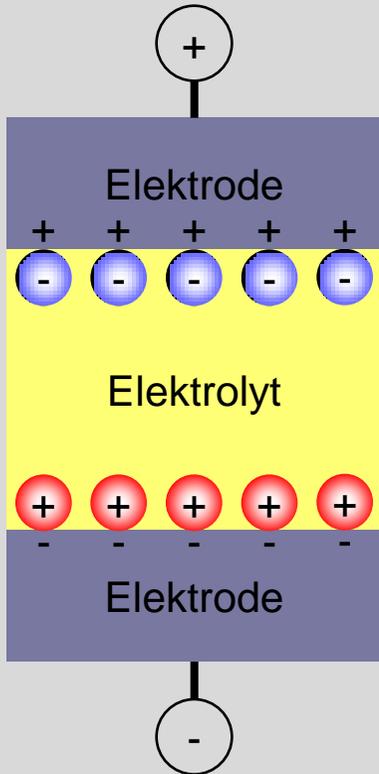
### Elektrodentypen: Blockierende Elektroden



- 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**

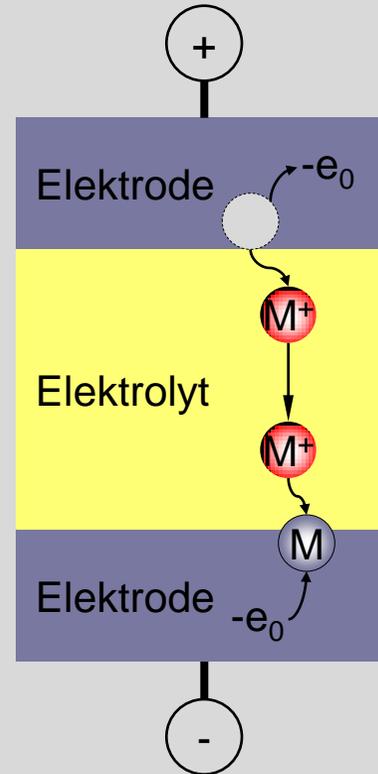
Blockierende Elektroden verhindern den Ladungstransport über die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt. Innerhalb eines zulässigen Betriebsbereichs läuft keine Ladungstransferreaktion ab. Eine angelegte Spannung fällt vollständig über den Raumladungszonen an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt ab.

## 2.5 Ionenleiter Elektrodentypen



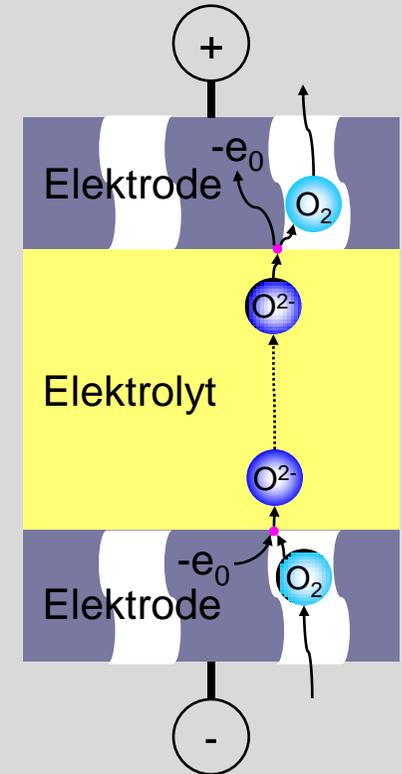
**Blockierende Elektroden**

Anwendung:  
Doppelschichtkondensatoren



**Metallionenelektroden**

Anwendung:  
Batterien und Akkumulatoren

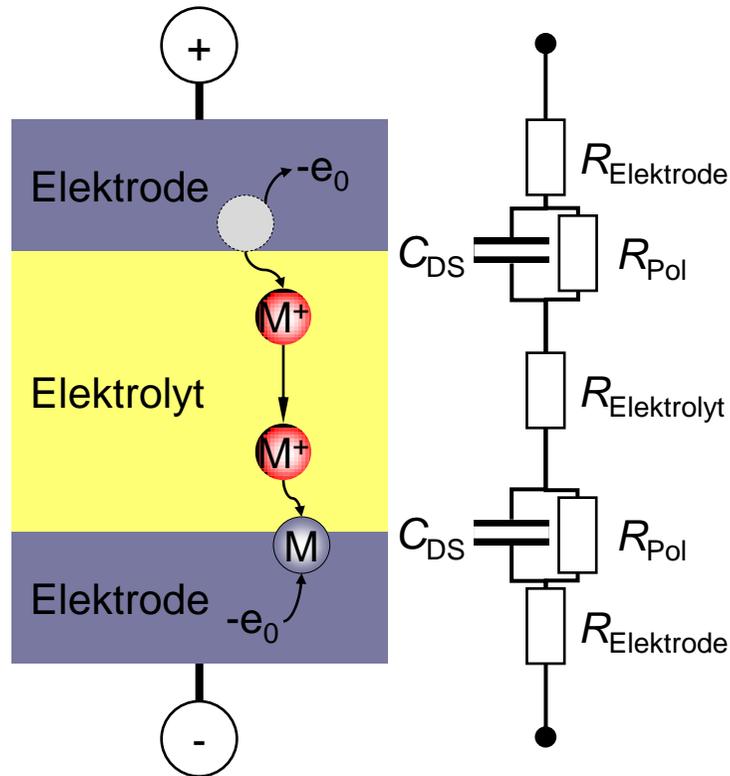


**Gasdiffusionselektroden**

Anwendung:  
Sensoren & Brennstoffzellen

## 2.5 Ionenleiter

### Elektrodentypen: Metallionenelektroden

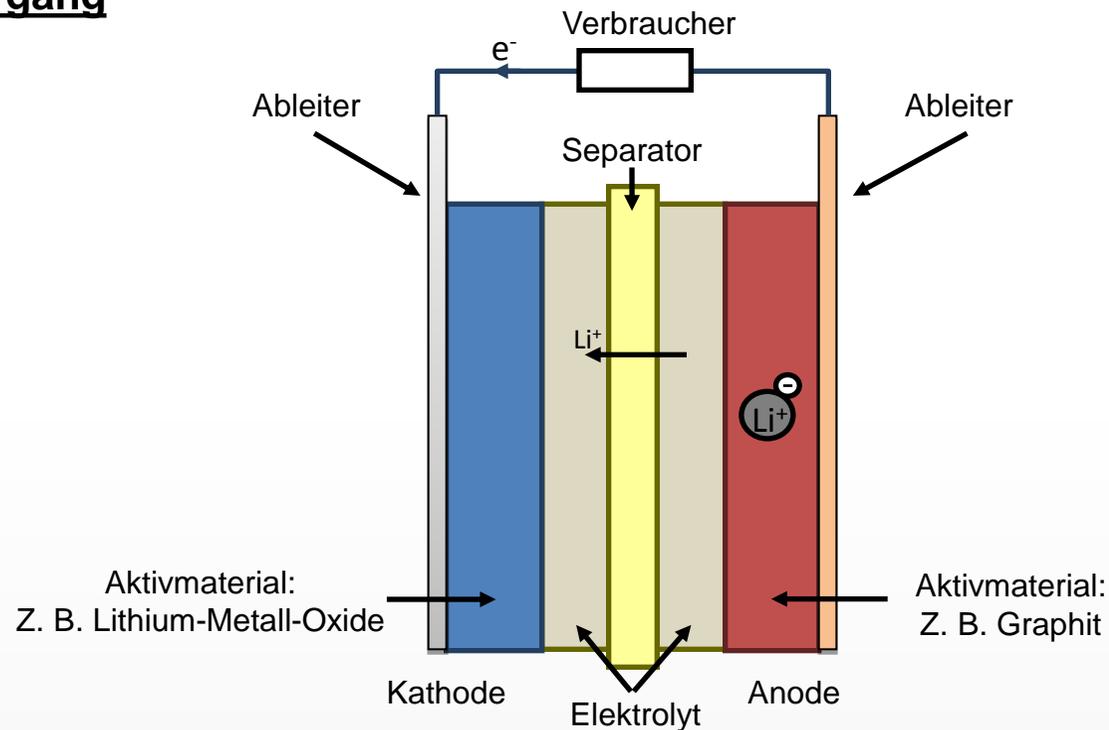


- Ladungsträgertransport in Elektrolyt und Elektroden
- (verlustbehaftete) Ladungstransferreaktion an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt
  - ⇒ Polarisationswiderstand  $R_{Pol}$
  - ⇒ Stromfluss (dc) möglich
  - ⇒ (reversible) elektrochemische Umsetzung von Elektrode (und Elektrolyt)
- Einsatz in **Batterien**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

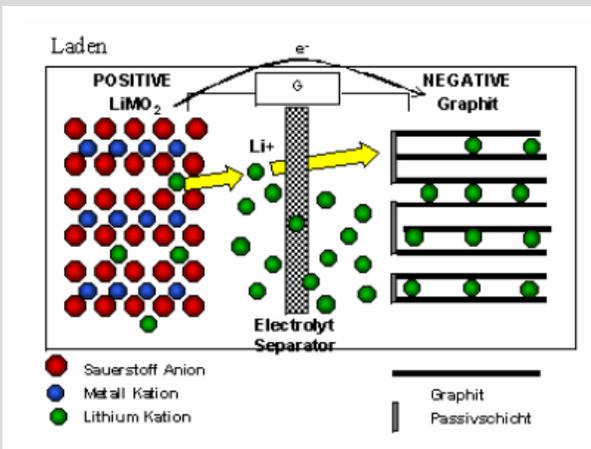
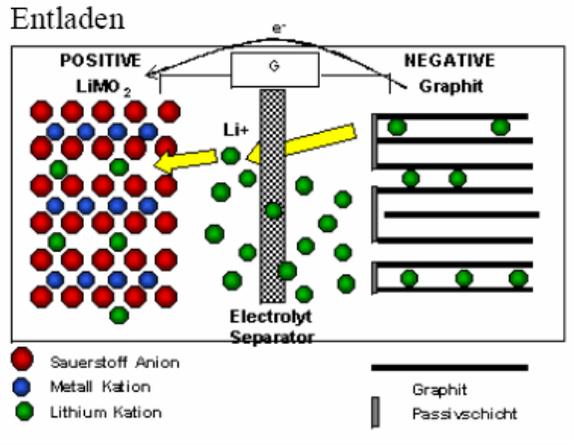
## Entladevorgang



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

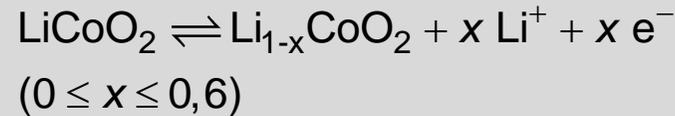
# 2.5 Ionenleiter

## Das Lithium-Ionen-System

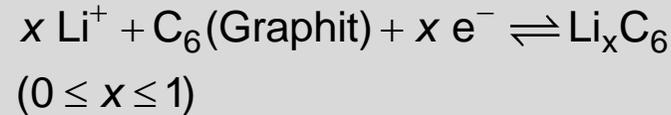


### Zellreaktion

#### Positive:



#### Negative:



### Gesamtreaktion:

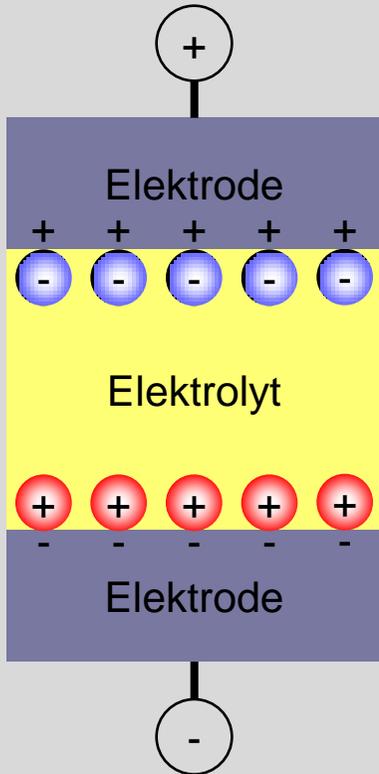


Kein metallisches Lithium in der Zelle.

