

IV. PUNKTFEHLORDNUNG UND DIFFUSION IN KOBALTOXIDEN

IV.1. Kobalt(II)oxid $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$

IV.1.1. Vorbemerkungen

Experimentelle Untersuchungen im Zusammenhang mit der Punktfehlordnung und den davon abhängigen Transporteigenschaften des Kobalt(II)oxids, die vom Autor selbst durchgeführt worden sind, bzw. an denen er beteiligt war, hatten die Kobalt-Tracerdiffusion, die chemische Diffusion bei der Fehlstellenrelaxation und die elektrische Leitfähigkeit, sowie die Thermokraft zum Gegenstand. Die dabei ermittelten Kobalttracerdiffusionsdaten wurden bereits im Rahmen einer ausführlichen Arbeit, in der neben diesen Daten auch die Punktfehlordnung, die Nichtstöchiometrie und die elektrische Leitung des $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ diskutiert wurden, veröffentlicht [189]. In dieser Arbeit erfolgte eine detaillierte quantitative Modellierung der Punktfehlordnung des Kobalt(II)oxids und der damit verknüpften Transporteigenschaften, die später im einzelnen besprochen werden wird. In Zusammenarbeit mit F. Morin wurde eine weitere Arbeit publiziert [2], in der über die Resultate von durch Morin angestellten Untersuchungen zur chemischen Diffusion im $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ berichtet wurde. Noch nicht ganz abgeschlossen sind zur Zeit die erwähnten Messungen zur elektrischen Leitfähigkeit und zur Thermokraft am Kobaltoxid, die in Hannover, ebenfalls in Zusammenarbeit mit Morin, durchgeführt werden. Einige Leitfähigkeitsdaten hieraus sind jedoch bereits in einem demnächst erscheinenden Übersichtsartikel über Punktfehlstellen und Transporteigenschaften binärer und ternärer Oxide [195] enthalten.

IV.1.2. Fehlordnungsgleichgewichte im $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$

Das Kobaltoxid $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ ist ein Halbleiter, der bei hohen Temperaturen und hohen Sauerstoffaktivitäten mit einem Kationenunterschuss δ auftritt. In genügend reinen Kristallen, wie sie hier vorausgesetzt werden, ist der Betrag der Stöchiometrieabweichung δ über die im Oxid eingestellten Punktfehlstellengleichgewichte durch die Werte der thermodynamischen Variablen Temperatur und Sauerstoffpotential eindeutig festgelegt. Wie bereits im theoretischen Teil dieser Arbeit erläutert worden ist, erlauben Analysen der Zusammenhänge zwischen Stöchiometrieabweichung δ , elektrischen Teilleitfähigkeiten σ_i , Kationentracerdiffusionskoeffizienten D_{Co}^* oder Anionentracerdiffusionskoeffizienten D_{O}^* und dem chemischen Potential des Sauerstoffs μ_{O_2} (oder auch der Sauerstoffaktivität a_{O_2}), Rückschlüsse auf die im $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ eingestellten Punktfehlstellengleichgewichte. Dadurch ist es vom Prinzip her möglich, ein zur Beschreibung der vorliegenden Punktfehlstellengleichgewichte geeignetes Fehlordnungsmodell zu ermitteln.

Aus der Literatur stehen hierzu die Ergebnisse zahlreicher Arbeiten zur Verfügung, die sich direkt oder indirekt mit den Punktfehlstellengleichgewichten im homogenen $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ beschäftigen. Zum Zeitpunkt der Abfassung des Manuskriptes von [189] waren Daten als Funktion der thermodynamischen Variablen für homogenes Kobaltoxid zur Stöchiometrie [170,171,196—205], zur elektrischen Leitung [170,171,199,204,206—211], zur Kationentracerdiffusion [59,196,211—217] und zur Anionentracerdiffusion [120,218,219], sowie die eigenen Kationentracerdiffusionsdaten verfügbar. Alle diese Daten wurden bei der später im einzelnen zu erläuternden Aufstellung eines Fehlordnungsmodells für das Kobaltoxid CoO berücksichtigt.

Zusätzlich sind inzwischen noch weitere Datensätze veröffentlicht worden, bzw. werden demnächst zur Verfügung stehen. Für die Nichtstöchiometrie (bei 1000 und 1100 °C) sind dies coulometrische Titrationsdaten von Hölscher [220], für die elektrische Leitfähigkeit Messergebnisse von Logothetis und Park [221], Sossa et al. [182] und vom Autoren selbst [222] und für die Kationentracerdiffusion Daten von Chen und Peterson [223].

Eine Sichtung der zitierten Arbeiten zu Stöchiometrie, elektrischer Leitung, Kationen- und Anionendiffusion zeigt, daß sich diese meistens nur auf Bereiche hoher Sauerstoffaktivitäten innerhalb des Existenzbereichs von $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ beschränken. Zum Zeitpunkt der Aufstellung des hier diskutierten Fehlordnungsmodells lagen im Bereich niedriger Sauerstoffaktivitäten nur Stöchiometrieangaben für 1200 °C aufgrund coulometrischer Titrations von Sockel und Schmalzried [200] vor, sowie spezifische elektrische Leitfähigkeitsdaten von Tannhauser und Mitarbeitern [171,210], die jedoch, besonders im Bereich kleiner Sauerstoffaktivitäten, voneinander abweichen. Zusätzlich standen noch Leitfähigkeitswerte von Bransky und Wimmer [204] zur Verfügung, die infolge fehlender Geometrieangaben jedoch nicht direkt mit den vorher genannten Daten vergleichbar sind. Zusammen mit den eigenen Kationentracerdiffusionsdaten bildeten diese Literaturdaten die Grundlage für die Analyse der Punktfehlstellengleichgewichte im Kobaltoxid.

In Bild 7 sind sämtliche zur Zeit verfügbaren Literaturdaten zur Nichtstöchiometrie des Kobalt(II)oxids zusammengestellt worden.

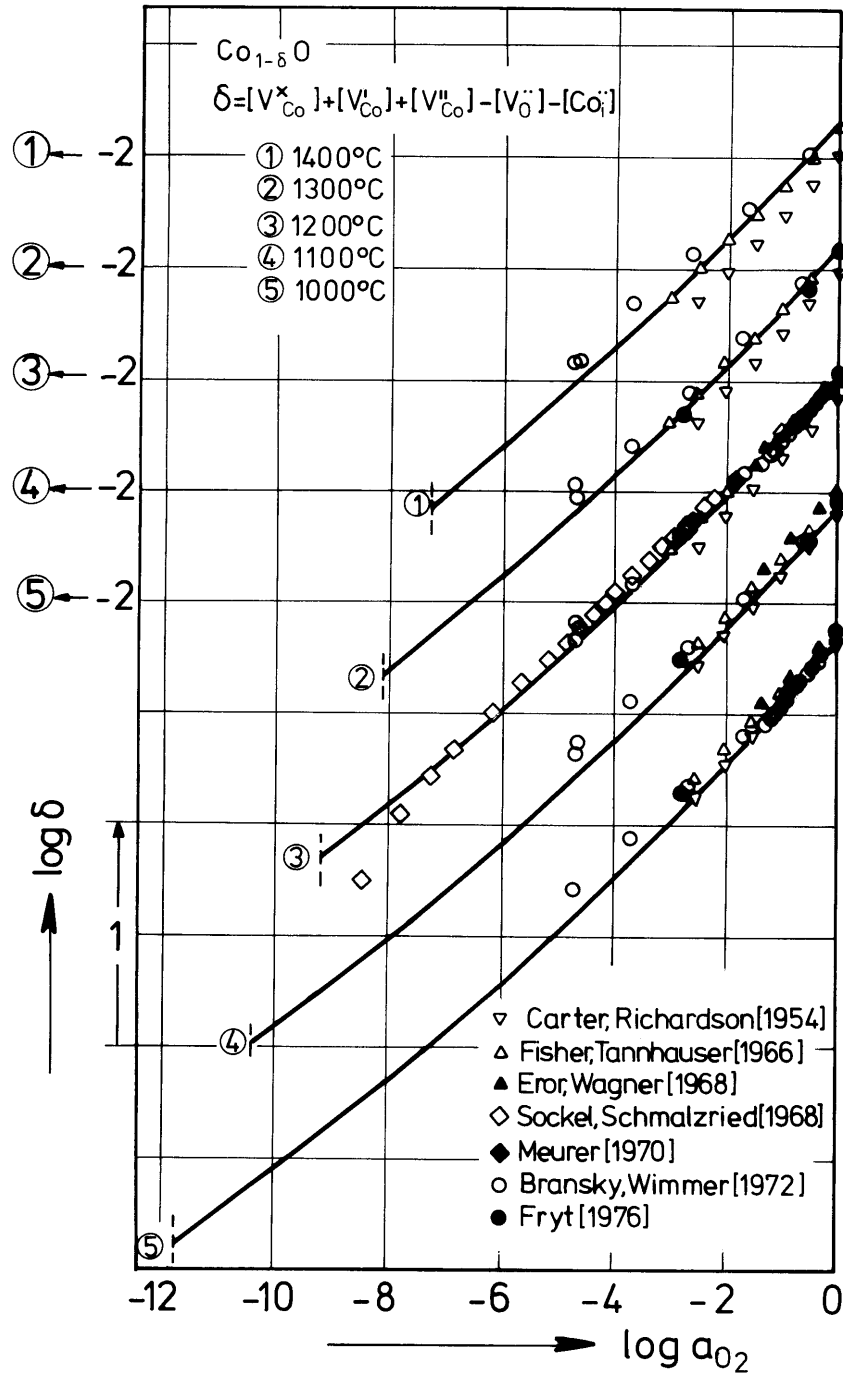
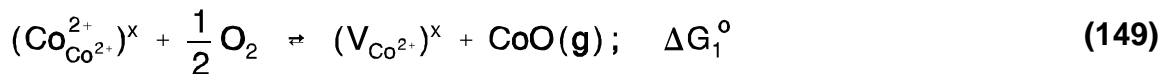
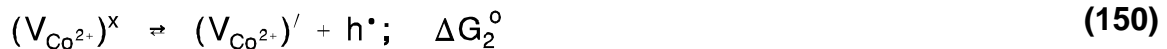


Fig. 7: Zusammenstellung von Literaturdaten zur Nichtstöchiometrie des Kobalt(II)oxids für Temperaturen zwischen 1000 und 1400 °C.

Das für $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ aufzustellende Fehlordnungmodell ist so zu konzipieren, daß die in Fig. 7 gezeigte Temperatur- und Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Stöchiometrieabweichung δ quantitativ beschrieben werden kann. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Kobaltoxid ein Halbleiter mit p-Leitung ist. Infolge des im Vergleich zu Co-Ionen etwa doppelt so großen Ionenradius von Sauerstoffionen, ist deren Auftreten auf Zwischengitterpositionen recht unwahrscheinlich. Daher sind Leerstellen im Kationenteilgitter und Defektelektronen als Punktfehler zu formulieren. Elektronen als Minoritätsfehlordnungszentren werden vernachlässigt, da keine Hinweise vorliegen, daß diese als Gleichgewichtsfehlstellen für irgendeine der später zu besprechenden Eigenschaften des $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ von Bedeutung sind. Der Ladungszustand der Kationenleerstellen kann, wie in Zusammenhang mit Gleichung (8) diskutiert, unterschiedlich sein. In Analogie zu F-Zentren erfolgt die Bildung neutraler Leerstellen nach folgender Reaktionsgleichung:



Einfach negativ geladene Leerstellen können durch die Dissoziation neutraler Leerstellen gebildet werden:



Eine weitere Dissoziation führt dann schließlich zu zweifach negativ geladenen Leerstellen:

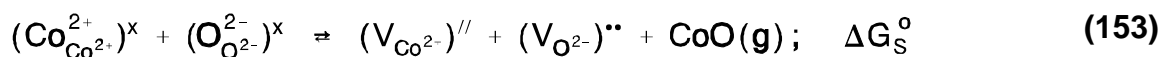


Die Struktur der hier formulierten, unterschiedlich geladenen Leerstellen im Kationenteilgitter ist unbekannt. Auch zur Lebensdauer von Punktfehlstellen, die später im Zusammenhang mit der Diskussion von Elementarschritten bei der elektrischen Leitung und bei der Kationendiffusion wichtig ist, sind keine Angaben aus der Literatur bekannt.

Aufgrund der Ergebnisse von Röntgenintensitätsmessungen bei hohen Temperaturen an $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}$ -Mischkristallen behaupten Stiglich, Cohen und Whitmore [224,225], daß je nach Mischkristallzusammensetzung 2 — 5 % der Kationen im Zwischengitter vorliegen. Sollten Meßergebnisse und Interpretationen dieser Autoren richtig sein, so ist zusätzlich ein thermisches Fehlordnungsgleichgewicht vom Frenkel-Typ zu formulieren:



Von Chen und Jackson [219] wurden an mit Li_2O und mit Al_2O_3 dotiertem Kobaltoxid Sauerstofftracerdiffusionsmessungen bei konstanter Sauerstoffaktivität vorgenommen. Die Analyse dieser Daten ergibt, daß die Anionentracerdiffusion über Sauerstoffleerstellen verläuft, die zweifach positiv geladen sind [202,203]. Daher ist auch ein thermisches Fehlordnungsgleichgewicht vom Schottky-Typ zu formulieren:



Auch für die Bildung einfach positiv geladener und neutraler Leerstellen im Anionenteilgitter lassen sich entsprechende Reaktionsgleichungen angeben, die für die weitere Diskussion jedoch vernachlässigt werden.

