

ELEKTROCHEMIA CIAŁA STAŁEGO

WYKŁAD 2

1. Podstawy Elektrochemii

A) Przewodniki prądu elektrycznego:

ciała stałe: metale, przewodniki superjonowe,

półprzewodniki, nadprzewodniki

ciecze: roztwory i sole stopione

gazy

B) Przewodnictwo elektryczne, koncentracja nośników, ruchliwość, liczby przenoszenia- metody wyznaczania.

Przewodniki prądu elektrycznego



CIAŁA STAŁE

- Metale (elektrony)
- Półprzewodniki
(elektrony $-e'$, dziury, h^\bullet)
- Nadprzewodniki (pary Coopera)
- Elektrolity stałe -przewodniki superjonowe (jony)

CIECZE

- roztwory wodne (jony)
- stopione sole (jony)
- Roztwory w rozpuszczalnikach polarnych (jony)

GAZY

(elektrony, jony)

PLAZMA

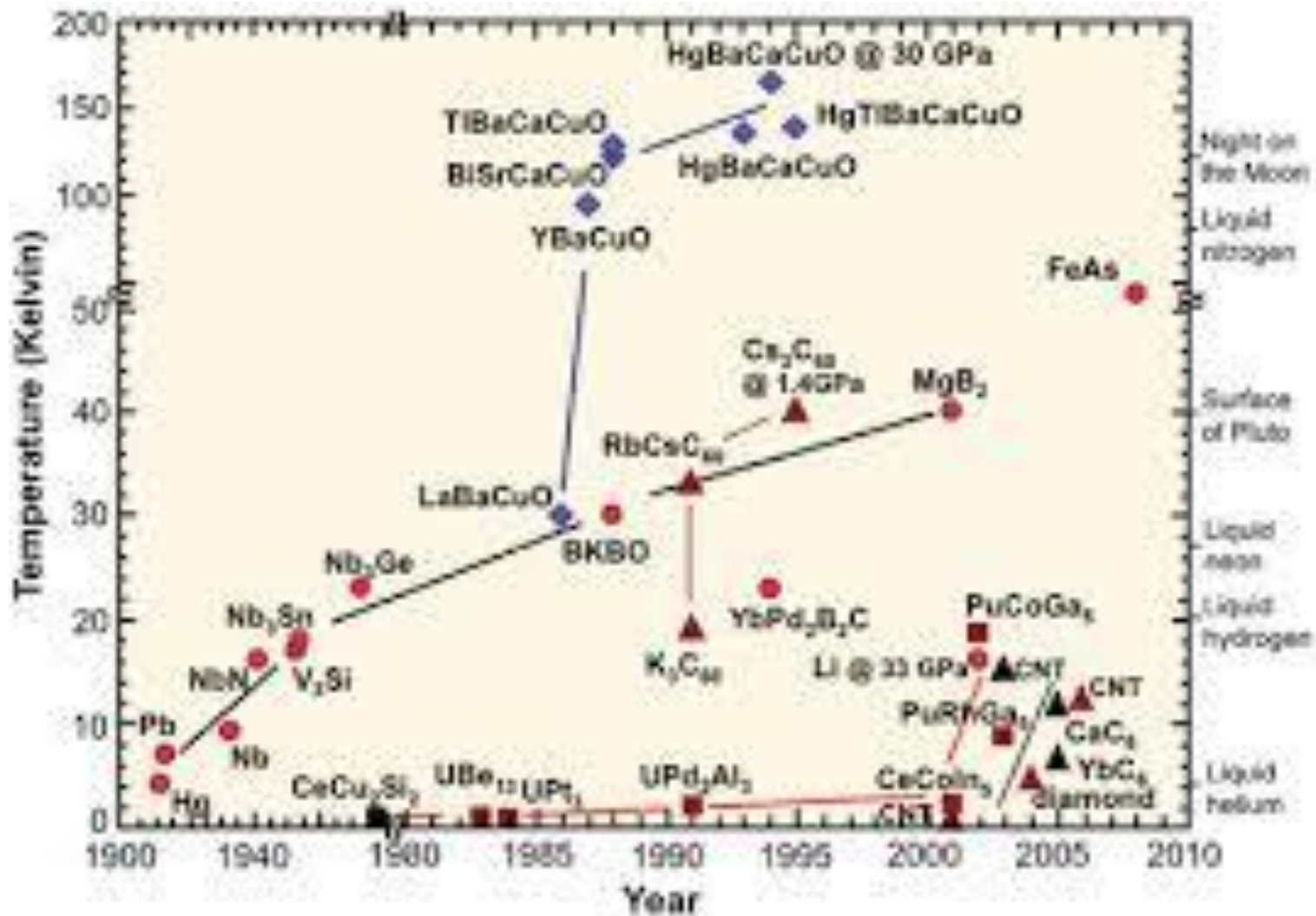
(jony, jądra atomowe, cząstki elementarne)

NADPRZEWODNIKI

Nadprzewodnictwem nazywamy zjawisko całkowitego zanikania oporu elektrycznego pewnych materiałów przy ochładzaniu ich do temperatury bliskiej zeru bezwzględnemu. Zgodnie z teorią Bardeena-Coopera-Schrieffera (BCS), podstawowym mechanizmem odpowiedzialnym za nadprzewodnictwo jest tworzenie się związanych ze sobą par elektronów, które noszą nazwę **par Coopera**. Parę taką tworzą dwa elektrony o antyrównoległych spinach. Wiązania elektronów w parach są dosyć słabe, stąd ulegają one łatwo rozerwaniu gdy nadprzewodnik jest podgrzewany - materiał przechodzi wtedy do stanu zwykłego przewodnika. Przy przepływie prądu przez nadprzewodnik elektrony związane w parę nie biorą udziału w procesie rozpraszania, czyli ich przepływ odbywa się bez tarcia. Przy dużych gęstościach prądu wiązania par mogą ulec rozerwaniu - materiał przejdzie do stanu normalnego.

W końcu lat 80-tych nastąpiło znaczne przyspieszenie w uzyskiwaniu nowych materiałów nadprzewodzących. W laboratoriach IBM uzyskano w 1986 roku zjawisko nadprzewodnictwa w tlenku lantanowo-barowo-miedziowym (LaBaCuO), przy temperaturze 35 K. Wkrótce zaobserwowane nadprzewodnictwo w związku YBaCuO w temperaturze 90 °K, a więc powyżej temperatury ciekłego azotu.