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

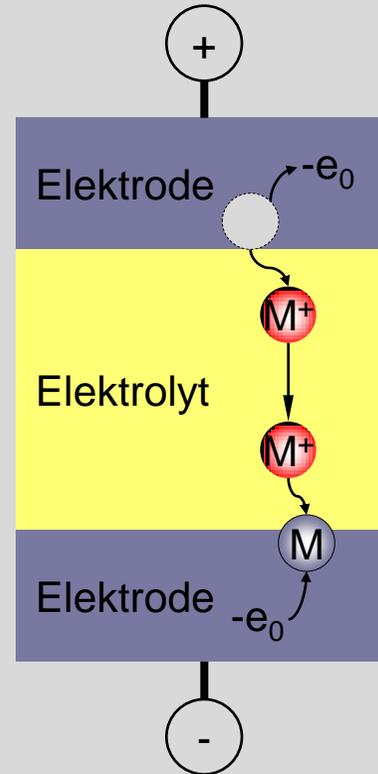
⇒ weniger Elektrolyt erforderlich

## 2.5 Ionenleiter Elektrodentypen



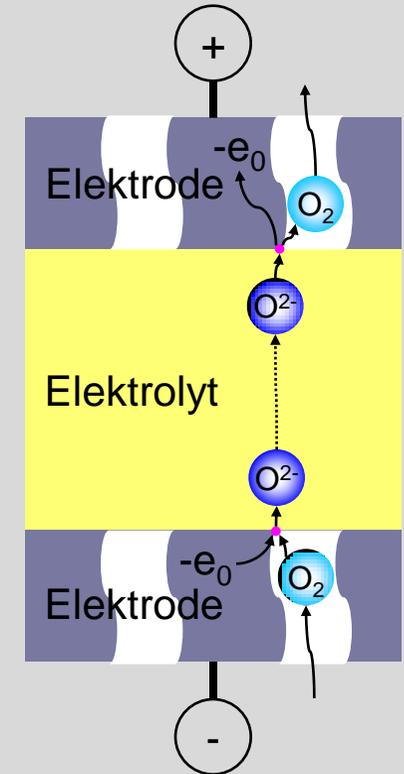
**Blockierende Elektroden**

Anwendung:  
Doppelschichtkondensatoren



**Metallionenelektroden**

Anwendung:  
Batterien und Akkumulatoren

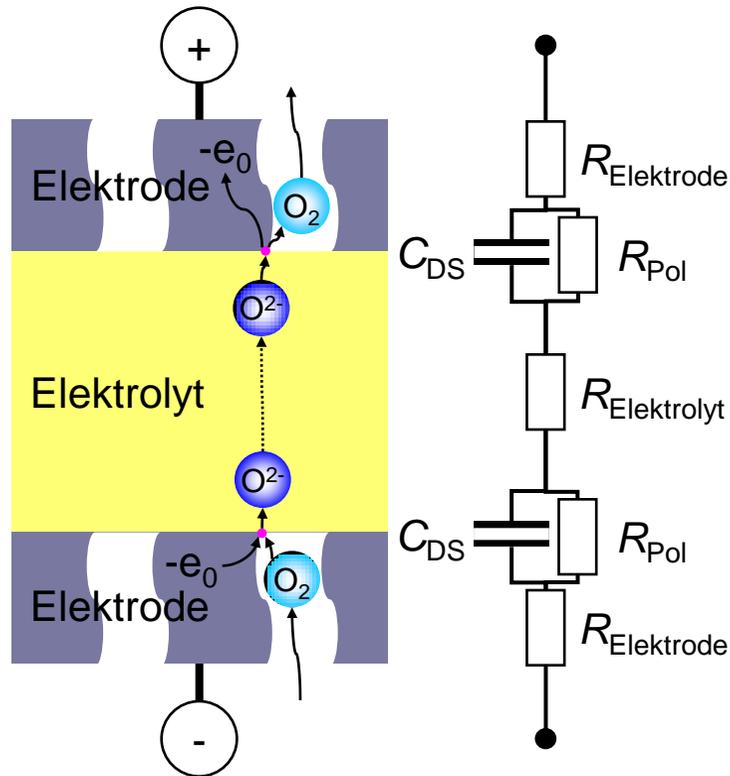


**Gasdiffusionselektroden**

Anwendung:  
Sensoren & Brennstoffzellen

## 2.5 Ionenleiter

### Elektrodentypen: Gasdiffusionselektroden

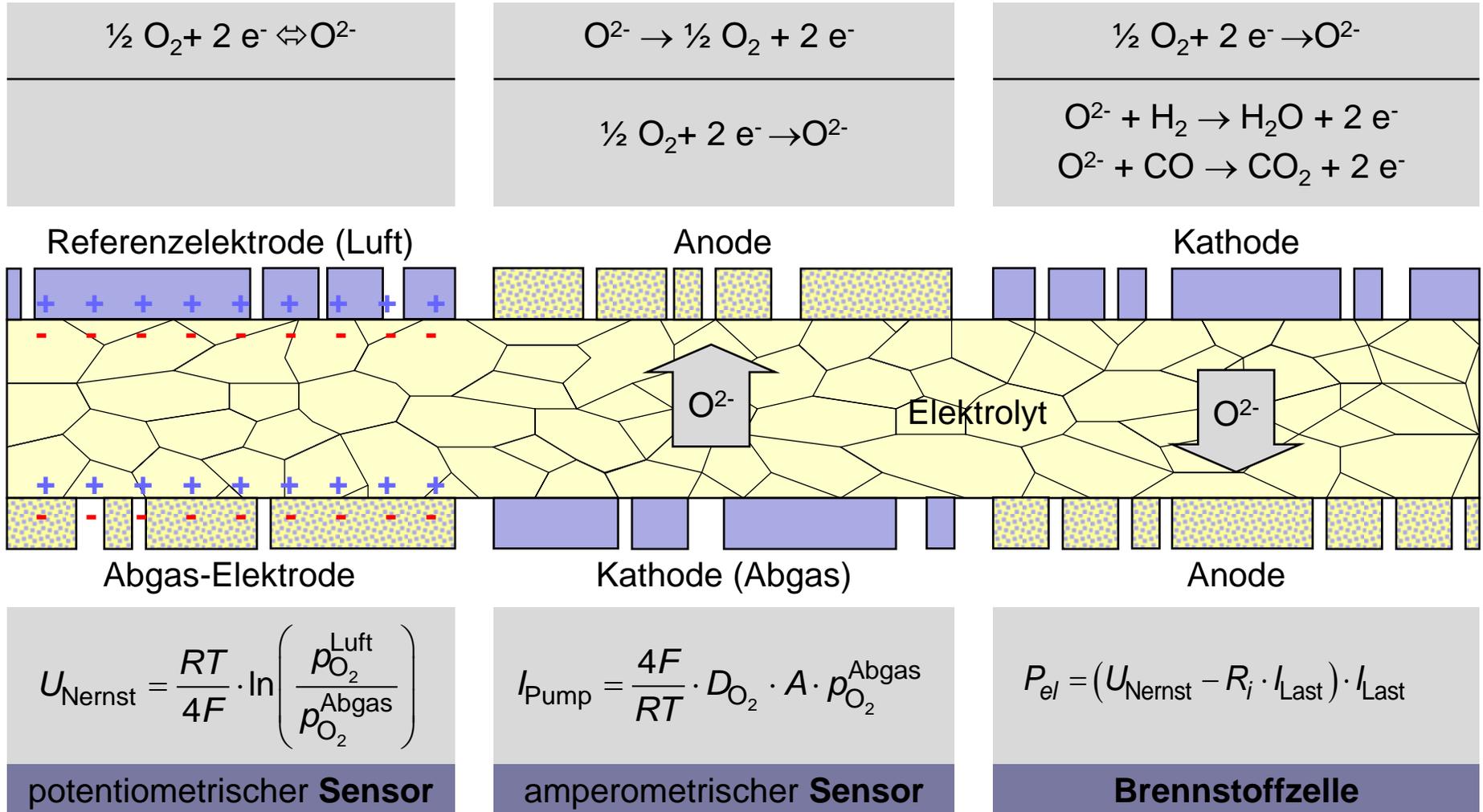


- Ladungsträgertransport in Elektrolyt und Elektroden
- (verlustbehaftete) Ladungstransferreaktion an der Dreiphasengrenze Gasraum/Elektrode/Elektrolyt
  - ⇒ Polarisationswiderstand  $R_{Pol}$
  - ⇒ Stromfluss (dc) möglich
  - ⇒ poröse, katalytisch aktive Elektrode
- Einsatz in **Sensoren** und **Brennstoffzellen**

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.

