

## Die Thermokraft von kubisch stabilisiertem Zirkonoxid zwischen Sauerstoffelektroden

W. FISCHER

Physikalisches Laboratorium der AG. Brown, Boveri & Cie., Baden, Schweiz

(Z. Naturforschg. **22 a**, 1575—1581 [1967]; eingegangen am 1. Juni 1967)

The thermoelectric power  $\Delta\varphi/\Delta T$  [mV/grad] of cells of the type  $O_2|T$  stabilized zirconia  $|T+\Delta T|O_2$  has been determined as a function of oxygen partial pressure  $p$  [Torr] in the temperature range  $960^\circ K \leq T \leq 1310^\circ K$ . The experimental results can be described by the equations

$$-\Delta\varphi/\Delta T = 0,492 + 0,0220 \ln(159/p) \text{ for } (ZrO_2)_{0,88}(CaO)_{0,12} \text{ and} \\ -\Delta\varphi/\Delta T = 0,460 + 0,0219 \ln(159/p) \text{ for } (ZrO_2)_{0,91}(Y_2O_3)_{0,09}.$$

The change of  $\Delta\varphi/\Delta T$  with oxygen partial pressure corresponds to the change of partial molar entropy of  $O_2$ .

The heats of transfer of oxygen ions are estimated from experimental results and thermodynamic data. From the negative sign of the heat of transfer it is concluded, that oxygen ions migrate by a vacancy mechanism, which has been established also by experiments of other authors.

Die aus 85 Mol-Proz.  $ZrO_2$  und 15 Mol-Proz.  $Y_2O_3$  bestehende NERNST-Masse und einige Mischoxide ähnlicher Zusammensetzung, die bei erhöhter Temperatur zum Aufbau elektrolytischer Zellen benutzt werden können, haben in letzter Zeit zum Beispiel für die Bestimmung thermodynamischer Daten von Oxiden<sup>1,2</sup>, für die Ermittlung der Löslichkeit und des Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in flüssigen Metallen<sup>3</sup> und für den Bau von Brennstoffzellen<sup>4</sup> interessante Anwendungsmöglichkeiten gefunden. Deshalb ist eine intensivere Kenntnis der Eigenschaften dieser keramischen Stoffe, insbesondere des Mechanismus der Stromleitung nicht nur von theoretischer, sondern auch von praktischer Bedeutung.

NERNST<sup>5</sup> erkannte als erster, daß Mischoxide aus Zirkonoxid und Yttriumoxid den Strom elektrolytisch leiten. Die von WAGNER<sup>6</sup> angestellte Vermutung, daß es sich bei diesen Mischoxiden mit Flußspatgitter (kubisch stabilisiertes Zirkonoxid) um Kristalle mit voll besetztem Kationenteilgitter und

Leerstellen im Anionenteilgitter handelt, wurde später von HUND<sup>7</sup> durch Vergleich zwischen aus röntgenographischen Daten berechneten und pyknometrisch gemessenen Dichten bestätigt. Demnach ist die Stromleitung mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine Wanderung der Sauerstoffionenleerstellen zurückzuführen. EMK-Messungen mit Sauerstoffkonzentrationszellen ergaben, daß der elektronische Stromanteil höchstens 0,1% beträgt<sup>8,9</sup>, und aus der Bestimmung der Selbstdiffusionskoeffizienten folgt, daß die Sauerstoffionen bei  $800^\circ C$  etwa  $10^8$ -mal beweglicher sind als die Zirkonionen oder die Metallionen der im Zirkonoxid gelösten Oxide<sup>8,10,11</sup>. Damit ist der Leitungsmechanismus in kubisch stabilisiertem Zirkonoxid aufgeklärt.

Im folgenden wird über Thermokraftmessungen an kubisch stabilisiertem Zirkonoxid berichtet und es wird untersucht, ob die aus den Versuchsergebnissen zu ziehenden Schlüsse mit den Vorstellungen über den Leitungsmechanismus in diesem Material in Einklang stehen.

<sup>1</sup> K. KJUKKOLA u. C. WAGNER, J. Electrochem. Soc. **104**, 308 [1957].

<sup>2</sup> H. SCHMALZRIED, Z. Phys. Chem. Frankfurt **25**, 178 [1960]; Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **46**, 572 [1962].

<sup>3</sup> H. RICKERT u. H. WAGNER, Chem. Ing. Techn. **38**, 618 [1966].

<sup>4</sup> J. WEISSBART u. R. RUKA, J. Electrochem. Soc. **109**, 723 [1962]. — H. BINDER, A. KOEHLING, H. KRUPP, K. RICHTER u. G. SANDSTEDT, Electrochim. Acta **8**, 781 [1963]; Tagungsbericht III der „Journées Internationales d'Etude des Piles à Combustibles“ vom 21. bis 24. 6. 1965, S. 5—60.

<sup>5</sup> W. NERNST, Z. Elektrochem. **6**, 41 [1900].

<sup>6</sup> C. WAGNER, Naturwiss. **31**, 265 [1943].

<sup>7</sup> F. HUND, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. **55**, 363 [1951]; Z. Phys. Chem. Leipzig **199**, 142 [1952].