NADPRZEWODNIKI

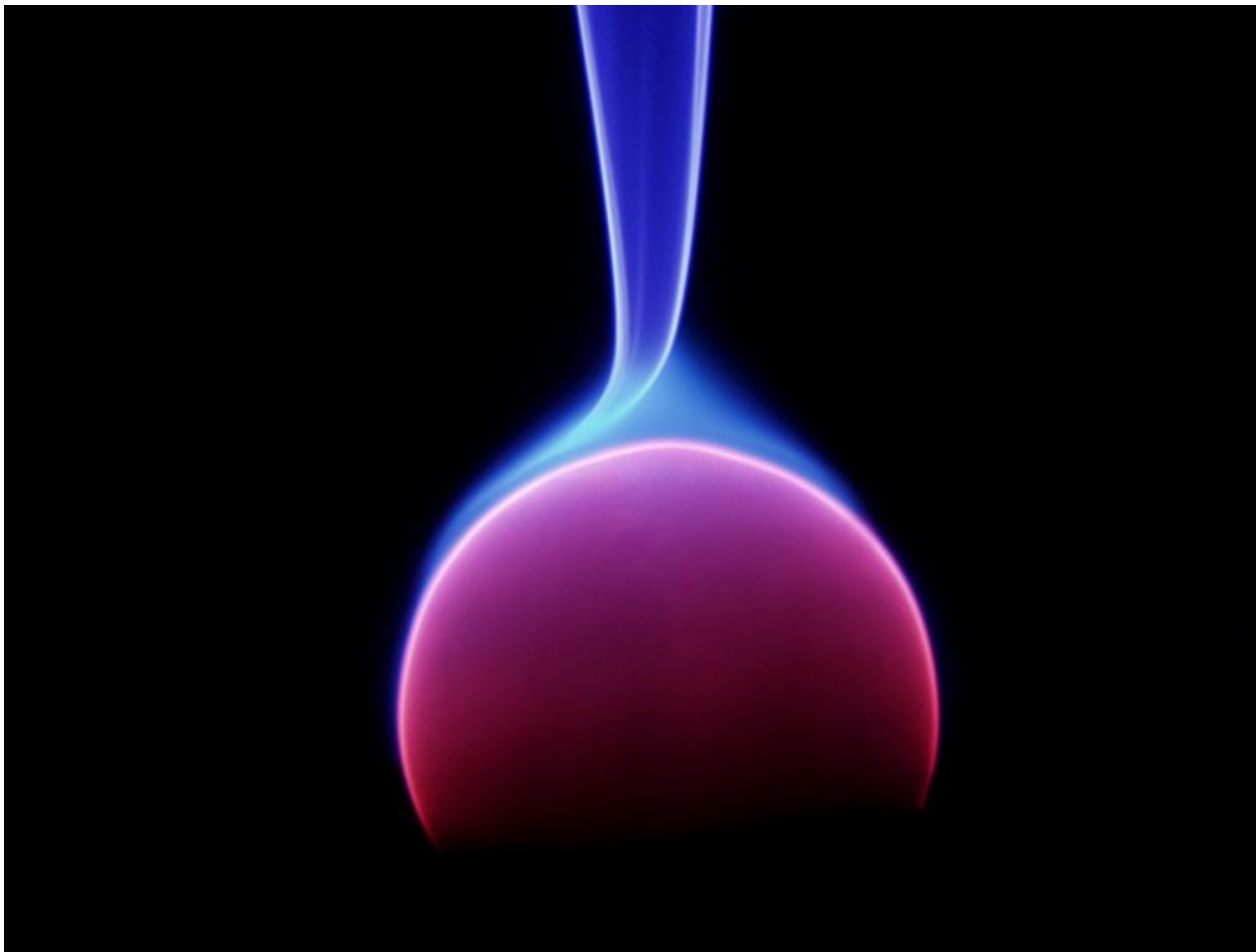




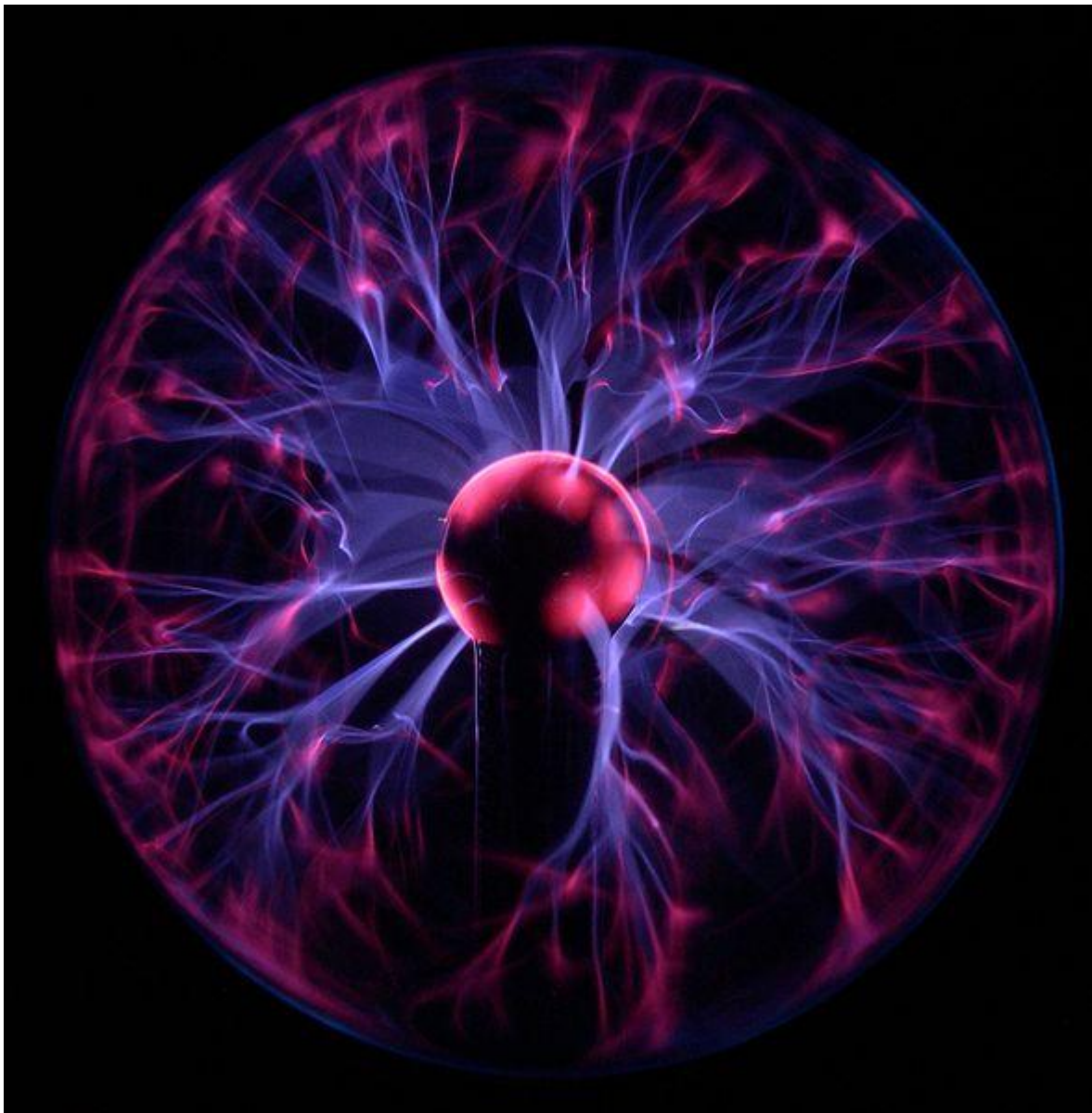
Kable zdolne przewodzić prąd 12500 A – u góry konwencjonalne, na dole nadprzewodzący



- Namagnesowany przedmiot [lewituje](#) nad nadprzewodnikiem schłodzonym poniżej temperatury przejścia



Elektroda [kuli plazmowej](#) z [wyładowaniem elektrycznym](#). W obszarze wyładowania materia znajduje się w stanie plazmy. Charakterystyka spektralna, a w konsekwencji kolor emitowanego promieniowania (tu niebieski) zależy od rodzaju atomów wzbudzanego wewnątrz kuli i jest efektem [emisji promieniowania elektromagnetycznego](#) podczas powrotu [elektronów](#) z wyższych (wzbudzonych) [poziomów energetycznych](#) do niższych stanów



Wyładowanie w kuli plazmowej

PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE

Zjawisko przewodzenia prądu zostało, jako pierwsze historycznie, poznane w metalach (tzw. przewodniki pierwszego rodzaju). Zjawisko to nieźle opisuje model stworzony przez Drudego – tzw. *model elektronów swobodnych*.

Według tego modelu w metalu występują swobodne (tzn. zdolne do poruszania się) elektrony. Np. w miedzi ich koncentracja n wynosi ok. $10^{29}/\text{m}^3$.

Elektrony te poruszają się chaotycznie ze średnią prędkością 1000 km/s (w temp. 300 K). Ulegają one zderzeniom, a średni czas pomiędzy kolizjami τ wynosi około $3 \cdot 10^{-14}$ s.

PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE

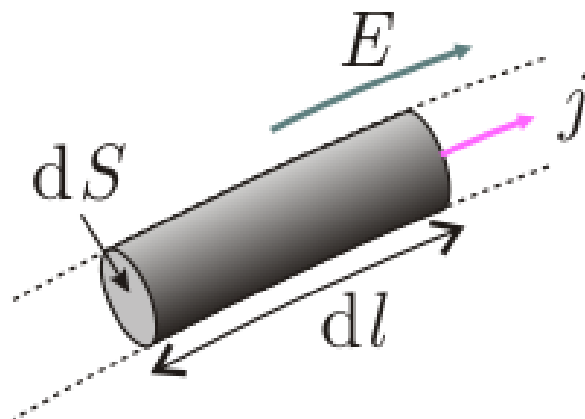
c.d.