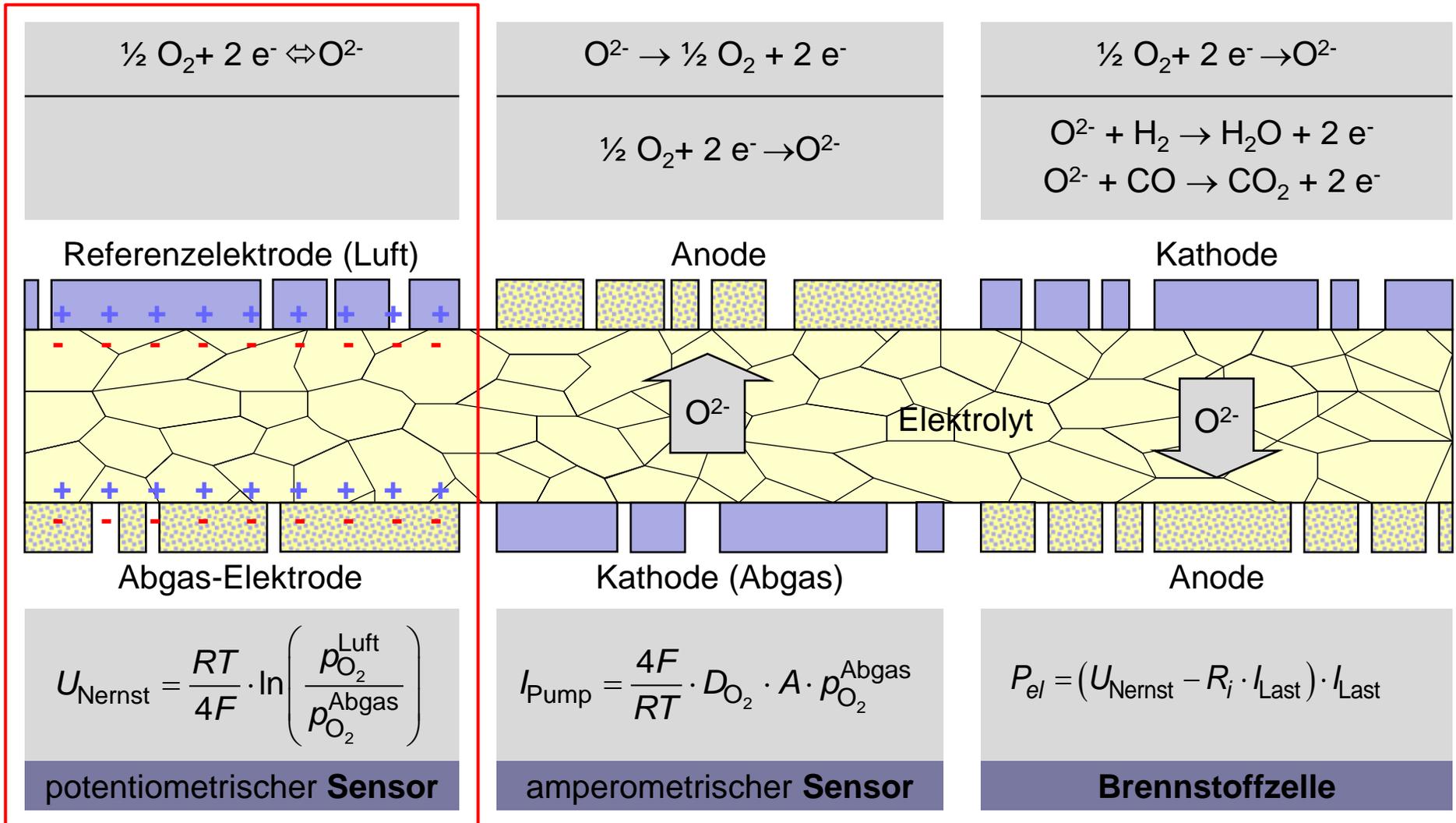
## 2.5 Ionenleiter

### Von der potentiometrischen Lambda-Sonde zur Brennstoffzelle



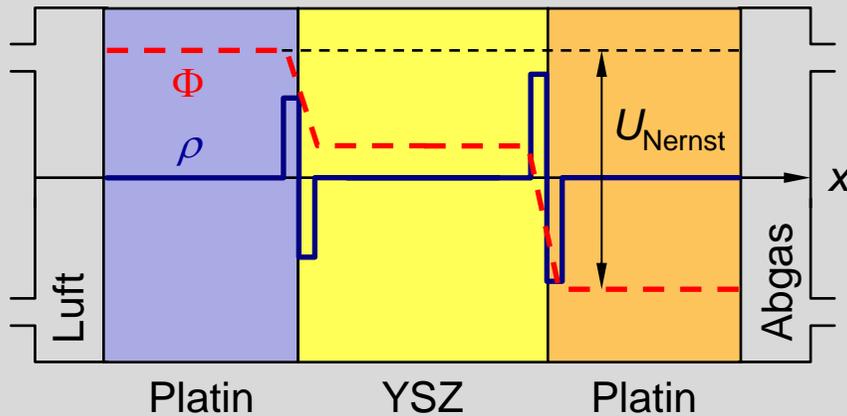
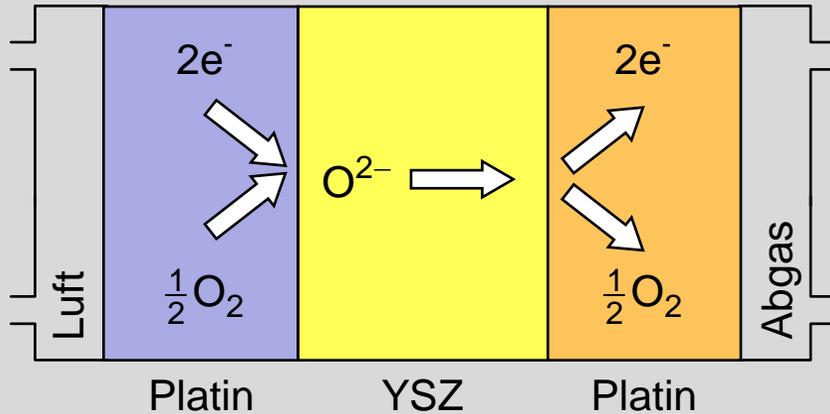
# 2.5 Ionenleiter

## Von der potentiometrischen Lambda-Sonde zur Brennstoffzelle



## 2.5 Ionenleiter

### Aufbau und Prinzip der potentiometrischen $\lambda$ -Sonde (2)



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

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

$$\tilde{\mu}_{O_2}^{Luft} = \mu_o^p + RT \cdot \ln(p_{O_2}^{Luft}) + nF\Phi_1$$

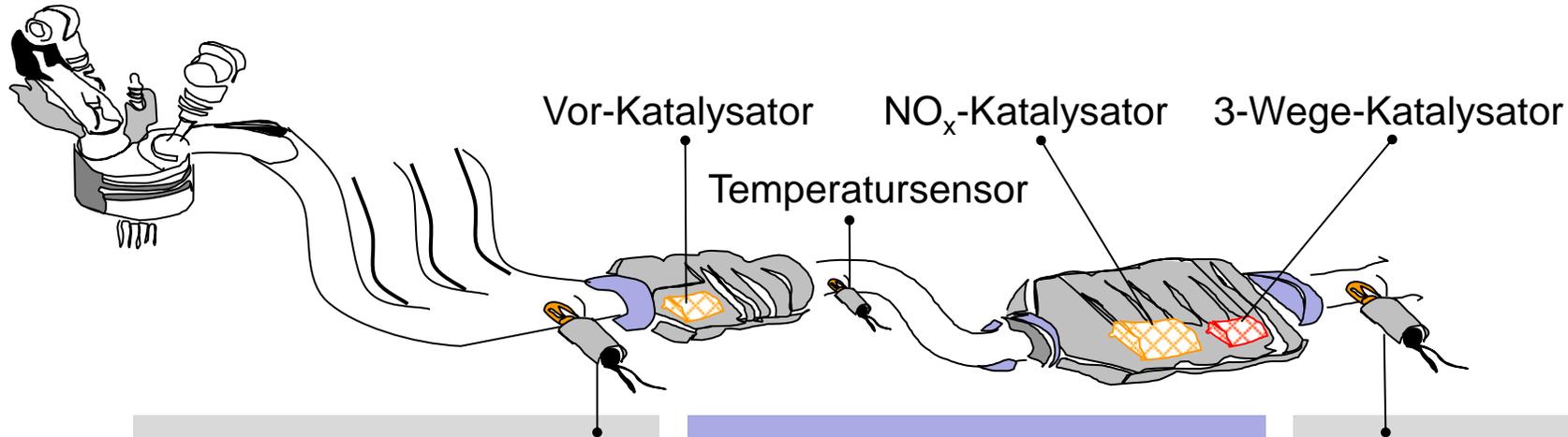
$$\tilde{\mu}_{O_2}^{Abgas} = \mu_o^p + RT \cdot \ln(p_{O_2}^{Abgas}) + nF\Phi_2$$

Gleichgewichtsbedingung:  $\tilde{\mu}_{O_2}^{Luft} = \tilde{\mu}_{O_2}^{Abgas}$

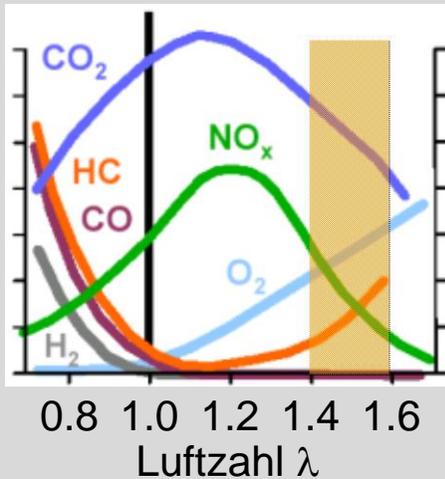
Für jedes Sauerstoffmolekül  $O_2$  werden vier Elektronen verschoben, d.h.  $n = 4$ .

$$U_{Nernst} = \Phi_2 - \Phi_1 = \frac{RT}{4F} \cdot \ln\left(\frac{p_{O_2}^{Luft}}{p_{O_2}^{Abgas}}\right)$$

# 2.5 Ionenleiter Abgasreinigungskonzept moderner Benzinmotoren

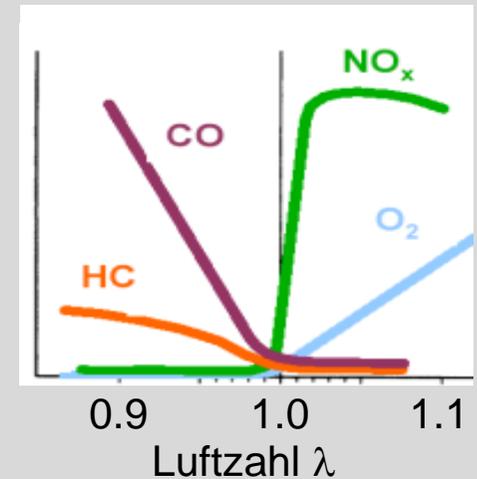


λ-Sonde (amp. Typ)



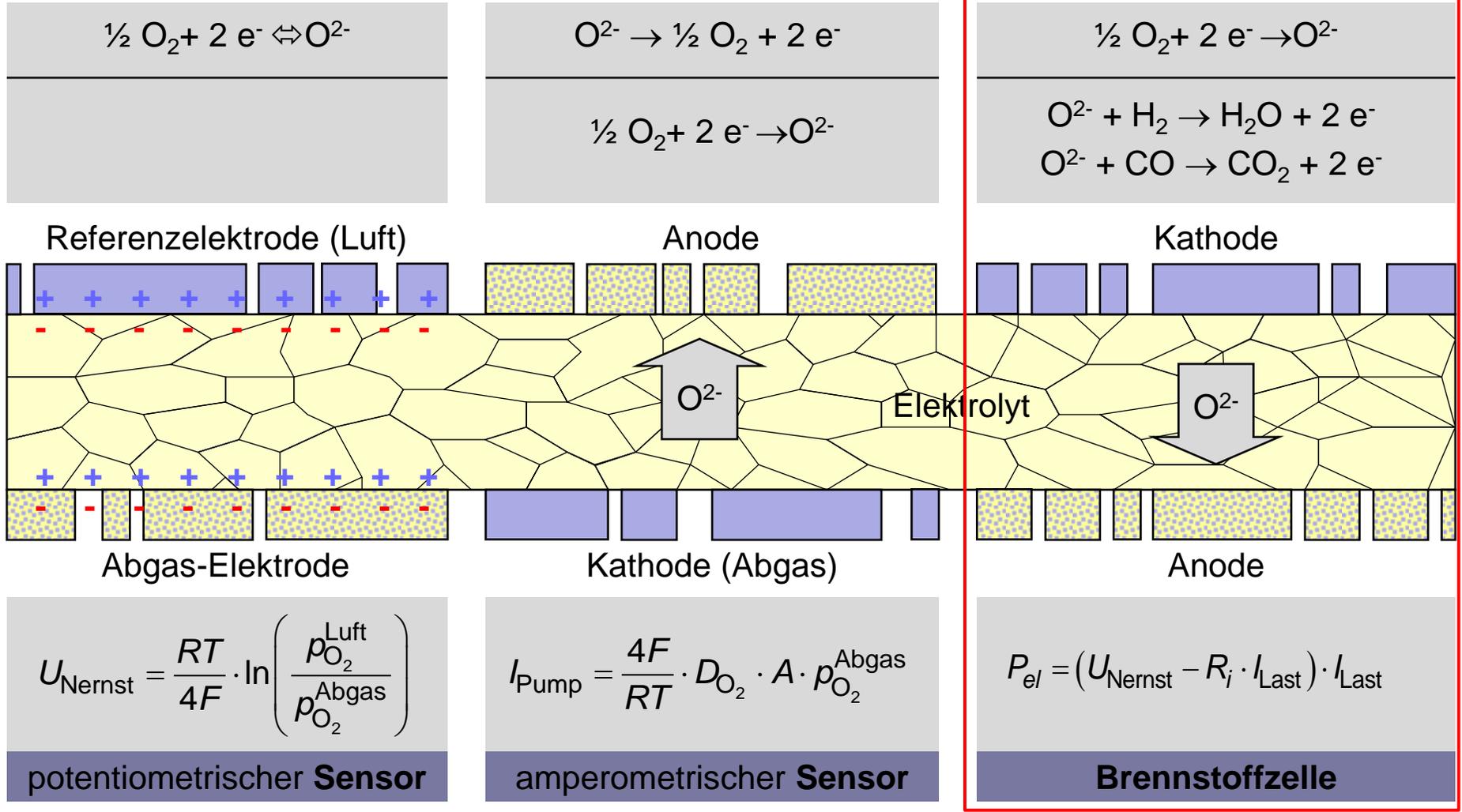
- Zusammenhang zwischen  $\lambda$  und Sauerstoffgehalt ist eindeutig.
- Mit Sauerstoffsensoren (sog.  $\lambda$ -Sonden) wird der Motorbetriebspunkt  $\lambda$  gemessen.
- Der Katalysator wird in den Punkt optimalen Umsatzes geregelt.