Zur Vereinfachung werden für die weiteren Formulierungen folgende Abkürzungen verwendet:

$$\begin{aligned}(V_{\text{Co}^{2+}})^{\times} &= V_{\text{Co}}^{\times}, & (V_{\text{Co}^{2-}})^{\prime} &= V_{\text{Co}}^{\prime}, & (V_{\text{Co}^{2+}})^{\prime\prime} &= V_{\text{Co}}^{\prime\prime}, \\ (V_{\text{O}^{2-}})^{\bullet\bullet} &= V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}, & (\text{Co}_i^{2+})^{\bullet\bullet} &= \text{Co}_i^{\bullet\bullet}\end{aligned}$$

Für die Stöchiometrieabweichung folgt damit:

$$\delta = [V_{\text{Co}}^{\times}] + [V_{\text{Co}}^{\prime}] + [V_{\text{Co}}^{\prime\prime}] - [\text{Co}_i^{\bullet\bullet}] - [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \quad (154)$$

[F] bedeutet den Molenbruch der Fehlstellensorte F bezogen auf das Kationen- oder das Anionenteilgitter. Die Elektroneutralitätsbedingung lautet dann:

$$[h^{\bullet}] + 2[\text{Co}_i^{\bullet\bullet}] + 2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [V_{\text{Co}}^{\prime}] + 2[V_{\text{Co}}^{\prime\prime}] \quad (155)$$

Unter der sicher nicht ganz korrekten Annahme, daß die Kobaltoxidaktivitäten in den Gleichungen (149) und (153) gleich eins sind und daß die Punktfehlstellen als ideal gelöst im "Lösungsmittel" Kobaltoxid angesehen werden können, ergibt sich für die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (149) bis (153):

$$K_1 = \exp\left(-\frac{\Delta G_1^{\circ}}{R \cdot T}\right) = \frac{[V_{\text{Co}}^{\times}]}{a_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (156)$$

$$K_2 = \exp\left(-\frac{\Delta G_2^{\circ}}{R \cdot T}\right) = \frac{[V_{\text{Co}}^{\prime}] \cdot [h^{\bullet}]}{[V_{\text{Co}}^{\times}]} \quad (157)$$

$$K_3 = \exp\left(-\frac{\Delta G_3^0}{R \cdot T}\right) = \frac{[V_{Co}^{//}] \cdot [h^*]}{[V_{Co}^{\cdot}]} \quad (158)$$

$$K_F = \exp\left(-\frac{\Delta G_F^0}{R \cdot T}\right) = [V_{Co}^{//}] \cdot [Co_i^{**}] \quad (159)$$

$$K_S = \exp\left(-\frac{\Delta G_S^0}{R \cdot T}\right) = [V_{Co}^{//}] \cdot [V_O^{**}] \quad (160)$$

Unter Verwendung der Elektroneutralitätsbeziehung und der Gleichungen (156) — (160) läßt sich zwischen Sauerstoffaktivität und Defektelektronenkonzentration folgender Zusammenhang herleiten:

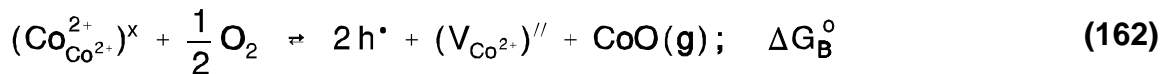
$$a_{O_2}^{1/2} = \frac{1}{2 K_1 \cdot K_2} \cdot \frac{[h^*]^3}{[h^*] + 2 K_3} \cdot \left[1 + \sqrt{1 + \frac{8(K_F + K_S) \cdot [h^*] + 2 K_3}{K_3 [h^*]^2}} \right] \quad (161)$$

Unter der Voraussetzung einer idealen Lösung von Punktfehlstellen sind damit die zur quantitativen Behandlung der Punktfehlstellenthermodynamik des Kobaltoxids notwendigen Gleichungen zusammengestellt. Bevor die sich aus diesen Beziehungen ergebenden Möglichkeiten zur Auswertung von Literaturdaten besprochen werden, zunächst noch einige Betrachtungen zur Gültigkeit der getroffenen Voraussetzung der idealen Lösung von Punktdefekten im Kobaltoxid.

Mit Ausnahme der neutralen Leerstellen besitzen alle angeführten Punktfehlstellen relativ zum Gitter elektrische Überschussladungen. Dadurch treten zwischen den geladenen Punktfehlstellen elektrostatische Wechselwirkungen auf, die im wesentlichen auf Coulomb-Kräften beruhen. Werden nur diese Coulomb-Kräfte berücksichtigt, so ist bei kleinen Abständen, d.h. bei hohen Defektkonzentrationen, mit der Bildung von Assoziaten (V' , V^X) oder sogar Clustern zu rechnen. Mit wachsenden Abständen, d.h. mit sinkender

Defektdichte, werden die Coulomb-Kräfte kleiner, bis die Wechselwirkung schließlich vernachlässigbar gering wird.

Bei den bisherigen Ableitungen wurde dem Auftreten elektrostatischer Wechselwirkungskräfte insoweit Rechnung getragen, als Leerstellen im Kationenteilgitter mit verschiedenen Ladungen formuliert wurden. Ob diese Punktfehlstellen wirklich so auftreten, ist unbekannt. Nicht berücksichtigt wurde bisher die Veränderung von Aktivitätskoeffizienten der Punktfehlstellen durch elektrostatische Wechselwirkung. Um eine Vorstellung über diesen Effekt zu erhalten, wurde eine Modellrechnung durchgeführt. Dazu wurde angenommen, daß zweifach negativ geladene Leerstellen und Defektelektronen im Kationenteilgitter als Punktfehlstellen dominieren. Die entsprechende Bildungsgleichung für diese Fehlstellen ist dann



Da Aktivitäten einzelner Punktfehlstellenarten experimentell nicht erfaßbar sind, werden mittlere Aktivitätskoeffizienten, die für alle auftretenden Punktfehlstellenarten gleich groß sind, verwendet, um die Gleichgewichtskonstante für die Bildungsreaktion anzugeben:

$$K_{\text{B}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{B}}^{\circ}}{\text{R} \cdot \text{T}}\right) = \frac{([\text{h}^{\bullet}] \cdot f_{\pm})^2 \cdot ([\text{V}_{\text{Co}}^{\prime\prime}] \cdot f_{\pm})}{a_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (163)$$

Zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten für Punktfehlstellen in Ionenkristallen wurden von Allnatt und Cohen [226,227] entsprechende Ableitungen mit Hilfe der statistischen Thermodynamik durchgeführt. Rechnungen damit sind so aufwendig, daß sie praktisch kaum durchführbar sind. Für genügend kleine Defektkonzentrationen gehen

die abgeleiteten Beziehungen in die Formulierungen der Debye-Hückel-Theorie über, die ursprünglich für Ionen in stark verdünnten, wässrigen Elektrolytlösungen formuliert wurde. Daher wurden näherungsweise diese Formulierungen zu einer Modellrechnung benutzt. Der Wert des mittleren Aktivitätskoeffizienten f_{\pm} nach der Debye-Hückel-Theorie ist in [228] wie folgt angegeben:

$$f_{\pm} = \exp \left[- \frac{e_0^2}{2 \epsilon \cdot k \cdot T} \cdot \frac{\kappa}{1 + \kappa \cdot a} \cdot |z_+ \cdot z_-| \right] \quad (164)$$

mit

$$\kappa^2 = \frac{4 \pi \cdot e_0^2}{\epsilon \cdot k \cdot T} \cdot \sum_i (n_i \cdot z_i^2) \quad (165)$$

Es bedeuten: a = kleinster Abstand, bei dem noch keine Assoziation oder ähnliches erfolgt (\approx Abstand zwischen zwei benachbarten Kationenplätzen), ϵ = relative Dielektrizitätskonstante, z_i = Ladungszahl der Punktfehlstelle i und n_i = Zahl der Punktfehlstellen i pro cm^3 .

Unter Verwendung der Elektroneutralitätsbedingung $2 [(V_{\text{Co}^{2+}})] = [h^-]$ und durch die Umrechnung der Konzentrationen in Gl. (165) auf Molenbrüche kann Gl. (163) mit Gln. (164) und (165) zu nachstehender Endgleichung kombiniert werden:

$$\sqrt[3]{\frac{K_B \cdot a_{\text{O}_2}^{1/2}}{4}} = [V_{\text{Co}}] \cdot \exp \left[- \frac{e_0^2}{\epsilon \cdot k \cdot T \cdot \left\{ \sqrt{\frac{\epsilon \cdot k \cdot T \cdot V_m}{24 [V_{\text{Co}}] \cdot N_L \cdot e_0^2 \cdot \pi}} + a \right\}} \right] \quad (166)$$

Unter Verwendung geeigneter Werte von K_B und ϵ kann gezeigt werden, daß die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit von $[V_{\text{Co}}]$ und damit von δ in Übereinstimmung mit den

experimentellen Nichtstöchiometriedaten wiedergegeben werden kann. Dies wird in Bild 8 für 1200 °C unter Verwendung von $K_B = 2.3 \cdot 10^{-8}$, $\epsilon = 14$ und $a = 3 \text{ \AA}$ gezeigt.

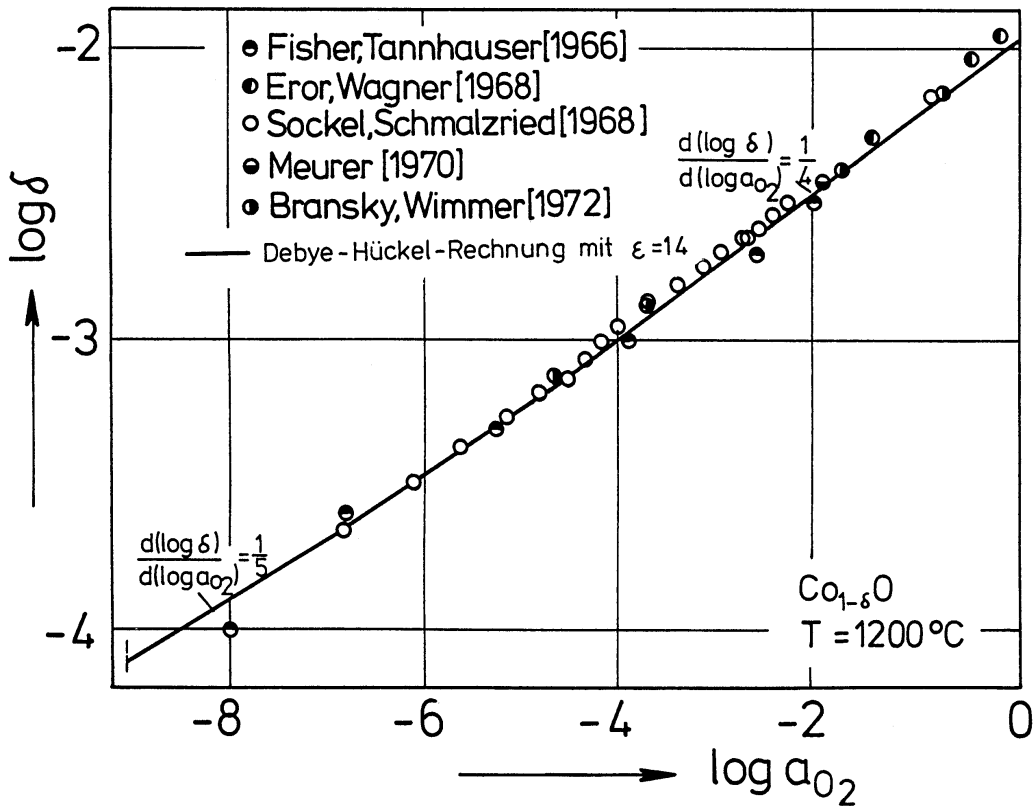


Fig. 8: Ergebnis der im Text beschriebenen Modellrechnung unter Verwendung der Debye-Hückel-Theorie für 1200 °C.

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Daten ist bemerkenswert gut. Das in Gleichung (162) formulierte Fehlordnungsgleichgewicht verlangt, daß die Konzentration von Defektelektronen gerade doppelt so groß wie die der Leerstellen ist. Elektrische Leitfähigkeitsmessungen an mit Li_2O dotiertem CoO [229] haben ergeben, daß die Defektelektronenbeweglichkeit unabhängig von deren Konzentration ist. Dies würde bedingen, daß die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit in undotiertem $Co_{1-\delta}O$ mit der von δ in Bild 8

identisch ist. Dies ist jedoch nach den vorher zitierten Leitfähigkeitsdaten nicht der Fall. Daher kann geschlossen werden, daß das eben diskutierte Modell für eine konsistente Beschreibung der Punktfehlordnung von Kobaltoxid nicht genügt. Im Gegensatz dazu ist allerdings das vorher betrachtete einfache Modell unter der sicher nicht ganz zutreffenden Annahme idealer Fehlstellenlösung für eine weitgehend konsistente Beschreibung der Fehlordnung und den damit zusammenhängenden physikalischen Eigenschaften recht gut geeignet, wie später gezeigt wird.