Pod wpływem pola elektrycznego o natężeniu pola E [**V/cm**] nośniki prądu (= elektrony w przypadku metalu) doświadają przyspieszenia a [**cm/s²**] i w czasie τ osiągają prędkość v_d (tzw. prędkość dryfu):

$$v_d = a\tau = \frac{F}{m_e} \tau = \frac{e\tau}{m_e} E \quad (1)$$

PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE

c.d



Rozważmy element przewodnika o powierzchni przekroju dS [cm^2] i długości dl [cm], do którego przyłożono różnicę potencjałów $U = Edl$ [V], prąd elektronów j [A] o średniej prędkości v_d można wyrazić jako:

$$j = v_d * dS * n * e = \frac{e^2 n \tau}{m_e} * dS * E \quad (2)$$

Ułamek w powyższym równaniu (2) zależy tylko od właściwości materiału i dla danego przewodnika jest stały. Nosi on nazwę **przewodnictwa właściwego** σ

PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE

dokończenie

Stąd równanie (2) można zapisać:

$$j = \sigma * dS * E \quad (3)$$

gdzie :

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m_e} \quad (4)$$

Jednostką przewodnictwa elektrycznego jest *simens* S/cm :

$$1 S = \frac{1 A}{V} = 1 \Omega^{-1} \quad (5)$$

Korzystając z równania (3) oraz pamiętając, że $U = Edl$ otrzymujemy:

$$\sigma = \frac{j * dS}{U * dl} = \frac{1 * dS}{R * dl} \quad (6) \quad \text{gdzie R jest oporem elektrycznym.}$$

Ruchliwość

Powróćmy do równania (1):

$$v_d = a\tau = \frac{F}{m_e} \tau = \frac{e\tau}{m_e} E$$

analogiczne równanie jest słuszne **dla każdego i-tego** nośnika prądu (elektronu, dziury elektronowej, jonu) : ⁽¹⁾

$$v_d = \frac{z_i e \tau}{m_i} E \quad (7)$$

gdzie: z_i – ładunek i-tego nośnika prądu; m_i – masa i-tego nośnika prądu
stąd:

$$\mu_i = \frac{v_{d,i}}{E} = \frac{z_i e \tau}{m_i} \quad (8)$$

wyrażenie μ_i nosi nazwę **ruchliwości** i-tego nośnika prądu.

Zgodnie z definicją (8) : Ruchliwość definiowana jest jako prędkość dryfu nadawana przez jednostkowe pole elektryczne. Najczęściej wyraża się ją w cm²/Vs.

Ruchliwość

c.d.

Korzystając z równania (4):

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m_e} \quad (4)$$

mamy dla elektronów:

$$\sigma = e * n * \mu \quad (9)$$

oraz dla każdego i-tego nośnika prądu:

$$\sigma_i = z_i e * c_i * \mu_i \quad (9')$$

Zgodnie z równaniami (9) lub (9') przewodnictwo elektryczne σ jest proporcjonalne do koncentracji nośników prądu (n lub c_i) oraz do ruchliwości (μ lub μ_i).

Przewodnictwo elektryczne metali

W metalach elektrony przewodnictwa stanowią elektrony walencyjne poszczególnych atomów. W sieci krystalicznej odrywają się one od swoich atomów i zaczynają swobodnie poruszać się w całej objętości metalu, tworząc tzw. gaz elektronowy. **Koncentracja** elektronów przewodnictwa w metalach nie zależy od temperatury, natomiast **ruchliwość elektronów maleje ze wzrostem temperatury** (wskutek swoistego *tarcia* spowodowanego zderzeniami elektronów z drgającą nieharmonicznie siecią krystaliczną), **co w konsekwencji powoduje zmniejszenie przewodnictwa elektrycznego właściwego**.

Przewodnictwo elektryczne gazów

Przewodnictwo elektryczne gazów zależy od wielu czynników zewnętrznych. Ogrzanie lub napromieniowanie (promieniami UV, X lub radioaktywnymi) gazu w którym ma nastąpić wyładowanie iskrowe pozwala na uzyskanie dłuższej iskry, co jest związane z osłabieniem zdolności izolacyjnej gazu.

Zdolność izolacyjna zależy także od ciśnienia gazu. Im niższe jest ciśnienie, tym większy prąd przepływa przez gaz.

Przewodzenie prądu elektrycznego przez gazy przebiega podobnie jak w cieczech - nośnikami ładunku są jony dodatnie i ujemne. W normalnych warunkach ilość jonów jest zbyt mała do przeniesienia odpowiedniej ilości ładunku, w związku z tym gazy zaliczane są do słabych przewodników elektryczności. Ilość jonów w gazie może ulec zwiększeniu pod wpływem czynników zewnętrznych, zwanych czynnikami jonizującymi. **Pod wpływem czynników jonizujących w gazie powstają jony dodatnie, jony ujemne i elektrony swobodne.**

Przewodnictwo elektryczne gazów

c.d.

Silnie zjonizowany gaz ma właściwości elektryczne inne niż gazy w warunkach normalnych i nazywamy go **plazmą**. Plazmę o szczególnie dużej koncentracji jonów i elektronów swobodnych otrzymuje się w bardzo wysokich temperaturach, gdzie jonizacja następuje wskutek zderzeń atomów, które w wysokiej temperaturze mają wysoką energię kinetyczną. W silnych polach elektrycznych jony te, a także elektrony, mogą być przyspieszane i podczas zderzenia się ich z obojętnymi cząsteczkami powietrza powstają nowe jony. Przykładem może być wyładowanie iskrowe w maszynie elektrostatycznej. Na istniejące w powietrzu jony działają przyspieszające siły elektryczne, dzięki czemu mogą one uzyskiwać tak duże energie kinetyczne, że podczas zderzeń jonizują cząsteczki powietrza. W ten sposób liczba nośników szybko się powiększa, umożliwiając przepływ prądu elektrycznego w postaci wyładowania iskrowego.

Przewodnictwo elektryczne gazów

c.d.

Wytrzymałość elektryczna, wytrzymałość dielektryczna – największa wartość natężenia [pola elektrycznego](#), jaka może istnieć w [dielektryku](#) (izolatorze) bez wywołania [przebiecia](#). Jednostką wytrzymałości elektrycznej jest V/m.

Wytrzymałość dielektryczna mocno zależy od wielu czynników, takich jak temperatura, czas działania pola elektrycznego, szybkość narastania pola elektrycznego, grubość warstwy dielektryka, częstotliwość przyłożonego pola elektrycznego¹ Pomiary wytrzymałości dielektrycznej muszą być prowadzone w ściśle znormalizowanych warunkach.

Nieprawidłowe dobranie izolacji do warunków pracy urządzenia może doprowadzić do przebiecia izolacji, co spowoduje, że izolator zacznie przewodzić prąd a w konsekwencji doprowadzi do nieodwracalnych uszkodzeń urządzenia elektrycznego.

Wytrzymałość dielektryczna powietrza przy ciśnieniu 1 atmosfery, w temperaturze 0 °C, pomiędzy płaskimi elektrodami o odległości 1 cm **wynosi 32 kV/cm**.

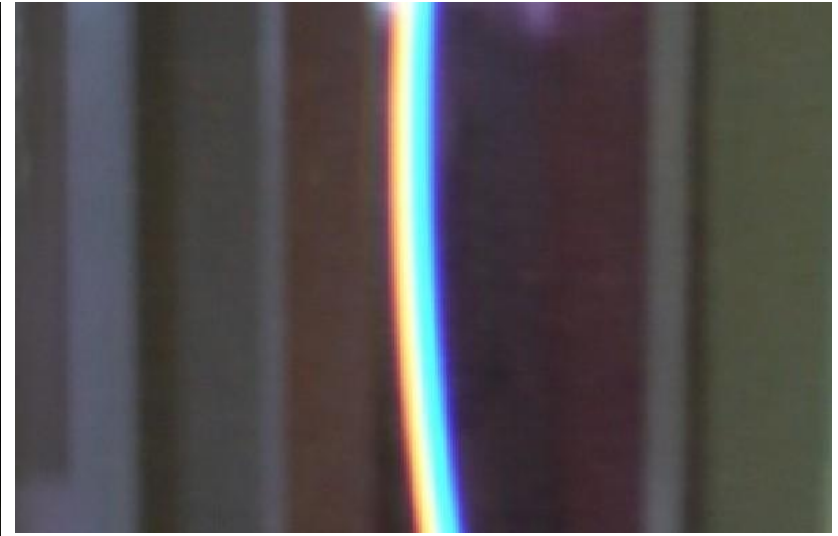
Przewodnictwo elektryczne gazów (dokończenie)

Rurki

Geisslera



Pluckera



Najczęściej spotykanym zestawem owych rurek jest zestaw składający się z trzech rurek wypełnionych odpowiednimi cieczami: fluoresceiną, eozyną i kwasem R. dodatkowo w rurce z cieczą znajduje się druga odizolowana rurka z rozrzedzonym gazem. Do niej po obu stronach dołączone są elektrody. Doświadczenie: Umieszczamy wybraną rurkę Geisslera w uchwycie, doprowadzamy napięcie z przetwornicy WN i regulujemy regulatorem napięcia do powstania wyładowania

Rurki Plückera są przyrządem do obserwacji wyładowań elektrycznych w gazach. Dzięki nim możemy obserwować linie widm odpowiednich gazów. Rurki wypełnione są gazami szlachetnymi i parami metali. Doświadczenie: Wybraną rurkę umieszczamy w uchwycie. Podłączamy przetwornice WN do sieci poprzez regulator napięcia. Zwiększamy napięcie do momentu aż w rurce dojdzie do wyładowania i gaz, względnie para, zostanie pobudzona do emisji światła

Przewodnictwo elektryczne ciekłych roztworów elektrolitów

Elektrolity, podobnie jak metale, przewodzą prąd elektryczny. Jednak mechanizm tego zjawiska w elektrolitach jest inny niż w przewodnikach metalicznych. O ile w metalu pod wpływem przyłożonego napięcia przemieszczają się wyłącznie elektrony, to w elektrolitach nośnikami ładunku są jony obu znaków. Oznacza to przede wszystkim przemieszczanie się mas dziesiątki i setki tysięcy razy przewyższających masę elektronu, a co za tym idzie znacznie większy opór czyli mniejsze przewodnictwo.

