

# Elektrochemische Untersuchung der chemischen Diffusion in Wüstite mit Hilfe eines oxidischen Festelektrolyten

H. Rickert und W. Weppner \*

Lehrstuhl für Physikalische Chemie, Universität Dortmund

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1849–1859 [1974]; eingegangen am 14. September 1974)

*Electrochemical Investigation of Chemical Diffusion in Wüstite Using a Solid Oxide Electrolyte*

Chemical diffusion measurements in wüstite were carried out with the help of the solid state galvanic cell



with doped  $ZrO_2$  as a solid electrolyte which exhibits practically pure conduction for oxygen ions. Starting from an initial homogeneous stoichiometry as given by  $\delta$ , the voltage  $E$  of the cell, i. e. the chemical potential of oxygen (or  $\delta$ ) in  $Fe_{1-\delta}O$  at the phase boundary with the electrolyte, was changed in small steps, corresponding to 3,5–15% of the whole stoichiometric range. The re-equilibration of the compound was observed by the current as a function of time. Alternatively, a small constant current was applied to the galvanic cell and the voltage between the wüstite and a reference electrode was measured. From the relaxation behaviour the chemical diffusion coefficient can be determined in several ways. The values are consistent with those calculated from tracer diffusion coefficients, the thermodynamic factor, which could be estimated from coulometric titration measurements, and a correlation factor of the order of 1. In contradiction to previous results with thermogravimetric methods the chemical diffusion coefficient increases with growing deviation from the ideal stoichiometry.

## 1. Einleitung

Der chemische Diffusionskoeffizient  $\tilde{D}$  ist eine geeignete Größe, um Ausgleichsvorgänge in festen binären Verbindungen zu beschreiben. Er hat sowohl praktische als auch theoretische Bedeutung. Neben der phänomenologischen Beschreibung von Transportvorgängen erlaubt er, andere kinetische sowie thermodynamische Daten einer gegebenen Verbindung zu überprüfen, da er zu Größen wie Ionenteilfähigkeit, Tracerdiffusionskoeffizient und thermodynamischer Faktor in Beziehung gesetzt werden kann. Beispielsweise für binäre Oxide wurde hier im Anschluß an eine vorangegangene Arbeit der Autoren<sup>1</sup> an Wüstit der chemische Diffusionskoeffizient als Funktion der Stöchiometrie und anderer Parameter auf elektrochemischem Wege unter Verwendung fester oxidischer Elektrolyte gemessen.

Messungen des chemischen Diffusionskoeffizienten als Funktion der Stöchiometrie liegen bisher für Übergangsmetalloxide nach der thermogravimetrischen<sup>2–11</sup> und der Leitfähigkeits-Methode<sup>3–5, 12–20</sup> vor. Dabei wurde, nachdem zuvor Homogenität oder in einem Fall<sup>11</sup> ein linearer Konzentrationsgradient der Eisenionen eingestellt war, der Sauerstoffpartial-

druck eines umgebenden  $H_2/H_2O$ - oder  $CO/CO_2$ -Gases durch Vorgabe eines neuen Mischungsverhältnisses sprunghaft geändert und die Gewichtsänderung bzw. Leitfähigkeit der Probe, die i. a. in empfindlicher Weise von der Stöchiometrie abhängt, als Funktion der Zeit gemessen.

Als störende Effekte treten besonders die der Volumendiffusion vorgelagerten Schritte, z. B. die Phasengrenzreaktion des Austausches von Sauerstoff zwischen der festen und der gasförmigen Phase auf. Aus den Untersuchungen an Wüstit<sup>2–7</sup> resultierte neben einer Diskrepanz der Ergebnisse je nach Autor bei gleicher Temperatur und Stöchiometrie um bis zu 2 Zehnerpotenzen, daß der chemische Diffusionskoeffizient mit wachsender Abweichung von der idealen Stöchiometrie abnimmt, während die aus Tracerdiffusionsdaten<sup>21–25</sup> berechneten Werte und die Vorstellung einer Leerstellendiffusion der Eisenionen ein umgekehrtes Verhalten erwarten lassen. Dieses hat bereits zu verschiedenen Spekulationen Anlaß gegeben, besonders im Zusammenhang mit der komplexen Defektstruktur des Wüstits<sup>26–29</sup>.

Galvanische Ketten mit festen Elektrolyten werden seit einigen Jahren außer zu thermodynamischen Messungen zunehmend zu kinetischen Untersuchun-

\* Auszug aus der Dissertation von W. Weppner, Universität Dortmund (Februar 1973).

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Rickert, Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Dortmund, D-4600 Dortmund-Hombruch, Postfach 500.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

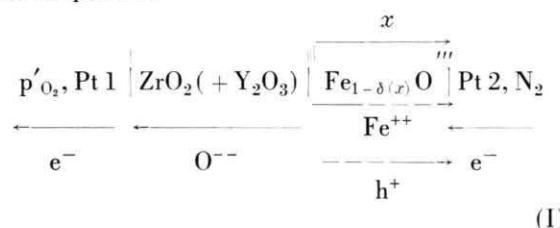
This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

gen angewandt<sup>30</sup>. Aus den Depolarisationsgeschwindigkeiten geeigneter galvanischer Festkörperzellen konnte der chemische Diffusionskoeffizient des Nickelsulfids<sup>31</sup> und später durch Weiß<sup>32</sup> der des Kupfersulfids bestimmt werden. Weiter wurden chemische Diffusionsexperimente an den Festelektrolyten  $\text{AgBr}$ <sup>33-35</sup> bzw. verschieden dotiertes  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{ThO}_2$ <sup>36</sup> durchgeführt. Die elektrochemische Methode erscheint auch für oxidische Verbindungen besonders geeignet und wird darum in der vorliegenden Arbeit zunächst exemplarisch auf Wüstit angewandt.

## 2. Das Meßprinzip

Als Grundelement der Versuchsanordnung zur elektrochemischen Messung des chemischen Diffusionskoeffizienten in Wüstit diente die galvanische Festkörperkette



mit dotiertem Zirkondioxid als festem Hilfselektrolyten für praktisch reine Sauerstoffionenleitung. Auf der einen Seite befand sich eine z. B. mit atmosphärischer Luft umspülte poröse Pt-Elektrode oder ein Metall/Metallocid-Gemisch zur Vorgabe eines bestimmten Sauerstoffpartialdruckes. Die andere Elektrode bestand aus dem zu untersuchenden überwiegend elektronenleitenden Metallocid, das von einer Inertgasatmosphäre umgeben war. Die galvanische Kette (I) besitzt die folgenden wichtigen thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften, von denen bei dem hier beschriebenen Verfahren Gebrauch gemacht wird:

Die thermodynamische Eigenschaft besteht darin, daß die EMK  $E$  der Kette ein Maß für die Differenz der chemischen Potentiale bzw. das Verhältnis der Aktivitäten des Sauerstoffs auf beiden Seiten des Elektrolyten ist. Bei praktisch reiner Sauerstoffionenleitung des Elektrolyten<sup>36</sup> besteht zwischen der EMK  $E$  und den chemischen Potentialen  $\mu_{\text{O}_2}$  und  $\mu_{\text{O}_2}''$  des Sauerstoffs an den beiden Phasengrenzen des Elektrolyten der bekannte Zusammenhang<sup>37, 38</sup>

$$E = (1/4 F) (\mu_{\text{O}_2}'' - \mu_{\text{O}_2}'), \quad (1)$$

wobei  $F$  die Faraday-Konstante bedeutet.

Wegen der bei idealem Verhalten gültigen Beziehung

$$\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}_2}^0 + RT \ln(p_{\text{O}_2}/p_{\text{O}_2}^0) \quad (2)$$

ist Gl. (1) gleichbedeutend damit, daß sich das Metallocid an der Phasengrenze dotiertes  $\text{ZrO}_2$ /Metallocid mit einer Atmosphäre des Sauerstoffpartialdruckes

$$\mu_{\text{O}_2}'' = \mu_{\text{O}_2}^0 \exp \{4 EF/RT\} \quad (3)$$

im Gleichgewicht befindet.  $\mu^0$  und  $p^0$  sind das chemische Potential bzw. der Partialdruck im Standardzustand.