IV.1.3. Verwendung von Daten zu Nichtstöchiometrie, elektrischer Leitung und Kationentracerdiffusion zur Modellierung der Fehlordnung im $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$

Um Literaturdaten zu Stöchiometrie, elektrischer Leitfähigkeit und Kationentracerdiffusion analysieren zu können, wurde zunächst auf der Basis des vorgestellten Fehlordnungsmodells ohne elektrostatische Wechselwirkung eine weitere Modellrechnung durchgeführt. Ziel dabei war es, ein Kröger-Vink-Diagramm zu erhalten. Die Zahlenwerte der Konstanten wurden dazu so gewählt, daß die Einflüsse wachsender bzw. sinkender Konzentrationen der verschiedenen Punktfehlstellen deutlich sichtbar werden. Da der Einfluß von Kobaltionen im Zwischengitter und von Leerstellen im Sauerstoffteilgitter auf die übrigen Punktfehlstellen nach Gl. (161) gleich ist, wurde nur die Summe der Konzentrationen dieser Defekte berechnet und zusammen mit den anderen Daten aus der Modellrechnung in Bild 9 aufgetragen. Die durchgezogenen Linien geben die Konzentration von Leerstellen und Defektelektronen, sowie den Wert der Stöchiometrieabweichung δ für den Fall an, daß die Konzentrationen von Co^{2+} -Ionen im Zwischengitter und von Leerstellen im Sauerstoffteilgitter vernachlässigbar klein sind. Ist dies nicht der Fall, so ergeben sich Konzentrationsverläufe, wie sie z.B. durch die gestrichelten Linien gegeben werden. Die, be-

sonders im Bereich kleiner Sauerstoffaktivitäten infolge der Anwesenheit von Co^{2+} -Ionen im Zwischengitter und/oder von Leerstellen im Sauerstoffteilgitter, veränderten Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten der Konzentrationen von verschiedenen Punktfehlstellen sind, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, für die weitere Analyse von erheblicher Bedeutung.

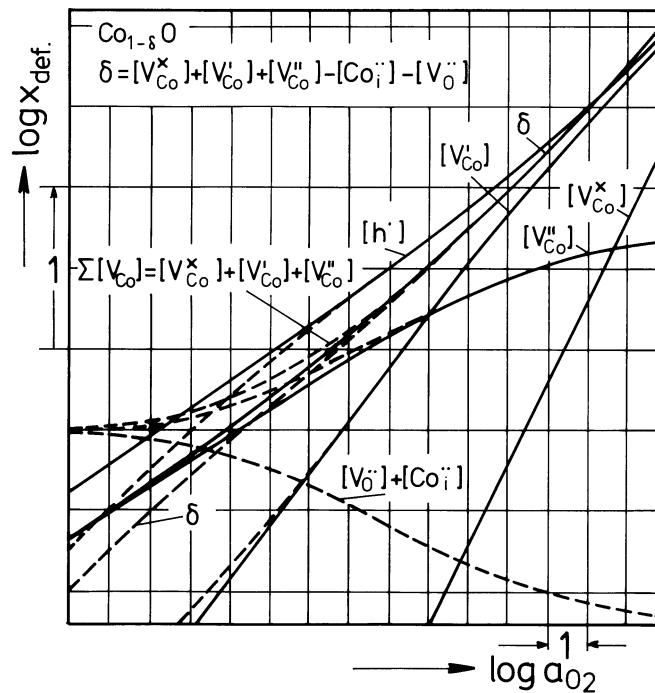


Fig. 9: Ergebnisse einer Modellrechnung zur Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Konzentrationen verschiedener Punktfehlstellen und der Stöchiometrieabweichung δ im $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$.

Bild 9 ist zu entnehmen, daß die Stöchiometrieabweichung δ bei kleinen Sauerstoffaktivitäten beim Auftreten von Kobaltionen im Zwischengitter oder von Leerstellen im Anionenteilgitter mit sinkender Sauerstoffaktivität stärker abnimmt als die Summe der Leerstellen im Kationenteilgitter für den Fall, daß K_S und K_F gegen Null gehen. Aus der sorgfältigen Analyse von Stöchiometriedaten läßt sich also, vorausgesetzt, daß die ihr zugrunde liegenden Annahmen richtig sind, eine Aussage über die Summe der

Konzentrationen von Schottky- und Frenkel-Defekten ableiten.

Die elektrische Leitfähigkeit des Kobaltoxids wird durch bewegliche Defekt-elektronen bewirkt. Aufgrund der bereits zitierten Leitfähigkeitsdaten an dotiertem $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ [229] kann als gesichert gelten, daß die Beweglichkeit der Defekt-elektronen von deren Konzentration unabhängig ist. Wenn dies ebenfalls für die Abhängigkeit von der Leerstellenkonzentration zutrifft, so erlaubt auch die genaue Analyse von Leitfähigkeitswerten an undotiertem Kobaltoxid als Funktion der Sauerstoffaktivität Rückschlüsse bezüglich des Auftretens von Schottky- und Frenkeldefektstellen. Dies folgt aus den verschiedenen Verläufen der Defekt-elektronenkonzentration in Bild 9.

Aus dem Kröger-Vink-Diagramm läßt sich ablesen, daß unter bestimmten Voraussetzungen auch Kationen- und Anionentracerdiffusionskoeffizienten, die als Funktion der thermodynamischen Variablen meßbar sind, zur Aufklärung der Punktfehlordnung im Kobaltoxid beitragen können. Da für die Anionentracerdiffusion entsprechende Meßdaten fehlen, wird im folgenden nur die Kationentracerdiffusion diskutiert. Hierfür sind verschiedene Fälle zu betrachten. Dazu dient Bild 10. Ist die mittlere Lebensdauer der verschiedenen Ladungszustände der Kationenleerstellen klein gegenüber dem reziproken Wert der elementaren Sprungfrequenz für den Kationentransport über Leerstellen, so gibt es nur eine Sprungfrequenz für Kationenleerstellen. Erfolgt die Kationendiffusion über diese Leerstellen, so gilt:

$$D_{\text{Co}}^* \propto [V_{\text{Co}}^{\times}] + [V_{\text{Co}}^{\prime}] + [V_{\text{Vo}}^{\prime\prime}] = \sum [V_{\text{Co}}] \quad (167)$$

Für den Fall, daß Ionen im Zwischengitter und Leerstellen im Anionenteilgitter als Punktfehlstellen zu ver-

nachlässigen sind, ergibt sich der in Abbildung 10 (gestrichelt) eingezeichnete Verlauf des Kationentracerdiffusionskoeffizienten als Funktion der Sauerstoffaktivität, wenn die Beweglichkeit der Leerstellen konzentrationsunabhängig ist.

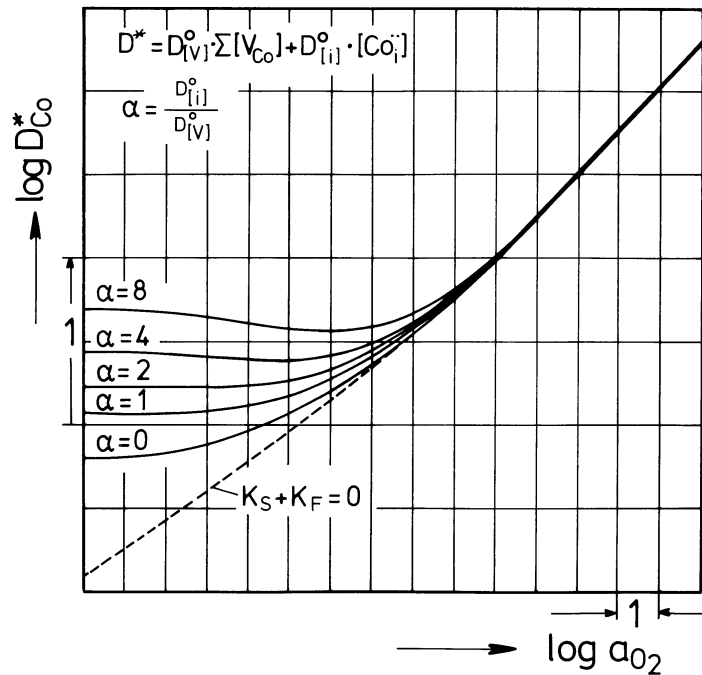


Fig. 10: Ergebnisse einer Modellrechnung zur möglichen Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit des Kationentracerdiffusionskoeffizienten für verschiedene Werte des Quotienten $\alpha = D_{[i]}^0/D_{[V]}^0$.

Liegen bewegliche Co^{2+} -Ionen im Zwischengitter vor, so läßt sich der Kationentracerdiffusionskoeffizient anteilig aus dem Beitrag der Leerstellendiffusion und dem der Zwischengitterdiffusion zusammensetzen:

$$D_{Co}^* = D_{[V]}^0 \cdot \sum [V_{Co}] + D_{[i]}^0 \cdot [Co_i^{2+}] \quad (168)$$

Je nach dem Wert des Verhältnisses der effektiven Beweglichkeiten $\alpha = D_{[i]}^0/D_{[V]}^0$ ergeben sich bei kleinen Sauer-

stoffaktivitäten unterschiedliche Werte für den Kationentracerdiffusionskoeffizienten. Es tritt ein Minimum auf, das mit steigendem Wert von α immer ausgeprägter wird. Wie Bild 10 zu entnehmen ist, kann bei gleicher Gesamtkonzentration von Zwischengitterionen und Sauerstoffleerstellen mit sinkendem α zusehends schlechter zwischen diesen Punktfehlern unterschieden werden. Bei $\alpha = 0$ ist kein Unterschied mehr feststellbar.

IV.1.4. Elektrische Leitfähigkeit von Kobalt(II)oxid

Im folgenden sollen nun Meßdaten zur elektrischen Leitfähigkeit des Kobaltoxids auf Fehlordnungsgleichgewichte hin untersucht werden. Wie aus der Literatur [123] bekannt ist, sind die ionischen Teilleitfähigkeiten für den Fall des $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ so klein, daß sie vernachlässigt werden können. Eine Zusammenstellung der elektrischen Leitfähigkeitsdaten, die bei der durchgeführten Analyse zur Punktfehlordnung im CoO berücksichtigt worden sind, ist in Bild 11 wiedergegeben. Gezeigt sind Werte der spezifischen Leitfähigkeit als Funktion der Sauerstoffaktivität für Temperaturen zwischen 1000 und 1400 °C. Ein Vergleich zwischen dem Kröger-Vink-Diagramm in Bild 9 und den in Abb. 11 dargestellten Leitfähigkeitsdaten zeigt, daß aus Leitfähigkeitsmessungen keine Hinweise auf die Existenz von Kobaltionen im Zwischengitter oder Sauerstoffleerstellen als wichtige Punktfehlstellen abgeleitet werden können. Aufgrund dieser Ergebnisse sind also Kationenleerstellen unterschiedlicher Ladung und Defektelektronen die für die Fehlordnung zu diskutierenden Punktfehler. Wie aus Abbildung 11 hervorgeht, werden bei hohen Sauerstoffaktivitäten teilweise Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten $d \log \sigma / d \log a_{\text{O}_2}$ von etwas größer als 1/4 beobachtet, was aufgrund der unter der Voraussetzung einer idealen Punktfehlstellenlösung abgeleiteten Gleichungen (156) — (160) bei einer konzentrationsunabhängigen Defektelektronenbeweglichkeit nicht zu erwarten ist. Da die in Bild 11

gezeigten Daten bei großen Sauerstoffaktivitäten erheblich streuen, wurde dies für die Formulierung der Punktfehlordnung im $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ zunächst nicht weiter berücksichtigt.