<sup>8</sup> D. T. BRAY u. U. MERTEN, J. Electrochem. Soc. **111**, 447 [1964].

<sup>9</sup> Z. S. VOLCHENKOVA u. S. F. PAL'GUEV, Electrochemistry of Molten and Solid Electrolytes, Consultants Bureau, New York 1961, S. 66.

<sup>10</sup> W. H. RHODES u. R. E. CARTER, J. Am. Ceram. Soc. **49**, 244 [1966].

<sup>11</sup> H. H. MOEBIUS u. H. WITZMANN, Z. Chem. **4**, 154 [1964].



### Versuchsanordnung und Meßresultate

Als Versuchsmaterial wurden Rohre aus CaO-stabilisiertem Zirkonoxid (ZR 23 der Firma Degussa; 12 Mol-Proz. CaO, Hauptverunreinigung etwa 1 Mol-Proz.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2 \leq 0,2$  Mol-Proz.; 8 mm  $\phi_a$ , 5 mm  $\phi_i$ , Länge 200 mm) und aus  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiertem Zirkonoxid (Lieferfirma ZIRCOA, Solon, Ohio; 9 Mol-Proz.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; 6,3 mm  $\phi_a$ , 4,5 mm  $\phi_i$ , Länge 200 mm) benutzt. Die Rohre wurden an beiden Enden mit einem 5 mm breiten Ring aus Einbrennplatin versehen.

Auf diese Kontakte wurde je ein Pt/PtRh-Thermoelement gepreßt. Das Zirkonoxidrohr samt den Thermoelementen wurde in einem Quarzrohr untergebracht, an dessen einem Ende ein Hahn für die Zufuhr von Gas bzw. zum Evakuieren des Rohrinne- und ein Ansatz für den Anschluß eines Manometers angeschmolzen waren. Am anderen Ende konnte ein gekühlter Glasschliff aufgesetzt werden, der mit Wolframeinschmelzungen für die vakuumdichte Durchführung der elektrischen Anschlüsse versehen war. Das Quarzrohr steckte mit seinem mittleren Teil in zwei aneinandergeschobenen, rohrförmigen Öfen. Die Temperaturverteilung in den Öfen wurde durch Einschieben zweier Hohlzylinder aus zunderfestem Stahl (Wandstärke 10 mm) zwischen die Öfen und das Quarzrohr verbessert. Dadurch wurde der zwischen den beiden Öfen bei verschiedener Heizleistung auftretende Temperatursprung auf die Umgebung der Stelle beschränkt, wo die beiden Öfen aneinanderstießen. Die beiden Stahlzylinder wurden gleichzeitig als elektrische Abschirmung für das im Innern des Quarzrohres befindliche Zirkonoxidrohr und für die elektrischen Zuführungsleitungen benutzt. Das Zirkonoxidrohr ragte zur Hälfte in den einen und zur Hälfte in den anderen Ofen.

Für die Messung wurde der linke Ofen auf die Temperatur  $T = 1073^\circ\text{K}$  und der rechte Ofen auf die Temperatur  $T + \Delta T$  aufgeheizt. Die Temperaturen wurden mit den beiden an den Platinkontakten des Zirkonoxidrohres befindlichen Pt/PtRh-Thermoelementen ermittelt. Gleichzeitig wurde zwischen den Pt-Schenkeln der beiden Thermoelemente die an der Thermozelle

$$\text{O}_2(\text{Pt}) | \text{MO} |_{T+\Delta T} \text{O}_2(\text{Pt}) \quad (1)$$

(MO = Mischoxid  $(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{CaO})_{0,12}$  oder  $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,09}$ ) auftretende Thermospannung

$\Delta\varphi$  gemessen. Die Thermokraft  $\Delta\varphi/\Delta T$  ergibt sich dann aus der Thermospannung  $\Delta\varphi$  und der Temperaturdifferenz  $\Delta T$ .

Die Thermospannung wurde bei verschiedenen Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  und bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken  $p$  mit einem Röhrenvoltmeter (Innenwiderstand 100 M $\Omega$ ) gemessen. Zur Einstellung des Sauerstoffpartialdruckes wurde Sauerstoff bzw. Luft in das Quarzrohr gefüllt und bis zu dem gewünschten Druck abgepumpt.

In den Abb. 1 und 2 sind die an den beiden Thermozellen (1) bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken gemessenen Thermospannungen in Abhängigkeit von der an den beiden Platinkontakten liegenden Temperaturdifferenz aufgetragen. Der Übersichtlichkeit halber sind nur Meßpunkte bei 7 Sauerstoffpartialdrücken eingezeichnet, obwohl auch bei anderen Sauerstoffpartialdrücken Messungen durchgeführt wurden. Aus den graphischen Darstellungen der Abb. 1 und 2 ergibt sich, daß die Thermospannung in dem untersuchten Temperaturbereich eine lineare Funktion der angelegten Temperaturdifferenz ist. Eine Abweichung von der Linearität ergibt sich lediglich bei  $(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{CaO})_{0,12}$  für  $\Delta T = -77^\circ\text{K}$ , also bei einer Temperatur an der rechten Kontaktstelle von  $723^\circ\text{C}$ . Bei dieser Temperatur und bei noch tieferen Temperaturen zeigte sich, daß die Abweichung von der Linearität während mehrerer Stunden noch größer wurde. Diese Abweichung ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß bei  $(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{CaO})_{0,12}$  unterhalb  $800^\circ\text{C}$  eine langsame Phasenumwandlung stattfindet. Als Bestätigung dieser Vermutung können röntgenographische Untersuchungen verschiedener Autoren<sup>12</sup> aufgefaßt werden, nach denen das kubische Mischoxid unter diesen Verhältnissen thermodynamisch nicht mehr stabil sein sollte. Bei höheren Temperaturen und bei  $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,09}$  waren die Meßresultate jedoch reproduzierbar.