Nach Gl. (3) kann man

1. über die EMK der Kette (I) bei offenem Stromkreis das Verhältnis der Sauerstoffpartialdrücke auf beiden Seiten des Elektrolyten messen, aber auch
2. durch Anlegen einer geeigneten Spannung an die Kette (I) ein bestimmtes Verhältnis der Sauerstoffpartialdrücke festlegen bzw. durch Vorgabe des Sauerstoffdrucks auf einer Seite des Festelektrolyten den auf der anderen Seite erzwingen. Gegebenenfalls müssen hier Fehler durch Polarisationserscheinungen berücksichtigt werden.

Die kinetische Eigenschaft der galvanischen Kette (I) besteht wegen der reinen Sauerstoffionenleitung des Elektrolyten darin, daß ein elektrischer Strom  $I$  durch die Zelle ein Maß für den Fluß  $J$  an Sauerstoff ist, der von einer auf die andere Seite der Kette transportiert, d. h., dem Metallocid entzogen oder hinzugefügt wird:

$$I = 4 J F, \quad (4)$$

wenn  $J$  in mol  $\text{O}_2/\text{sec}$  angegeben wird. Die Transportvorgänge in der galvanischen Kette sind für Wüstit schematisch unterhalb Kette (I) dargestellt, wobei berücksichtigt ist, daß neben den Defektelektronen überwiegend die Metallionen beweglich sind<sup>39</sup>.

Das Prinzip der Messungen besteht darin, ausgehend von einem geeigneten Anfangszustand die Spannung  $E$  oder den Strom  $I$  der Kette (I) systematisch zu ändern und die fallweise abhängige Variable als Funktion der Zeit  $t$  zu messen und hinsichtlich des Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  des Oxids zu analysieren. Für binäre Oxide ist innerhalb der Einphasengebiete das chemische Potential des Sauerstoffs oder des Metalls bzw. die Stöchiometrie in bestimmten Grenzen variabel.

Zweckmäßig wurde zunächst an Kette (I) eine Spannung  $E$  angelegt, bis sich homogen ein bestimmtes chemisches Potential des Sauerstoffs in der Probe einstellt, d. h., das Metalloxid wurde entsprechend Gl. (3) mit dem Sauerstoffpartialdruck  $p_O$  ins Gleichgewicht gebracht. Anschließend wurden verschiedene instationäre Ausgleichsvorgänge oder Relaxationen initiiert, die einen Diffusionsfluß an Ionen in der Probe zur Folge haben:

- Durch systematische Variation der Spannung der Kette, z. B. sprunghaft um den Betrag  $\Delta E$ , kann die Sauerstoffkonzentration im Oxid an der Phasengrenze mit dem Festelektrolyten geändert werden. Der Strom ist ein Maß für die Aufnahme bzw. Abgabe von Sauerstoff an der Phasengrenze  $ZrO_2$ /Metalloxid und im Falle überwiegender Kationenleitung, wie z. B. bei Wüsttit, damit ein Maß für die Zu- bzw. Abdiffusion des Metalls in der Verbindung an der Phasengrenze. Eine neue Stöchiometrie in der Probe wird als Funktion der Zeit eingestellt (Potentiostatische Messungen).
- Durch systematische Vorgabe der elektrischen Stromstärke, z. B. Einschalten eines konstanten Stromes, wird ein bestimmter Sauerstoff- oder Metalldiffusionsfluß aus dem oder in das Oxid an der Phasengrenze mit dem Elektrolyten erzwungen. Die Spannung ist ein Maß für die dazu erforderliche Sauerstoffkonzentration an dieser Stelle (Galvanostatische Messungen).

In beiden Fällen folgt aus der kinetischen Eigenschaft der Kette (I), daß Diffusionsflüsse in elektrische Ströme umgewandelt und gemessen werden können. Eine Änderung der Probendicke durch Anlagerung oder Abgabe von Sauerstoff ist vernachlässigbar, solange diese wesentlich kleiner als die Diffusionslänge  $\sqrt{2 \tilde{D} t}$  ist. Wichtig für alle Überlegungen ist, daß Wüsttit ein überwiegender Elektronenleiter ist. Andernfalls müßte die Methode geändert werden. Bei einem überwiegenden Elektronenleiter ist praktisch immer elektrochemisches Gleichgewicht der Elektronen durch die Probe hindurch eingestellt. Es stört nicht, daß sich der chemischen Diffusion, die aus gleichzeitigem Fluß von Eisenionen und Elektronen (bzw. Defektelektronen in entgegengesetzter Richtung) besteht, der zur Messung dienende Elektronenstrom überlagert.

### 3. Theorie

Bei praktisch unveränderlichem, am Diffusionsvorgang nicht teilnehmendem Sauerstoffteilgitter kann dieses als natürliches festes Bezugskoordinatensystem gewählt werden. Lokale Stöchiometrieunterschiede des Metall-Oxids, die z. B. durch Änderung der Spannung der galvanischen Kette (I) hervorgerufen werden, gleichen sich durch Wanderung des Metalls oder besser durch gleichzeitige Wanderung von Metallionen und Elektronen aus. Ein Maß hierfür ist der chemische Diffusionskoeffizient  $\tilde{D}$ , der auch als effektiver oder Interdiffusionskoeffizient bezeichnet wird<sup>38, 40-43</sup>:

$$\mathbf{j}_{Me} = -\tilde{D} \cdot \text{grad } c_{Me}, \quad (5)$$

$j_{Me}$  ist die Flußdichte und  $c_{Me}$  die Konzentration des Metalls.

Der Fluß des Metalls  $\mathbf{j}_{Me}$  setzt sich aus dem der Metallionen und dem der elektronischen Ladungsträger zusammen. Beide sind durch die Bedingung der Erhaltung der Elektroneutralität miteinander gekoppelt. Daraus ergibt sich ein Zusammenhang zwischen dem chemischen Diffusionskoeffizienten, dem sog. thermodynamischen Faktor  $\frac{\partial \ln a_{Me}}{\partial \ln c_{Me}}$  ( $a_{Me}$  = Aktivität des Metalls) und den Teilleitfähigkeiten bzw. den Komponentendiffusionskoeffizienten, die mit Hilfe der Nernst-Einstein-Relation aus den Teilleitfähigkeiten – auch bei nichtidealem Verhalten – berechnet werden<sup>1, 38</sup>.

Während chemische Diffusion beobachtet wird, wenn Aktivitätsgradienten der Teilchen vorliegen, wird die Bewegung radioaktiver Isotope ohne Vorhandensein eines lokalen Konzentrationsunterschiedes des Elements verfolgt. Aus solchen Messungen kann bei bekanntem Korrelationsfaktor der Komponentendiffusionskoeffizient ermittelt werden<sup>38</sup>, wodurch sich bei Kenntnis des thermodynamischen Faktors eine Vergleichsmöglichkeit mit dem gemessenen chemischen Diffusionskoeffizienten ergibt. Es besteht dann der folgende Zusammenhang

$$\tilde{D} = \left( \frac{\partial \ln a_{Me}}{\partial \ln c_{Me}} \Big/ f \right) D_{Tr, Me}. \quad (6)$$

$f$  ist der vom Diffusionsmechanismus und der Kristallstruktur abhängige Korrelationsfaktor<sup>44-49, 38</sup> der in bestimmten Fällen durch den Haven-Faktor<sup>53</sup>  $H_r$  bzw. den Haven-Faktor der chemischen Diffusion  $\tilde{H}_r$  zu ersetzen ist.

