

## VII. PUNKTFEHLORDNUNG UND DIFFUSION IM NICKEL(II)OXID ( $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$ )

### VII.1. Vorbemerkungen

Ergänzend zu den Darstellungen zur Punktfehlordnung und zu den Transporteigenschaften von Kobalt- und Eisenoxiden soll im folgenden auch eine Übersicht zum derzeitigen Kenntnisstand über diese Eigenschaften für das Nickeloxid  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  gegeben werden. Hierzu wurde für die Nichtstöchiometrie und die Diffusion von Nickel-, Sauerstoff- und Fremdanionen, sowie von Fremdkationen jeweils eine genaue Sichtung der Literatur vorgenommen und dann eine ausführliche, kritische Zusammenfassung für die darin enthaltenen Daten erstellt. Diese werden in den Abschnitten VII.3. und VII.4. wiedergegeben. Auf eine quantitative Modellierung wurde angesichts der teilweise noch recht widersprüchlichen Meßwerte verzichtet. Eine systematische Durchsicht der Literatur zur elektrischen Leitfähigkeit und zur chemischen Diffusion im Nickeloxid ist zwar begonnen, jedoch noch nicht abgeschlossen worden. Daher sollen hierzu nur exemplarisch einige Meßwerte aus der Literatur wiedergegeben werden.

### VII.2. Fehlordnungsgleichgewichte im $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$

Nach allen bislang bekannten Angaben zur Punktfehlordnung des Nickel(II)oxids bei hohen Temperaturen sind Kationenleerstellen und Defektelektronen die Majoritätsfehlordnungszentren, während Nickel- und Sauerstoffionen im Zwischen-gitter, Anionenleerstellen und Elektronen nur Minoritätsfehlordnungszentren sind, die bisher experimentell direkt noch nicht nachgewiesen worden sind. Der Ladungszustand der Leerstellen im Kationenteilgitter des  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  ist umstritten: es wird sowohl von zweifach, als auch von einfach negativ geladenen Leerstellen allein,

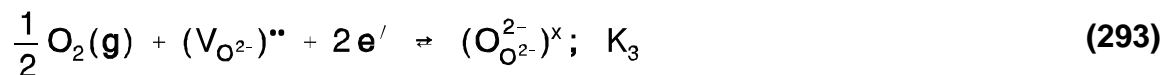
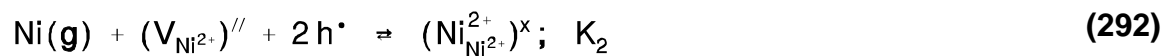
als auch von gleichzeitigem Vorliegen beider Arten berichtet. Beim Auftreten einfach und zweifach negativ geladener Kationenleerstellen nebeneinander nimmt der Anteil einfach geladener Leerstellen dann mit steigender Sauerstoffaktivität zu.

Im folgenden sollen die Punktfehlstellengleichgewichte im Nickel(II)oxid vollständig formuliert und dann mit Hilfe der Punktfehlstellenthermodynamik analysiert werden. Nickel- und Sauerstoffionen im Zwischengitter werden dabei vernachlässigt, da ihr Auftreten in nennenswerten Konzentrationen aus geometrischen und energetischen Gründen äußerst unwahrscheinlich ist. Mitbehandelt werden jedoch Anionenleerstellen wegen ihrer Bedeutung für die Sauerstoffdiffusion, wie auch Elektronen, die beim Einbringen von Dotierungen ins Nickeloxid Bedeutung erlangen könnten.

Zwischen den Komponenten des Nickel(II)oxids Nickel und Sauerstoff besteht in der Gasphase über dem festen Oxid folgendes virtuelle Gleichgewicht:



Zwischen den Strukturelementen der beiden Teilgitter des NiO und den gasförmigen Komponenten sind folgende Gleichgewichte eingestellt:



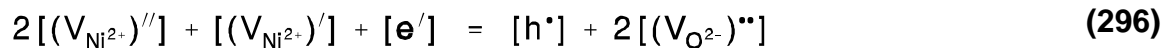
Weiterhin ist das Rekombinationsgleichgewicht zwischen Elektronen und Defekt-  
elektronen zu formulieren:



Infolge elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen den entgegengesetzt  
geladenen Kationenleerstellen und Defektelektronen ist auch die Bildung einfach  
geladener Kationenleerstellen denkbar, die in vielen Arbeiten diskutiert wird:



Vorausgesetzt, daß praktisch keine nicht zweiwertigen Kationen und Anionen als  
Verunreinigungen auftreten, und daß die Konzentrationen aller hier nicht diskutier-  
ten Punktfehler tatsächlich vernachlässigbar gering sind, besteht zwischen den  
Konzentrationen der verschiedenen Punktfehlstellen folgende Elektroneutralitäts-  
bedingung:



Unter der Voraussetzung, daß alle auftretenden Punktfehlstellen im Nickeloxid  
ideal gelöst sind und der Annahme, daß die Aktivitäten von Nickelionen und Sauer-  
stoffionen im Nickeloxid, sowie die des Oxids selbst, unabhängig vom Sauerstoff-  
potential näherungsweise gleich eins sind, ergeben sich unter Anwendung des  
Konzeptes der Punktfehlstellenthermodynamik folgende Gleichungen:



$$K_2 = a_{\text{Ni}} \cdot [V'''] \cdot [h^\bullet]^2 \quad (297b)$$

$$K_3 = a_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot [V'''] \cdot [e']^2 \quad (297c)$$

$$K_4 = [e'] \cdot [h^\bullet] \quad (297d)$$

$$K_5 = \frac{[V']}{[V'''] \cdot [h^\bullet]} \quad (297e)$$

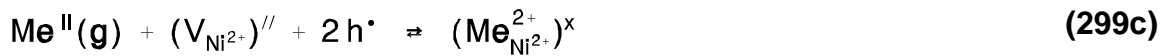
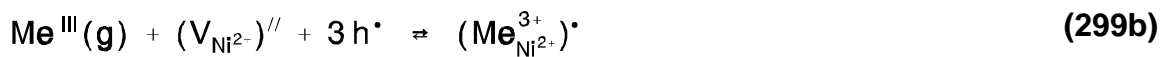
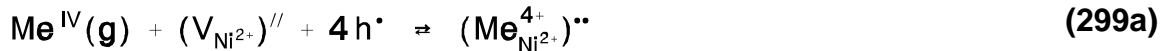
Hierin bedeuten:  $[V'''] = [(V_{\text{Ni}^{2+}}''')]$ ,  $[V'] = [(V_{\text{Ni}^{2+}})']$  und  $[V''] = [(V_{\text{O}^{2-}})']$ . Durch Einsetzen der Konzentrationen der verschiedenen Defektspezies unter Verwendung der Gleichungen (297a) bis (297e) in die Elektroneutralitätsbedingung (296) ergibt sich für den Zusammenhang zwischen der Defektelektronenkonzentration im Nickeloxid und der Sauerstoffaktivität eine quadratische Gleichung der folgenden Form:

$$a_{\text{O}_2} \cdot A + a_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot B + C = 0 \quad (298)$$

mit  $A = K_2 \cdot K_4^2 \cdot (2 + K_5 \cdot [h^\bullet])$ ,  $B = K_1 \cdot K_4^2 \cdot [h^\bullet] \cdot (K_4 - [h^\bullet])^2$  und  $C = -2 \cdot K_1 \cdot K_3 \cdot [h^\bullet]^4$ . Zur Berechnung von Punktfehlstellenkonzentrationen ausgehend von bekannten Gleichungskonstanten ist es zweckmäßig, zunächst nach Gleichung (298) für eine vorgegebene Defektelektronenkonzentration die dazugehörige Sauerstoffaktivität zu ermitteln und dann anschließend alle übrigen Defektkonzentrationen auszurechnen.

Da die Fehlstellenkonzentrationen im Nickel(II)oxid nur relativ klein sind, können sie leicht durch Verunreinigungen beeinflusst werden. Ebenso werden dann auch die fehlordnungsbedingten Eigenschaften des  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  verändert. Die Konzentrationen der im "Lösungsmittel" Nickeloxid gelösten Verunreinigungen werden sowohl durch die Akti-

vitäten der entsprechenden Elemente in der Umgebung des Nickeloxids als auch durch die Kinetik des Ein- und Ausbaus dieser Verunreinigungen in bzw. aus dem NiO-Kristall bestimmt. Thermodynamisches Gleichgewicht läßt sich meistens nur bei hohen Temperaturen einstellen. Für oxidische Systeme können folgende Austauschreaktionen zwischen Gasphase und Festkörper formuliert werden:



Falls die Konzentrationen der gelösten Verunreinigungen klein sind und die Wechselwirkungskräfte zwischen ihnen und den übrigen Fehlstellen vernachlässigt werden können, so gilt für die Elektroneutralitätsbedingung jetzt:

$$\begin{aligned} 2[\text{V}''] + [\text{V}'] + [\text{e}'] + [(\text{Me}_{\text{Ni}^{2+}}^+){}'] \\ = 2[(\text{Me}_{\text{Ni}^{2+}}^{4+})''] + [(\text{Me}_{\text{Ni}^{2+}}^{3+})^\bullet] + [\text{h}^\bullet] + 2[(\text{V}_{\text{O}^{2-}})'''] \end{aligned} \quad (300)$$

Befinden sich die gelösten Verunreinigungen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Umgebung des Kristalls und ist im Inneren thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt, so besteht zwischen der Sauerstoffaktivität, der Defektelektronenkonzentration und der Konzentration der im Kristall vorhandenen Verunreinigungen eine quadratische Beziehung, die die Form von Gleichung (298) besitzt. Wäh-

rend die Parameter A und C unverändert gültig sind, ändert sich der Wert von B. Hierfür gilt jetzt:

$$B = K_1 \cdot K_4^2 \cdot [h \cdot] \cdot (K_4 - [h \cdot]^2 + [h \cdot] \cdot \{ [(Me_{Ni^{2+}}^+)' ] - 2 \cdot [(Me_{Ni^{2+}}^{4+})'' ] - [(Me_{Ni^{2+}}^{3+})^x] \}) .$$