λ-Sonde (pot. Typ)



# 2.5 Ionenleiter

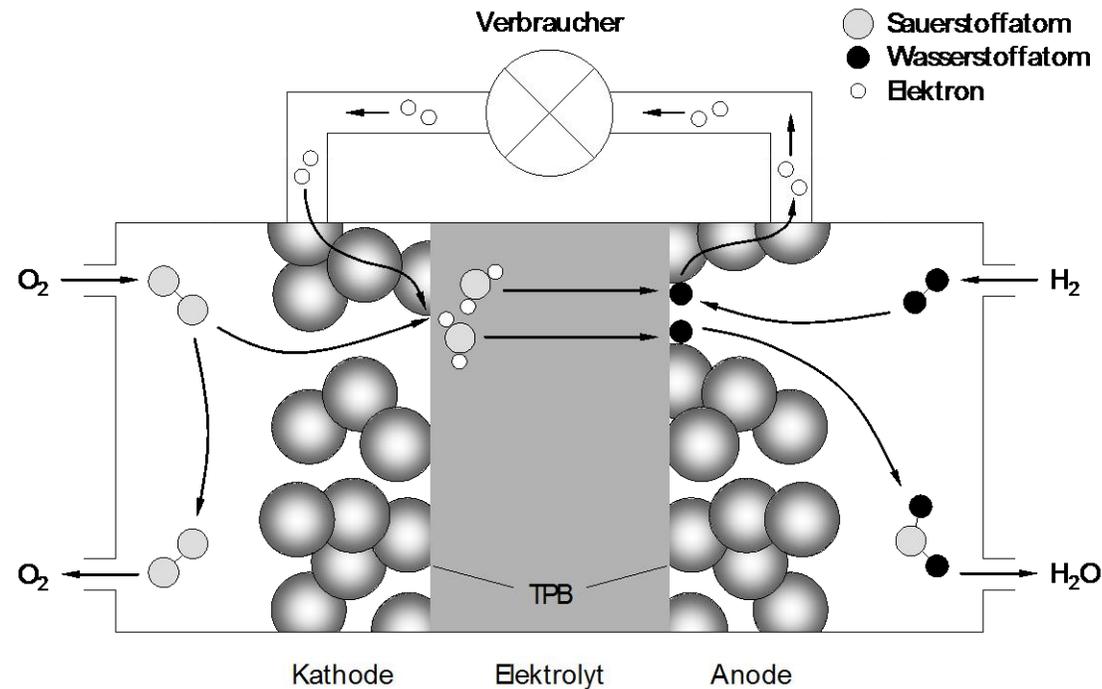
## Von der potentiometrischen Lambda-Sonde zur Brennstoffzelle



## 2.5 Ionenleiter

# Ausblick: Erzeugung elektrischer Energie durch Brennstoffzellen

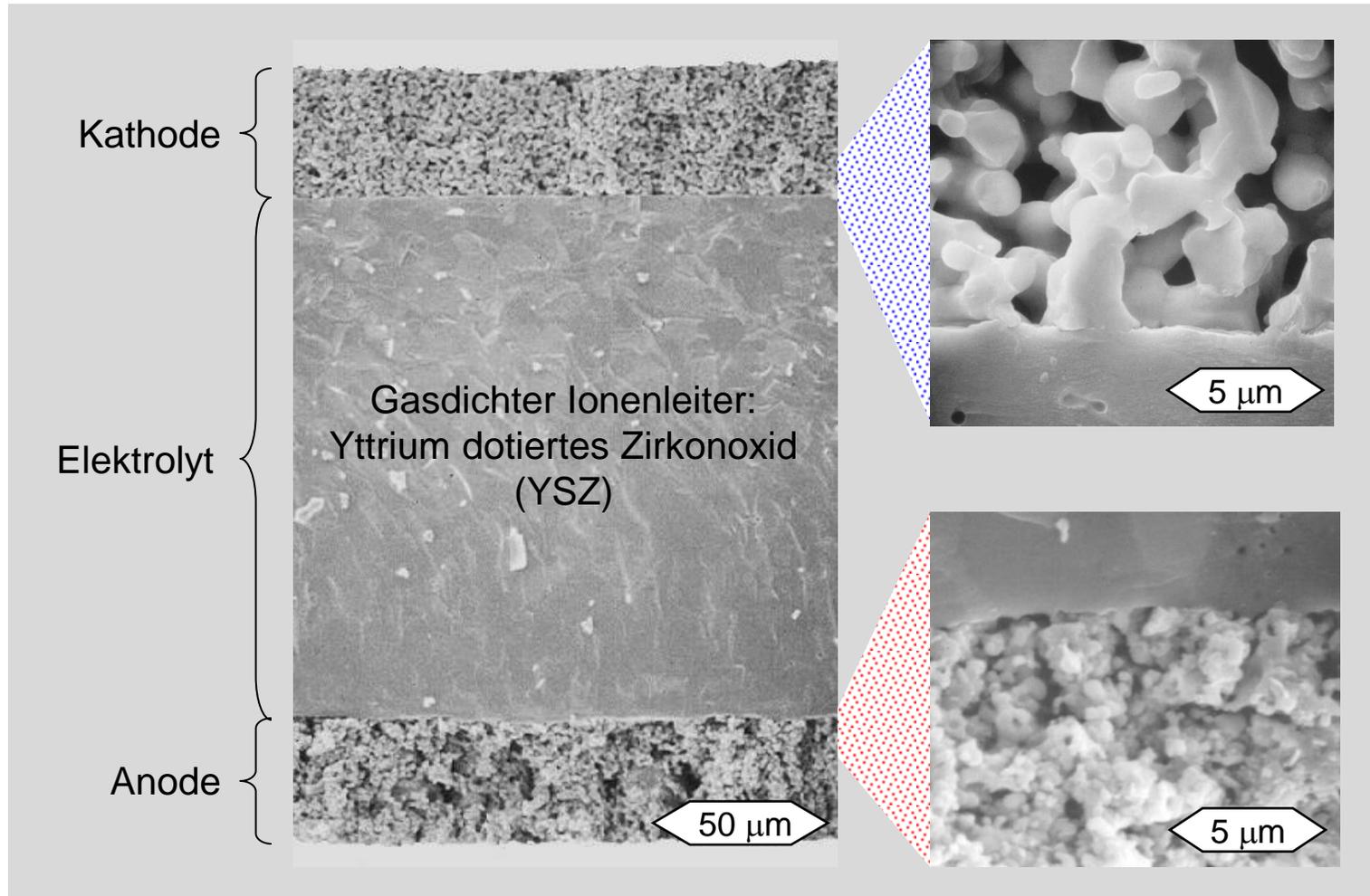
**Beispiel:** Hochtemperatur-Festkörperelektrolyt-Brennstoffzelle, engl. Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)



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

### Stationäres SOFC-Heizgerät für Haushalt (1 kW)



#### Sulzer Hexis

- |  |                           |
|--|---------------------------|
| • Brennstoffzelle                        | SOFC                      |
| • Betriebstemperatur                     | 900 °C                    |
| • Brenngas                               | Erdgas                    |
| • Elektrische Leistung                   | 1 kW max.                 |
| • Thermische Leistung<br>Brennstoffzelle | 2,5 kW max.               |
| • Thermische Leistung<br>Zusatzbrenner   | 12, 16, 22 kW             |
| • Elektrischer Wirkungsgrad              | 25 ... 30 % (Ziel > 30 %) |
| • Gesamtwirkungsgrad                     | etwa 85 %                 |

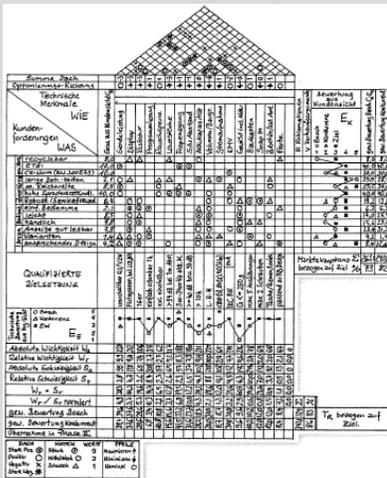
# 2.5 Ionenleiter

## Weiterführende Veranstaltungen

### Systematische Produktentwicklung in der Sensorik

Wintersemester 2 SWS

Dr.-Ing. J. Riegel (Fa. Bosch)  
Prof. Dr.-Ing. E. Ivers-Tiffée



#### Inhalt

- Lambda-Sonde
- alternative Abgassensoren
- Produktentwicklung
- Design of Experiments
- Qualitätsmanagement
- praktischer Versuch

### Sensoren

Wintersemester 2 SWS

Dr.-Ing. W. Menesklou



#### Inhalt

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

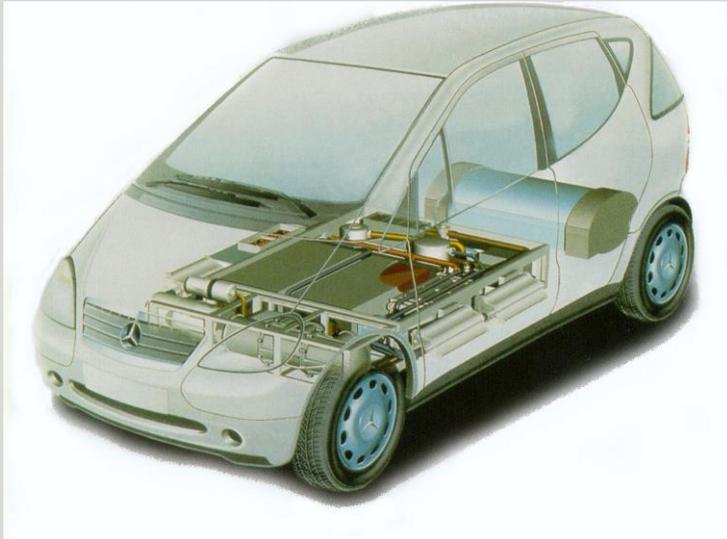
# 2.5 Ionenleiter

## Weiterführende Veranstaltungen

### Batterien und Brennstoffzellen

Wintersemester 2 SWS

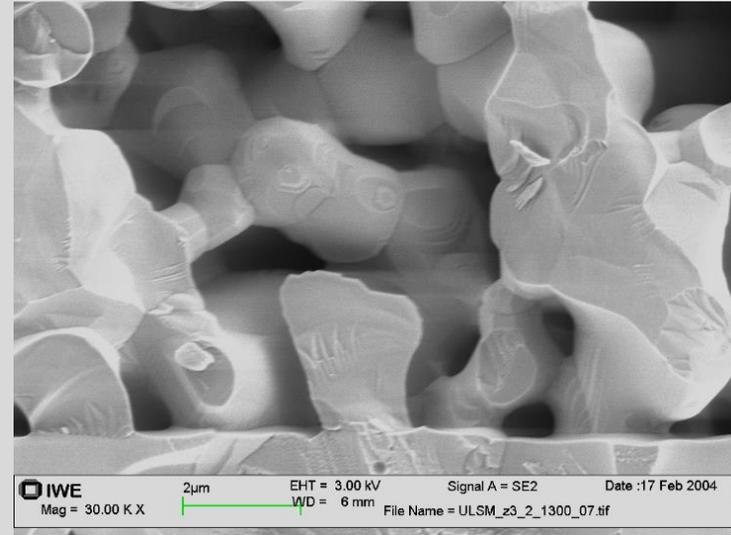
Prof. Dr.-Ing. E. Ivers-Tiffée



### Batterie- und Brennstoffzellensysteme

Sommersemester 2 SWS

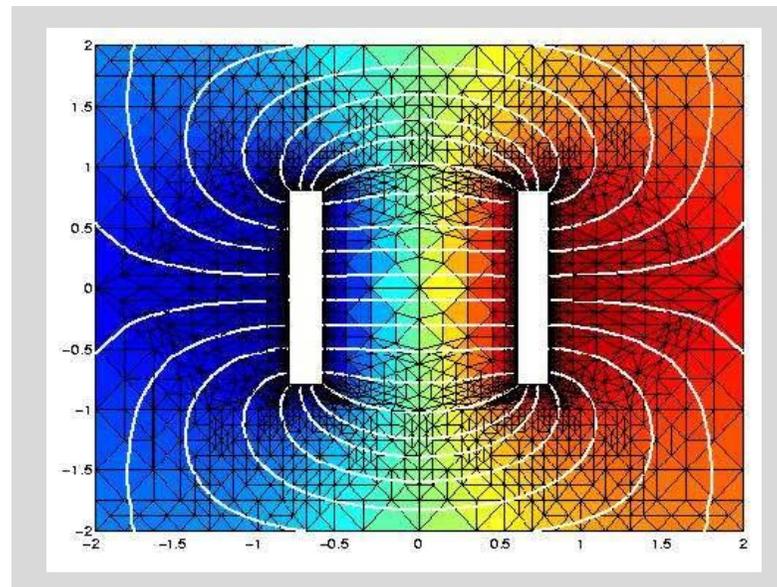
Dr.-Ing. A. Weber



Das **Kapitel 2: Supraleiter** wird nach dem Kapitel zu Dielektrika behandelt.