Der nach Gl. (6) für den Vergleich von Tracer- und chemischen Diffusionsmessungen notwendige thermodynamische Faktor  $\partial \ln a / \partial \ln c$  des Metalls bzw. des Sauerstoffs kann als Funktion der Stöchiometrie aus Coulometrischen Titrationskurven ermittelt werden. Nach Gl. (1) gilt bei festgehaltenen Versuchsbedingungen an der Bezugselektrode für die Änderung der EMK  $E$  als Funktion der Änderung des chemischen Potentials des Sauerstoffs bzw. Metalls im Metalloxid

$$\begin{aligned} dE &= \frac{1}{4F} d\mu_{O_2}(Me_{1-\delta}O) = \frac{1}{2F} d\mu_0(Me_{1-\delta}O) \\ &= -\frac{1-\delta}{2F} d\mu_{Me}(Me_{1-\delta}O). \end{aligned} \quad (7)$$

Die letzte Gleichheit folgt aus der Verwendung der Duhem-Gibbs-Gleichung für das Zweikomponentensystem  $Me_{1-\delta}O$ . Statt des chemischen Potentials kann die Aktivität verwendet werden, indem  $d\mu$  durch  $RT \ln a$  ersetzt wird. Daneben ist im Falle der überwiegend vorliegenden Kationenfehlordnung mit ungestörtem Anionenteilgitter die Konzentration des Metalls dem stöchiometrischen Verhältnis  $(1-\delta)$  proportional, so daß  $d\ln c = (1-\delta)^{-1} d\delta$  ist. Daraus folgt für den thermodynamischen Faktor des Metalls:

$$\frac{d\ln a_{Me}}{d\ln c_{Me}} = \frac{2F}{RT} \frac{dE}{d\delta}, \quad (8)$$

d. h., der thermodynamische Faktor der Metallkomponente ist dem Anstieg der Coulometrischen Titrationskurve proportional.

Zur Berechnung der makroskopischen elektrischen Meßgrößen als Funktionen der Zeit werden die unterschiedlichen Relaxationsprozesse separat betrachtet.

### a) Potentiostatische Messungen

Die an die im Gleichgewicht befindliche galvanische Kette (I) angelegte Spannung  $E$  wird zur Zeit  $t=0$  sprunghaft um den Betrag  $\Delta E$  geändert. Die dadurch nach Gl. (1) hervorgerufene spontane Änderung des chemischen Potentials des Sauerstoffs im Metalloxid an der Phasengrenze  $Me_{1-\delta}O$ /Festelektrolyt ( $x=0$ ) bedingt einen Konzentrationsabfall innerhalb des Oxids, aus dem ein Diffusionsstrom des Metalls resultiert, der sich wegen des Überganges der Sauerstoffionen in den oder aus dem dotierten  $ZrO_2$ -Festelektrolyten durch einen elektrischen

Strom  $I$  durch die Kette bemerkbar macht:

$$I = -z q F \tilde{D} \left. \frac{\partial c_{Me}}{\partial x} \right|_{x=0}. \quad (9)$$

$q$  ist der Querschnitt der gemeinsamen Grenzfläche des Metalloxids mit dem Zirkondioxid. Am Ende der Relaxation stellt sich die gesamte Metalloxid-Probe homogen auf das neue chemische Potential des Sauerstoffs, d. h., neue Stöchiometrie, ein.

Die Länge der Probe sei  $l$ ,  $c''$  die Konzentration des Metalls vor und  $c'$  die nach der Umschaltung im  $Me_{1-\delta}O$  an der Phasengrenze mit dem dotierten  $ZrO_2$ . Die Konzentration des Metalls wird jetzt nur noch mit  $c$  bezeichnet. Um die elektrische Stromstärke als Funktion der Zeit  $t$  zu berechnen, ist das 2. Ficksche Gesetz

$$\partial c(x, t) / \partial t = \tilde{D} \partial^2 c(x, t) / \partial x^2 \quad (10)$$

mit den Anfangs- und Randbedingungen

$$\begin{aligned} c(x=0, t) &= c' & \text{für } t > 0, \\ c(x, t=0) &= c'' & \text{für } 0 < x \leq l, \\ (\partial c / \partial x)_{x=l} &= 0 & \text{für } t > 0 \end{aligned} \quad (11)$$

zu lösen und in Gl. (9) einzusetzen.

Für kleine Zeiten  $t \ll l^2 / \tilde{D}$  gilt mit guter Näherung die Lösung für den unendlichen Halbraum<sup>50</sup>

$$I = \frac{z q F \sqrt{\tilde{D}(c' - c'')}}{\sqrt{\pi t}}, \quad t \ll l^2 / \tilde{D}. \quad (12)$$

Wird die Konzentration  $c' - c''$  über die während des Ausgleichsvorgangs insgesamt geflossene Ladungsmenge  $Q$  bestimmt,

$$c' - c'' = Q / z F V, \quad (13)$$

wobei  $V$  das Volumen der Probe ist, resultiert für kleine Zeiten  $t \ll l^2 / \tilde{D}$

$$I = \sqrt{\tilde{D} Q / l \sqrt{\pi t}}. \quad (14)$$

Für größere Zeiten  $t > 0,23 l^2 / \tilde{D} \approx l^2 / 4 \tilde{D}$  ergibt sich aus der allgemeinen Lösung<sup>51</sup> der DGl. (10) mit den Nebenbedingungen (11) mit einem Fehler < 1%

$$I = \frac{2 z q F \tilde{D} (c' - c'')}{l} \exp \left\{ -\frac{\tilde{D} \pi^2 t}{4 l^2} \right\} \left( t > \frac{l^2}{4 \tilde{D}} \right) \quad (15)$$

oder in logarithmierter Form und unter Verwendung des Ausdrucks (13) für die Konzentrationsdifferenz

$$\log I = \log \frac{2 \tilde{D} Q}{l^2} - \frac{1,071 \tilde{D}}{l^2} t \left( t > \frac{l^2}{4 \tilde{D}} \right). \quad (16)$$

Aus dem Abfall des Logarithmus des Stromes  $I$  mit der Zeit  $t$  lässt sich der chemische Diffusionskoeffizient  $\tilde{D}$  ohne Kenntnis der Konzentrationsdifferenz  $c' - c''$  oder Ladung  $Q$  bestimmen. Außerdem kann  $\tilde{D}$  aus dem Ordinatenabstand der Geraden im  $\log I - t$ -Diagramm ermittelt werden, wenn  $c' - c''$  oder  $Q$  (z. B. aus Coulometrischen Titrationskurven) bekannt ist.

### b) Galvanostatische Messungen

Durch Vorgabe eines durch die galvanische Kette (I) fließenden konstanten elektrischen Stromes  $I_0$  wird im Metalloxid an der Phasengrenze mit dem Festelektrolyten der Konzentrationsgradient des Metalls

$$\frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\frac{I_0}{z q F \tilde{D}} = -\frac{j_0}{\tilde{D}} \quad (17)$$

erzwungen. Um diesen aufrechtzuerhalten, ist eine ständige Erhöhung oder Erniedrigung der an die Zelle angelegten Spannung erforderlich, und zwar so lange, bis entweder eine Phasenänderung des Oxids eintritt oder der Sauerstoffdruck so niedrig oder hoch wird, daß elektronische Ladungsträger im dotierten  $ZrO_2$  einen merklichen Beitrag zum Stromtransport liefern.

Um die Spannung  $E$  der Kette (I) als Funktion der Zeit  $t$  zu berechnen, ist die Zeitabhängigkeit der Konzentration  $c$  des Metalls aus dem 2. Fickschen Gesetz (10) mit folgenden Nebenbedingungen

$$\begin{aligned} c(x, t=0) &= c'' & \text{für } 0 \leq x \leq l, \\ j \Big|_{x=0} &= -\tilde{D} \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = j_0 = \text{const} & \text{für } t \geq 0, \\ \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=l} &= 0 & \text{für } t > 0 \end{aligned} \quad (18)$$

zu ermitteln, wenn als Ausgangssituation wie oben diejenige benutzt wird, bei der sich die gesamte Metalloxid-Probe durch potentiostatische Spannungsvorgabe homogen mit einem geeigneten Sauerstoffdruck im Gleichgewicht befindet.