Ponad to mamy do czynienia z "podwójnym" prądem - aniony poruszają się w przeciwną stronę niż kationy, jednocześnie "przeszkadzają" sobie nawzajem w tych wędrówkach, oddziałując polami elektrycznymi o przeciwnych znakach.

Najbardziej widocznym objawem zewnętrznym tych różnic jest **wpływ temperatury na przewodnictwo** metali i elektrolitów. Oporność metali pod wpływem ogrzewania rośnie, **elektrolitów maleje**.

Przewodnictwo elektryczne ciekłych roztworów elektrolitów

Ponieważ za przenoszenie ładunku w elektrolitach odpowiedzialne są jony, samo zjawisko przepływu prądu, jego natężenie, przewodność właściwa roztworu, zależy od wielkości jonów, ich cech (między innymi tzw. ruchliwości jonu) fizycznych i chemicznych, stężenia, oddziaływań między jonami, stopnia solwatacji itp. Wszystkie te czynniki są od siebie bardziej lub mniej zależne (np. siła oddziaływań od stężenia, solwatacja od polarności rozpuszczalnika, dysocjacja od stężenia itp.) co pozwala przez badanie przewodności (technicznie dość proste) wnioskować na temat trudniejszych do bezpośrednich badań parametrów, a często pośrednio wyznaczać ich wartości.

Przewodnictwo elektryczne ciał stałych

W 1731 S. Gray odkrył, że pewne ciała nie przewodzą elektryczności (nazwano je potem izolatorami), inne zaś przewodzą elektryczność bardzo dobrze; Gray zauważył, że ostatnią własność mają wszystkie metale. Nieco później F.U.T. Aepinus stwierdził, że obok ciał o takich ekstremalnych własnościach istnieją również ciała o własnościach pośrednich (do nich należą m.in. półprzewodniki).

Drude przyjął jednoznaczny model metalu, zakładając mianowicie, że jest on siecią zbudowaną z dodatnich jonów, zanurzoną" w swego rodzaju gazie, jaki tworzą liczne w metalu elektrony swobodne (które wyzwolone zostały z atomów w wyniku wiązania się ich w ciało stałe). W myśl teorii Drudego, przewodnictwo elektryczne ciał stałych warunkuje właśnie ów gaz elektronowy. Jeśli elektronów jest dużo, ciało dobrze przewodzi prąd elektryczny, jeśli zaś mało źle. Gdy ich praktycznie nie ma, ciało jest izolatorem. W tej interpretacji uwidoczniał się ogólny warunek przepływu prądu, istnienie swobodnych cząstek naładowanych, które mogą przenosić ładunek elektryczny (tzw. nośników prądu); warunek ten był już wcześniej znany dla cieczy, a także (w pewnym stopniu) dla gazów.

Przewodnictwo elektryczne ciał stałych

c.d.

Teorię Drudego rozwinął potem Lorentz (1909), jednakże choć wydawała się ona tak prosta i przekonująca popadła w wiele sprzeczności z danymi doświadczalnymi. W klasycznej teorii elektronowej Drudego-Lorentza gaz elektronowy traktowano jako gaz zwyczajny. Sprowadziło to szereg trudności. Dla przykładu wymienić można tu sprzeczność, do jakiej prowadziła ta teoria zastosowana do wyjaśnienia wartości ciepła właściwego metali.

Otóż wynika z niej, że gaz elektronowy powinien dawać własny przyczynek do ciepła właściwego, tak że ciepło właściwe metalu powinno być zawsze większe niż np. ciepło właściwe izolatora (w którym nie ma gazu elektronowego). Tymczasem, zgodnie z empirycznym prawem Dulonga i Petita, ciepło właściwe musi być jednakowe w obydwu przypadkach. Trudność tę usunęli w 1927 W. Pauli i w 1928 A. Sommerfeld stwierdzając, że zgodnie z zasadami mechaniki kwantowej gazu elektronowego w metalach nie można traktować w sposób klasyczny, lecz trzeba go traktować jako gaz kwantowy, W ujęciu kwantowym gaz elektronowy nie jest zbiorowiskiem maleńkich kulek, lecz jest zbiorowiskiem oddziałujących ze sobą fal materii (fal elektronowych).

Przewodnictwo elektryczne ciał stałych

c.d.

Zgodnie z prawami mechaniki kwantowej, elektron w atomie może posiadać energię o ściśle określonych wartościach. Wartości te, naniesione na diagramie energii w postaci poziomych kresek, noszą nazwę poziomów energetycznych. W polu elektrycznym poziomy ulegają rozszczepieniu (do energii potencjalnej elektronu w polu jądra atomowego dochodzi bowiem jeszcze energia potencjalna tegoż elektronu w polu zewnętrznym). Jest to tzw. zjawisko Starka (zewnętrzne). Przy łączeniu się atomów w ciało stałe także następuje rozszczepienie poszczególnych poziomów na tyle, ile atomów jest w ciele (jest to tzw. wewnętrzne zjawisko Starka odpowiadające rozszczepieniu poziomów pod wpływem pola elektrycznego jąder sąsiednich atomów). W miejsce poziomu powstaje pasmo energetyczne. Najwyższe pasmo całkowicie zapełnione przez elektrony nosi nazwę pasma podstawowego (walencyjnego), następne pasmo (częściowo wypełnione lub puste) pasma przewodnictwa.

Przewodnictwo elektryczne w półprzewodnikach

Z punktu widzenia własności elektrycznych należy wyróżnić **pięć przypadków obsadzenia pasm energetycznych w ciałach stałych**:

- 1) najwyższy obsadzony poziom w atomie jest zapełniony w połowie (w myśl zasady Pauliego na jednym poziomie mogą być najwyżej dwa elektrony, i to o przeciwnych spinach), w wyniku czego powstaje pasmo w połowie zapełnione (z bardzo jednak dużą liczbą elektronów);
- 2) pasmo podstawowe (całkowicie wypełnione) i pasmo przewodnictwa (puste) zachodzą na siebie, w wyniku czego powstaje efektywnie jedno pasmo wypełnione częściowo, ale z bardzo dużą liczbą elektronów;
- 3) pasmo podstawowe ~~styka się~~ styka się z pasmem przewodnictwa (sytuacja podobna jak poprzednio);
- 4) pasmo podstawowe i pasmo przewodnictwa (puste) leżą (w skali energii) stosunkowo blisko siebie, tak że choć w paśmie pustym nie ma elektronów, łatwo je można tam przenieść; wreszcie
- 5) pasmo podstawowe i pasmo przewodnictwa (puste) leżą stosunkowo daleko od siebie, tak że przeniesienie elektronów do pasma przewodnictwa praktycznie nie wchodzi w rachubę. Elektrony mogą swobodnie przemieszczać się w ciele na znaczne odległości tylko wówczas, gdy znajdują się w paśmie przewodnictwa (stąd jego nazwa).

Przewodnictwo elektryczne w półprzewodnikach

c.d.

Pierwsze dwa przypadki z wymienionych wyżej odpowiadają sytuacji w metalach (bardzo duża liczba nośników prądu), ostatni izolatorom, trzeci tzw. półmetalom, czwarty natomiast – półprzewodnikom. W tym ostatnim przypadku elektrony mogą przenosić się z pasma podstawowego do pasma przewodnictwa dzięki dostarczeniu im pewnej ilości energii. drgań cieplnych atomów elektrony mogą przenosić się do pasma przewodnictwa Energię można dostarczyć np. przez podgrzanie ciała (wtedy kosztem energii) lub przez oświetlenie go odpowiednim światłem (wtedy elektrony przenoszą się kosztem energii pochłanianych przez nie fotonów). Jest to tzw. zjawisko fotoelektryczne wewnętrzne). Inaczej, im wyższa temperatura, tym więcej nośników prądu w półprzewodniku, i to zarówno w paśmie przewodnictwa, jak i w paśmie podstawowym. Po elektronach bowiem, które przeniosły się do pasma przewodnictwa, zostają w paśmie podstawowym puste miejsca, zwane dziurami. Pod działaniem zewnętrznego pola elektrycznego do dziury wskoczyć może sąsiedni elektron, a do zwolnionego przezeń miejsca następny; w ten sposób dziura będzie się przemieszczać jak dodatni nośnik prądu,

Przewodnictwo elektryczne w półprzewodnikach

c.d.