In Abb. 3 sind die aus dem Anstieg der Kurven der Abb. 1 und 2 (und aus dem Anstieg entsprechender Geraden bei anderen Sauerstoffpartialdrücken) ermittelten Werte  $\Delta\varphi/\Delta T$  gegen den Logarithmus des Sauerstoffpartialdruckes  $p$  aufgetragen. In dieser Darstellung ergeben sich Geraden, wobei die für Sauerstoff und Luft gefundenen Werte  $\Delta\varphi/\Delta T$

<sup>12</sup> A. DIETZEL u. H. TOBER, Ber. Deutsch. Keram. Ges. **30**, 47 [1953]. — A. COCCO, Chim. Ind. Milan **41**, 882 [1959]. — R. ROY, H. MIGABE u. A. M. DINESS, Am. Ceram. Soc. Bull. **43** [4], 255 [1964].

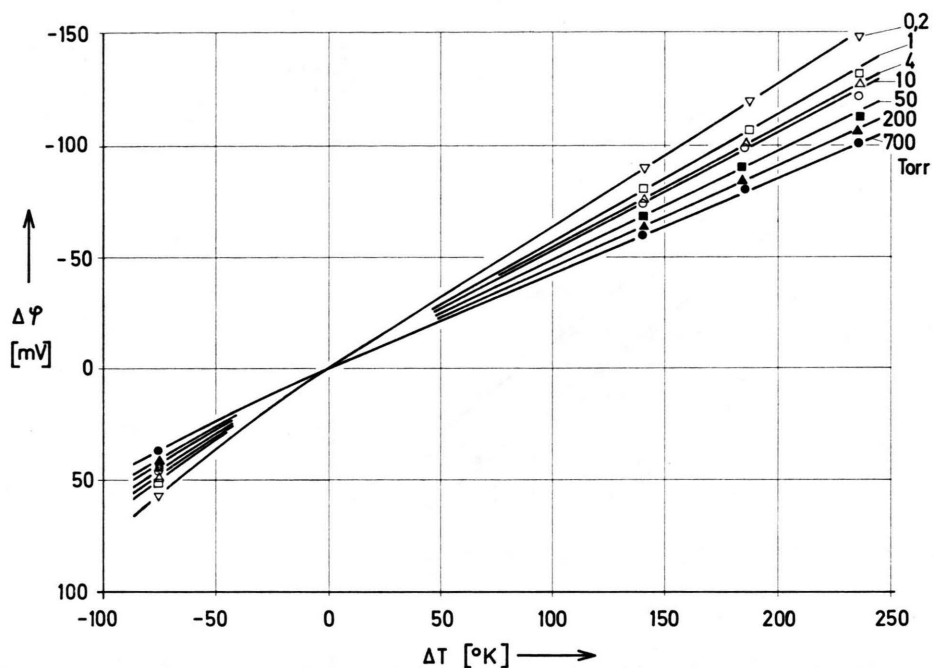


Abb. 1. Thermospannung  $\Delta\varphi$  der Zelle  $\text{O}_2(p) |_{1075^\circ\text{K}} (\text{ZrO}_2)_{0,88} (\text{CaO})_{0,12} |_{1073^\circ\text{K}} + \Delta T \text{O}_2(p)$  bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken  $p$  in Torr