Aus der Lösung der DGL. (10) – (18)<sup>52</sup> ergibt sich für  $x = 0$  und näherungsweise für kleine Zeiten  $t \ll l^2/\tilde{D}$

$$c(0, t) = c'' + 2 j_0 \sqrt{t} / \sqrt{\tilde{D} \pi} \quad (t \ll l^2/\tilde{D}) \quad (19)$$

Mit Gl. (19) ist die zeitliche Änderung der Konzentration des Metalls im Metalloxid an der Phasengrenze mit dem Elektrolyten angegeben. Die als

Funktion der Zeit meßbare Spannung  $E$  der Kette (I) ist jedoch ein Maß für die Aktivität des Sauerstoffs bzw. Metalls an dieser Stelle. Den Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Aktivität liefert die durch Coulometrische Titration beobachtbare Abhängigkeit der Spannung  $E$  von der Stöchiometrie  $\delta$ . Da  $d\delta/dc(x=0)$  das negative Molvolumen  $V_M$  ist, ergibt sich aus Gl. (19) für die Änderung der Spannung der galvanischen Kette (I) mit der Wurzel aus der Zeit  $t$ :

$$\frac{dE}{d\sqrt{t}} = -V_M \frac{2 j_0}{\sqrt{\tilde{D} \pi}} \frac{dE}{d\delta} \quad (20)$$

bzw., wenn der Teilchenfluß  $j_0$  durch die elektrische Stromstärke  $I_0 = z q F j_0$  ausgedrückt wird,

$$\frac{dE}{d\sqrt{t}} = -\frac{2 I_0 V_M}{z q F \sqrt{\tilde{D} \pi}} \frac{dE}{d\delta}. \quad (21)$$

Hieraus kann der chemische Diffusionskoeffizient  $\tilde{D}$  ermittelt werden.

Für große Zeiten ist die galvanostatische Methode zur Analyse von Diffusionskoeffizienten nicht mehr geeignet, da – abgesehen von den bereits erwähnten Phasenänderungen des Oxids – die zeitliche Änderung der Konzentration  $c$  an der Stelle  $x=0$  von der Größe des Diffusionskoeffizienten unabhängig wird.

Neben der Variation der Anfangsbedingungen und der Vorgabe von Spannung bzw. Strom besteht die Möglichkeit, sowohl bei den potentiostatischen als auch den galvanostatischen Messungen die Geometrie des Versuchsaufbaus der galvanischen Kette zu ändern, z. B. das Oxid, den Elektrolyten und die Elektroden zylindrisch anzuordnen. Es ergeben sich dann andere Lösungen des Diffusionsproblems, die ebenfalls hinsichtlich des Diffusionskoeffizienten auswertbar sind.

## 4. Experimentelles

Der Versuchsaufbau der galvanischen Kette ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Als Festelektrolyt diente der flache Boden eines einseitig geschlossenen Rohres aus  $ZrO_2$ , das mit 16,9 Gew.-%  $Y_2O_3$  dotiert war (Lieferfirma: Zircoa, Zirconium Corporation of America, Cleveland, Ohio). Der äußere Durchmesser betrug etwa 1 cm, die Wandstärke 0,16 cm. In einigen Fällen wurden zu Vergleichsmessungen mit größeren Oxidproben auch Rohre von 2 cm äußerem Durchmesser verwendet. Die Innenseite des Bo-

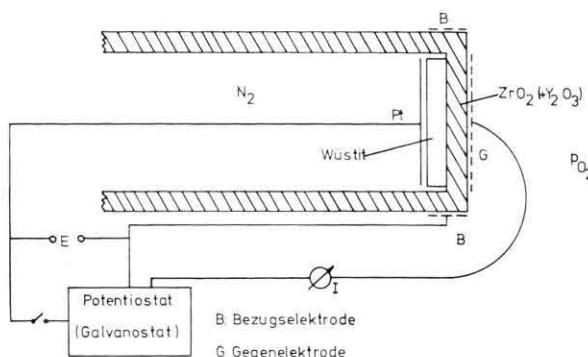


Abb. 1. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Messung des chemischen Diffusionskoeffizienten von Wüstit.

dens wurde sorgfältig plangeschliffen, und die Proben wurden mittels eines durch ein Keramik-Rohr und einen Quarzstempel übertragenen Federdrucks fest und gleichmäßig im Innern gegen die Stirnfläche des Zirkondioxidrohres gepreßt. Bei den verwendeten Temperaturen besitzt Wüstit eine ausreichende Plastizität, so daß auch hierdurch ein guter Kontakt mit dem Festelektrolyten zustande kommt. Der Innenraum des Rohres und damit die Umgebung der Probe wurde mit nachgereinigtem Stickstoff gefüllt und konnte vollständig abgeschlossen werden. Dadurch wird ein nichtelektrolytischer Transport von Sauerstoff zu oder von der Oxid-Probe über die Gasphase unterbunden. In einigen Fällen wurde unter sonst gleichen Verhältnissen statt des Rohres auch ein Tiegel verwendet, der noch im heißen Teil des Ofens durch eine flüssige Glasdichtung abgeschlossen war.

Gegen- und Bezugselektrode wurden aus porösem Platin (Polierplatin 414, Degussa) hergestellt, die von atmosphärischer Luft mit dem Sauerstoffpartialdruck 0,21 atm umspült wurden. Die Gegenelektrode wurde kreisscheibenförmig mit nahezu gleichem Durchmesser gegenüber der Probe auf der äußeren Bodenfläche des Elektrolytropfes angeordnet. Die Bezugselektrode umschloß diese ringförmig auf den Seitenflächen des Rohres nahe dem Boden mit einer Breite von etwa 0,4 cm. Als Zuleitung wurden Platindrähte verwendet. Der Kontakt zum Wüstit wurde über ein Platinblech hergestellt, um Veränderungen der Planität der Oberfläche der Probe und chemische Reaktionen mit dem Quarzstempel zu vermeiden. Die Temperaturmessung erfolgte durch ein in unmittelbarer Nähe der galvanischen Kette angebrachtes Pt-Pt-10%-Rh-Thermoelement.

Zur Präparation der Wüstitproben wurden als Ausgangssubstanzen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Pulver und Eisenpulver, beide von Koch-Light Lab. Ltd. (Colnbrook, Bucks., England) verwendet. Diese Präparate wurden in

dem bei höheren Temperaturen dem Wüstit entsprechenden Verhältnis sorgfältig gemischt und frei von Bindemittelzusätzen unter einem Druck von mindestens  $12,5 \text{ t/cm}^2$  zu Tabletten von 0,6 bis 1 cm Durchmesser gepreßt und bei Temperaturen zwischen 1100 und  $1150^\circ\text{C}$  mindestens 48 Stunden lang unter einem langsamem Strom gereinigten Stickstoffs gesintert. Ober- und Unterseiten der Tabletten wurden dann trocken mit Korund der Körnung 6/0 planparallel geschliffen. Die resultierenden Dicken  $l$  der verwendeten Wüstscheiben lagen zwischen 0,065 und 0,20 cm, so daß sich geeignete Diffusionszeiten  $\tau = l^2/\tilde{D}$  ergaben. Die Reinheit von Hämatit betrug  $\geq 99,995\%$ , die des Eisens 99,9%.

Arbeitstemperaturen bis zu  $1200^\circ\text{C}$  wurden mit einem im Falle der Elektrolytropf horizontalen und bei Verwendung von Tiegeln vertikal angeordneten elektrischen Widerstandsrohrofen erzeugt.

Die bei potentiostatischen Messungen an die galvanische Kette angelegte konstante Spannung wurde mittels eines Potentiostaten (Typ 1000 T, Lieferfirma: Jaissle, Stuttgart) vorgegeben. Der Potentialprung konnte durch Überlagerung der internen Sollspannung mit einer äußeren Spannung  $\Delta E$  über einen Quecksilberschalter erzeugt werden. Zur Messung der Stöchiometrieabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten wurde die sich nach dem vollständigen Ablauf einer Relaxationsmessung einstellende neue Stöchiometrie der Probe i. a. als Ausgangspunkt für eine weitere Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten gewählt. Der Prozeß wurde, z. B. in oxidierender Richtung nahe der sauerstoffarmen Phasengrenze des Wüstits beginnend, über die gesamte Stöchiometriebreite sukzessive durchgeführt und anschließend in reduzierender Richtung fortgesetzt. Der gesamte Vorgang wurde unter gleichen Bedingungen in beiden Richtungen vollständig wiederholt, um die Ergebnisse auf Reproduzierbarkeit zu überprüfen.

Der Potentiostat ließ sich für die galvanostatischen Messungen auch als Galvanostat verwenden.