# Kapitel 3:

# Dielektrische Werkstoffe und Ihre Bauelemente

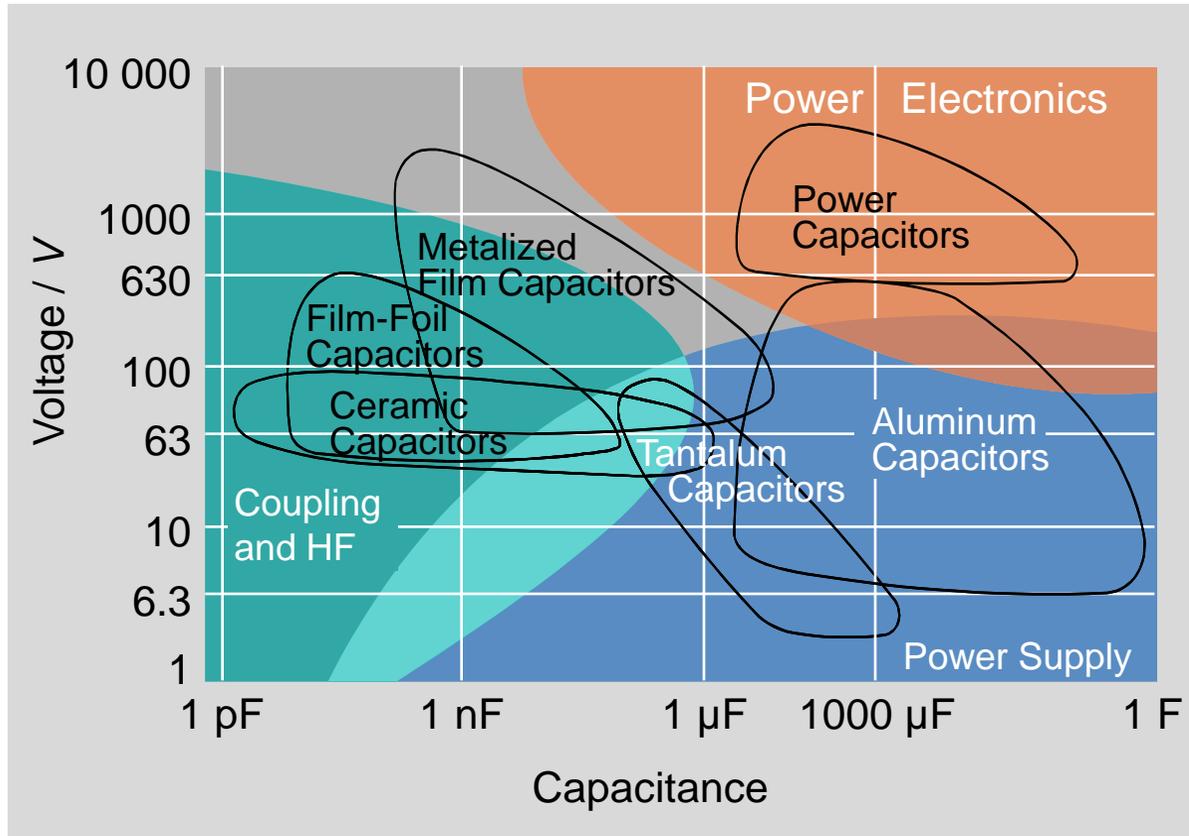


# Kapitel 3:

# Dielektrische Werkstoffe und Ihre Bauelemente

- 3.1 Einführung
- 3.2 Polarisationsmechanismen
- 3.3 Verhalten von Dielektrika im Wechselfeld
- 3.4 Piezoelektrische Werkstoffe
- 3.5 Ferroelektrische Werkstoffe
- 3.6 Pyroelektrische Werkstoffe
- 3.7 Kondensatoren

# 3.1 Einführung Einsatzbereich Kondensatoren

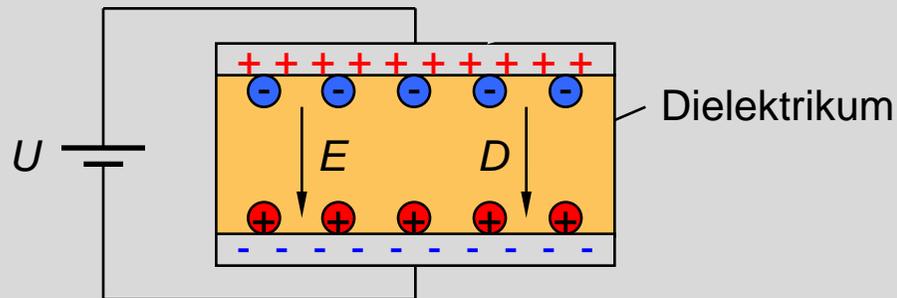


# 3.1 Einführung

## Dielektrisches Verhalten von Werkstoffen

### Feldstärke und Verschiebungsdichte

Die Verschiebungsdichte  $D$  ist die Ladung pro Fläche, die nach Anlegen eines elektrischen Felds  $E$  auf die Platten verschoben wird.



### Dielektrizitätszahl

In linearer, isotroper Materie ist die angelegte Feldstärke  $E$  proportional zur elektrischen Verschiebungsdichte  $D$ .

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{E}$$

$\epsilon_r$  : relative Dielektrizitätszahl des Werkstoffs

$\epsilon_0$  : elektrische Feldkonstante

Die physikalische Deutung dieser Beziehung, die Behandlung nichtlinearer Materie sowie die Querempfindlichkeit der Dielektrizitätszahl zu anderen physikalischen Größen (z.B. Temperatur, Frequenz) und die Anwendung in Bauelementen ist Gegenstand des folgenden Kapitels.

# 3.1 Einführung

## Polarisationsmechanismen im Überblick

### Grundtypen der Polarisation

#### Elektronenpolarisation

Auslenkung von Atomhülle gegen Atomkern

#### Ionenpolarisation

Auslenkung von Kationen gegen Anionen im Kristallgitter

#### Orientierungspolarisation

Ausrichtung permanent vorhandener Dipole

#### Raumladungspolarisation

Ladungsverschiebung in polykristallinen und Kompositwerkstoffen

### Spezielle Dielektrika

#### Piezoelektrizität

Polarisation wird durch mechanische Dehnung induziert und umgekehrt.

#### Pyroelektrizität

Spontane Polarisation unabhängig vom elektrischen Feld

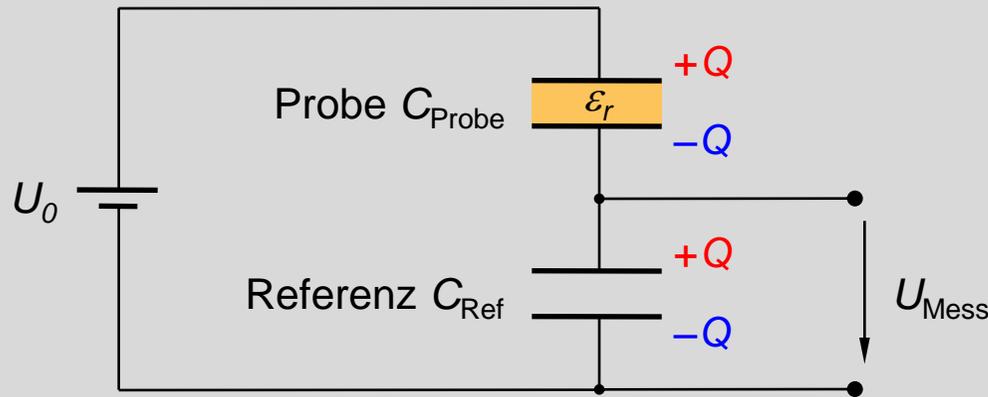
#### Ferroelektrizität

Spontane Polarisation durch elektrisches Feld beeinflussbar

# 3.1 Einführung

## Messung der Dielektrizitätszahl

### Sawyer-Tower Schaltung



Probe: Plattenkondensator mit dünnem Dielektrikum

$$C_{\text{Probe}} = \frac{Q}{U} = \frac{D \cdot A}{E \cdot d} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d}$$

Aufgrund der Serienschaltung ist die Ladung  $Q$  auf Referenz- und Probekondensator gleich groß.

$$Q = C_{\text{Ref}} \cdot U_{\text{Mess}}$$

$$Q = C_{\text{Probe}} \cdot (U_0 - U_{\text{Mess}})$$

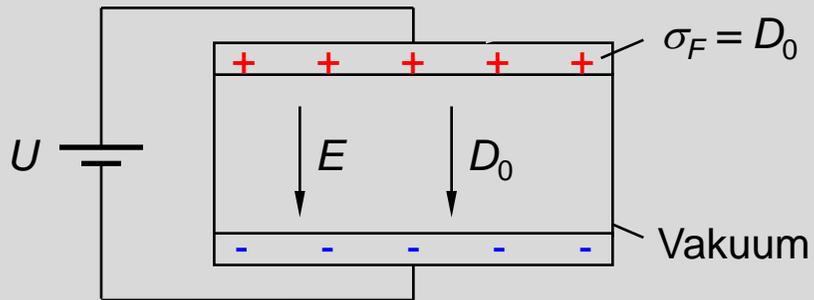
Damit gilt für die relative Dielektrizitätszahl des Dielektrikums:

$$\epsilon_r = \frac{d}{\epsilon_0 \cdot A} \cdot C_{\text{Ref}} \cdot \frac{U_{\text{Mess}}}{U_0 - U_{\text{Mess}}}$$

## 3.2 Polarisationsmechanismen

### Plattenkondensator bei konstantem elektrischen Feld

#### Verschiebungsdichte im Vakuum

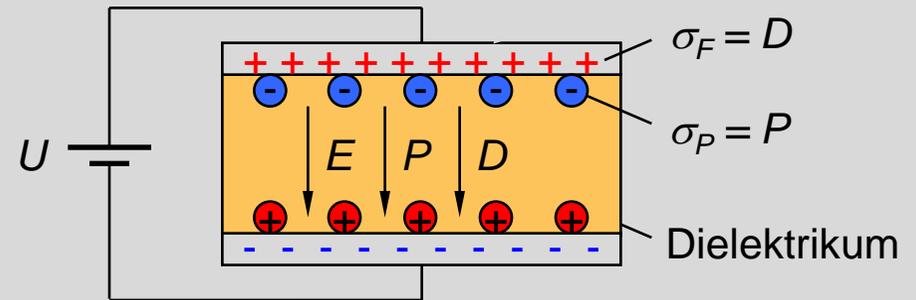


$D_0$  : Vakuumverschiebungsdichte

$\sigma_F$  : freie, flächenbezogene Ladung auf den Kondensatorplatten

[Ivers-Tiffée 2007]