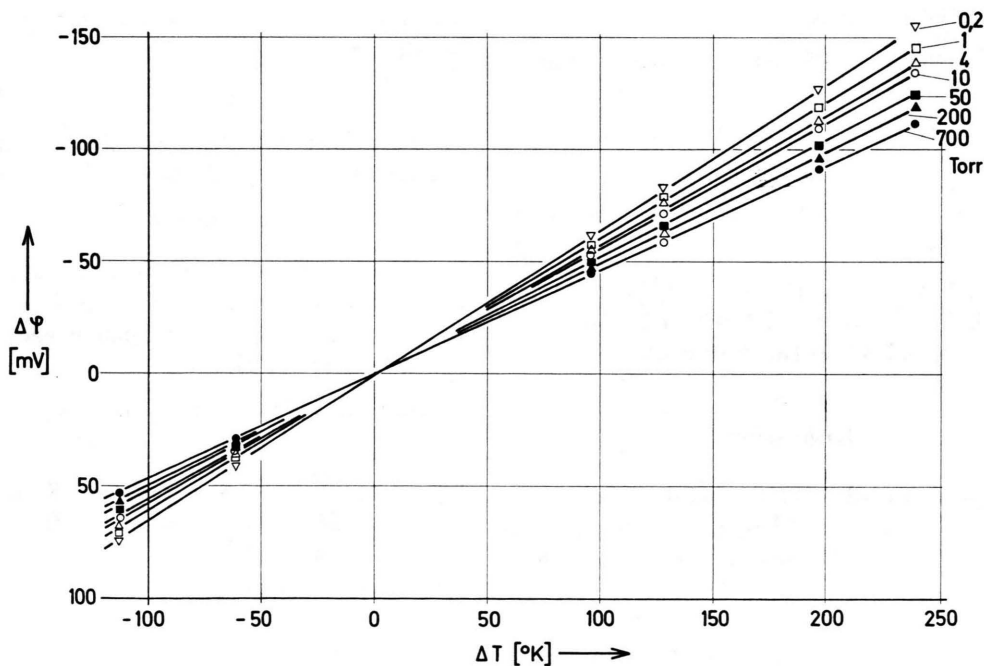


Abb. 2. Thermospannung  $\Delta\varphi$  der Zelle  $\text{O}_2(p) |_{1073^\circ\text{K}} (\text{ZrO}_2)_{0,91} (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,09} |_{1073^\circ\text{K}} + \Delta T \text{O}_2(p)$  bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken  $p$  in Torr.

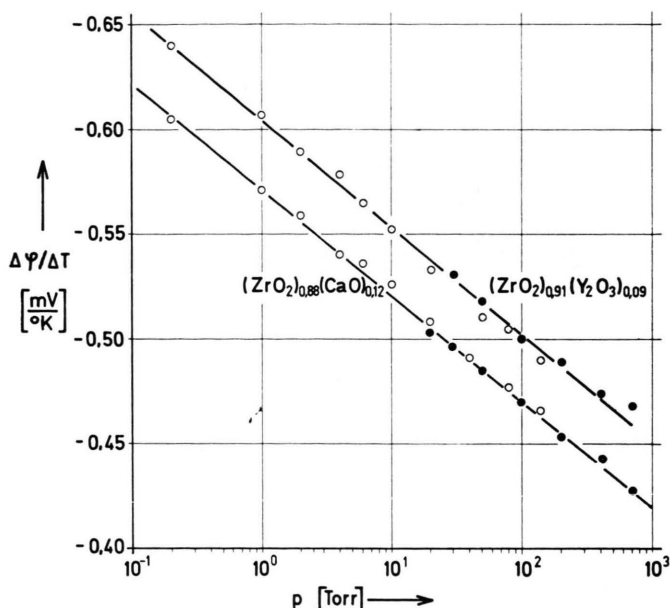
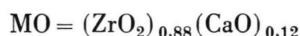


Abb. 3. Thermokraft  $\Delta\varphi/\Delta T$  von  $(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{CaO})_{0,12}$  und  $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,09}$  als Funktion vom Sauerstoffpartialdruck  $p$ . Die ausgefüllten Kreise beziehen sich auf Messungen mit reinem Sauerstoff, die nicht ausgefüllten Kreise auf Messungen mit Luft.

auf die gleiche Gerade fallen. Daraus ergibt sich, daß die Thermokraft nur vom Sauerstoffpartialdruck beeinflußt wird. Die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Thermozelle (1) wird für



durch den Zusammenhang

$$-\Delta\varphi/\Delta T = 0,460 + 0,0219 \ln(159/p) [\text{mV} \cdot \text{Grad}^{-1}] \quad (2)$$

und für  $\text{MO} = (\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,09}$  durch den Zusammenhang

$$-\Delta\varphi/\Delta T = 0,492 + 0,0220 \ln(159/p) [\text{mV} \cdot \text{Grad}^{-1}] \quad (3)$$

wiedergegeben. In die Gln. (2) und (3) ist der Druck  $p$  in Torr einzusetzen. 159 Torr ist der Sauerstoffpartialdruck bei 760 Torr Luftdruck.

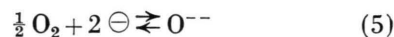
### Diskussion

Im folgenden wird zuerst der bei der Thermozelle (1) aus dem Sprung der Phasengrenzpotentiale herührende Anteil der Thermokraft  $\Delta\varphi_{\text{het}}/\Delta T$  berechnet. Dazu wird angenommen, daß bei der Phasengrenzreaktion Sauerstoffionen gebildet oder verbraucht werden. Dann müssen die elektrochemischen Potentiale der Sauerstoffionen  $\text{O}^{2-}$  an der Elektrode (Phase 1, gekennzeichnet durch einen Index 1 rechts

oben) und im Zirkonoxid (Phase 2) einander gleich sein, d. h. es muß gelten

$$\mu_{\text{O}^{2-}}^1 - 2F\varphi^1 = \mu_{\text{O}^{2-}}^2 - 2F\varphi^2. \quad (4)$$

( $\mu$  chemisches Potential,  $F$  FARADAY-Konstante,  $\varphi$  elektrisches Potential). Weil an den beiden Elektroden in der einen oder in der anderen Richtung die Reaktion