## 5. Meßergebnisse und Auswertung

### Coulometrische Titration

Die zur Bestimmung des thermodynamischen Faktors und der Abhängigkeit der EMK  $E$  der Kette (I) von der stöchiometrischen Abweichung  $\delta$  durchgeführten coulometrischen Titrationen sind in Abb. 2 dargestellt. Sie wurden dadurch ermittelt, daß dem Wüstit über den Elektrolyten mit Stromdichten von  $0,05 - 1 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  galvanostatisch Sauerstoff entzogen oder hinzugefügt wurde. Erforderliche Kor-

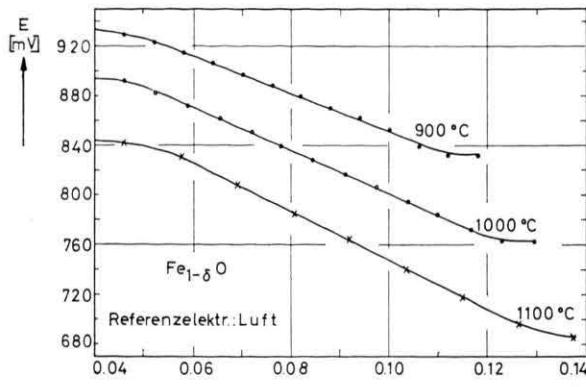


Abb. 2. Abhängigkeit der EMK  $E$  der galvanischen Kette (I) von der stöchiometrischen Abweichung  $\delta$  (Coulometrische Titrationskurven) bei  $T=900, 1000$  und  $1100^\circ\text{C}$ .

rekturen ergaben sich aus der Drift der EMK ohne Stromfluß durch die Kette. Der Verlauf erweist sich in weiten Grenzen des Wüstite-Einphasengebietes innerhalb der Meßgenauigkeit als linear. Damit ist in diesem Bereich der thermodynamische Faktor konstant. Aus den Steigungen der Geraden errechneten sich nach Gl. (8) für die angegebenen Stöchiometrieintervalle und Temperaturen die in Tab. 1 angegebenen Werte.

Tab. 1. Änderung der EMK  $E$  mit der Stöchiometrie  $\delta$ , thermodynamischer Faktor  $d \ln \alpha_{\text{Fe}}/d \ln c_{\text{Fe}}$  und erforderliche Ladung  $Q$  zur Änderung der EMK der Kette (I) um 1 mV bei Betrachtung einer ursprünglichen Probenmasse von 1 g innerhalb der Stöchiometrieintervalle  $\Delta\delta$  für die Temperatur  $T$ .

$T^\circ\text{C}$	$\Delta\delta$	$dE/d\delta$ [V]	$d \ln \alpha_{\text{Fe}}/d \ln c_{\text{Fe}}$	$Q$ [Asec] [mV·g]
900	0,055–0,100	–1,51	29,79	1,779
1000	0,052–0,113	–1,75	31,91	1,535
1100	0,057–0,126	–1,94	32,75	1,385

#### Potentiostatische Relaxationen

In Abb. 3 sind für  $\delta \approx 0,09$  und  $T = 1000^\circ\text{C}$  mehrere typische chronoamperometrische Relaxationskurven mit dem Potentialsprung  $\Delta E$  als Parameter dargestellt. Bei einer Stöchiometrieabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten ist ein möglichst kleines  $\Delta E$ -Intervall anzustreben. Es wurden deshalb Spannungsänderungen zwischen 5 und maximal 20 mV verwendet. Dies entspricht bei  $1000^\circ\text{C}$  einer Änderung der Stöchiometrie um 3,5 bis 15% der gesamten Phasenbreite des Wüstits.

Die Relaxationskurven waren unabhängig davon, ob in oxidierender oder in reduzierender Richtung gemessen wurde.

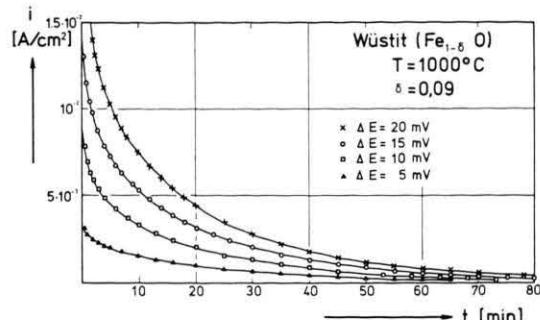


Abb. 3. Potentiostatische Relaxationen für mehrere Potentialsprünge zwischen 5 und 20 mV bei  $\delta = 0,09$  und  $T = 1000^\circ\text{C}$ .

In Abb. 4 ist für kurze Zeiten die Abklingkurve für eine Wüstitprobe von 0,148 cm Dicke und 0,47 cm Durchmesser bei einer mittleren stöchiometrischen Abweichung  $\delta = 0,106$  und der Tempe-

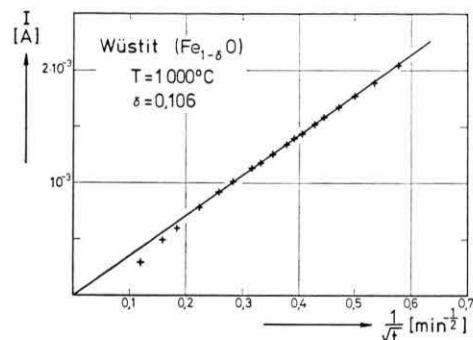


Abb. 4. Abklingvorgang des elektrischen Stromes  $I$  als Funktion von  $t^{-1/2}$  für kurze Zeiten ( $\delta = 0,106$ ,  $T = 1000^\circ\text{C}$ ).

tur  $T = 1000^\circ\text{C}$  in der Darstellung des Stromes als Funktion von  $1/\sqrt{t}$  aufgetragen. Die Änderung der Spannung bestand in einer Erhöhung um  $\Delta E = 20$  mV. Die nach Ablauf des gesamten Relaxationsvorganges insgesamt durch den Elektrolyten transportierte Ladung betrug 3,9 Asec. In Übereinstimmung mit Gl. (12) bzw. (14) ergibt sich für Zeiten  $t$  zwischen 2,5 und 20 min mit guter Genauigkeit eine Gerade. Für noch kleinere Zeiten liegen die gemessenen Werte unterhalb der theoretisch erwarteten. Aus dem Anstieg der Geraden resultiert für den chemischen Diffusionskoeffizienten ein Wert von  $\tilde{D} = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  (für  $t < 20$  min). Für größere Zeiten macht sich der Einfluß der endlichen Probendicke bemerkbar, und der Strom nimmt rascher ab, als bei halbunendlicher Probendimension zu erwarten wäre. Für Zeiten  $t > l^2/4\tilde{D} \approx 25$  min zeigt sich, wie aus Abb. 5 deutlich wird, ein expo-

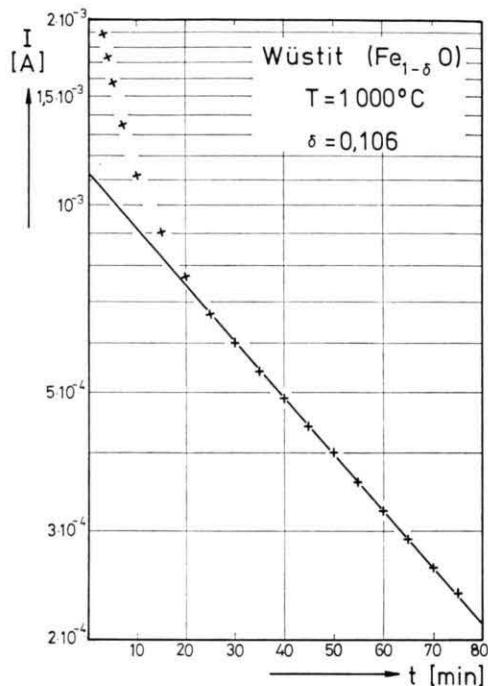


Abb. 5. Logarithmische Darstellung des elektrischen Stromes  $I$  als Funktion der Zeit ( $\delta = 0,106$ ,  $T = 1000^\circ\text{C}$ ).

nentieller Abfall des Stromes mit der Zeit, wie es nach Gl. (16) erwartet wird. Aus dem Anstieg der in Abb. 5 dargestellten Geraden ergibt sich der chemische Diffusionskoeffizient zu  $\tilde{D} = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  ( $t > 25 \text{ min}$ ) und aus dem Ordinatenabschnitt  $\tilde{D} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ . Die drei auf verschiedene Weise erhaltenen Werte stimmen also gut miteinander überein.