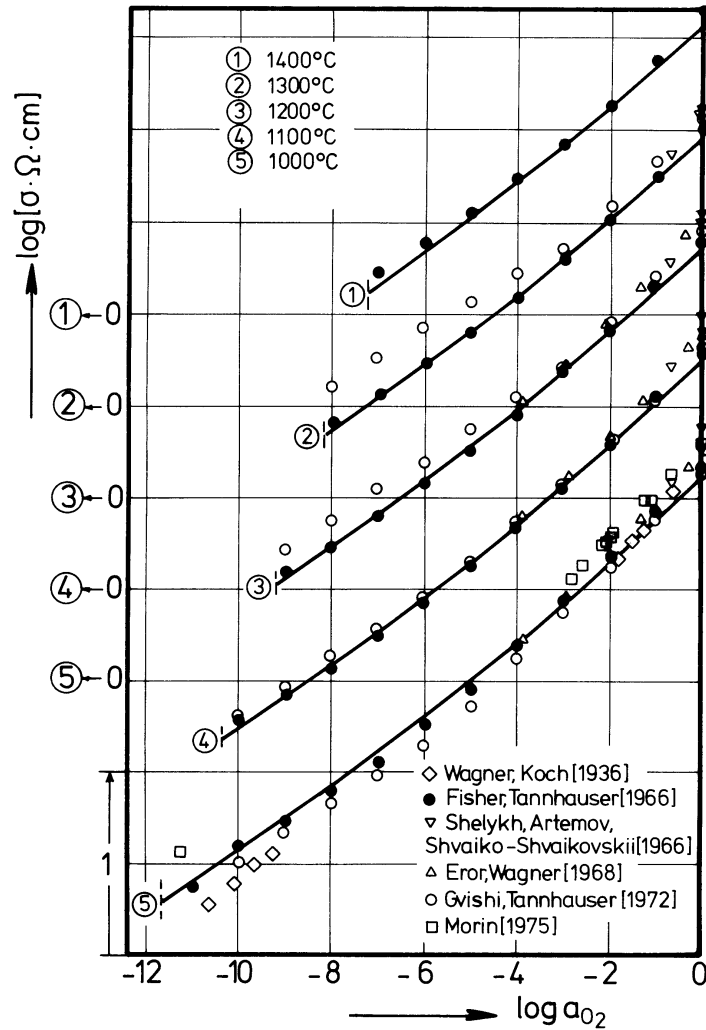


Fig. 11: Zusammenstellung von Literaturdaten zur spezifischen elektrischen Leitfähigkeit des Kobalt(II)oxids für Temperaturen zwischen 1000 und 1400 °C.

Um die Fehlordnung im Kobaltoxid quantitativ zu formulieren, wurden neben den in Bild 11 gezeigten Daten auch die Ergebnisse von Messungen herangezogen, bei denen nur

Leitwerte, d.h. Leitfähigkeitswerte ohne exakte Bestimmung der Probengeometrie, ermittelt worden sind. Ein Vergleich solcher Resultate mit denen aus Bild 11 zeigt, daß zwischen den Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten von den durch Bransky und Wimmer [204] ermittelten Leitwerten und den spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten von Fisher und Tannhauser [171] gute Übereinstimmung besteht. Diese bildeten daher die Grundlage für die Modellierung der Punktfehlordnung im $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ von der Seite der elektrischen Leitfähigkeit her. Die in Bild 11 eingezeichneten Kurven sind ein Ergebnis dieser Modellierung. Um sie zu erhalten, wurde formal angenommen, daß zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Defekt-elektronenkonzentration folgender Zusammenhang besteht:

$$\frac{\sigma}{[\text{h}\cdot]} = 5,4 \cdot 10^3 \cdot \exp\left[-\frac{8600 \text{ (J/mol)}}{\text{R} \cdot \text{T}}\right] (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) \quad (169)$$

Die benutzten Werte für die Gleichgewichtskonstanten sind im Abschnitt IV.1.6. angegeben.

Der Mechanismus der elektrischen Leitung im Kobaltoxid ist umstritten. Wie aus Gleichung (169) hervorgeht, ist die Temperaturabhängigkeit zu schwach, um, unter Berücksichtigung der Genauigkeit der zur Modellierung der Fehlordnung verwendeten Meßdaten, eine eindeutige Aussage zum Mechanismus zu ermöglichen. In der Vergangenheit wurde sowohl Bandleitung als auch eine Leitung mittels kleiner Polaronen vorgeschlagen. In einer neuen Arbeit von Logothetis und Park [221] wird jetzt behauptet, daß dies alles falsch sei und daß die elektrische Leitung im Kobalt(II)oxid mittels großer Polaronen erfolgen soll. Ob dies wirklich zutrifft, ist fraglich.

Wie bereits vorher angemerkt, zeigen einige der in Bild 11 angegebenen Leitfähigkeitsdaten bei großen Sauerstoffaktivitäten Abhängigkeiten $d \log \sigma / d \log a_{\text{O}_2}$ von größer

als 1/4, die für die Formulierung der Punktfehlordnung im $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ jedoch wegen deren Streuung vernachlässigt worden sind. Inzwischen sind Ergebnisse von neueren, präziseren Leitfähigkeitsmessungen [182,221,222] bekannt geworden. Der vollständigste dieser Datensätze ist in Bild 12 wiedergegeben.

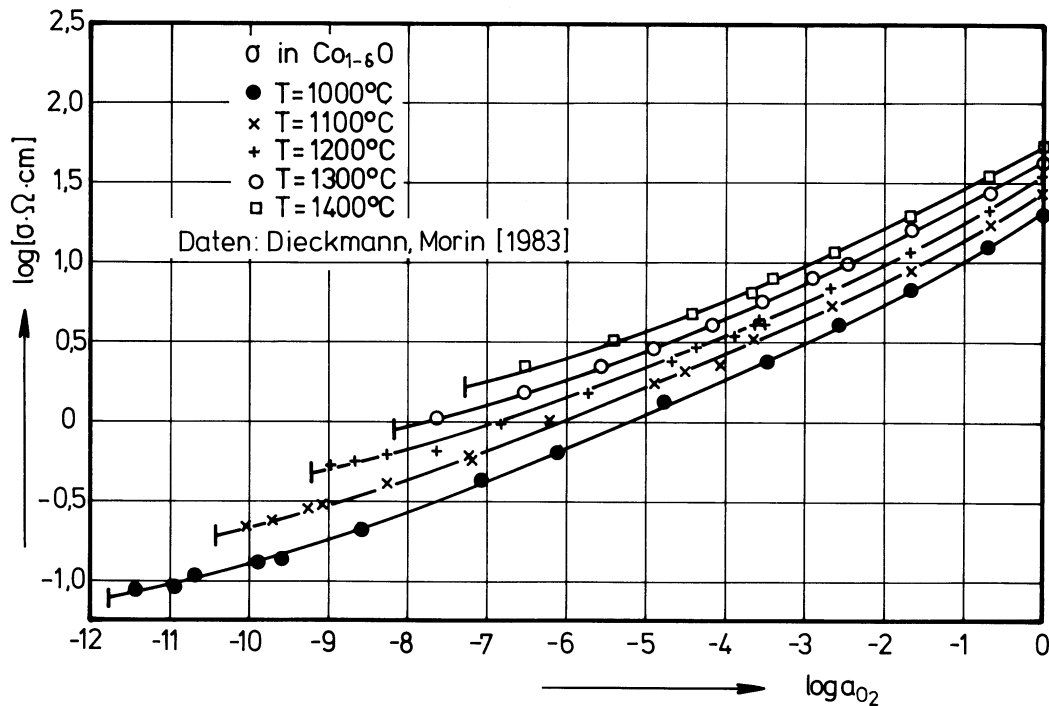


Fig. 12: Daten zur Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit im $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ für Temperaturen zwischen 1000 und 1400 °C.

Diese und auch die Ergebnisse der beiden weiteren Arbeiten zeigen klar, daß die elektrische Leitfähigkeit des Kobaltoxids bei hohen Sauerstoffaktivitäten und bei niedrigeren Temperaturen Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten von größer als 1/4 besitzt. Besonders deutlich geht dies aus den Leitfähigkeitsdaten von Logothetis und Park [221] hervor. Die von diesen Autoren für Temperaturen zwischen 800 und 1200 °C bei hohen Sauerstoffaktivitäten gefundenen Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten der elektrischen Leitfähigkeit sind in Bild 13 gezeigt.

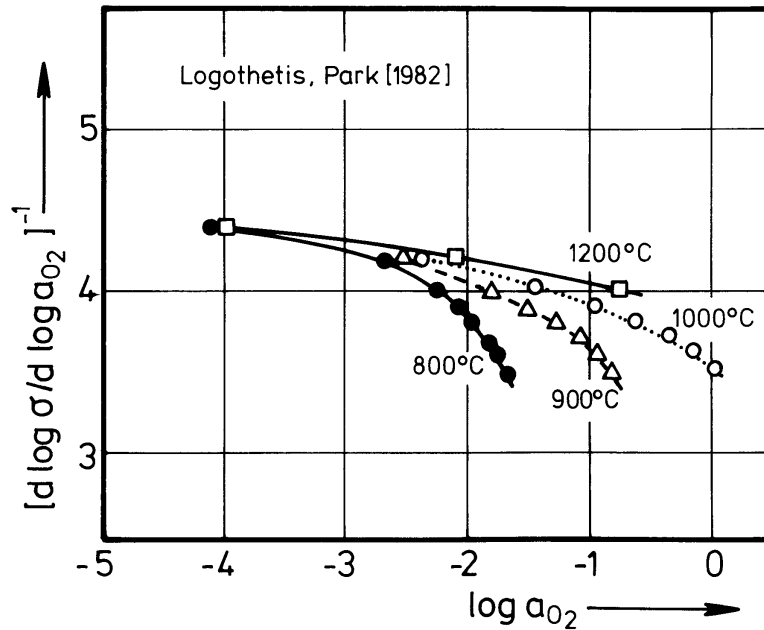


Fig. 13: Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Sauerstoffaktivität im Temperaturbereich zwischen 800 und 1200 °C nach Logothetis und Park [221].

Die Begründung für den Befund $d \log \sigma / d \log a_{O_2} > 1/4$ ist zur Zeit noch weitgehend unklar. Es ist möglich, daß das vorher betrachtete Fehlordnungsmodell bei hohen Sauerstoffaktivitäten (verbunden mit hohen Fehlstellenkonzentrationen) durch das Auftreten starker elektrostatischer Wechselwirkungen und vielleicht auch dadurch bedingter Cluster zu unreal wird und/oder, daß die Annahme einer von den Konzentrationen der Defektelektronen und Leerstellen unabhängigen Defektelektronenbeweglichkeit nicht zutrifft. Eine ausführliche Diskussion hierzu, die allerdings zu keiner Entscheidung führt, erfolgt in der Dissertation von Hölscher [220].

IV.1.5. Kationentracerdiffusion im Kobalt(II)oxid

Wie anhand der Abbildungen 9 und 10 gezeigt wurde, können

auch Meßdaten zur Kationentracerdiffusion zur Analyse der Punktfehlordnung im Kobaltoxid herangezogen werden. In der Literatur standen zur Kationentracerdiffusion vor der eigenen Arbeit am $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ nur die in Bild 14 gezeigten Daten für den Bereich hoher Sauerstoffaktivitäten innerhalb des $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ -Existenzbereichs zur Verfügung.

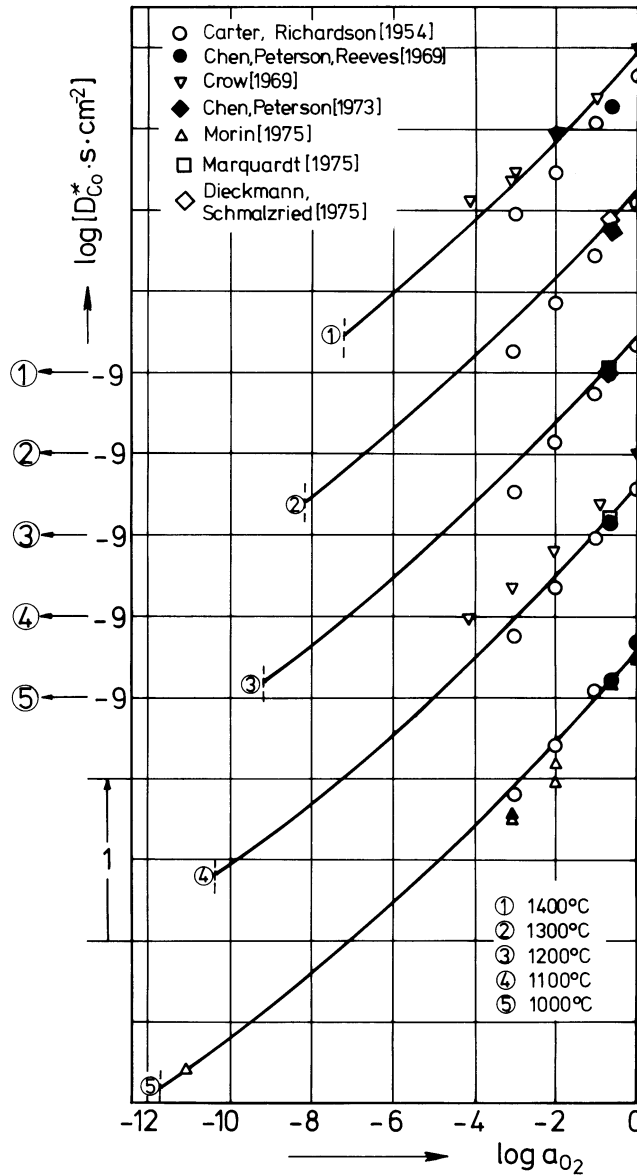


Fig. 14: Zusammenstellung von Literaturdaten zur Kationentracerdiffusion für Temperaturen zwischen 1000 und 1400 °C.

Infolge fehlender Meßdaten bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten wurden neue Kationentracerdiffusionsmessungen an CoO-Einkristallen durchgeführt, die sich bis zum Phasengleichgewicht $\text{Co}/\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ erstreckten. Die Ergebnisse sind in Abb. 15 wiedergegeben und stellen den vollständigsten bekannten Datensatz zur Kationentracerdiffusion im Kobalt(II)oxid dar.