( $\ominus$  bezeichnet ein Elektron) abläuft, gilt für das Potential der Sauerstoffionen an der Elektrode

$$\mu_{\text{O}^{2-}}^1 = \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^1 + 2\mu_{\ominus}^1. \quad (6)$$

Setzt man Gl. (6) in Gl. (4) ein und läßt man nachträglich alle Indices bei den chemischen Potentialen weg, so folgt durch Differentiation nach der Temperatur wegen  $\partial\mu/\partial T = -S$

$$F \cdot \partial(\varphi^1 - \varphi^2)/\partial T = F \cdot \Delta\varphi_{\text{het}}/\Delta T = \frac{1}{2} S_{\text{O}^{2-}} - \frac{1}{4} S_{\text{O}_2} - S_{\ominus}. \quad (7)$$

In Gl. (7) bedeuten  $S_{\text{O}^{2-}}$ ,  $S_{\text{O}_2}$  und  $S_{\ominus}$  die molaren Entropien der Sauerstoffionen im Zirkonoxid, des Sauerstoffs in der Gasphase und der Elektronen in den Platinzuleitungen.

Die gesamte Thermokraft setzt sich aus dem durch Gl. (7) gegebenen heterogenen Anteil und aus einem von den Eigenschaften der Elektrode und des Zirkonoxids abhängigen homogenen Anteil zusammen.

Dieser ergibt sich aus der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse<sup>13-16</sup> zu

$$F \cdot \Delta\varphi_{\text{hom}} / \Delta T = (1/T) (Q_{0--}^* - Q_{\ominus}^*). \quad (8)$$

$Q_{0--}^*$  und  $Q_{\ominus}^*$  sind die Überführungswärmen der Sauerstoffionen im Zirkonoxid und der Elektronen in den Elektroden. An Stelle der Überführungswärme  $Q_i^*$  kann man mittels der Definition

$$Q_i^* = T(S_i^* - S_i) \quad (9)$$

auch die Überführungsentropie  $S_i^*$  einführen. Berücksichtigt man noch die Abhängigkeit der molaren Entropie des Sauerstoffs  $S_{O_2}$  vom Sauerstoffpartialdruck  $p$

$$S_{O_2}(p) = S_{O_2}(p_0) + R \ln(p_0/p), \quad (10)$$

so folgt aus den Gln. (7) bis (10) wegen  $\Delta\varphi = \Delta\varphi_{\text{het}} + \Delta\varphi_{\text{hom}}$

$$F \cdot \Delta\varphi / \Delta T = \frac{1}{2} S_{0--}^* - \frac{1}{4} S_{O_2}(p_0) - \frac{1}{4} R \ln(p_0/p) - S_{\ominus}^*. \quad (11)$$

Nach Gl. (11) ist die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Thermokraft durch den Summanden

$$S_{0--}^*[\ln(ZrO_2)_{1-x}(CaO)_x] = \frac{1}{3-x} \{S_{(ZrO_2)_{1-x}(CaO)_x} - \frac{3}{2} R [\ln(m_{Zr^{4+}}/m_{O^{2-}}) - x \ln(m_{Zr^{4+}}/m_{Ca^{2+}})]\} \quad (12)$$

und

$$S_{0--}^*[\ln(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x] = \frac{1}{3+2x} \{S_{(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x} - \frac{3}{2} R [(1+x) \ln(m_{Zr^{4+}}/m_{O^{2-}}) - 2x \ln(m_{Zr^{4+}}/m_{Y^{3+}})]\} \quad (13)$$

( $m_i$  = Masse des Ions  $i$ ). Auch für die in den Gln. (12) und (13) vorkommenden Entropien der kubischen Mischoxide von Zirkonoxid mit Calciumoxid bzw. Yttriumoxid sind keine Meßdaten bekannt. Deren Größe kann man aber aus den von SCHICK<sup>19</sup> angegebenen Entropiewerten für  $ZrO_2$  (139 J/Mol·Grad bei 1073 °K), für  $CaO$  (103 J/Mol·Grad bei 1073 °K) und für  $Y_2O_3$  (257 J/Mol·Grad bei 1073 °K) abschätzen, wenn man die Entropie des Mischoxids entsprechend den relativen Anteilen  $1-x$  bzw.  $x$  aus den Entropiewerten der das Mischoxid bildenden Oxide zusammensetzt. Die so gefundene Entropie enthält dann allerdings nicht die Bildungs-entropie des Mischoxids aus den Einzeloxiden. Da-

$$\frac{1}{4} R F \cdot \ln(p_0/p) = 0,0216 \cdot \ln(p_0/p) \text{ [mV/Grad]}$$

gegeben. Der vor dem Logarithmus stehende Faktor stimmt mit den experimentell gefundenen Werten 0,0219 für  $(ZrO_2)_{0,88}(CaO)_{0,12}$  und 0,0220 für  $(ZrO_2)_{0,91}(Y_2O_3)_{0,09}$  gut überein. Aus der Übereinstimmung kann gefolgert werden, daß doppelt geladene Sauerstoffionen nach Gl. (5) gebildet bzw. verbraucht werden. Dagegen folgt daraus noch nichts über die Beweglichkeit der Sauerstoffionen oder darüber, ob nicht andere Ladungsträger überwiegend am Ladungstransport beteiligt sind.