Die auf gleiche Weise aus dem Verlauf der in Abb. 3 dargestellten Kurven resultierenden chemischen Diffusionskoeffizienten zeigen keine systematische Abhängigkeit von der Spannungsänderung. Sie sind innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von  $\Delta E$ .

Messungen mit verschiedenen Probendicken führen zu gleichen chemischen Diffusionskoeffizienten.

Von besonderem Interesse ist die Abhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten von der Stöchiometrie, da sich hier die bisher gemessenen und aus Tracer-Messungen berechneten Daten sehr deutlich voneinander unterscheiden. In den Abb. 6 bis 8 sind die gemessenen chemischen Diffusionskoeffizienten als Funktion der Stöchiometrie für die Temperaturen 900, 1000 und 1100 °C aufgetragen. Die Ergebnisse zeigen trotz der Streuung, daß der chemische Diffusionskoeffizient mit wachsender stö-

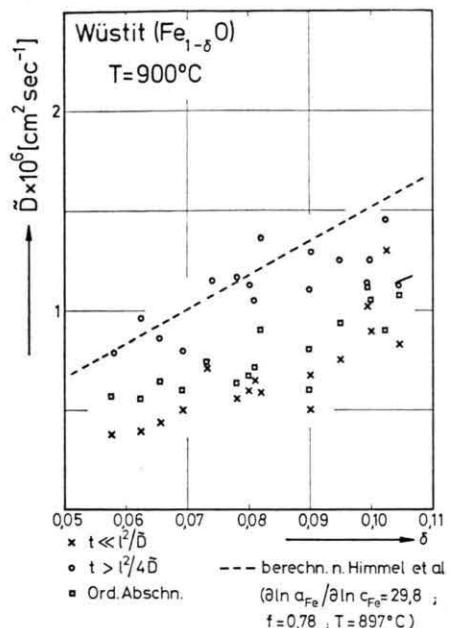


Abb. 6

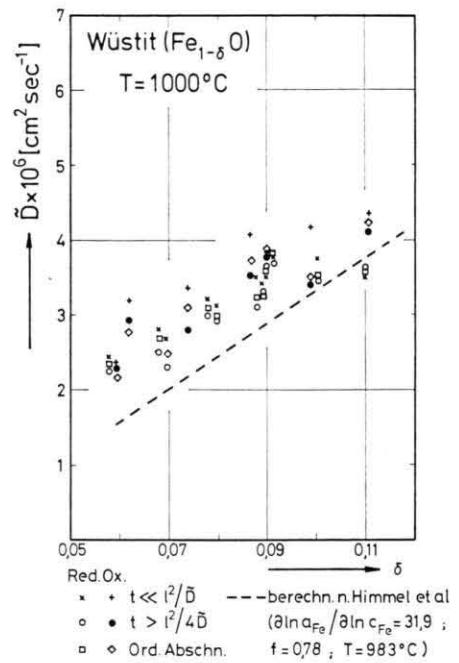


Abb. 7

chiometrischer Abweichung, d. h. zunehmender Leerstellenkonzentration, ansteigt.

Im Bereich zwischen 900 und 1100 °C sind die gewonnenen Ergebnisse für drei verschiedene Stöchiometrien  $\delta$  in Abb. 9 als Funktion der Tempera-

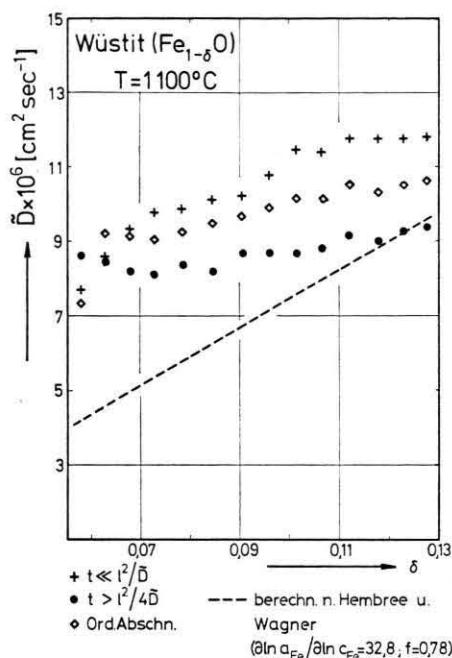


Abb. 8

Abb. 6–8. Chemischer Diffusionskoeffizient von Wüstit als Funktion der stöchiometrischen Abweichung. Die unterbrochenen Linien stellen die aus Tracerdiffusionsdaten mit  $f = 0,78$  und den in Tab. 1 angegebenen Daten für  $d \ln a_{Fe}/d \ln c_{Fe}$  berechneten Werte dar.  $T = 900, 1000$  und  $1100^{\circ}C$ .

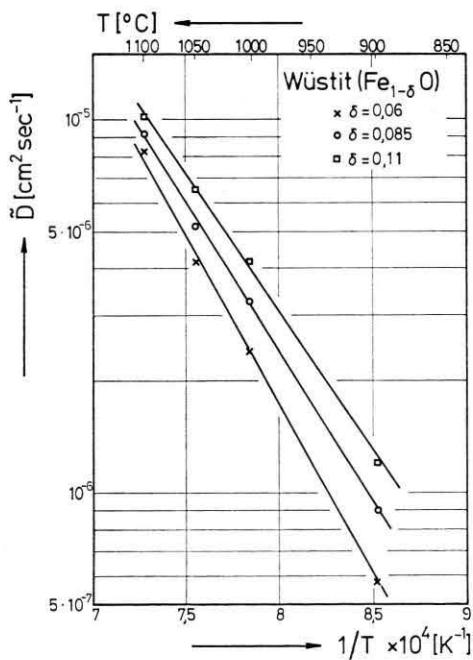


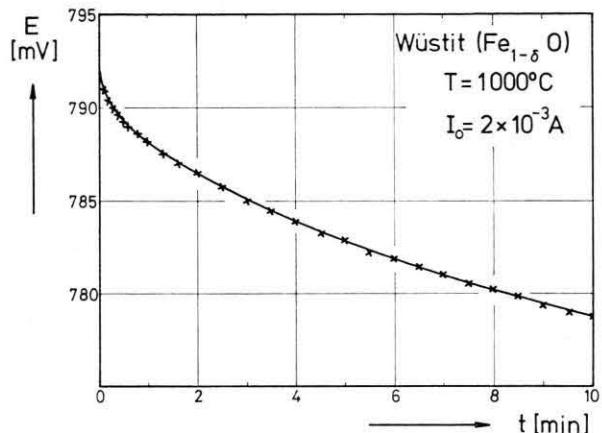
Abb. 9. Temperaturabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten von Wüstit für drei verschiedene Stöchiometrien.

tur aufgetragen. Numerisch ergibt sich

$$\begin{aligned}\tilde{D} &= 32,3 \exp \{ -174 \text{ kJ}/RT \} \quad (\delta = 0,06), \\ \tilde{D} &= 6,5 \exp \{ -154 \text{ kJ}/RT \} \quad (\delta = 0,085), \\ \tilde{D} &= 2,5 \exp \{ -141 \text{ kJ}/RT \} \quad (\delta = 0,11), \\ R &= 8,3166 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

#### Galvanostatische Messungen

Eine Reihe von Experimenten wurde ebenfalls durchgeführt, um die chronopotentiometrische Verfahrensweise als Methode zur Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten nachzuprüfen. In Abb. 10 ist für einen typischen Fall die Spannung  $E$

Abb. 10. Zeitliche Änderung der EMK  $E$  der Kette (I) bei galvanostatischer Vorgabe des elektrischen Stromes  $I_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ A}$  bei  $T = 1000^{\circ}C$ .

der Kette (I) als Funktion der Zeit aufgetragen, nachdem bei  $t = 0$  galvanostatisch die Stromstärke  $I_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ A}$  vorgegeben wurde. Der Durchmesser der Wüstite-Tablette betrug bei dem dargestellten Experiment 0,55 cm, die Temperatur  $T = 1000^{\circ}C$  und die stöchiometrische Abweichung lag im Mittel über dem ausgewerteten Zeitintervall bei  $\delta = 0,107$ . Entsprechend dem parabolischen Verlauf der Kurve ergibt sich durch Auftragung der Spannung  $E$  gegen die Wurzel aus der Zeit  $t$  in Abb. 11 eine Gerade entsprechend Gleichung (21). Aus der Steigung der Geraden ergibt sich der chemische Diffusionskoeffizient zu  $\tilde{D} = 4,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ . Dieser Wert stimmt hinreichend gut mit denen überein, die nach der chronoamperometrischen Arbeitsweise gewonnen wurden. Bis zu Strömen von  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ A}$  wurde innerhalb der Fehlergrenzen keine systematische Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der verwendeten Stromstärke beobachtet.