Czyste półprzewodniki noszą nazwę, półprzewodników samoistnych. Istniejące w nich nośniki powstają parami (elektron-dziura) tylko dzięki przeniesieniu się elektronów z pasma podstawowego do pasma przewodnictwa (kosztem energii cieplnej lub kosztem energii pochłanianych fotonów). Liczbę nośników można jednak znacznie zwiększyć przez celowe zanieczyszczenie, tzn. dodanie do półprzewodnika odpowiednich domieszek, które bądź wychytują elektrony z pasma podstawowego i w ten sposób zwiększają liczbę dziur w tym paśmie (tzw. akceptory), bądź też dostarczają dodatkowe nośniki do pasma przewodnictwa (tzw. donory).

Przewodnictwo półprzewodników, ze swej istoty znacznie mniejsze niż przewodnictwo metali, można w bardzo szerokich granicach stosunkowo precyzyjnie kontrolować względnie prostymi środkami. Ten fakt oraz różne właściwości kontaktów różnych półprzewodników zdecydowały o szerokich i różnorodnych ich zastosowaniach praktycznych (np. w tranzystorach, diodach półprzewodnikowych, fotokomórkach półprzewodnikowych, termistorach, halotronach i in.).

Teoria pasmowa ciała stałego

W metalach elektrony walencyjne są słabo związane i dlatego wykazują znaczną ruchliwość. Obecność tych elektronów wyjaśnia takie cechy metalu jak: połysk, dobre przewodnictwo elektryczne i ciepłe.

Odmienne własności wykazują dielektryki, które nie przewodzą prądu i są złymi przewodnikami ciepła. Przewodnictwo elektryczne metali zawiera się w granicach $10^4 - 10^6 \text{ S cm}^{-1}$ dielektryków w granicach $10^{-24} - 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ pomiędzy nimi zaś znajduje się grupa ciał o pośrednim przewodnictwie właściwym. Są to półprzewodniki.

Różnice w zachowaniu się elektronów w tych rodzajach ciał stałych wyjaśnia teoria pasmowa, którą można powiązać z teorią orbitali molekularnych.

Weźmy pod uwagę prosty układ zawierający tylko jeden elektron walencyjny, np. sód. Jeżeli teraz umieścimy dwa takie atomy obok siebie, to orbitale elektronów walencyjnych (w tym przypadku orbitale s) będą się nakładać. W wyniku tego powstanie jeden orbital wiążący i jeden antywiążący. Jeżeli do układu dodamy następny atom sodu to wytworzą się 3 orbitale cząsteczkowe - jeden wiążący, jeden antywiążący i jeden niewiążący. Kolejny atom w wyniku kombinacji orbitali walencyjnych spowoduje utworzenie czterech orbitali cząsteczkowych, z których dwa są wiążące a dwa antywiążące. Oczywiście wszystkie te orbitale są zdelokalizowane obejmują bowiem cały układ atomów.

Teoria pasmowa ciała stałego c.d.

Mając N atomów dostajemy N orbitali cząsteczkowych. każdemu z orbitali odpowiada inna energia. Ale w wyniku nakładania się znacznej liczby orbitali atomowych energie orbitali cząsteczkowych zbliżają się do siebie. W rzeczywistości w ciałach stałych odległości te są rzędu 10^{-41} J. Tak mała wartość wskazuje, że praktycznie tworzą się pasma stanów energetycznych.

Dla N atomów w sieci pojawia się $4N$ zdelokalizowanych orbitali, które mogą pomieścić $8N$ elektronów. W przypadku metali pasma pozostają tylko częściowo zapełnione elektronami.. W temperaturze zera bezwzględne zajęte są tylko poziomy najniższe położone. najwyższy zajęty, w tych warunkach, poziom nosi nazwę poziomu Fermiego.

Elektrony wypełniające pasmo energetyczne są w ciągłym ruchu. Kierunek tego ruchu ulega ciągłym zmianom w wyniku zderzeń ze zrębami atomowymi, czyli atomami pozbawionymi swoich elektronów walencyjnych przeniesionych do pasma energetycznego. Rozkład prędkości elektronów jest taki, że suma pędów elektronów jest jednakowa we wszystkich kierunkach. Pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego następują zmiany w rozkładzie pędów.

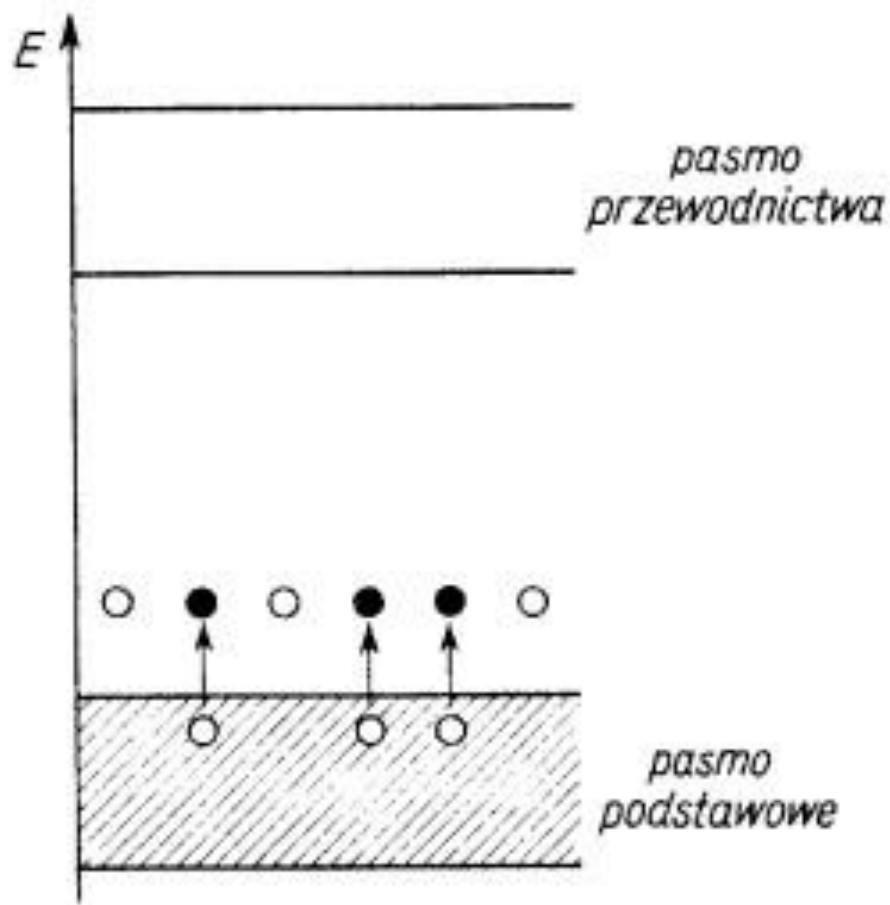
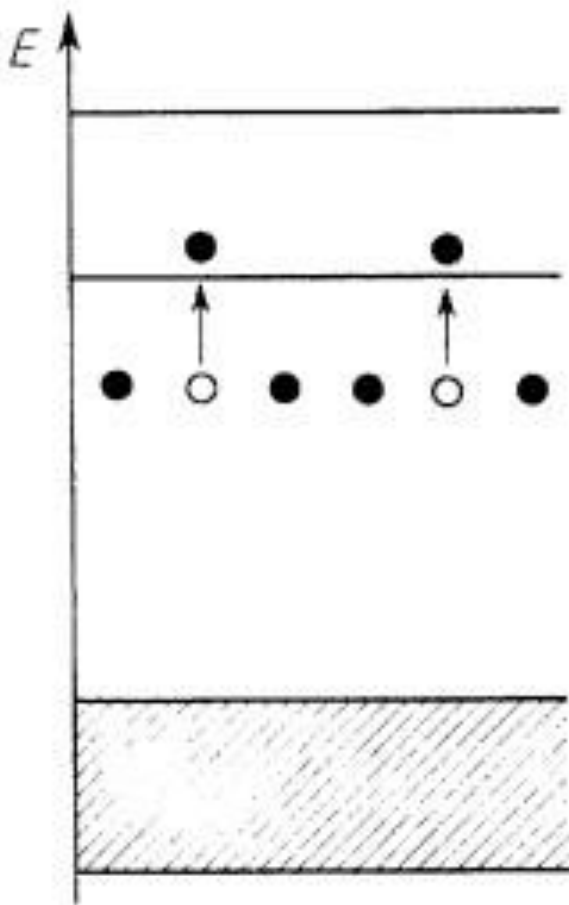
Teoria pasmowa ciała stałego c.d.