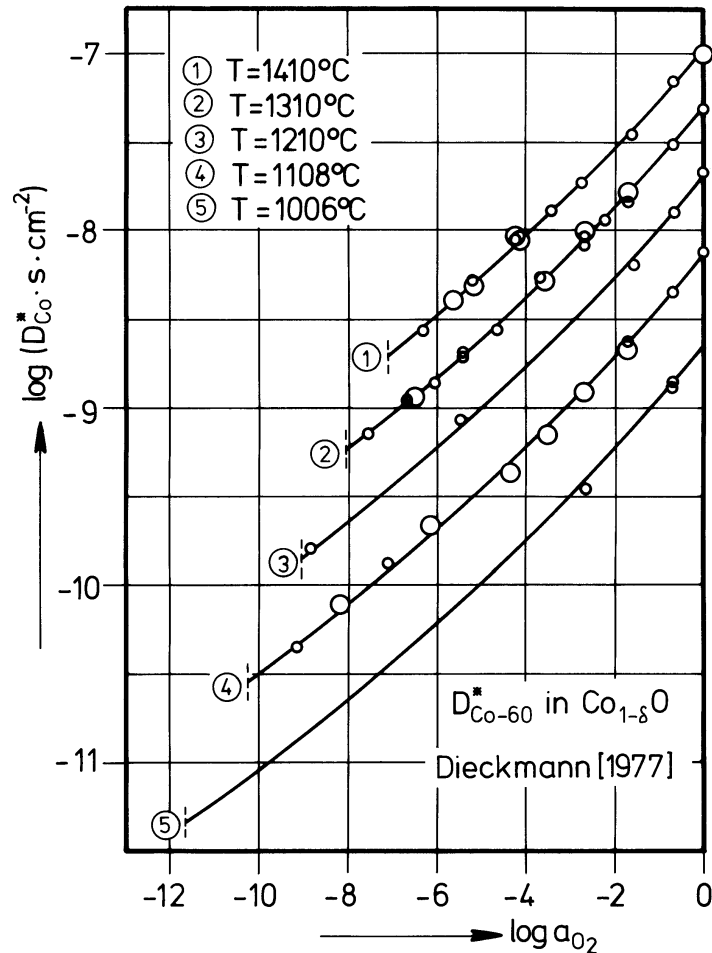


Fig. 15: Vollständigster bekannter Datensatz zur Kationentracerdiffusion im Kobalt(II)oxid für Temperaturen zwischen 1000 und 1400 °C.

Kürzlich von Chen und Peterson [223] an Einkristallen verschiedener Herkunft bei 1200 °C durchgeführte Kontroll-

messungen befinden sich hiermit in guter Übereinstimmung. Ein Vergleich zwischen den Kationentracerdiffusionskoeffizienten in Bild 15 und den Stöchiometrieabweichungen in Bild 7 zeigt, daß deren Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten näherungsweise gleich sind. Hieraus ergeben sich zwei wichtige Schlüsse: a) Auch aus den Ergebnissen von Kationentracerdiffusionsmessungen am Kobaltoxid sind keine Hinweise auf die Anwesenheit von Leerstellen im Sauerstoffteilgitter oder von Co^{2+} -Ionen im Zwischengitter zu entnehmen. b) Der Ladungszustand einer Leerstelle spielt offensichtlich keine Rolle für deren Beweglichkeit. Diese Unabhängigkeit der Leerstellenbeweglichkeit weist darauf hin, daß die mittlere Lebensdauer von Leerstellen in einem Ladungszustand klein ist im Vergleich zum Kehrwert der elementaren Leerstellensprungfrequenz. Ein Maß für die Beweglichkeit von Leerstellen im Kationenteilgitter des Kobaltoxids ergibt sich durch die Division der Kationentracerdiffusionskoeffizienten mit den dazugehörigen Leerstellenkonzentrationen. Wird dieses Beweglichkeitsmaß als unabhängig von der Fehlstellenkonzentration angenommen, und dafür der in Gleichung (170)

$$\frac{D_{\text{Co}}^*}{\sum [V_{\text{Co}}]} = 0,113 \cdot \exp \left[- \frac{136000 \text{ (J/mol)}}{R \cdot T} \right] \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right) \quad (170)$$

wiedergegebene, durch Anpassung ermittelte Ausdruck verwendet, so ergeben sich zusammen mit den bereits zur Anpassung der Leitfähigkeitsdaten benutzten und im Abschnitt IV.1.6. angegebenen Gleichgewichtskonstanten die in den Abbildungen 14 und 15 eingezeichneten Linien. Wie diesen Darstellungen zu entnehmen ist, können die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten der experimentell ermittelten Kationentracerdiffusionsdaten damit recht gut beschrieben werden.

IV.1.6. Nichtstöchiometrie des Kobalt(II)oxids

Wie schon vorher erwähnt wurde, liegen zur Nichtstöchiometrie des Kobaltoxids $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ fast nur Meßergebnisse für hohe Sauerstoffaktivitäten innerhalb des Existenzbereiches bei 1 bar Gesamtdruck vor. Den in Bild 7 angegebenen Daten liegt meist die nicht ganz zutreffende Annahme zugrunde, daß die Stöchiometrieabweichung δ des Oxids im Gleichgewicht mit dem Metall null ist. Daher muß zu den betreffenden Angaben der Wert der Stöchiometrieabweichung des Oxids für die Sauerstoffaktivität des $\text{Co}/\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ -Gleichgewichts addiert werden. Dies führt zu einer Verschiebung eines Teils der in Bild 7 dargestellten Daten. Diese Korrektur ist jedoch nur bei kleinen Sauerstoffaktivitäten von Bedeutung, während sie sich bei hohem Sauerstoffpotential praktisch nicht auswirkt. Betroffen sind im wesentlichen also nur die auf den Ergebnissen coulometrischer Titrations beruhenden Stöchiometrieangaben von Sockel und Schmalzried [200]. Die Zahlenwerte von δ bei kleinen Sauerstoffaktivitäten verschieben sich durch die erforderliche Korrektur etwa so, daß sie auf die eingezeichnete Isotherme für 1200 °C fallen. Diese und die weiteren in Bild 7 enthaltenen Isothermen wurden aufgrund des aus der Analyse von Daten zur elektrischen Leitfähigkeit, zur Kationentracerdiffusion und zur Nichtstöchiometrie des Kobaltoxids abgeleiteten Fehlordnungsmodells berechnet. Wie Bild 7 zu entnehmen ist, kann damit auch die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Nichtstöchiometrie des $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ quantitativ recht gut beschrieben werden.

Zusammenfassend ist das abgeleitete Fehlordnungsmodell wie folgt zu beschreiben: Als Majoritätsfehlordnungszentren treten bei allen Sauerstoffaktivitäten des Existenzbereichs von $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ nach Bild 4 Leerstellen im Kationenteilgitter und Defektelektronen auf. Den Leerstellen lassen sich nach den Reaktionsgleichungen (149) bis (151)

formal unterschiedliche Ladungen zuordnen; sie werden als neutral, einfach und zweifach negativ geladen behandelt. Leerstellen im Anionenteilgitter und Kobaltionen im Zwischengitter sind Minoritätsfehlstellen, die weder die elektrische Leitfähigkeit, die Kationentracerdiffusion, noch die Nichtstöchiometrie des CoO beeinflussen. Die Zahlenwerte der Gleichgewichtskonstanten zur Beschreibung der Konzentrationen der Majoritätsfehlordnungszentren nach den Punktfehlstellenbildungsreaktionen sind:

$$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{26000 \text{ (J/mol)}}{R \cdot T}\right) \quad (171)$$

$$K_2 = 2,4 \cdot \exp\left(-\frac{51000 \text{ (J/mol)}}{R \cdot T}\right) \quad (172)$$

$$K_3 = 0,17 \cdot \exp\left(-\frac{72000 \text{ (J/mol)}}{R \cdot T}\right) \quad (173)$$

Unter Verwendung der in den Gleichungen (171) — (173) angegebenen Zahlenwerte und den Sauerstoffaktivitäten für das Co/Co_{1-δ}O-Gleichgewicht (Gleichung (146a)) ist es möglich, den das Kobaltoxid betreffenden Teil des Zustandsdiagramms Kobalt-Sauerstoff in der gewohnten T,x-Darstellung quantitativ anzugeben. Das Resultat ist in Bild 16 wiedergegeben. Neben den Phasengrenzen Co/Co_{1-δ}O und Co_{1-δ}O/O₂ (1 bar) sind in dieser Abbildung als zusätzliche Information Isoaktivitätslinien (Konoden) des Sauerstoffs mit eingetragen.

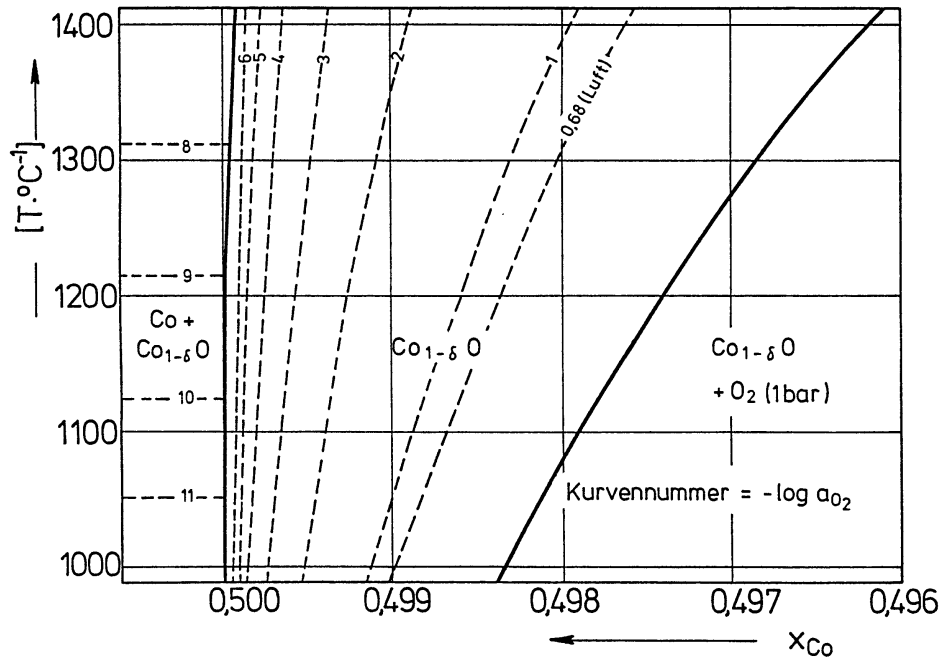


Fig. 16: Ausschnitt des Zustandsdiagrammes Kobalt-Sauerstoff in T,x-Darstellung über den Existenzbereich des Kobalt(II)oxids zwischen 1000 und 1400 °C.

IV.1.7. Chemische Diffusion im Kobalt(II)oxid

In der Vergangenheit ist oft, auch am Kobalt(II)oxid versucht worden, Informationen über die Beweglichkeit von Fehlstellen aus Experimenten, bei denen Gradienten chemischer Potentiale auftreten, abzuleiten. Hierzu wurden eine Reihe von Arbeiten zur Punktfehlstellenrelaxation [2,201—203,205,211,220,230—234] durchgeführt, sowie auch Messungen nach der sogenannten Rosenberg-Methode [235], bei der Oxidations- und Relaxationsvorgänge in einer bestimmten Kombination verfolgt wurden [205,236]. Eine Zusammenstellung von Ergebnissen einiger der zitierten Arbeiten ist in Abbildung 17 wiedergegeben.

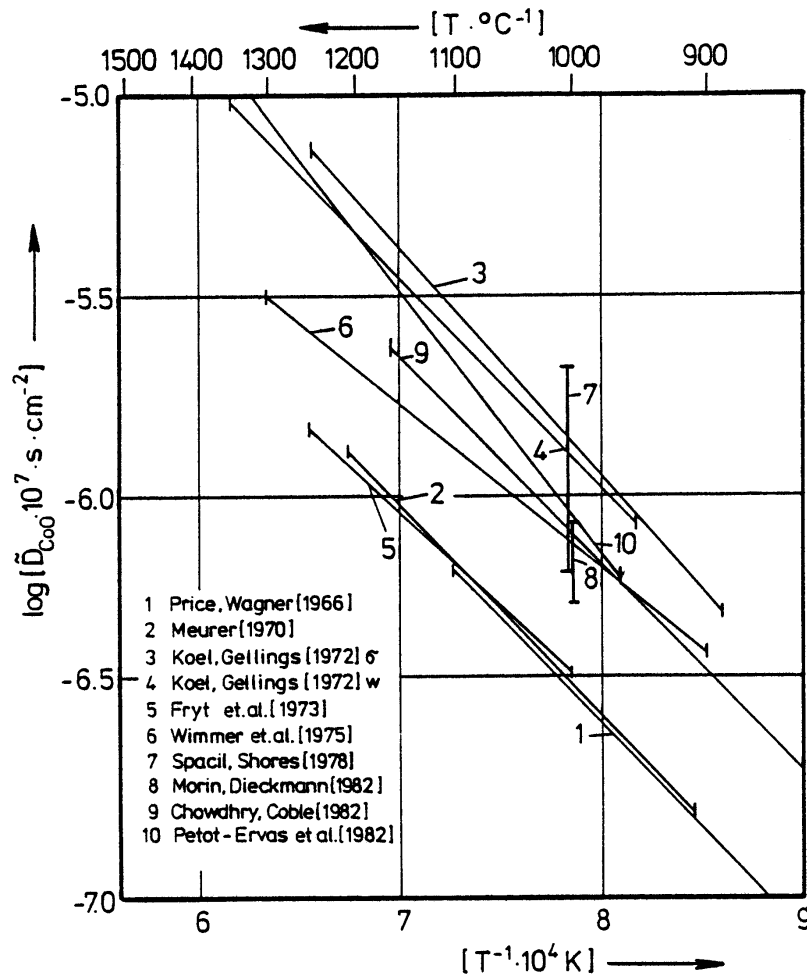


Fig. 17: Zusammenstellung von Literaturdaten für die chemische Diffusion im Kobalt(II)oxid für Temperaturen zwischen 900 und 1350 °C nach Hölscher [220].