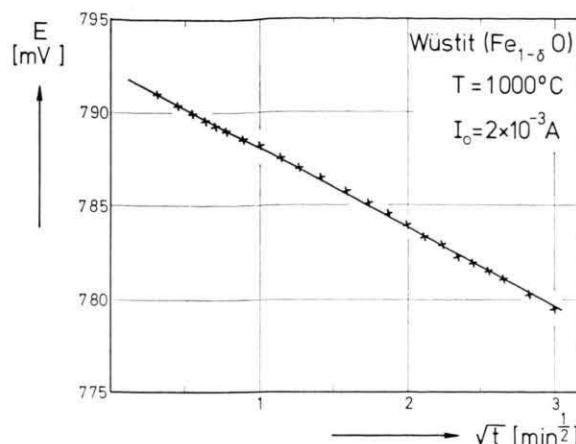


Abb. 11. EMK  $E$  der Kette (I) als Funktion der Wurzel aus der Zeit  $t$  bei galvanostatischer Vorgabe des elektrischen Stromes  $I_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ A}$  bei  $T = 1000^\circ \text{C}$ .

## 6. Diskussion

Durch die besondere Anordnung einer Bezugselektrode wird vermieden, daß der volle Potentialabfall  $IR$  innerhalb des Elektrolyten zwischen der Meß- und der Gegenelektrode beim Fluß eines elektrischen Stromes  $I$  als Teil der galvanischen Kette aufgezwungenen Spannung mitgemessen und damit die zur Sauerstoffaktivitätsänderung im Wüstit führende tatsächliche Änderung der Spannung erniedrigt wird. Für die erste Zeit mit hohen elektrischen Stromdichten bei potentiostatischen Relaxationen ist jedoch häufig auch ein kleiner Anteil des  $IR$ -Spannungsabfalles als Beitrag zur EMK zwischen der Meß- und der Bezugselektrode beobachtbar, so daß hieraus die Abweichung vom linearen Verhalten im  $I - t^{-1/2}$ -Diagramm während der Anfangsperiode erklärbar ist. Bei galvanostatischen Messungen ergibt sich bei hohen Stromstärken wegen des  $IR$ -Abfalls nach dem Einschalten eine kleine sprunghafte Änderung der EMK.

Zur Präparation des Wüstits wurden sehr reine Substanzen verwendet. Es ist aber auch bekannt<sup>53</sup>, daß sich die Transporteigenschaften des Wüstits gegenüber Verunreinigungen tolerant verhalten.

Als störender Faktor kann sich allgemein die Doppelschichtaufladung, besonders an der Phasengrenze Wüstit/Festelektrolyt, auswirken. Dieser Effekt spielt aber keine maßgebende Rolle, da die Meßergebnisse für den chemischen Diffusionskoeffizienten innerhalb der Genauigkeit unabhängig von der Schichtdicke sind. Außerdem sind Doppelschicht-

kapazitäten mit den aus der während eines Relaxationsvorganges total geflossenen Ladung abschätzbar Werten erfahrungsgemäß kaum zu erwarten.

Über den Einfluß des Kontakts der Probe mit den benachbarten Phasen haben Untersuchungen von Taylor und Muan<sup>54</sup> ergeben, daß Platin in Wüstit nicht löslich ist, umgekehrt aber eine Löslichkeit von Eisen in Platin bis zu 13% bei 1300 °C besteht. Ebenso ist es möglich, daß sich Wüstit im Festelektrolyten löst, wodurch bei höheren Konzentrationen das Leitfähigkeitsverhalten des Zirkondioxids verändert werden kann<sup>55</sup>. Diese Erscheinung tritt jedoch erst nach einer hinreichend großen Zahl von Experimenten auf.

Die aus Tracerdiffusionsmessungen von Himmel, Mehl und Birchenall<sup>21</sup> sowie Hembree und Wagner<sup>24</sup> nach Gl. (6) als Funktion der Stöchiometrie berechneten Werte sind zum Vergleich ebenfalls in den Abb. 6 – 8 dargestellt. Die Steigungen der gemessenen Stöchiometriehängigkeiten des chemischen Diffusionskoeffizienten sind etwas geringer als die aus Tracerdaten berechneten. Für die Berechnungen wurde ein Korrelationsfaktor  $f = 0,78$  für einfache Leerstellendiffusion angenommen.

Gegenüber den bisherigen Messungen des chemischen Diffusionskoeffizienten in Wüstit, die alle auf einem Austausch von Sauerstoff zwischen einer  $\text{CO}/\text{CO}_2$ - oder  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre und der Probe beruhten, ergaben die hier nach der elektrochemischen Methode ohne Beteiligung einer Gasphase gewonnenen Ergebnisse wesentliche Unterschiede. Während thermogravimetrisch mit wachsender stöchiometrischer Abweichung auf eine Abnahme von  $\tilde{D}$  geschlossen wurde, ergab sich ein Anstieg des chemischen Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Defektkonzentration. Mit Ausnahme der Ergebnisse von Landler und Komarek<sup>6</sup>, die eine Korrektur für die Phasengrenzreaktionen Gas/Festkörper anbrachten, liegen die übrigen bisherigen Werte bei kleinen Abweichungen von der Stöchiometrie um einen Faktor 1 – 10 und bei großen Abweichungen um das 10- bis 50fache unterhalb der elektrochemisch erhaltenen Resultate. Eine mögliche Ursache liegt darin, daß die Geschwindigkeit der Sauerstoffübertragung aus  $\text{CO}_2$  an die Oberfläche des Wüstits mit steigender Sauerstoffaktivität  $a_0 = p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$  an der Oxidoberfläche bzw. im Gas abnimmt, wie von Grabke<sup>56</sup> gezeigt werden konnte.

Eine plausible Übereinstimmung liegt mit vorliegenden Tracerdiffusionsdaten vor. Wie aus den Abb.

6–8 hervorgeht, ist eine Zuordnung zwischen gemessenen chemischen und Tracerdiffusionskoeffizienten mit einem Korrelationsfaktor der Größenordnung 1 möglich. Genaue Kenntnisse über den Transportmechanismus in Wüsttit fehlen noch. Der Vergleich mit den Tracerdaten von Himmel, Mehl und Birchenall<sup>21</sup> würde bei allen Temperaturen ergeben, daß der Korrelationsfaktor mit wachsender Defektkonzentration zunimmt, in Übereinstimmung mit Überlegungen von Leroy, Beranger und La-

combe<sup>57</sup>. Hingegen würde aus neueren Tracermessungen von Chen und Peterson<sup>58</sup>, die eine geringere Stöchiometrieabhängigkeit des Tracerdiffusionskoeffizienten ergaben, eine Abnahme des Korrelationsfaktors mit wachsender Abweichung von der Stöchiometrie resultieren. Diese Möglichkeit wird unterstützt durch die Beobachtung der simultanen Diffusion verschiedener Fe-Isotope in Wüsttit durch Chen und Peterson<sup>58</sup> und Mößbauer-Untersuchungen durch Greenwood und Howe<sup>59</sup>.