Elektrony poruszające się w kierunku bieguna dodatniego uzyskują pewien dodatkowy pęd czyli dodatkową energię kinetyczną. Natomiast te, które podążają w kierunku przeciwnym tracą pewną ilość energii kinetycznej. Powoduje to przesunięcie ładunku elektrycznego wewnątrz metalu i przepływ prądu. W przewodzeniu prądu mogą brać udział tylko te elektrony, które są zdolne do zmiany swojej energii czyli ogranicza się to tylko do elektronów zajmujących poziom Fermiego.

Taki stan zachodzi we wszystkich ciałach stałych. W kryształach nie wykazujących własności metalicznych pasma energetyczne nie zachodzą na siebie ale są oddzielone pasmami wzbronionymi. Pasma wzbronione są zakresami stanów energetycznych, których elektrony nie mogą przyjmować. W takich przypadkach można wyróżnić co najmniej dwa pasma energetyczne, z których jedno jest całkowicie wypełnione elektronami, drugie położone wyżej nie zawiera elektronów.

Pasmo zajęte nosi nazwę pasma podstawowego, a puste - pasma przewodnictwa. Przeniesienie elektronu z pasma podstawowego do przewodnictwa musi odbyć się bez pośrednictwa pośrednich poziomów energetycznych, które w tym przypadku są zabronione i wymaga znacznego nakładu energii.

ELEKTRONOWA STRUKTURA PASMOWA



ELEKTRONOWA STRUKTURA PASMOWA c.d.

W izolatorach przerwa energetyczna pomiędzy oboma pasmami wynosi 5-10eV i można ją zrealizować dopiero po przyłożeniu bardzo wysokich napięć lub znacznym podniesieniu temperatury. W przypadku półprzewodników bariera energetyczna wynosi 1-2 eV.

Przeniesienie elektronu z pasma podstawowego do przewodnictwa pozostawia w tym pierwszym wolny poziom energetyczny. Poziom taki nazywamy dziurą elektronową, która może się przemieszczać w paśmie podstawowym. Formalnie można to traktować jako przemieszczanie się dodatniego ładunku elektrycznego. Jeżeli stężenia dziur i elektronów są takie same to mówimy o przewodnictwie elektrycznym samoistnym. Jeżeli jednak do półprzewodnika wprowadzi się domieszkę atomów zawierających o jeden więcej elektron walencyjny (arsen wprowadzony do germanu), to ten nadmiarowy elektron stanie się swobodnym i znacznie podniesie przewodnictwo układu. Mówimy wtedy o przewodnictwie typu n. Natomiast wprowadzenie atomów rozporządzających jednym elektronem walencyjnym mniej (bor wprowadzony do germanu) powoduje wytworzenie w układzie dziur elektronowych w wyniku zagospodarowania elektronów z pasma podstawowego do wytworzenia wiązań dwucentrowych i dwuelektronowych w sieci krystalicznej. W takim przypadku mamy do czynienia z przewodnictwem typu p.

Przewodniki i izolatory

Materiały, które dobrze przewodzą prąd elektryczny to:

[przewodniki](#). [Oporność właściwa](#) dobrych przewodników jest rzędu od 10^{-8} do $10^{-6} \Omega \cdot m$.

[Dielektryk](#) (izolator elektryczny) to materiał, w którym bardzo słabo przewodzony jest prąd elektryczny. Może to być rezultatem niskiej [koncentracji](#) ładunków swobodnych, niskiej ich [ruchliwości](#) lub obu tych czynników równocześnie. Oporność właściwa dielektryków jest większa od $10^6 \Omega \cdot m$.

[Półprzewodniki](#) mają oporność właściwą pośrednią między metalami a izolatorami. Ich przewodnictwo zwykle mocno rośnie ze wzrostem temperatury.

Specyficzną formą przewodnictwa jest [nadprzewodnictwo](#) – występujący w niektórych materiałach efekt sprawiający, że w odpowiednio niskiej temperaturze ma on zerową rezystancję. W nadprzewodnikach zachodzą również inne zjawiska, na przykład [efekt Meissnera](#). Większość materiałów wykazuje nadprzewodnictwo dopiero w bardzo niskiej temperaturze.

Przewodnictwo elektryczne w półprzewodnikach – od czego zależy?

Przewodnictwo elektryczne – zjawisko skierowanego przenoszenia ładunków elektrycznych przez dodatnie lub ujemne nośniki (np. elektrony, iony) zachodzące w ośrodku materialnym pod wpływem przyłożonego zewnętrznego poła elektrycznego

Wielkością charakteryzującą przewodnictwo elektryczne materiału jest przewodność elektryczna właściwa (konduktywność) σ . Ze względu na duże różnice wartości przewodności elektrycznej właściwej wszystkie ciała można umownie podzielić na:

- przewodniki (metale)
- półprzewodniki
- izolatory

Przewodność elektryczna zależy od koncentracji nośników prądu i ich ruchliwości:

$$\sigma = qn\mu$$

gdzie: q - ładunek nośników,
 n - koncentracja nośników,
 μ - ruchliwość nośników.

Czynnikiem wpływającym na przewodność elektryczną wszystkich ciał jest temperatura. Zmiana temperatury może spowodować zmianę zarówno koncentracji, jak i ruchliwości nośników ładunku elektrycznego.

Przewodnictwo elektryczne w półprzewodnikach – od czego zależy c.d.

Do grupy [przewodników](#) zaliczamy ciała stałe, w których nad całkowicie wypełnionym [pasmem walencyjnym](#), znajduje się częściowo zapełnione pasmo przewodnictwa lub gdy pasmo obsadzone zachodzi na pasmo puste. Elektrony znajdujące się w paśmie przewodnictwa nie są związane z konkretnym atomem, ale mogą przemieszczać się w całej objętości przewodnika. Są to głównie metale, a taki charakter przewodnictwa nazywa się "metalicznym" nawet jeżeli materiał metalem nie jest. Po przyłożeniu do kawałka przewodnika napięcia wytworzy się [pole elektryczne](#), które działa na [elektrony](#) zmieniając rozkład ich prędkości. Elektrony poruszające się w kierunku przeciwnym do kierunku działającej siły są hamowane, natomiast elektrony poruszające się zgodnie z tym kierunkiem są przyspieszane. Takie ciała dobrze przewodzą prąd elektryczny.

Zależnie od rodzaju ładunków stanowiących [prąd elektryczny](#) wyróżnia się następujące mechanizmy (rodzaje) przewodnictwa elektrycznego:

[elektronowe](#) - nośnikami ładunku są elektrony.

[dziurowe](#) - nośnikami ładunku są elektrony poruszające się w paśmie walencyjnym (podstawowym) - stosuje się opis przewodnictwa za pomocą poruszającej się "dziury" o ładunku dodatnim.

[ionowe](#) - nośnikami ładunku są jony.

[mieszane](#) - nośnikami ładunku są zarówno elektrony, jak i jony.

Przewodnictwo elektryczne w półprzewodnikach – od czego zależy c.d.

Izolatory i półprzewodniki wyróżnia to, że nad całkowicie zapełnionym pasmem walencyjnym znajduje się puste pasmo dozwolone oddzielone pasmem energii wzbronionych. W półprzewodnikach przerwa energetyczna jest na tyle niewielka, że w temperaturze pokojowej, energia cieplna elektronów wystarcza do przeniesienia pewnej ich liczby z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Przeniesione elektrony mogą brać udział w przepływie prądu elektrycznego, a po przejściu do pasma przewodnictwa zostawiają w pasmie walencyjnym nieobsadzony dozwolony [poziom energetyczny](#), który umownie nazywa się dziurą. Elektrony z pasma walencyjnego, mogą się przemieszczać zajmując miejsce sąsiadującej dziury, przewodzenie prądu elektrycznego opisuje się więc za pomocą elektronów i dziur. Przewodnictwo półprzewodników charakteryzują się znaczną podatnością na czynniki zewnętrzne, np. temperaturę, pole elektromagnetyczne, są też wrażliwe na domieszkowanie atomami innych pierwiastków. Zwiększenie koncentracji dziur i elektronów na skutek działania czynników innych niż temperatura, na przykład [promieniowania elektromagnetycznego](#) nazywa się generacją nośników, a nośniki takie nazywa się [nierównowagowymi](#).

Przewodnictwo elektryczne półprzewodników, ze względu na pochodzenie nośników, można podzielić na:

[samoistne](#) - gdy elektrony i dziury powstają na skutek generacji termicznej.