Wie diesem Bild zu entnehmen ist, streuen die verschiedenen Angaben in der Literatur sehr stark. Daraus ist zu schließen, daß bei den durchgeführten Experimenten wohl nicht in jedem Falle die eigentlich gewollte diffusionskontrollierte Gleichgewichtseinstellung verfolgt worden ist, sondern Nebeneffekte mit einer wesentlichen Rolle gespielt haben. Welche Effekte dies sein können, und wie sie sich auf die Größe des gemessenen "chemischen Diffusionskoeffizienten" auswirken, ist ausführlich von Morin

[237] diskutiert worden.

In allen älteren Arbeiten zur chemischen Diffusion im Kobaltoxid wurde stets davon ausgegangen, daß der chemische Diffusionskoeffizient unabhängig von der Sauerstoffaktivität bzw. der Fehlstellenkonzentration ist. Erste Hinweise, daß diese Annahme nicht ganz richtig ist, sind bereits den Arbeiten von Koel und Gellings [202,203] zu entnehmen. Infolge der starken Streuung der von diesen Autoren angegebenen Meßwerte erschien eine Diskussion hierzu nicht angebracht. Morin [211] wies 1975 erstmals darauf hin, daß der chemische Diffusionskoeffizient bei 1000 °C mit der Sauerstoffaktivität etwa proportional zu $a_{\text{O}_2}^{1/4}$ zunimmt. Infolge der großen Fehlerbreiten der Meßdaten wurden diese jedoch bislang kaum beachtet. Hierzu bedurfte es präziserer Meßergebnisse, die jetzt zur Verfügung stehen: Morin [2] publizierte 1982 in Zusammenarbeit mit dem Autor neue, sehr präzise Meßdaten zur chemischen Diffusion, die seine frühere Aussage bezüglich deren Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit voll bestätigen. Die entsprechenden Meßdaten sind in Abbildung 18 als Funktion der Sauerstoffaktivität angegeben. Noch neuere, bisher nicht publizierte Daten von Petot-Ervas et al. [234] (1000 — 1300 °C) und von Hölscher [220] (950 und 1000 °C stimmen mit diesen Daten sehr gut überein und zeigen, daß wohl wirklich die chemische Diffusion ausgemessen worden ist. Eine zufriedenstellende Erklärung für die jetzt festgestellte Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten im $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ ist noch nicht gefunden worden.

Eines der ungelösten Probleme bei der Analyse chemischer Diffusionskoeffizienten im $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ stellt die richtige Formulierung des Einflusses des inneren elektrischen Feldes auf den Fehlstellentransport dar. Für die Größe dieses Einflusses ist nicht die mittlere Ladungszahl einer Fehlstelle, sondern deren Ladung während eines Sprunges

entscheidend.

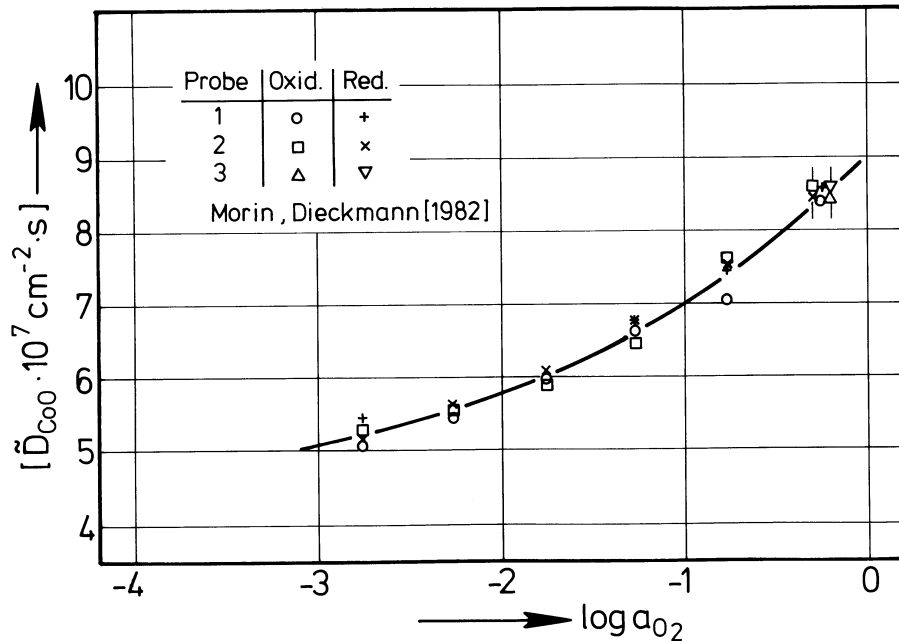


Fig. 18: Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten im Kobalt(II)oxid bei 1000 °C.

Ist die mittlere Lebensdauer der verschiedenen Ladungszustände von Kationenleerstellen klein gegen den Kehrwert der elementaren Sprungfrequenz, so ist ein Platztausch zwischen Leerstellen und Kationen um so wahrscheinlicher, je niedriger die Aktivierungsenergie für einen solchen Prozeß gerade ist. Dies heißt mit anderen Worten, daß ein Sprungprozeß in der Regel nur dann stattfindet, wenn die Leerstelle im "richtigen", d.h. energetisch für den Sprung günstigsten Ladungszustand vorliegt. Dafür spricht der im Abschnitt IV.1.5. angeführte Vergleich zwischen Kationentracerdiffusionsdaten und Punktfehlstellenkonzentrationen im Kobaltoxid $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$. Unbekannt ist aber, in welchem Ladungszustand eine Leerstelle tatsächlich springt; dies jedoch ist für die Formulierung

der zusätzlichen treibenden Kraft für die Diffusion im Gradienten des elektrochemischen Potentials von entscheidender Bedeutung.

IV.1.8. Oxidation von Kobalt zum Kobalt(II)oxid

Wie im Abschnitt II.4. diskutiert wurde, wird die Oxidation von Metallen unter bestimmten Bedingungen durch die fehlordnungsabhängige Migration von Ionen im gebildeten Oxid bestimmt. In diesem Falle gilt für das Schichtenwachstum ein parabolisches Zeitgesetz, das für den Fall der Oxidation von Co zu CoO ausführlich von Gesmundo und Viani [238] auf der Basis der Wagnerschen Überlegungen diskutiert worden ist. Ein parabolisches Schichtenwachstum ist in einer Reihe von Arbeiten zur Oxidation von Co zu $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ [239—247] auch tatsächlich beobachtet worden. Nachdem vorher bereits festgestellt wurde, daß die Diffusion von Sauerstoff erheblich langsamer als die von Kobalt erfolgt, ist als geschwindigkeitsbestimmender Schritt also ein Kobaltionentransport mit Hilfe von Kationenleerstellen zu betrachten, der sich prinzipiell mit Hilfe der im Abschnitt II.4. besprochenen Wagnerschen Zundertheorie behandeln läßt. Hierauf soll jedoch an dieser Stelle verzichtet werden.

Prinzipiell folgt aus der Wagnerschen Zundertheorie für den Fall der Co-Oxidation zu $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ (wegen des Vorhandenseins verschieden geladener Leerstellen allerdings nur näherungsweise), daß bei Sauerstoffaktivitäten genügend weit entfernt vom Co/ $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ -Gleichgewicht und konstanter Temperatur für den Kobalt-Selbstdiffusionskoeffizienten D_{Co} und die parabolische Zunderkonstante k_p die gleiche Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit zu erwarten ist. Dies gilt, auch wieder bei Sauerstoffaktivitäten weit entfernt vom Co/ $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ -Gleichgewicht, auch für die Temperaturabhängigkeiten dieser Größen. Für solche Vergleiche benötigte Selbstdiffusionsdaten stehen in der Literatur in

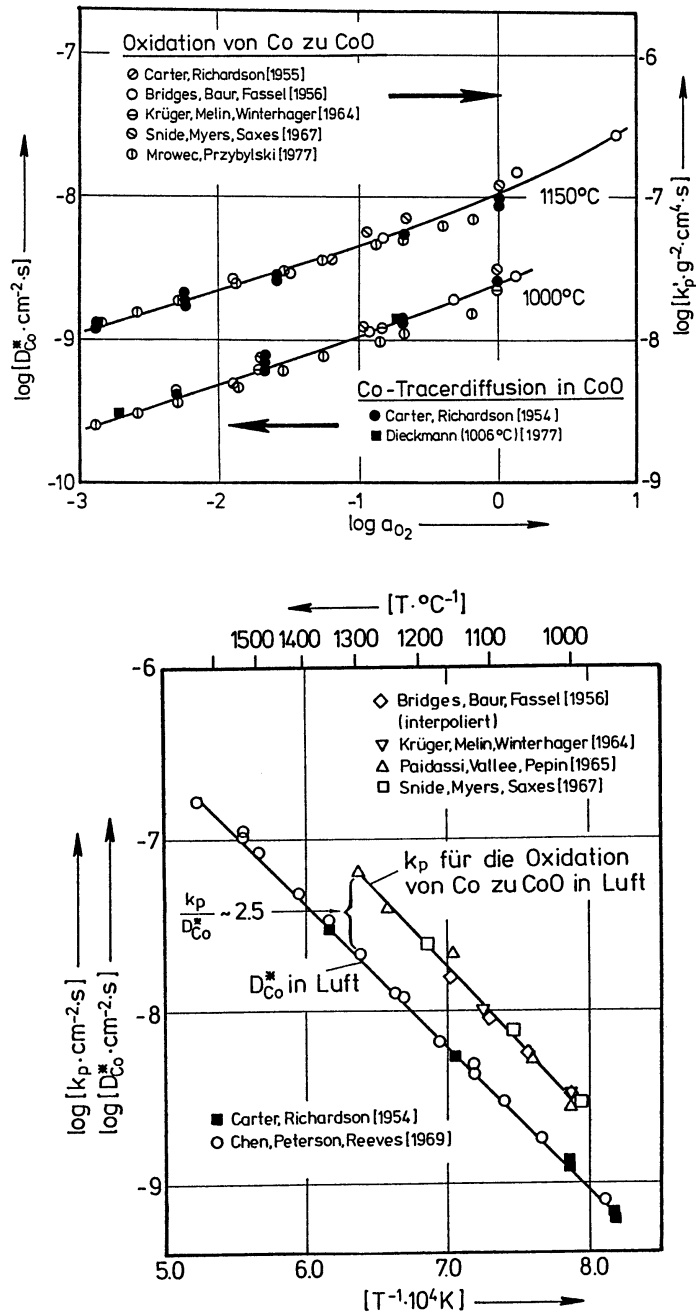


Fig. 19: Vergleich zwischen den Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten und den Temperaturabhängigkeiten von parabolischen Zunderkonstanten für die $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ -Bildung bei der Oxidation von Co und von Kationentracerdiffusionskoeffizienten im $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$.

indirekter Form als Kobalttracerdiffusionskoeffizienten zur Verfügung, wie auch experimentell bestimmte parabolische Zunderkonstanten. Eine Zusammenstellung von Literaturdaten für diese Vergleiche ist von Kofstad [147] vorgenommen worden. Sie ist in Bild 19 wiedergegeben. Der im oberen Teilbild für 1000 und 1150 °C durchgeführte Vergleich zwischen den Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten von D_{Co}^* und k_p zeigt zweierlei: a) daß, wie erwartet, der Kobaltionentransport im $Co_{1-\delta}O$ die Kinetik der Oxidbildung bestimmt und b) daß der im Co-Tracerdiffusionskoeffizienten enthaltene Korrelationsfaktor keine signifikante Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit besitzt. Der im unteren Teil von Bild 19 vorgenommene Vergleich zwischen k_p und D_{Co}^* für Luft im Temperaturbereich zwischen 1000 und 1300 °C bestätigt die Erwartung, daß die Temperaturabhängigkeiten dieser beiden Größen (etwa) gleich sind. Aus der Analyse der Wagnerschen Zundertheorie geht hervor, daß das Verhältnis zwischen parabolischen Zunderkonstanten und Kobalttracerdiffusionskoeffizienten bei Sauerstoffaktivitäten weit entfernt vom $Co/Co_{1-\delta}O$ -Gleichgewicht den Einfluß des inneren elektrischen Feldes auf den Ionentransport beinhaltet, oder, mit anderen Worten, eine Information über die Ladungszahl von Kationenleerstellen beim Sprung enthält. Nach Kofstad [147] folgt aus dem im unteren Teil von Bild 19 angegebenen Vergleich mit $f^* = 0,78$, daß der Ionentransport über einfach negativ geladene Kationenleerstellen verläuft.