- <sup>1</sup> W. F. Chu, H. Rickert u. W. Weppner, in: *Fast Ion Transport in Solids. Solid State Batteries and Devices* (W. van Gool, Hrsg.), North Holland Publ. Comp., Amsterdam-London 1973, S. 181.
- <sup>2</sup> R. L. Levin u. J. B. Wagner, *Trans. AIME* **233**, 159 [1965].
- <sup>3</sup> P. E. Childs u. J. B. Wagner, in: *Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperatures* (G. R. Belton, W. L. Worrel, Hrsg.), Plenum Press, New York, London 1970, S. 269.
- <sup>4</sup> P. E. Childs, L. W. Laub u. J. B. Wagner, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **19**, 29 [1972].
- <sup>5</sup> J. B. Wagner, in: *Mass Transport in Oxides* (J. B. Wachtman, Jr., A. D. Franklin, Hrsg.), NBS Spec. Publ. 296, Washington 1968, S. 65.
- <sup>6</sup> P. F. J. Landler u. K. L. Komarek, *Trans. AIME* **236**, 138 [1966].
- <sup>7</sup> C. T. Fujii u. R. A. Meussner, *NRL Report* **1967**, 27.
- <sup>8</sup> C. D. Wirkus, M. F. Berard u. D. R. Wilder, *J. Amer. Ceram. Soc.* **50**, 113 [1967].
- <sup>9</sup> M. F. Berard, C. D. Wirkus u. D. R. Wilder, *J. Amer. Ceram. Soc.* **51**, 643 [1968].
- <sup>10</sup> R. H. Campbell, Ph. D. Thesis, Arizona State University, 1968.
- <sup>11</sup> S. Mrowec, Inst. of Materials Science, Krakow, private Mitteilung.
- <sup>12</sup> H. Dünwald u. C. Wagner, *Z. phys. Chem. B* **24**, 53 [1934].
- <sup>13</sup> D. G. Thomas u. J. J. Lander, *J. Chem. Phys.* **25**, 1136 [1956].
- <sup>14</sup> J. B. Price u. J. B. Wagner, *Z. phys. Chem. N.F.* **49**, 257 [1966].
- <sup>15</sup> L. C. Walters u. R. E. Grace, *J. phys. Chem. Solids* **28**, 245 [1967].
- <sup>16</sup> R. H. Campbell, W. J. Kass u. M. O'Keefe, in: *Mass Transport in Oxides* (J. B. Wachtman, A. D. Franklin, Hrsg.), NBS Spec. Publ. 296, Washington 1968, S. 173.
- <sup>17</sup> J. S. Sheasby, W. W. Smeltzer u. A. E. Jenkins, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 338 [1968].
- <sup>18</sup> R. Morlotti, *Z. Naturforsch.* **24a**, 441 [1969].
- <sup>19</sup> W. L. George u. R. E. Grace, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 889 [1969].
- <sup>20</sup> J. Deren, Z. M. Jarzebski, S. Mrowec u. T. Walec, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Chim.* **19**, 153 [1971].
- <sup>21</sup> L. Himmel, R. F. Mehl u. C. E. Birchenall, *Trans. AIME* **197**, 827 [1953].
- <sup>22</sup> P. Desmarestaux u. P. Lacombe, *Mem. Sci. Rev. Met.* **60**, 899 [1963].
- <sup>23</sup> P. Desmarestaux, J. Bocquet u. P. Lacombe, *Bull. Soc. chim. France* **15**, 1106 [1965].
- <sup>24</sup> P. Hembree u. J. B. Wagner, *Trans. AIME* **245**, 1547 [1969].
- <sup>25</sup> R. E. Carter u. F. D. Richardson, *Trans. AIME* **200**, 1244 [1954].
- <sup>26</sup> M. O'Keefe, in: *The Chemistry of Extended Defects in Non-metallic Solids* (L. Eyring, M. O'Keefe, Hrsg.), North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, London 1970, S. 609.
- <sup>27</sup> F. Koch u. J. B. Cohen, *Acta Cryst.* **25 B**, 275 [1969].
- <sup>28</sup> W. L. Roth, *Acta Cryst.* **13**, 140 [1960].
- <sup>29</sup> F. Smuts, *J. Iron Steel Inst.* **204**, 236 [1966].
- <sup>30</sup> H. Rickert in: *EMF-Measurements in High-Temperature Systems* (C. B. Alcock, Hrsg.), The Institute of Mining and Metallurgy, London 1968, S. 59.
- <sup>31</sup> S. Mrowec u. H. Rickert, *Z. phys. Chem. N. F.* **36**, 329 [1963].
- <sup>32</sup> K. Weiss, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **73**, 338 [1969].
- <sup>33</sup> K. Weiss, *Z. phys. Chem. N. F.* **59**, 242 [1968].
- <sup>34</sup> K. Weiss, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **73**, 344 [1969].
- <sup>35</sup> K. Weiss, *Electrochim. Acta* **16**, 201 [1971].
- <sup>36</sup> L. D. Burke, H. Rickert u. R. Steiner, *Z. phys. Chem. N. F.* **74**, 146 [1971].
- <sup>37</sup> C. Wagner, *Z. phys. Chem. B* **21**, 25 [1933].
- <sup>38</sup> H. Rickert, *Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe*, Springer-Verlag, Berlin 1973.
- <sup>39</sup> L. B. Pfeil, *J. Steel Inst.* **119**, 501 [1929].
- <sup>40</sup> K. Hauffe, *Reaktionen in und an festen Stoffen*, Springer-Verlag, Berlin 1966.
- <sup>41</sup> J. R. Manning, *Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals*, van Nostrand, Princeton, N. J. 1968.
- <sup>42</sup> P. G. Shewmon, *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill Book Comp., New York 1963.
- <sup>43</sup> R. J. Friauf in: *Physics of Electrolytes* (J. Hladik, Hrsg.) Bd. 1, Academic Press, London, New York 1972.
- <sup>44</sup> J. Bardeen u. C. Herring in: *Atom Movements*, Cleveland, Ohio, Amer. Soc. Metals **1951**, S. 87.
- <sup>45</sup> K. Compaan u. Y. Haven, *Trans. Faraday Soc.* **52**, 786 [1956].
- <sup>46</sup> A. D. LeClaire u. A. B. Lidiard, *Philos. Mag.* (8) **1**, 518 [1956].
- <sup>47</sup> K. Compaan u. Y. Haven, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1498 [1958].
- <sup>48</sup> J. R. Manning, *Phys. Rev.* **116**, 819 [1959].
- <sup>49</sup> A. D. LeClaire in: *Physical Chemistry*, Vol. 10 (W. Jost, Hrsg.), Academic Press, New York, London 1970, S. 261.
- <sup>50</sup> J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford Univ. Press, London 1967, S. 30.
- <sup>51</sup> J. Crank, l. c.<sup>50</sup>, S. 17.
- <sup>52</sup> H. S. Carslaw u. J. C. Jaeger in: *Conduction of Heat in Solids*, Clarendon Press, Oxford 1967, S. 112.
- <sup>53</sup> C. E. Birchenall in: *Mass Transport in Oxides* (J. B. Wachtman u. A. D. Franklin, Hrsg.), NBS Spec. Publ. 296, Washington 1968, S. 119.
- <sup>54</sup> R. W. Taylor u. A. Muan, *Trans. AIME* **224**, 550 [1962].
- <sup>55</sup> W. A. Fischer u. A. Hoffmann, *Arch. Eisenhüttenwes.* **28**, 771 [1957].
- <sup>56</sup> H. J. Grabke, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **69**, 49 [1965].
- <sup>57</sup> B. Leroy, G. Beranger u. P. Lacombe, *Lab. Met. Phys., Univ. Paris-S., Orsay, Konferenzbeitrag „Lattice Defects in Ionic Crystals“*, 2.–6. Juli 1973, Marseille, Frankreich.
- <sup>58</sup> W. K. Chen u. N. L. Peterson, *Arg. Nat. Lab., Argonne, Illinois, U.S.A., Konferenzbeitrag „Lattice Defects in Ionic Crystals“*, 2.–6. Juli 1973, Marseille, Frankreich.
- <sup>59</sup> N. N. Greenwood u. A. T. Howe in: *Reactivity of Solids*, 7th Int. Symp., Bristol, 17.–21. Juli 1972 (J. S. Anderson, M. W. Roberts u. F. S. Stone, Hrsg.), Chapman & Hall, London 1972, S. 240.