#### Verschiebungsdichte im Dielektrikum



$P$  : Polarisation

$\sigma_P$  : gebundene, flächenbezogene Polarisationsladung auf der Außenseite des Dielektrikums

$$\vec{D}_0 = \varepsilon_0 \cdot \vec{E}$$

elektrische Feldkonstante  
 $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P}$$

$P = \text{fkt}(E, T, \sigma_M, \dots)$

## 3.2 Polarisationsmechanismen

### Dielektrizitätszahl und Suszeptibilität in linearer Materie

Verschiebungsdichte in Materie (allg.)

$$D = \varepsilon_0 \cdot E + P$$

In linearer Materie sind Feldstärke und Polarisation proportional

$$P = \varepsilon_0 \cdot \chi_e \cdot E$$

$\chi_e$  : elektrische Suszeptibilität

Daher gilt  $D = \varepsilon_0 \cdot (1 + \chi_e) \cdot E$

Definition: relative Dielektrizitätszahl

$$\varepsilon_r = 1 + \chi_e$$



$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \vec{E}$$

in linearer Materie

Beiträge zur elektrischen Suszeptibilität

$$\chi_e = \chi_{el} + \chi_{ion} + \chi_{or} + \chi_{RL}$$



unpolare/ polare Dielektrika

$\chi_{el}$  : Elektronenpolarisation

$\chi_{ion}$  : Ionenpolarisation

$\chi_{or}$  : Orientierungspolarisation

$\chi_{RL}$  : Raumladungspolarisation

[Ivers-Tiffée 2007]

# 3.2 Polarisationsmechanismen

## Grundtypen der dielektrischen Polarisation

### Grundtypen

#### Elektronenpolarisation

Auslenkung von Atomkern und -hülle  
(induzierte Dipole)

#### Ionenpolarisation

Auslenkung von Kationen und Anionen  
(induzierte Dipole)

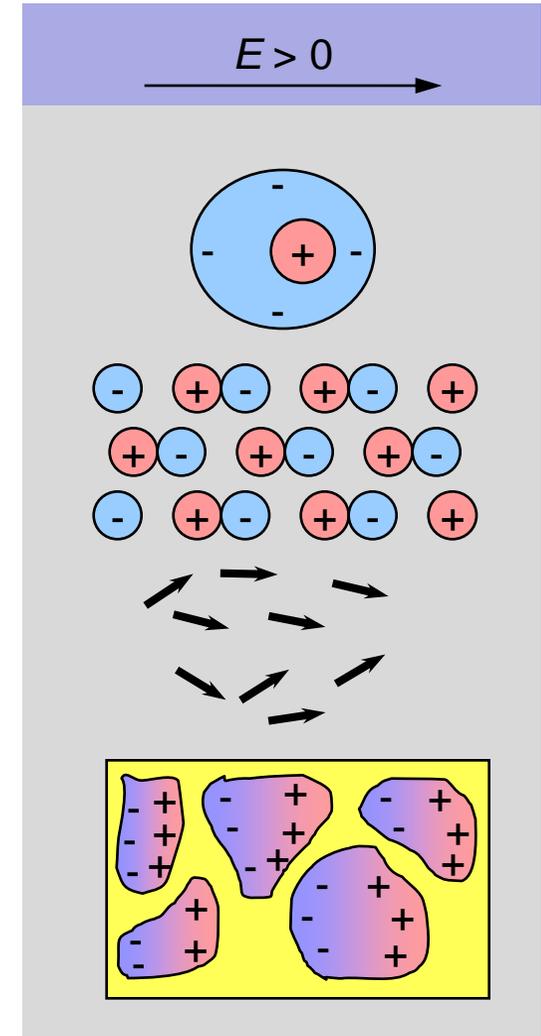
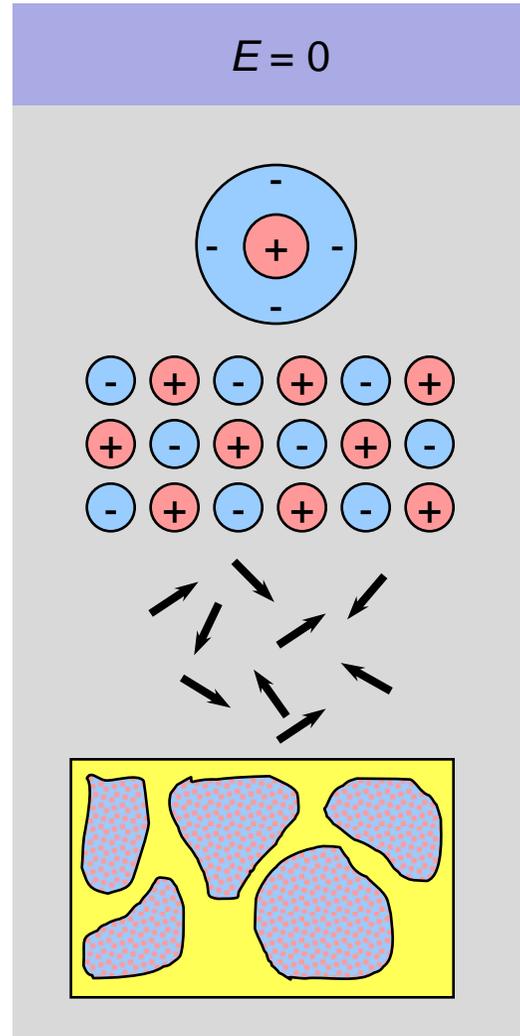
#### Orientierungspolarisation

Ausrichtung permanent vorhandener  
Dipole

#### Raumladungspolarisation

Ansammlung freier Ladungsträgern  
an isolierenden Korngrenzen

[Schaumburg 1994]



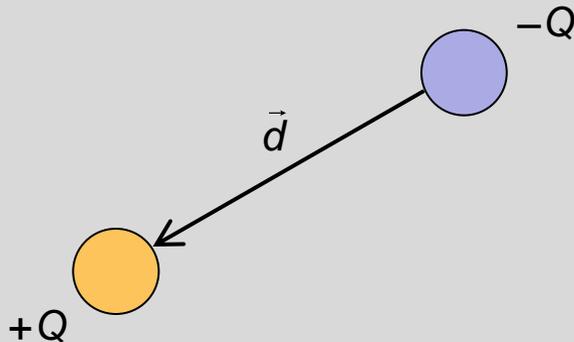
## 3.2 Polarisationsmechanismen

### Dipolmoment, Polarisation und Polarisierbarkeit

#### Elektrisches Dipolmoment $p$

Das Moment eines elektrischen Dipols  $p$  ist definiert als Produkt aus Ladung und Abstand, um den die Ladungen  $Q$  verschoben sind.

$$\vec{p} = |Q| \cdot \vec{d} \quad [p] = \text{As m}$$



#### Polarisation $P$

Die Polarisation  $P$  ist definiert als Summe der Dipolmomente pro Volumen.

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i = \frac{N}{V} \cdot \vec{p} = n \cdot \vec{p} \quad [P] = \text{As m}^{-2}$$

$p$  : mittleres Dipolmoment pro Volumen  $V$   
 $n$  : Konzentration der Dipole

#### Polarisierbarkeit $\alpha$

In einfachen Fällen ist das Dipolmoment proportional zur Feldstärke, die am Ort des Dipols wirkt.

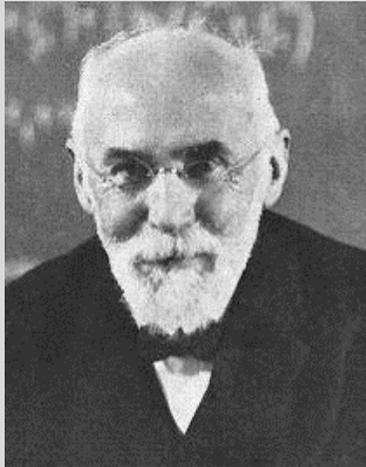
$$\vec{p} = \alpha \cdot \vec{E} \quad [\alpha] = \text{As m}^2 \text{V}^{-1}$$

## 3.2 Polarisationsmechanismen

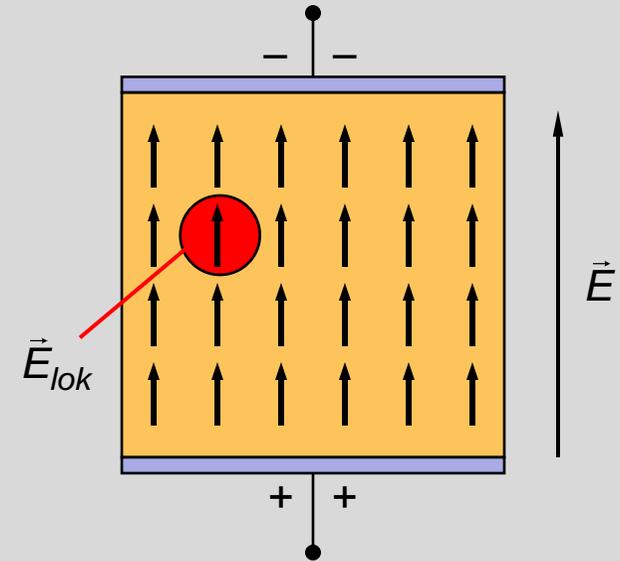
### Konzept der lokalen Feldstärke (1)

#### Lokale Feldstärke

Nach Lorentz ist die lokale Feldstärke das elektrische Feld, welches innerhalb der Materie wirkt und diese auf atomarer Ebene polarisiert.



Hendrik Antoon Lorentz  
\* 1853 † 1928



$E_{lok}$  : lokale elektrische Feldstärke  
 $E$  : makroskopische/ äußere Feldstärke

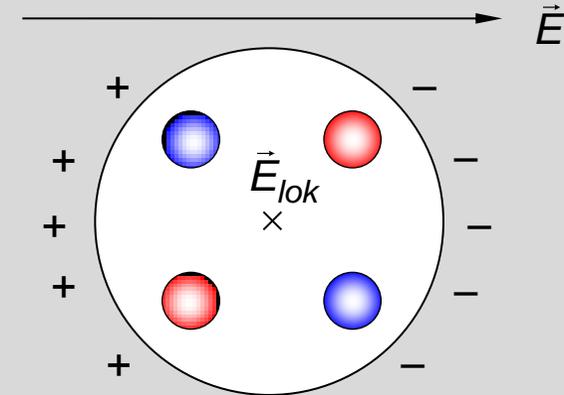
## 3.2 Polarisationsmechanismen

### Konzept der lokalen Feldstärke (2)

Betrachtet wird ein Raum, der durch Herausschneiden einer Kugel um einen beliebigen Punkt im Festkörper entsteht. In diesem Punkt setzt sich die lokale Feldstärke aus drei Teilfeldern zusammen:

- makroskopisches, äußeres Feld  $E$
- elektrisches Fernfeld  $E_{\text{fern}}$  der induzierten Dipole im Dielektrikum (dargestellt als Polarisation auf der Kugeloberfläche)
- elektrisches Nahfeld  $E_{\text{nah}}$  der Atome/ Ionen, die sich im Kugelhohlraum befinden

$$\vec{E}_{\text{lok}} = \vec{E} + \vec{E}_{\text{fern}} + \vec{E}_{\text{nah}}$$



Lorentz berechnet für die lokale Feldstärke (im Fall von kubisch symmetrischen Gittern):

$$\vec{E}_{\text{lok}} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

[Fasching 1994]

## 3.2 Polarisationsmechanismen

### Zusammenhang zwischen Polarisierbarkeit und Suszeptibilität

#### Clausius-Mossotti-Beziehung

Für die Polarisation des Festkörpers gilt:

$$P = n\alpha \cdot E_{\text{lok}} = n\alpha \cdot \left( E + \frac{P}{3\varepsilon_0} \right)$$

lokales Feld nach Lorentz einsetzen

nach  $P$  auflösen ergibt 
$$P = n\alpha \cdot \left( 1 - \frac{n\alpha}{3\varepsilon_0} \right)^{-1} \cdot E$$