IV.2. Kobalt(II,III)oxid Co_3O_4

IV.2.1. Allgemeines

Wie im Abschnitt III.1. bei der Besprechung des Systems Kobalt-Sauerstoff festgestellt wurde, ist der Spinell Co_3O_4 bei einem Sauerstoffdruck von 1 bar nur bei Temperaturen unter etwa 950 °C thermodynamisch stabil. Soweit bekannt ist, verläuft der Ionentransport im Co_3O_4 nur

sehr langsam. Dies erschwert die Probenherstellung erheblich und bedingt auch, daß Untersuchungen zu Transporteigenschaften des Co_3O_4 sehr viel Zeit erfordern. Daher ist es nicht weiter verwunderlich, daß entsprechende Arbeiten in der Literatur nur spärlich bekannt sind.

Bezüglich der Struktur des Spinells Co_3O_4 gilt heute als gesichert [248,249], daß dieser bei Raumtemperatur als Normalspinell mit Co^{2+} -Ionen auf Tetraeder- und Co^{3+} -Ionen auf Oktaederplätzen auftritt. Mit steigender Temperatur ist zu erwarten, daß diese Verteilung zusehends gestört wird und im Grenzfall bei hohen Temperaturen in eine statistische Kationenverteilung übergeht. Inwieweit diese Umverteilung innerhalb des Co_3O_4 -Existenzbereiches tatsächlich auftritt, ist derzeit noch unbekannt.

IV.2.2. Elektrische Leitfähigkeit des Co_3O_4

Zur Größe der elektrischen Leitfähigkeit des Spinells Co_3O_4 sind für hohe Temperaturen nur wenige Meßdaten [206,250—252] bekannt, die sämtlich an mehr oder weniger feinkörnigen, polykristallinen Proben ermittelt worden sind. In Bild 20 sind von Koumoto und Yanagida [251] an Luft als Funktion der Temperatur bestimmte Leitfähigkeitsdaten wiedergegeben, die in der Tendenz mit den in [250] und [252] enthaltenen Werten übereinstimmen. Diesen Daten zufolge steigt an Luft die elektrische Leitfähigkeit mit der Temperatur sehr stark an und erreicht bei 900 °C einen Wert von $10 \text{ } [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$. Systematische Messungen zu der im Zusammenhang mit der Punktfehlordnung interessierenden Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit sind bisher nicht durchgeführt worden. Die einzige, allerdings wenig aussagekräftige Information hierzu stammt von Wagner und Koch [206] und besagt, daß die elektrische Leitfähigkeit bei 900 °C zwischen 0,21 und 1 bar O_2 etwa konstant ist. Die gefundene Temperaturabhängigkeit wird von Koumoto und Yanagida [251] dahin-

gehend gedeutet, daß im Tetraederteilgitter des Co_3O_4 eine Leitung mittels kleiner Polaronen stattfindet. Mögliche Einflüsse der Punktfehlordnung auf die Temperaturabhängigkeit von σ werden nicht diskutiert.

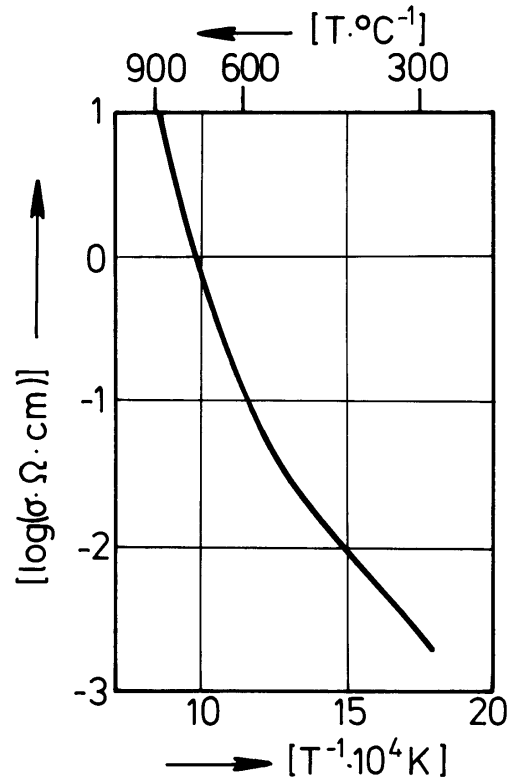


Fig. 20: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit im Co_3O_4 nach Koumoto und Yanagida [251].

IV.2.3. Nichtstöchiometrie des Co_3O_4

Systematische Messungen hierzu als Funktion von Temperatur und Sauerstoffpotential fehlen zur Zeit noch völlig. Bekannt ist lediglich eine begrenzende Zahlenangabe von Wagner und Koch [206]. Von diesen Autoren konnte bei einem Sprung in der Sauerstoffaktivität von 1 auf $4,6 \cdot 10^{-5}$ bei 700°C keine Masseänderung festgestellt werden. Unter Berücksichtigung der Probenmasse und der Genauigkeit der beim Versuch verwendeten Waage läßt sich hieraus abschätzen, daß bei der angeführten Sauerstoffaktivitäts-

änderung die Änderung von δ in $\text{Co}_{3-\delta}\text{O}_4$ weniger als $3 \cdot 10^{-3}$ betragen muß.

IV.2.4. Ionentracerdiffusion in Co_3O_4

Die Kationentracerdiffusion im Co_3O_4 ist bisher noch in keiner Arbeit experimentell untersucht worden. Zur Anionentracerdiffusion liegen Ergebnisse von Isotopenaustauschexperimenten von Thompsen [218] vor. Als Proben wurden durch Schmelzen und anschließende Oxidation erhaltene Co_3O_4 -Kugeln mit einem Durchmesser von 62 — 74 μm verwendet. Der Sauerstoffdruck betrug 0,1 bar. Es wurde gefunden, daß der Sauerstoffaustausch sehr stark temperaturabhängig ist, so daß unterhalb von 800 °C keine Messungen mehr möglich waren. Für den Sauerstofftracerdiffusionskoeffizienten (bei $a_{\text{O}_2} \approx 0,1$) wurde folgender Wert abgeleitet:

$$D_{\text{O}}^* = 2,4 \cdot 10^{22} \cdot \exp \left[- \frac{736 \text{ (kJ/mol)}}{R \cdot T} \right] \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right) \quad (174)$$

Austauschexperimente bei anderen Sauerstoffaktivitäten wurden nicht durchgeführt, so daß hieraus keine Rückschlüsse hinsichtlich der Fehlordnung im Co_3O_4 möglich sind.

IV.2.5. Bildung von Co_3O_4 bei der Oxidation von $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$

Zur Reaktionskinetik der Bildung des Spinells Co_3O_4 bei der Oxidation von $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$, die aufgrund der Erläuterungen im Abschnitt II.4. für Rückschlüsse auf den Ionentransport und die Fehlordnung im Co_3O_4 nützlich sein kann, sind in der Literatur einige Daten vorhanden [253—256]. Sämtliche Oxidationsexperimente, die diesen Daten zugrunde liegen, sind an Luft durchgeführt worden. Systematische Messungen zur Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Reaktionskinetik fehlten bisher völlig. Bei den Untersuchungen

von Przybylski und Smeltzer [256] wurde festgestellt, daß die $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ -Oxidation zu Co_3O_4 bei hohen Temperaturen an Luft einem parabolischen Zeitgesetz gehorcht. Aufgrund der Größe der im Abschnitt IV.2.2. diskutierten elektrischen Leitfähigkeitswerte folgt daraus, daß die Migration von Kobalt- und Sauerstoffionen für die Reaktion geschwindigkeitsbestimmend sein muß. Daher lag es nahe zu versuchen, durch systematische Messungen zur Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der parabolischen Oxidationskinetik zu Informationen hinsichtlich der Punktfehlordnung und der Transporteigenschaften zu gelangen. Bevor erste Ergebnisse solcher Messungen vorgestellt werden, sollen im folgenden zunächst die Grundlagen für deren Auswertung diskutiert werden.

Die Situation bei der Oxidation von $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ zu Co_3O_4 ist schematisch in Abbildung 21 wiedergegeben.

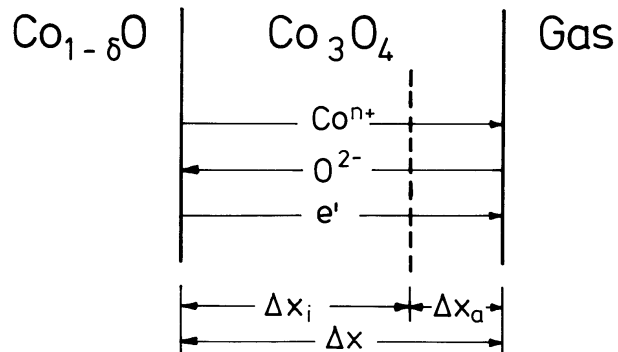


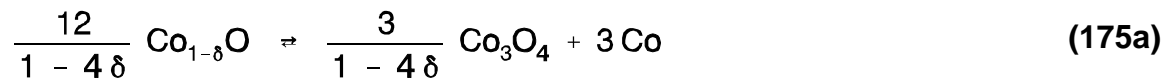
Fig. 21: Zum Wachstum von Co_3O_4 -(Doppel-)Schichten bei der Oxidation von $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ in Gasen.

Prinzipiell sind aufgrund der Wagnerschen Zundertheorie Kobalt- und Sauerstoffionen, sowie Elektronen als wandernde Spezies zu betrachten. Sowohl an der Phasengrenze $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$ als auch an der $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Gas}$ -Phasengrenze findet, abhängig von der Größe der beiden Ionenflüsse, ein

Wachstum der Spinellschicht statt. Der in das $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ hineinwachsende Spinell besitzt nach den Experimenten von Przybylski und Smeltzer [256] eine andere Morphologie als das durch Reaktion mit dem Gas gebildete Co_3O_4 . Mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops lassen sich die beiden Teilschichten deutlich unterscheiden. Ihre relativen Anteile an der Gesamtschicht geben Auskunft darüber, wie groß das Schichtenwachstum an den beiden Phasengrenzen relativ zueinander ist und erlauben Rückschlüsse auf den Anteil des Transports der einzelnen Ionen an der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit. Dies soll im folgenden Abschnitt genauer analysiert werden.

Durch den Transport von Kobaltionen durch das Reaktionsprodukt findet sowohl an der Phasengrenze $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$ als auch an der Phasengrenze $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Gas}$ Spinellwachstum statt. Für die einzelnen Reaktionen lassen sich unter Vernachlässigung der Nichtstöchiometrie des Co_3O_4 folgende Reaktionsgleichungen anschreiben:

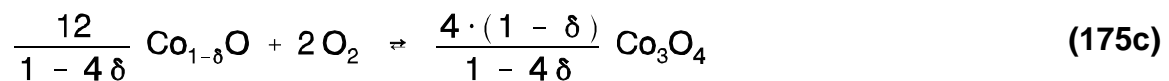
Phasengrenze $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$:



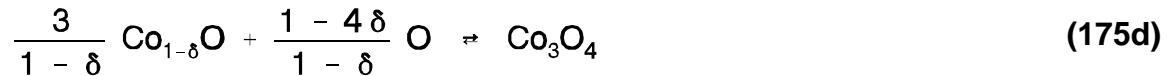
Phasengrenze $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Gas}$:



Wenn drei Mole Kobaltionen durch die Reaktionsschicht transportiert werden, bilden sich nach der Bruttoreaktionsgleichung



also $4 \cdot (1-\delta)/(1-4\delta)$ Mole Co_3O_4 , und zwar $3 \cdot (1-4\delta)$ Mole an der Phasengrenze $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$ und 1 Mol an der Phasengrenze $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Gas}$. Für das Schichtenwachstum infolge des Transports von Sauerstoff wird eine Spinellbildung nur an der Phasengrenze $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$ entsprechend folgender formalen Reaktionsgleichung beobachtet:



Zur Bildung von einem Mol Co_3O_4 durch den Transport von Sauerstoff müssen also $(1-4\delta)/(1-\delta)$ Mole Sauerstoff durch die Produktschicht transportiert werden. Die Zahl der Mole Co_3O_4 , die pro Mol transportierter Ionen der Sorte i gebildet werden, werden durch den stöchiometrischen Koeffizienten ξ_i gegeben. Bezieht sich diese Molzahl nur auf die Phasengrenze $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$, so wird der Index (i) (= innen) und im Falle der Phasengrenze $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Gas}$ der Index (a) (= außen) zugefügt. Die Werte für die verschiedenen ξ_i sind:

$$\xi_{\text{Co}} = \frac{4 \cdot (1-\delta)}{3 \cdot (1-4\delta)}, \quad \xi_{\text{Co}(i)} = \frac{1}{1-4\delta}, \quad \xi_{\text{Co}(a)} = \frac{1}{3},$$

$$\xi_{\text{O}} = \xi_{\text{O}(i)} = \frac{1-\delta}{1-4\delta}, \quad \xi_{\text{O}(a)} = 0$$