[niesamoistne](#) (najczęściej [domieszkowe](#))

Przewodnictwo elektryczne w półprzewodnikach – od czego zależy c.d

Własności elektryczne izolatorów i półprzewodników zależą od temperatury i szerokości pasma wzbronionego.

Krystaliczne ciało stałe jest tym lepszym izolatorem, im niższa jest temperatura i im większą ma szerokość pasma wzbronionego.

Duża przerwa energetyczna powoduje, że w dielektrykach jedynie niewielka liczba elektronów uzyskuje energię wystarczającą do przejścia do pasma przewodnictwa.

W dielektrykach występuje również przewodnictwo jonowe i mieszane.

Przewodniki superjonowe

Przewodnik superjonowy (elektrolit stały) – ciało stałe, charakteryzujące się wysokim przewodnictwem jonowym, powyżej 10^{-3} S m^{-1} . Przewodnictwo tych substancji może w pewnych warunkach osiągać wartości tak duże, jak dla ciekłych elektrolitów.

Mechanizm przewodnictwa

W przewodnikach superjonowych występują głównie wiązania jonowe, ale nie każdy kryształ jonowy może być takim przewodnikiem. Przewodnictwo jonowe może osiągać wysoką wartość, jeśli zarówno koncentracja nośników ładunku, jak i ruchliwość jest wysoka. Ruch jonów w sieci krystalicznej jest możliwy dzięki istnieniu i przemieszczaniu się defektów sieci krystalicznej, które tworzą miejsca, które może zająć ruchliwy jon, oddzielone względnie niewielkimi barierami potencjału.

Przykłady

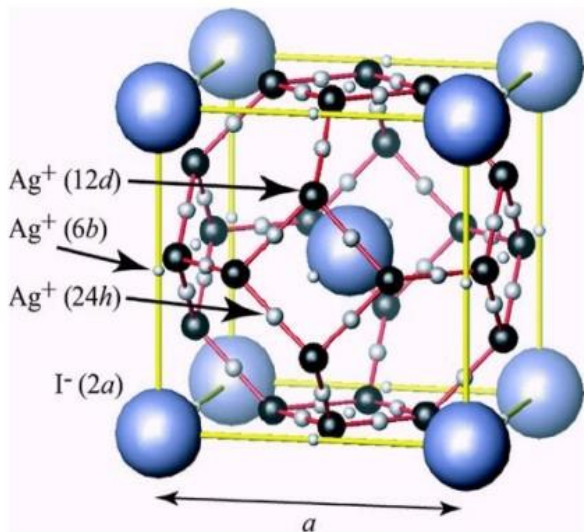
Do przewodników superjonowych zalicza się m.in. jodek srebra w temperaturze powyżej 420 K (faza β), w którym małe kationy srebra mogą przemieszczać się w sieci tworzonej przez większe aniony jodu. Przemiana fazy α w fazę β polega na stopieniu podsieci srebra.

Przewodniki superjonowe są wykorzystywane m.in. w konstrukcji ogniw paliwowych i pomp elektrochemicznych.

Przewodniki superjonowe (c.d.)

Niektóre krystaliczne przewodniki superjonowe są przedstawione w tabeli. W tych materiałach nośnikami ładunku są jony: Li^+ , Ag^+ , Cu^+ , O^{2-} , F^- , H^+ (proton). W superjonowych przewodnikach wszystkie ruchome jony dobudowują swoją wewnętrzną powłokę elektronową do całkowicie zamkniętej (całkowicie obsadzoną przez elektrony), co, właśnie powoduje, że nośniki ładunku są słabo związane z węzłami sieci i zachowują się podobnie do swobodnych elektronów w zwykłych przewodnikach.

Materiał	Li_2CgI_4	$\alpha\text{-AgI}$	Ag_4RbI_5	$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	$\alpha\text{-CuBr}$	$\alpha\text{-ZrO}_2$
Przewodność (S/m), (temperatura, $^{\circ}\text{C}$)	10 (295)	~ 100 (150)	0,21 (22)	11 (150)	500 (480)	11 (1000)



Rys. Struktura krystaliczna AgI

W komórce elementarnej tej fazy istnieją 42 pozycje (wakanse), w których mogą znajdować się dwa jony srebra: 6 pozycji (6b) o oktaedrycznej koordynacji jonami jodu; 12 pozycji (12d) o tetraedrycznej i 24 pozycji (24h) o trygonalnej koordynacji jonami jodu (rys.). Przy przejściu w stan superjonowy jony srebra „skaczą” po tym pozycjom dzięki czemu szybko wzrasta przewodnictwo elektryczne. Podukład ruchomych jonów srebra można rozważać jako ciecz, a przejście fazowe αAgI w α -fazę jako częściowe topnienie kryształu

PRZEWODNICTWO JONOWE W CIELE STAŁYM

Przewodnictwo to realizowane jest przez ruch jonów. Jony te poruszają się według jednego z dwojga mechanizmów albo:

- wakancyjnego – przeskok jonu z pozycji węzłowej w sieci krystalicznej do sąsiedniej pozycji węzłowej jeżeli w otoczeniu jonu znajduje się wolne miejsce (wakancja)
- międzywęzłowego – przeskok jonu odbywa się pomiędzy obsadzonymi węzłami

W obu tych przypadkach na drodze przeskoku występuje **bariera energetyczna o wysokości E_m** . Prawdopodobieństwo przeskoku **P** wyraża się iloczynem trzech czynników: prawdopodobieństwo **P_v** znalezienia wolnego położenia w otoczeniu jonu, częstości drgań jonu ν oraz prawdopodobieństwo posiadania przez jon energii E_m w danej temperaturze T :

$$P = P_v \nu \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (1)$$

gdzie k – stała Boltzmannna.

PRZEWODNICTWO JONOWE W CIELE STAŁYM

c.d.

Uwzględniając ruch jonu poruszającego się w polu energii potencjalnej otrzymujemy następujący wzór na ruchliwość μ jonów:

$$\mu = \frac{q}{2kT} a^2 (1 - c) \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (2)$$

gdzie q – ładunek jonu, a - odległość pomiędzy pierwotną a końcową pozycją jonu (zwykle parametr sieciowy), c - koncentracja ruchliwych jonów.

Uwzględniając wcześniej poznaną zależność

$$\sigma_i = z_i e * c_i * \mu_i \quad (9' \text{ w \# Ruchliwość})$$

otrzymujemy:

$$\sigma = q * c * \mu = \frac{N}{2kT} q^2 a^2 c(1 - c) \nu \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (3)$$

gdzie N – stała, wynikająca ze zmiany stężeń bezwzględnych (ilość jonów/m³ na względne (ułamek sieciowy) .

PRZEWODNICTWO JONOWE W CIELE STAŁYM

c.d.

$$\sigma = q * c * \mu = \frac{N}{2kT} q^2 a^2 c(1 - c) v \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (3)$$

Parametry występujące w równaniu (3) można wyznaczyć doświadczalnie mierząc zależność przewodnictwa jonowego od temperatury. Po zlogarytmowaniu zależności (3) otrzymujemy:

$$\log(\sigma T) = \log A - \frac{E_m}{k} \log e * \frac{1}{T} \quad (4)$$

Przedstawiając graficznie zależność $\log(\sigma T)$ od odwrotności temperatury $1/T$ uzyskujemy wartości A i E_m (stała E_m nosi nazwę **energia aktywacji przewodnictwa**).

LICZBY PRZENOSZENIA

W niektórych materiałach przewodnictwo elektryczne jest wynikiem transportu różnych nośników prądu. Często istotny wkład mają zarówno procesy elektronowe – występowanie wolnych elektronów i/lub dziur elektronowych, jak i jonowe.

Tego typu przewodniki nazywamy mieszanymi jonowo-elektronowymi (*mixed ionic-electronic conductors, MIEC*)

Wówczas całkowite przewodnictwo, σ_{tot} elektryczne można zapisać:

$$\sigma_{tot} = \sum_i \sigma_i \quad (5)$$

gdzie σ_i oznacza cząstkowe przewodnictwo wywołane transportem i -tego rodzaju nośnika prądu (elektronu, dziury elektronowej, jonu pierwszego rodzaju, drugiego itd....)

LICZBY PRZENOSZENIA

c.d.