Koeffizientenvergleich mit  $P = \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon_r - 1) \cdot E$   
ergibt die Clausius-Mossotti-Beziehung

$$\frac{n\alpha}{3\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{n\alpha}{3\varepsilon_0} = \frac{\chi_e}{\chi_e + 3}$$

Für kleine Suszeptibilitäten ( $\chi_e \ll 3$ ) gilt:

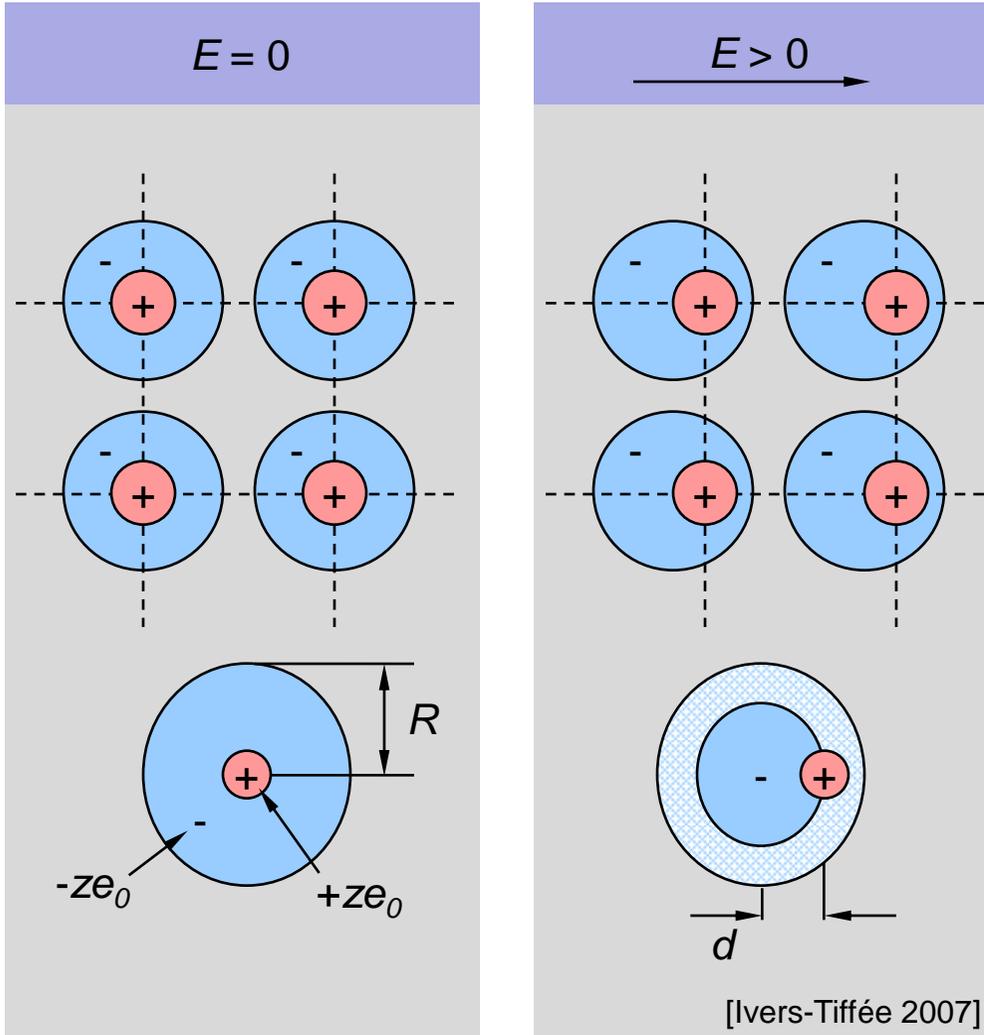
$$\chi_e = \varepsilon_r - 1 = \frac{n}{\varepsilon_0} \cdot \alpha$$



Ottaviano Mossotti  
\* 1791 † 1863

## 3.2 Polarisationsmechanismen

### Elektronenpolarisation



Das elektrische Feld  $E$  verursacht entgegengesetzt gerichtete Kräfte auf Atomkern ( $+ze_0$ ) und -Hülle ( $-ze_0$ )

⇒ Ladungsverschiebung um  $d$

**Induziertes Dipolmoment**

$$p = z \cdot e_0 \cdot d = \underbrace{4\pi\epsilon_0 \cdot R^3}_{\alpha_{el}} \cdot E = \alpha_{el} \cdot E$$

Polarisierbarkeit  $\alpha_{el}$  des Einzelatoms

**Elektronische Suszeptibilität**

$$\chi_{el} \approx \frac{n \cdot \alpha_{el}}{\epsilon_0} = 4\pi \cdot n \cdot R^3 \quad \text{bzw.}$$

$$\chi_{el} = \sum_i 4\pi \cdot n_i \cdot R_i^3$$

$n_i$ : Dichte der Atom-/ Molekülsorte  $i$

## 3.2 Polarisationsmechanismen

### Elektronenpolarisation bei Gasen

Edelgase  
(1 bar, 20 °C)

$\chi_e \cdot 10^{-5}$

Helium (He)	6,88
Neon (Ne)	13
Argon (Ar)	55
Krypton (Kr)	77
Xenon (Xe)	124

[Ivers-Tiffée 2007]

Molekülgase  
(1 bar, 20 °C)

$\chi_e \cdot 10^{-5}$

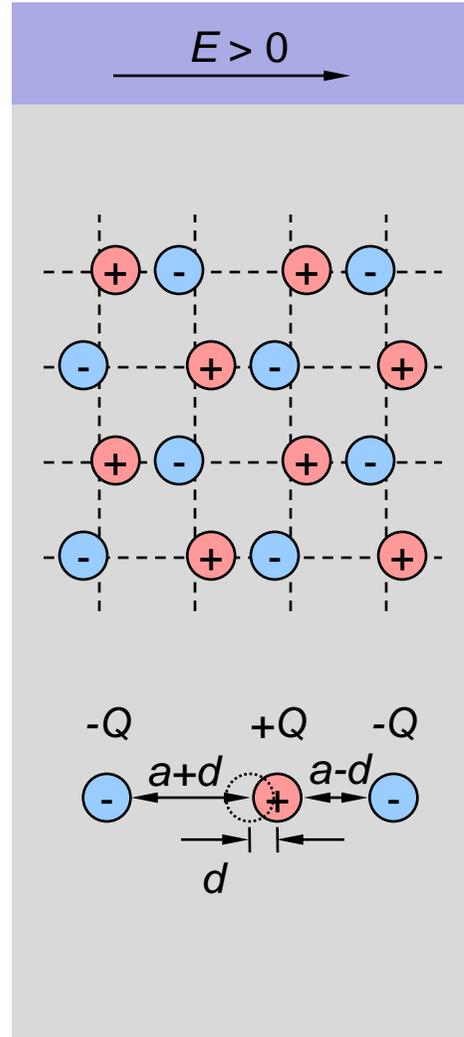
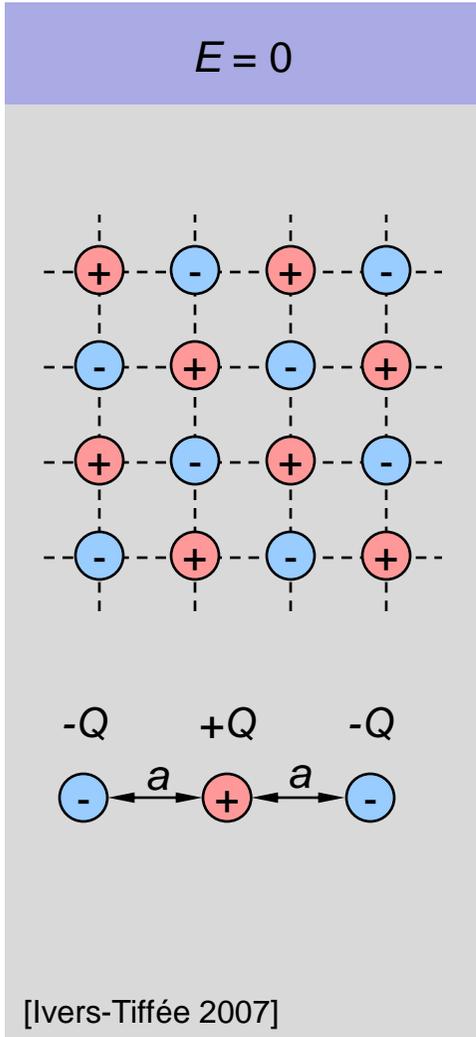
Wasserstoff (H <sub>2</sub> )	26
Sauerstoff (O <sub>2</sub> )	52
Stickstoff (N <sub>2</sub> )	58
Kohlendioxid (CO <sub>2</sub> )	98
Schwefelhexafluorid (SF <sub>6</sub> )	205

[Münch 1987]

Die Polarisierbarkeit eines Einzelatoms ist nur von dessen Radius abhängig.

# 3.2 Polarisationsmechanismen

## Ionenpolarisation



In einem Ionenkristall lenkt das elektrische Feld  $E$  Kationen (+ $Q$ ) und Anionen (- $Q$ ) in entgegengesetzte Richtung aus. Im Gleichgewicht ist elektrische Kraft gleich Rückstellkraft (Ladungsverschiebung um  $d$ ).

$$Q \cdot E = k \cdot d$$

Konstante  $k$  abhängig von Kristallstruktur, Gitterabstand, Bindungsenergie, etc.

### Induziertes Dipolmoment

$$p = \frac{Q}{2} \cdot (a + d - (a - d)) = \frac{Q^2}{k} \cdot E = \alpha_{ion} \cdot E$$

### Ionische Suszeptibilität

$$\chi_{ion} \approx \frac{nQ^2}{\epsilon_0 k} \quad \text{bzw.} \quad \chi_{ion} \approx \sum_i \frac{n_i Q_i^2}{\epsilon_0 k_i}$$

( $n_i$ : Dichte der Atom-/ Molekülsorte  $i$ )