Die zeitlichen Zunahmen der in Abbildung 21 definierten Schichtdicken sind dann wie folgt mit den Flüssen der Kobalt- und Sauerstoffionen verknüpft:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = V_m(\text{Co}_3\text{O}_4) \cdot (\xi_{\text{O}} \cdot |j_{\text{O}}| + \xi_{\text{Co}} \cdot |j_{\text{Co}}|) \quad (176a)$$

$$\frac{d \Delta x_i}{d t} = V_m(\text{Co}_3\text{O}_4) \cdot (\xi_{\text{O(l)}} \cdot |j_{\text{O}}| + \xi_{\text{Co(l)}} \cdot |j_{\text{Co}}|) \quad (176b)$$

$$\frac{d \Delta x_a}{d t} = V_m(\text{Co}_3\text{O}_4) \cdot (\xi_{\text{Co(a)}} \cdot |j_{\text{Co}}|) \quad (176c)$$

Für das Verhältnis zwischen innerer und äußerer Schichtdicke ergibt sich daraus:

$$\frac{d \Delta x_i}{d \Delta x_a} = \frac{\xi_{\text{O(l)}} \cdot \left| \frac{j_{\text{O}}}{j_{\text{Co}}} \right| + \xi_{\text{Co(l)}}}{\xi_{\text{Co(a)}}} \quad (177a)$$

Da bei $t = 0$ die Produktschichtdicke null ist, geht Gleichung (177a) unter der Voraussetzung stationärer Flüsse über in

$$\frac{\Delta x_i}{\Delta x_a} = \frac{\xi_{\text{O(l)}} \cdot \left| \frac{j_{\text{O}}}{j_{\text{Co}}} \right| + \xi_{\text{Co(l)}}}{\xi_{\text{Co(a)}}} \quad (177b)$$

Durch Umschreiben unter Verwendung der vorher angegebenen Werte für die verschiedenen stöchiometrischen Koeffizienten folgt dann:

$$\left| \frac{j_{\text{O}}}{j_{\text{Co}}} \right| = \frac{1}{1 - \delta} \cdot \left[\frac{1 - 4\delta}{3} \cdot \frac{\Delta x_i}{\Delta x_a} - 1 \right] \quad (177c)$$

Die Bestimmung des Verhältnisses der Teilschichtdicken erlaubt also eine Aussage, wie groß die Anteile der beiden Ionenflüsse am Wachstumsprozeß sind. Da die Größen der einzelnen Flüsse bei gegebener Sauerstoffaktivität des $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$ -Gleichgewichtes in verschiedener Weise von der Sauerstoffaktivität des Oxidationsgases abhängen, ist es prinzipiell notwendig, das Schichtdickenverhältnis

als Funktion der Sauerstoffaktivität zu untersuchen, um nicht zu Fehlinterpretationen zu gelangen. Die einzige bekannte Aussage für ein solches Schichtdickenverhältnis wurde von Przybylski und Smeltzer [256] gemacht. Bei 800 °C wurde an Luft für $\Delta x_i/\Delta x_a$ ein Wert von $3,35 \pm 0,35$ gefunden. Hieraus ergibt sich die Aussage, daß für die Spinellbildung im wesentlichen die Migration von Kobaltionen geschwindigkeitsbestimmend sein muß und daß der Anteil des Sauerstoffflusses an der Gesamtreaktion aufgrund der gegebenen Fehlerbreite zwischen 0 und 18 % liegen kann. Unabhängige Markerexperimente [256] bestätigen diese Aussage, wie auch ein Vergleich zwischen den im Abschnitt IV. 2.4. angegebenen Sauerstofftracerdiffusionsdaten und der Größe der gefundenen parabolischen Geschwindigkeitskonstanten. Dieser Vergleich zeigt, daß bei 800 °C an Luft der Anteil des Sauerstofftransports vernachlässigbar gering sein muß. Da weitere Angaben über Schichtdickenverhältnisse, insbesondere als Funktion der Sauerstoffaktivität fehlen, wird als Arbeitshypothese im folgenden angenommen, daß bei der CoO-Oxidation zu Co_3O_4 generell der Sauerstofftransport keine Rolle spielt.

Als mögliche Punktfehlstellen im Co_3O_4 , die den Kationentransport beeinflussen, sind Kationenleerstellen und Kobaltionen im Zwischengitter zu diskutieren. Eine Analyse mit Hilfe der Punktfehlstellenthermodynamik zeigt, daß für deren Konzentrationen folgende Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten zu erwarten sind:

$$[\text{V}_{\text{Co}}] \propto a_{\text{O}_2}^{2/3} \quad (178a)$$

$$[\text{Co}_i^{\text{n}+}] \propto a_{\text{O}_2}^{-2/3} \quad (178b)$$

Für den Selbstdiffusionskoeffizienten der Kobaltionen im Co_3O_4 folgt daraus unter der Annahme konzentrationsunabhängiger Beweglichkeiten ein Ansatz der Form

$$D_{\text{Co}} = D_{[\text{V}]}^{\circ} \cdot a_{\text{O}_2}^{2/3} + D_{[\text{I}]} \cdot a_{\text{O}_2}^{-2/3} \quad (179)$$

Wird unter der Voraussetzung eines ausschließlich durch Punktfehlstellendiffusion bestimmten Schichtenwachstums die Wagnersche Theorie angewendet, so resultiert für die parabolische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_p eine Gleichung der Form

$$\begin{aligned} k_p &= \frac{\Delta x^2}{2t} = k_{[\text{V}]} + k_{[\text{I}]} \\ &= k_{[\text{V}]}^{\circ} \cdot \left(a_{\text{O}_2}^{\prime\prime 2/3} - a_{\text{O}_2}^{\prime 2/3} \right) + k_{[\text{I}]}^{\circ} \cdot \left(a_{\text{O}_2}^{\prime -1/2} - a_{\text{O}_2}^{\prime\prime -2/3} \right) \end{aligned} \quad (180)$$

Dominiert eine Kationendiffusion über Leerstellen, so bedeutet dies für die parabolische Reaktionskonstante k_p eine Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit, wie sie im linken Teil von Abbildung 22 gezeigt ist. Die im rechten Bildteil gezeigte Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit wird gefunden, wenn die Kationendiffusion mit Hilfe von Zwischengitterionen dominierend ist.

Mach diesen mehr theoretischen Betrachtungen sollen jetzt einige der vorher erwähnten eigenen Meßdaten zur Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ -Oxidation zu Co_3O_4 diskutiert werden. Werden die in Abbildung 23 angegebenen Meßpunkte für die parabolische Reaktionskonstante mit den in Abbildung 22 gezeigten, möglichen Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten von k_p für die vorher diskutierten Grenzfälle verglichen, so zeigt sich, daß keiner dieser Grenzfälle verwirklicht ist. Wird dagegen

angenommen, daß, wie beim später noch ausführlich zu behandelnden Magnetit ($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$) sowohl Kationenleerstellen als auch Zwischengitterionen zum Transport beitragen, so lassen sich die Meßdaten quantitativ durch Gleichung (180) beschreiben.

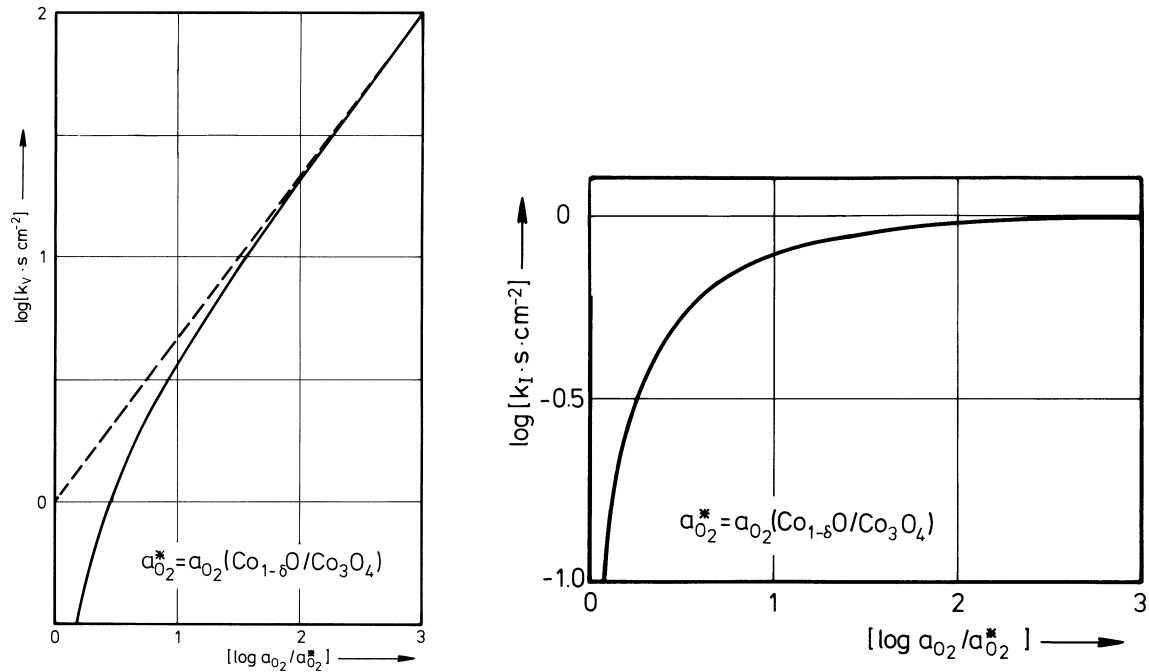


Fig. 22: Zur Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der parabolischen Reaktionskonstanten bei der Oxidation von $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ zu Co_3O_4 beim Vorliegen verschiedener Grenzfälle (siehe Text).

Dies zeigen die in Abbildung 23 eingezeichneten, berechneten Linien. Eine ähnlich gute Anpassung ließe sich formal auch unter der Annahme erhalten, daß die Wachstumskinetik durch den Transport sowohl von Kationen als auch von Anionen jeweils nach einem Leerstellenmechanismus bestimmt wird. Eine Analyse der Schichtdickenverhältnisse bei verschiedenen Sauerstoffaktivitäten, die diesen Fall eventuell ausschließen könnte, steht noch aus und soll demnächst vorgenommen werden.

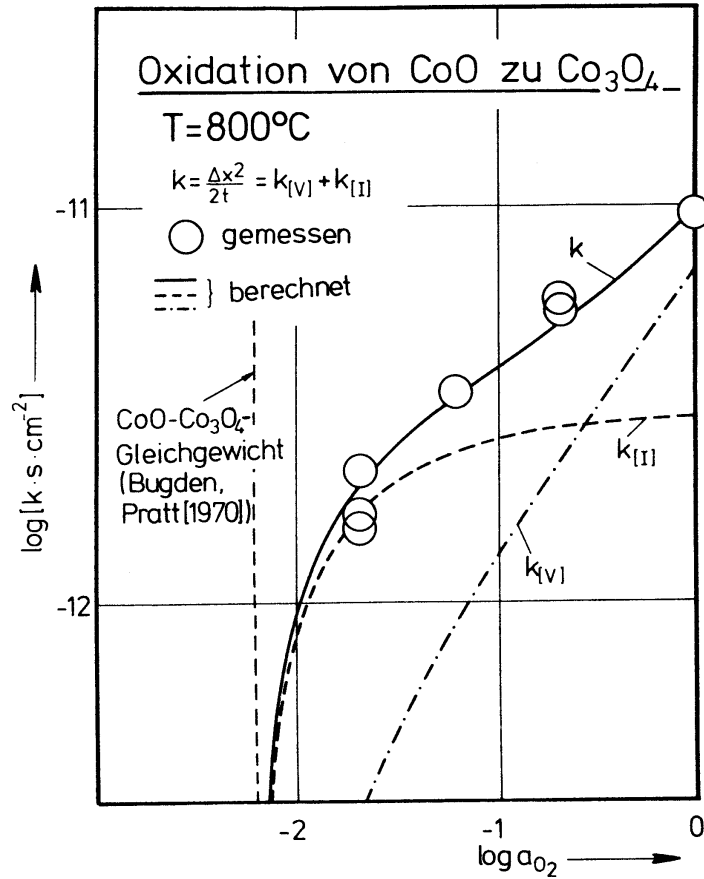


Fig. 23: Parabolische Geschwindigkeitskonstanten für die Oxidation von $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ zu Co_3O_4 als Funktion der Sauerstoffaktivität bei 800°C und $P = 1$ bar.

Wenn die (erst zum Teil experimentell abgesicherte) Voraussetzung zutrifft, daß der Sauerstofftransport für die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Spinellbildung während der Oxidation von $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ vernachlässigt werden kann, so ergibt sich aus der Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der parabolischen Reaktionskonstanten die Aussage, daß die Transporteigenschaften des Spinells Co_3O_4 bei 800°C sowohl durch Kationenleerstellen als auch durch Zwischengitterionen bestimmt werden. Dies ist dann die erste "uns" bekannte Aussage zur Fehlordnung im Co_3O_4 .