Weiteren Aufschluß über den Leitungsmechanismus erhält man aus dem Vorzeichen der Überführungswärme  $Q_{0--}^*$ . Die Sauerstoffionenüberführungswärme läßt sich nach Gl. (9) aus der entsprechenden Überführungsentropie  $S_{0--}^*$ , die man nach Gl. (11) aus dem Meßwert  $\Delta\varphi/\Delta T$  erhält, und aus der partiellen Entropie  $S_{O^{2-}}$  der Sauerstoffionen im stabilisierten Zirkonoxid berechnen. Die Entropie  $S_{O^{2-}}$  ist nicht meßbar. Man kann deren Größe jedoch theoretisch abschätzen. Analog zu früheren Überlegungen<sup>17, 18</sup> ergibt sich

hier ist  $S_{(ZrO_2)_{0,88}(CaO)_{0,12}} > 134,9 \text{ J/Mol·Grad}$  und  $S_{(ZrO_2)_{0,91}(Y_2O_3)_{0,09}} > 149,1 \text{ J/Mol·Grad}$ . Der Beitrag der Bildungsentropie ist schwer abzuschätzen. Einen experimentellen Hinweis dafür, daß die Entropie von kubisch stabilisiertem Zirkonoxid größer ist als der nach obiger Abschätzung gefundene Minimalwert findet man in den Tabellen von PEARS<sup>20</sup>. Daraus geht hervor, daß die spezifische Wärme von  $(ZrO_2)_{0,96}(CaO)_{0,04}$  bis mindestens 1100 °C größer ist als die von reinem  $ZrO_2$ , woraus für die entsprechenden Entropiewerte das gleiche folgt. Da der Fehler dieser Messungen vermutlich groß ist, werden aus ihnen keine weiteren Schlüsse gezogen.

<sup>13</sup> H. HOLTAN, P. MAZUR u. S. R. DE GROOT, *Physica* **19**, 1109 [1953]. — H. HOLTAN, Thesis, Utrecht 1953.

<sup>14</sup> R. HAASE, Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1963, S. 375 ff.

<sup>15</sup> J. N. AGAR, *Advan. Electrochem. Eng.* **3**, 31 [1963].

<sup>16</sup> H. J. SCHOENERT u. C. SINISTRI, *Z. Elektrochem.* **66**, 413 [1962].

<sup>17</sup> W. FISCHER, *Z. Naturforsch.* **21 a**, 281 [1966].

<sup>18</sup> K. S. PITZER, *J. Phys. Chem.* **65**, 147 [1961].

<sup>19</sup> H. L. SCHICK, *Thermodynamics of Certain Refractory Compounds*, Academic Press, New York 1966.

<sup>20</sup> C. D. PEARS, Technical Documentary Report ASD-TDR-62-765, S. 123 [1962].



Mit Hilfe der Entropiewerte für  $(\text{ZrO}_2)_{0,88}$   $(\text{CaO})_{0,12}$  und  $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,09}$  ergeben sich nun durch Einsetzen in die Gln. (12) und (13) die partiellen Entropien  $S_{\text{O}^{2-}}$  der Sauerstoffionen in den entsprechenden Mischoxiden. Die molaren Überführungsentropien  $S_{\text{O}^{2-}}^*$  beim Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2}$  lassen sich aus Gl. (11) berechnen, wenn man die Überführungsentropie  $S_{\text{e}}^*$  der Elektronen vernachlässigt, was nach TEMKIN und CHOROSHIN<sup>21</sup> erlaubt ist. Aus  $S_{\text{O}^{2-}}$  und  $S_{\text{O}^{2-}}^*$  lassen sich schließlich nach Gl. (9) die Überführungswärmen  $Q_{\text{O}^{2-}}^*$  der Sauerstoffionen in den beiden Mischoxiden berechnen. Die erwähnten Größen und die für die Berechnung dieser Größen nötigen thermodynamischen Daten und Meßwerte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Zum Vergleich wurden die entsprechenden Größen und Daten für 4 feste Salze  $\text{MX}_2$ , mit in die Tabelle aufgenommen. Die für die Berechnung der Überführungsentropie der Kationen  $S_{\text{X}^+}$  und der Anionen  $S_{\text{M}^{2+}}^*$  sowie der Überführungswärme der Kationen  $Q_{\text{X}^+}^*$  und der Anionen  $Q_{\text{M}^{2+}}^*$  in diesen Salzen verwendeten Beziehungen entsprechend den Gln. (9), (11), (12) und (13) und finden sich an anderer Stelle<sup>17</sup>.

Aus der Tab. 1 ergibt sich, daß die Überführungswärme des beweglichen Ions in manchen Fällen positiv, in anderen negativ ist. Das positive Vorzeichen bedeutet, daß von den entsprechenden Ionen in einem Temperaturgradienten Energie in der Wanderungsrichtung transportiert wird. Das ist bei einer Wanderung der Ionen auf Zwischengitterplätzen der Fall<sup>26</sup>.