W celu określenia udziału poszczególnego typu nośnika prądu (i-tego) w przewodnictwie całkowitym wprowadza się pojęcie **liczb przenoszenia t_i**

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{tot}} = \frac{\sigma_i}{\sum_i \sigma_i} \quad (6)$$

LICZBY PRZENOSZENIA

METODY WYZNACZANIA

Liczby przenoszenia w ciałach stałych można wyznaczyć następującymi metodami:

- **Metodą polaryzacyjną Wagnera**
- **Metodą Tubandta**
- **Metodą pomiaru SEM ogniów**
- **Poprzez określenie współczynnika dyfuzji**
- **Metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej**

LICZBY PRZENOSZENIA

metodą Wagnera

Jest to najpowszechniejsza, najpewniejsza metoda. Polega ona na zastosowaniu elektrod: blokującej i odwracalnej :



Przykładając napięcie elektryczne do obu elektrod, jak na rysunku, spowodujemy przepływ jonów M^+ w kierunku elektrody ujemnej (prawej) . Gdy przyłożone napięcie będzie niższe od napięcia rozkładowego metal M. Czyli elektroliza nie będzie zachodzić. Oznacza to, że prąd jonowy będzie płynął tylko w początkowej chwili od momentu przyłożenia napięcia. Prąd ten zmaleje do zera, gdy obszar w pobliżu elektrody⁺ blokującej (prawej) zostanie opróżniony z jonów M^+ . Nastąpi wówczas stan spolaryzowany. W stanie tym będzie płynął jedynie prąd elektronowy (lub dziurowy). W takim stanie natężenie prądu wyraża się według Wagnera:

$$I = I_e + I_h = \frac{RTA}{LF} \left\{ \sigma_e(0) \left[1 - \exp \left(-\frac{EF}{RT} \right) \right] + \sigma_h(0) \left[\exp \left(\frac{EF}{RT} \right) - 1 \right] \right\}$$

(2)

Gdzie: I_e i I_h –prądy elektronowy i dziurowy; E- napięcie; A i L powierzchnia i długość próbki MX, R –stała gazowa, F- stała Faradaya; T- temperatura[K]; σ_e i σ_h przewodnictwo elektronowe i dziurowe w równowadze z metalem M

LICZBY PRZENOSZENIA

metodą Wagnera , dokończenie

Równanie (2) można przekształcić w :

$$Y = \frac{ILF}{RTA} \left\{ \exp \left(\frac{EF}{RT} \right) - 1 \right\} = \sigma_s(0) \exp \left(-\frac{EF}{RT} \right) + \sigma_h(0) = \sigma_s(0) * X + \sigma_h(0)$$

Gdzie : $X = \exp \left(-\frac{EF}{RT} \right)$

Wykonując pomiar I dla kilku napięć E , a następnie sporządzając wykres Y jako funkcja X uzyskujemy wartości obu przewodnictw : elektronowego i dziurowego. Ponadto mierząc przewodnictwo całkowite σ_{tot} materiału przy obu elektrodach odwracalnych (w naszym przypadku MX mogą to być elektrody z metalu M . Jesteśmy w stanie (korzystając ze wzoru (6 – liczby przenoszenia) wyznaczyć t_e , t_h oraz t_{ion} – z dopełnienia do 1.

LICZBY PRZENOSZENIA

metodą Tubandta

Jest to metoda analogiczna do metody Hittorfa dla elektrolitów wodnych.



- Johann Wilhelm Hittorf was a German physicist who was born in Bonn and died in Münster, Germany. Hittorf was the first to compute the electricity-carrying capacity of charged atoms and molecules.

- [Born](#): March 27, 1824,
- [Bonn, Germany](#)
- [Died](#): November 28, 1914, [Münster, Germany](#)
- [Education](#): [University of Bonn](#)

LICZBY PRZENOSZENIA

metodą Hittorfa (REPETYTORIUM)

Rozpatrzmy przykład elektrolizy roztworu azotan(V) srebra AgNO_3 pomiędzy elektrodami srebrnymi:

anoda Ag / roztwór AgNO_3 / katoda Ag.

Na elektrodach zachodzą reakcje:

Anoda (+): $\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$ (utlenianie)

Katoda (-): $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$ (redukcja)

Liczba przenoszenia jonów srebra w tym roztworze wynosi 0.45 zaś jonów azotanowych 0.55. Jeżeli przez roztwór przepływie ładunek równy stałej Faraday'a to w przestrzeni anodowej pojawi się 1 mol jonów srebra wskutek rozpuszczania się (utleniania) anody a jednocześnie wywędruje 0.45 mola tych jonów do przestrzeni katodowej. W tym samym czasie do przestrzeni anodowej przywędruje 0.55 gramorównoważnika jonów azotanowych. Sumarycznie ilość azotanu srebra w przestrzeni anodowej wzrasta o 0.55 mola.

W przestrzeni katodowej ubywa na skutek reakcji elektrodowej (redukcji) 1 mol jonów srebra oraz przybywa 0.45 mola tych jonów. Ilość jonów azotanowych zmniejsza się wskutek migracji o 0.55 mola. W związku z tym w przestrzeni katodowej ilość azotanu srebra zmniejsza się o 0.55 mola.

W celu oznaczenia liczb przenoszenia jonów niezbędna jest znajomość całkowitego ładunku przepływającego przez elektrolit. Ładunek ten mierzymy przy użyciu prostych przyrządów zwanych kulometrami połączonych szeregowo z elektrolizerem. Pomiar polega na oznaczeniu produktów elektrolizy zachodzącej w kulometrze. Do najpopularniejszych i najdokładniejszych można zaliczyć kulometry jodkowy oraz srebrowy. W pierwszym przypadku oznacza się produkty reakcji wydzielania jodu z jodku potasu KI na elektrodzie platynowej poprzez zmiareczkowanie tio(II)siarczanem(VI) sodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. W drugim oznacza się ilość srebra, która przeszła do roztworu w trakcie elektrolizy azotanu(V) potasu KNO_3 przy użyciu anody ze srebra.

LICZBY PRZENOSZENIA

metodą Tubandt

W najprostszym przypadku prowadzimy elektrolizę badanego materiału (np MX) z ujemną elektrodą wykonaną z Me oraz dodatnią z Pt. Z pomiaru wartości przepłyniętego ładunku, oraz przyrostu masy katody M można wyznaczyć liczby przenoszenia. Jednakże zjawiska polaryzacji na elektrodach utrudniają uzyskanie poprawnych wyników. Dlatego też zwykle elektrolit MeX jest podzielony na kilka oddzielnych kawałków (3, 5, 7...) . Przepływowi ładunku 1 F towarzyszy wzrost masy katody o t_+ moli jonów Me^+ oraz ubytek t_- jonów X^- . Stąd zmiana masy tej elektrody wynosi:

$$\Delta m = t_+ * M_{M^+} - t_- * M_{X^-} = t_+ * M_{MX} - M_{X^-}$$

Gdzie M oznacza masę cząsteczkową

Metoda wyznaczania liczb przenoszenia poprzez pomiar SEM ogniwa

Polega na pomiarze SEM ogniwa, w którym elektrolitem jest badany materiał (np MX). Dla przykładu analizując ogniwo: $M | MX | X$, w którym elektrodą lewą jest metaliczny M, a prawą elektroda gazowa X, wówczas potencjały chemiczne μ_{M^+} oraz μ_{X^-} w kontakcie z elektrodami są dobrze ustalone. Gdyby przewodnik MX wykazywał czyste przewodnictwo jonowe, wówczas SEM ogniwa jest równa teoretycznej wartości:

$$E_{teoret} = \frac{\Delta G}{nF}$$

występowanie składowej elektronowej przewodnictwa powoduje, że zmierzone napięcie ogniwa otwartego V_{oc} jest niższe od E_{teoret} .

Wówczas:

$$t_{ion} = \frac{V_{oc}}{E_{teoret}}$$

Metoda wyznaczania liczb przenoszenia z pomiaru współczynnika dyfuzji

Współczynnik dyfuzji i -tego nośnika prądu D_i związany jest z jego ruchliwością μ_i zależnością Nernsta-Einsteina:

$$\frac{D_i}{\mu_i} = \frac{kT}{z_i e}$$

gdzie: $z_i e$ ładunek nośnika i -tego prądu . Korzystając z zależności:

$$\sigma_i = z_i e * \mu_i * c_i$$

gdzie c_i oznacza koncentrację i -tego nośnika prądu, z obu powyższych równań otrzymujemy:

$$\sigma_i = \frac{(z_i e)^2}{kT} D_i$$

Metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej

Pomiary metodą spektroskopii impedancyjnej pozwalają w niektórych przypadkach wyznaczać liczby przenoszenia. W tym celu wyznacza się widmo impedancyjne układu: $M|MX|M$. Jeśli do tego układu przyłożone zostanie małe napięcie stałe (kilka mV), to początkowy prąd I_0 uwarunkowany przewodnością elektrolitu MX spada w czasie do pewnej wartości I_s . Spadek ten spowodowany jest ustalaniem się liniowego gradientu koncentracji anionów wzdłuż próbki. Gradient ten blokuje anionową składową prądu. Wtedy liczba przenoszenia kationów wynosi:

$$t_+ = \frac{I_s}{I_0}$$