# 3.2 Polarisationsmechanismen

## Vergleich ionischer und elektronischer Polarisation

### Alkali-Halogenide (I/VII-Verbindungen)

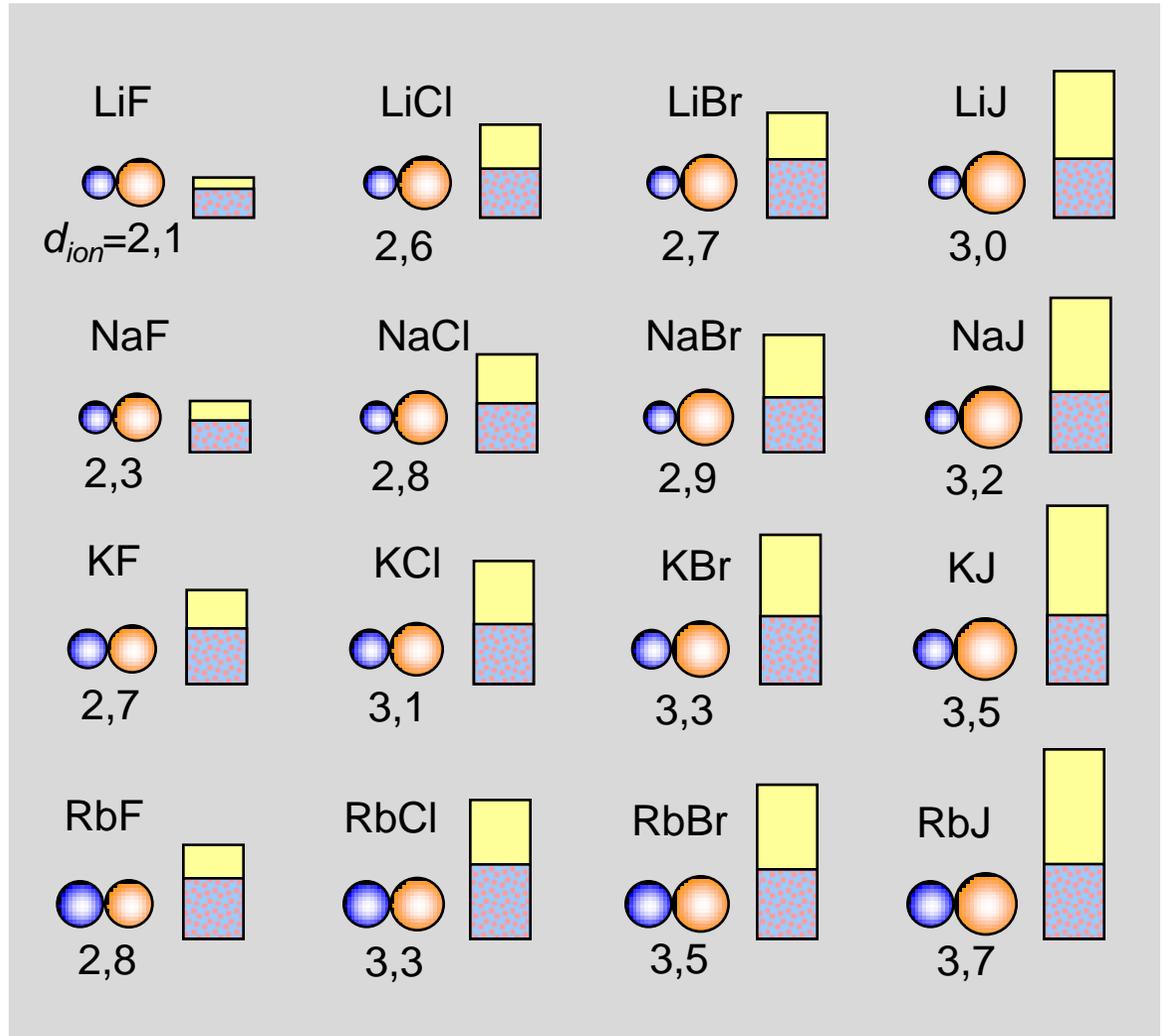
 Kation (positiv)

 Anion (negativ)

  $\alpha_{el}$   
  $\alpha_{ion}$  } Polarisierbarkeit

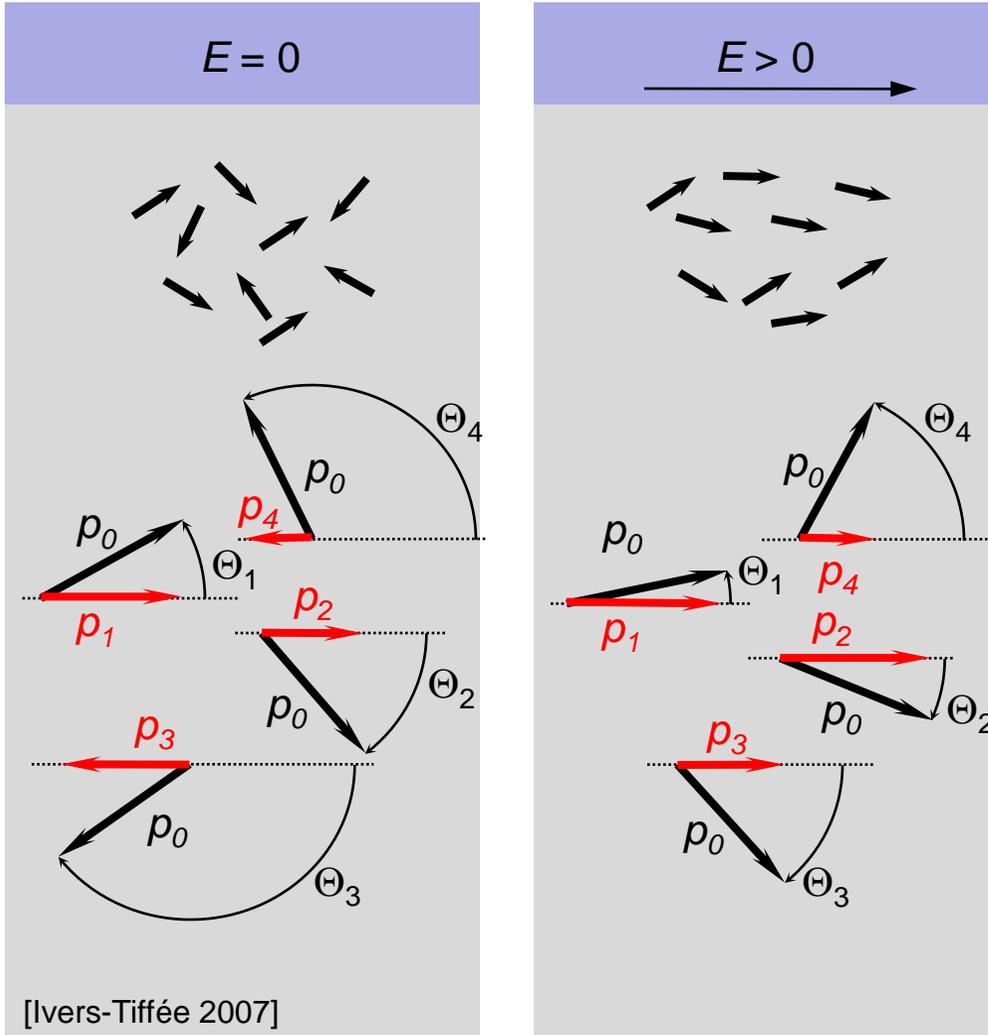
$d_{ion}$ : Ionenabstand in  $10^{-10}$  m

[Ivers-Tiffée 2007]



## 3.2 Polarisationsmechanismen

### Orientierungspolarisation



[Ivers-Tiffée 2007]

Bei polaren Dielektrika werden permanente Dipole im elektrischen Feld  $E$  ausgerichtet.

#### Dipolmoment in Feldrichtung

$$p_i = p_0 \cdot \cos \Theta_i \quad (p_0: \text{molekularer Dipol})$$

#### Polarisation

$$P = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N p_i \quad (N: \text{Anzahl der Dipole})$$

#### Mittlere Polarisierbarkeit

$$\alpha_{or} \approx \frac{p_0^2}{3kT} \quad \left. \vphantom{\alpha_{or}} \right\} \text{Herleitung siehe folgende Folien}$$

#### Suszeptibilität

$$\chi_{or} \approx \frac{n \cdot p_0^2}{3kT \cdot \epsilon_0} \quad (n: \text{Dichte der Dipole})$$

## 3.2 Polarisationsmechanismen

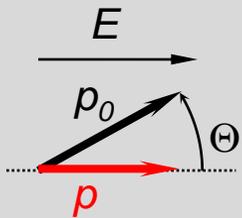
### Exkurs: Herleitung der Orientierungspolarisation (1)

#### Polarisation

$$P = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N p_i = \frac{N}{V} \cdot \bar{p} = n \cdot p_0 \cdot \overline{\cos \Theta}$$

$\bar{p}$  : Mittleres Dipolmoment

$n$  : Dipoldichte, Dipole pro Volumen



#### Potentielle Energie eines Dipols

$$\begin{aligned} W_P &= \int M \cdot d\Theta = \int p_0 \cdot E \cdot \sin(\Theta) \cdot d\Theta \\ &= -p_0 \cdot E \cdot \cos(\Theta) \end{aligned}$$

$M$  : Drehmoment

Die thermische Bewegung der Dipole wirkt der Ausrichtung durch das elektrische Feld  $E$  entgegen  $\Rightarrow$  mit steigender Temperatur werden die Dipole weniger stark ausgerichtet.

#### Boltzmannverteilung

$$f(\Theta) = \exp\left(-\frac{W_P}{kT}\right) = \exp\left(\frac{p_0 E}{kT} \cos(\Theta)\right)$$

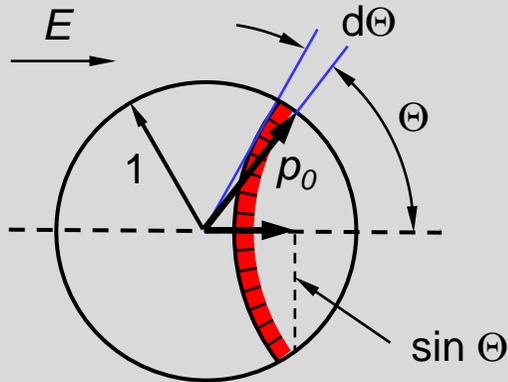
Für  $E = 0$  sind die molekularen Dipole in allen Raumrichtungen  $\Theta$  gleichverteilt.

$$f(\Theta) = 1$$

Die Polarisation errechnet sich aus der Mittelwertbildung über alle Raumwinkel anhand der Verteilung  $f(\Theta)$ .

## 3.2 Polarisationsmechanismen

### Exkurs: Herleitung der Orientierungspolarisation (2)



#### Polarisation

$$P = \int_0^{\pi} \underbrace{p_0 \cdot \cos(\Theta)}_{\text{Dipolmoment in Feldrichtung}} \cdot \underbrace{n(\Theta)}_{\text{Anzahldichte der Dipole}} \cdot d\Theta$$

Dipolmoment in  
Feldrichtung

Anzahldichte  
der Dipole

$$n(\Theta) \cdot d\Theta \sim f(\Theta) \cdot 2\pi \cdot \sin(\Theta) \cdot d\Theta$$

$$\rightarrow P = c \cdot 2\pi p_0 \cdot \int_0^{\pi} \sin(\Theta) \cdot \cos(\Theta) \cdot f(\Theta) \cdot d\Theta$$

Randbedingung  $n = \int_0^{\pi} n(\Theta) d\Theta$

$$\rightarrow c = \frac{n}{\int_0^{\pi} 2\pi \cdot \sin(\Theta) \cdot f(\Theta) \cdot d\Theta}$$

#### Substitutionen

$$x = \cos(\Theta) \rightarrow dx = -\sin(\Theta) d\Theta$$

$$\beta = \frac{p_0 E}{kT}$$

## 3.2 Polarisationsmechanismen

### Exkurs: Herleitung der Orientierungspolarisation (3)

$$P = np_0 \cdot \frac{\int_{-1}^{1} x \cdot \exp(\beta x) \cdot dx}{\int_{-1}^{1} \exp(\beta x) \cdot dx}$$
$$= n \cdot p_0 \cdot \left[ \coth(\beta) - \frac{1}{\beta} \right] \equiv n \cdot p_0 \cdot L(\beta)$$

#### Langevin-Funktion $L(\beta)$

für  $\beta \ll 1$  gilt näherungsweise  $L(\beta) \approx \frac{\beta}{3}$

In technisch relevanten Fällen ist die Näherung erfüllt, da  $p_0 E \ll kT$  gilt.

Polarisation, Polarisierbarkeit und elektrische Suszeptibilität bei Orientierungspolarisation:

$$P \approx n \cdot \frac{p_0^2}{3kT} \cdot E$$

$$\alpha_{or} \approx \frac{p_0^2}{3kT}$$

$$\chi_{or} \approx \frac{n \cdot p_0^2}{3kT \cdot \epsilon_0}$$

## 3.2 Polarisationsmechanismen

### Atomare Dipolmomente einiger Moleküle mit Orientierungspolarisation

Molekül	Dipolmoment $p_0 / 10^{-28} \text{ As}\cdot\text{cm}$
Kohlenmonoxid (CO)	0,3
Schwefelwasserstoff (H <sub>2</sub> S)	3,2
Chlorwasserstoff (HCl)	3,8
Ammoniak (NH <sub>3</sub> )	4,9
Schwefeldioxid (SO <sub>2</sub> )	5,4
Ethanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	5,6
Wasser H <sub>2</sub> O	6,2

Einheit des Dipolmoment:  $3,33 \cdot 10^{-28} \text{ As}\cdot\text{cm} = 1 \text{ Debye}$