Bei einer Wanderung der Ionen über nicht besetzte Gitterplätze erfolgt dagegen der Energietransport in umgekehrter Richtung wie die Ionenwanderung<sup>26, 27</sup>, da eine Leerstelle eine Stelle höherer Energie darstellt und da die Leerstellen in umgekehrter Richtung wandern wie die entsprechenden Ionen. Daraus resultiert nach WAGNER<sup>27</sup> für die Überführungsentropie das negative Vorzeichen.

Bei den in Tab. 1 aufgeführten Salzen stimmt der aus dem Vorzeichen der Überführungswärme folgende Wanderungsmechanismus mit den Vorstellungen über den Fehlordnungstyp und dem daraus zusammenhängenden Leitungsmechanismus dieser Salze überein. So ergibt sich z. B. aus Leitfähigkeitsmessungen von KOCH und WAGNER<sup>28</sup> an mit höherwertigen Salzen dotierten Silberhalogeniden, daß in den

Zelle	°K <i>T</i>	$\text{mV} \cdot \text{Grad}^{-1}$ $\Delta\varphi/\Delta T$	Lit.	$\text{J} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-1}$			$\text{kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$	
				$S_{\text{O}_2}$	$S_{\text{MO}}$	$S_{\text{O}^{2-}}^*$	$Q_{\text{O}^{2-}}^*$	$t_-$
$\text{O}_2   (\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{CaO})_{0,12}   \text{O}_2$ ; 159 Torr	1073	−0,460		259	> 134,9	40,7	< 0,96	1
$\text{O}_2   (\text{ZrO}_2)_{0,01}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,09}   \text{O}_2$ ; 159 Torr	1073	−0,492		259	> 149,1	34,5	< −5,3	1
				$S_{\text{X}_2}$	$S_{\text{MX}_2}$	$S_{\text{X}^+}^*$	$Q_{\text{X}^+}^*$	$t_-$
$\text{Cl}_2   \text{PbCl}_2   \text{Cl}_2$ ; 760 Torr	600	−1,29	22, 23	247,4	177	1,3	−29,5	1
$\text{Br}_2   \text{PbBr}_2   \text{Br}_2$ ; 760 Torr	600	−1,20	22, 23	271,0	203	19,5	−20,1	1
				$S_{\text{X}_2}$	$S_{\text{MX}_2}$	$S_{\text{M}^{2+}}^*$	$Q_{\text{M}^{2+}}^*$	$t_+$
$\text{Cl}_2   \text{AgCl}   \text{Cl}_2$ ; 760 Torr	623	−1,58	22	249,0	135,0	163	54,5	1
$\text{Br}_2   \text{AgBr}   \text{Br}_2$ ; 760 Torr	623	−1,42	22	272,5	152,2	153	46,0	1

Tab. 1. Überführungsentropien  $S_i^*$  und Überführungswärmen  $Q_i^*$  der beweglichen Ionen in stabilisiertem Zirkonoxid MO und in den Salzen  $\text{MX}_2 = \text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{AgCl}$  und  $\text{AgBr}$ . Die für die Berechnung dieser Größen notwendigen Entropien  $S_{\text{O}_2}$ ,  $S_{\text{Cl}_2}$  und  $S_{\text{Br}_2}$  sowie die Standardentropien  $S_{\text{MX}_2}$  (298 °K) sind den Tabellen von LANDOLT-BOERNSTEIN<sup>24</sup> entnommen. Die Entropiedifferenzen  $S_{\text{MX}_2}(T) - S_{\text{MX}_2}(298 \text{ °K})$  entstammen einer Zusammenstellung von KELLEY<sup>25</sup>. In der letzten Spalte wird angegeben, ob das entsprechende Mischoxid oder Salz ein Kationenleiter ( $t_- = 1$ ) oder ein Anionenleiter ( $t_+ = 1$ ) ist.

<sup>21</sup> M. I. TEMKIN u. A. W. CHOROSHIN, J. Phys. Chem. USSR **26**, 500 [1952].

<sup>22</sup> H. REINHOLD, Z. Anorg. Chem. **171**, 181 [1928].

<sup>23</sup> H. REINHOLD u. A. BLACHNY, Z. Elektrochem. **39**, 290 [1933].

<sup>24</sup> LANDOLT-BOERNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., II, 4, Springer-Verlag, Berlin 1961.

<sup>25</sup> K. K. KELLEY, US Bureau of Mines Bull. **584** [1960].

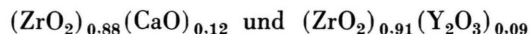
<sup>26</sup> R. E. HOWARD u. A. B. LIDIARD, Phil. Mag. **2**, 1462 [1957].

<sup>27</sup> C. WAGNER, Ann. Phys. **6**, 370 [1930].

<sup>28</sup> E. KOCH u. C. WAGNER, Z. Phys. Chem. B **38**, 295 [1937].

reinen Salzen im wesentlichen nur die auf Zwischen-gitterplätzen sitzenden Silberionen beweglich sind. In Bleichlorid und Bleibromid dagegen beruht die Stromleitung auf der Beweglichkeit der Anionenleerstellen<sup>29, 30</sup>.

Da das Vorzeichen der Überführungswärme der Sauerstoffionen nach Tab. 1 auch bei den beiden Mischoxiden



mit großer Wahrscheinlichkeit negativ ist und da die Sauerstoffionen um einige Größenordnungen

beweglicher sind als die Kationen und Elektronen<sup>8-11</sup>, folgt, daß die Sauerstoffionen über Sauerstoffionenleerstellen wandern. Dieser Befund steht im Einklang mit den Vorstellungen von WAGNER<sup>6</sup> über den Leitungsmechanismus in kubisch stabilisiertem Zirkonoxid und mit den aus röntgenographischen und pyknometrischen Dichtebestimmungen von HUND<sup>7</sup> folgenden Vorstellungen über den Fehlordnungstyp derartiger Mischoxide.

<sup>29</sup> W. SEITH, Z. Phys. **56**, 802 [1929]; **57**, 869 [1929].

<sup>30</sup> Z. GYULAI, Z. Phys. **67**, 812 [1931].

## Über die Kinetik der Wasserstoffpermeation durch Nickel

W. FISCHER

Physikalisches Laboratorium der AG. Brown, Boveri & Cie., Baden, Schweiz

(Z. Naturforschg. **22 a**, 1581—1586 [1967]; eingegangen am 1. Juni 1967)

The permeation rate of hydrogen through nickel foils of various thicknesses ( $6,7 \mu \leq d \leq 1,83 \text{ mm}$ ) has been measured in the temperature range  $423^\circ \text{K} \leq T \leq 1000^\circ \text{K}$ . The permeation rate  $P$  [ $\text{Mol H}_2 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ] under stationary conditions is inversely proportional to the thickness of the foil over the whole temperature range. The experimental results are fitted by the relation

$$P = (7,22 \cdot 10^{-7}/d) \cdot \exp(-52400/RT).$$

Diffusion constants  $D$  [ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ] have been determined by means of the time lag method and have been calculated from steady state permeation rates and from hydrogen solubility data. The results are in accordance within the limits of error.

It is concluded that the rate determining step for the permeation is diffusion of hydrogen in nickel. Surface reactions are very fast.

Die Kinetik der Permeation eines Gases durch einen Festkörper wird im Allgemeinfall sowohl durch die Volumendiffusion im Festkörper als auch durch die an den Oberflächen ablaufenden Vorgänge (Adsorption und Desorption, Dissoziation in Atome oder Ionen) bestimmt. In vielen Fällen jedoch ist entweder der eine oder der andere Vorgang geschwindigkeitsbestimmend. Zum Beispiel verlaufen beim Durchtritt eines Gases durch eine Kunststoffmembran die Oberflächenreaktionen viel schneller als die Diffusion<sup>1-4</sup>, während beim Durchtritt von Wasserstoff durch eine Palladiummembran unter gewissen experimentellen Bedingungen die Oberflächenreaktionen langsam verlaufen im Vergleich zur Diffusion<sup>5-7</sup>.

Obleich die Permeation von Wasserstoff durch Nickel von vielen Experimentatoren gemessen wurde, geht doch aus den bisher gewonnenen Meßdaten nicht eindeutig hervor, welcher Vorgang geschwindigkeitsbestimmend ist. BORELIUS und LINDBLOM<sup>8</sup> und LOMBARD<sup>9</sup> finden, daß die Menge des durchtretenden Wasserstoffs der Dicke des Nickels umgekehrt proportional ist. Die Dicken werden jedoch nur um maximal 50% variiert. Außerdem zeigt sich, daß die aus der Wasserstofflöslichkeit im Nickel und aus Permeationsmessungen verschiedener Autoren berechneten Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Nickel sehr nahe beieinander liegen (vgl. Abb. 4). Beide Befunde sprechen dafür, daß die Permeation im wesentlichen durch die Diffusion bestimmt wird.

<sup>1</sup> R. M. BARRER, Trans. Faraday Soc. **35**, 628 [1939].

<sup>2</sup> R. M. BARRER u. G. SKIRROW, J. Polymer Sci. **3**, 549 [1948].

<sup>3</sup> D. JESCHKE u. H. A. STUART, Z. Naturforschg. **16 a**, 37 [1961].

<sup>4</sup> A. S. MICHAELS, W. R. VIETH u. J. A. BARRIE, J. Appl. Phys. **34**, 1, 13 [1963].

<sup>5</sup> R. M. BARRER, Trans. Faraday Soc. **36**, 1235 [1940].

<sup>6</sup> A. FARKAS, Trans. Faraday Soc. **32**, 1667 [1936].

<sup>7</sup> P. A. SILBERG u. C. H. BACHMAN, J. Chem. Phys. **29**, 777 [1958].

<sup>8</sup> G. BORELIUS u. S. LINDBLOM, Ann. Phys. **82**, 201 [1927].

<sup>9</sup> V. M. LOMBARD, C. R. Acad. Sci. Paris **177**, 116 [1923].