Ist dagegen zwischen der Umgebung und dem betrachteten NiO-Kristall in einem oxidischen System thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt, so kann das Konzept der Punktfehlstellenthermodynamik auf die Austauschgleichgewichte nach den Gleichungen (299a) bis (299d) angewendet werden. Für die Konzentrationen von Verunreinigungen im Nickeloxid ergeben sich dann unter Annahme einer idealen Lösung:

$$[(Me_{Ni^{2+}}^{4+})'' ] = K_6 \cdot a_{Me^{IV}(g)} \cdot [h \cdot]^2 \cdot a_{O_2}^{1/2} \cdot \frac{K_2}{K_1} \quad (301a)$$

$$[(Me_{Ni^{2+}}^{3+})^x ] = K_7 \cdot a_{Me^{III}(g)} \cdot [h \cdot] \cdot a_{O_2}^{1/2} \cdot \frac{K_2}{K_1} \quad (301b)$$

$$[(Me_{Ni^{2+}}^{2+})^x ] = K_8 \cdot a_{Me^{II}(g)} \cdot a_{O_2}^{1/2} \cdot \frac{K_2}{K_1} \quad (301c)$$

$$[(Me_{Ni^{2+}}^+)^x ] = K_9 \cdot a_{Me^I(g)} \cdot \frac{1}{[h \cdot]} \cdot a_{O_2}^{1/2} \cdot \frac{K_2}{K_1} \quad (301d)$$

Durch Einsetzen dieser Ausdrücke in die Elektroneutralitätsbedingung folgt für den Zusammenhang zwischen Sauerstoffaktivität und der Defektelektronenkonzentration im Nickel(II)oxid wieder eine quadratische Gleichung. Die Parameter A, B und C sind hier:

$$A = K_2 \cdot K_4^2 \cdot \left[ 2 + [h \cdot] \cdot \left( K_5 + K_9 \cdot a_{Me^I(g)} - 2 K_6 \cdot [h \cdot]^3 \cdot a_{Me^{IV}(g)} - K_7 \cdot [h \cdot]^2 \cdot a_{Me^{III}(g)} \right) \right] ,$$

$$B = K_1 \cdot K_4^2 \cdot [h \cdot] \cdot (K_4 - [h \cdot]^2) \quad \text{und}$$

$$C = -2 K_1 \cdot K_3 \cdot [h \cdot]^4 .$$

Die in den Gleichungen (301a) bis (301d) enthaltenen Aktivitäten von verschiedenen Metallen und vom Sauerstoff können nicht unabhängig voneinander variiert werden, da sie über die Bildungsreaktionen der verschiedenen Metalloxide miteinander verknüpft sind. Diese Bildungsreaktionen sind:



Für die Aktivitäten der verschiedenen Metalle ergibt sich dann:

$$a_{\text{Me}^{\text{IV}}} = \frac{a_{\text{MeO}_2}}{K_{10} \cdot a_{\text{O}_2}} \quad (303\text{a})$$

$$a_{\text{Me}^{\text{III}}} = \frac{a_{\text{Me}_2\text{O}_3}^{1/2}}{K_{11} \cdot a_{\text{O}_2}^{3/4}} \quad (303\text{b})$$

$$a_{\text{Me}^{\text{II}}} = \frac{a_{\text{MeO}}}{K_{12} \cdot a_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (303\text{c})$$

$$a_{\text{Me}^{\text{I}}} = \frac{a_{\text{Me}_2\text{O}}^{1/2}}{K_{13} \cdot a_{\text{O}_2}^{1/4}} \quad (303\text{d})$$

Damit können jetzt die Metallaktivitäten in den Gleichungen (301a) bis (301d) durch die Aktivitäten von Oxiden ersetzt werden. Für den Zusammenhang zwischen Sauerstoffaktivität und Defektelektronenkonzentration ergibt sich dann eine Gleichung vierter Ordnung vom Typ

$$A \cdot a_{\text{O}_2} + B \cdot a_{\text{O}_2}^{3/4} + C \cdot a_{\text{O}_2}^{1/2} + D \cdot a_{\text{O}_2}^{1/4} + E = 0 \quad (304)$$

mit

$$A = K_2 \cdot (2 + K_5 \cdot [h^\bullet]),$$

$$B = \frac{K_2 \cdot K_9}{K_{13}} \cdot a_{\text{Me}_2\text{O}}^{1/2} \cdot [h^\bullet],$$

$$C = K_1 \cdot [h^\bullet] \cdot (K_4 - [h^\bullet]^2),$$

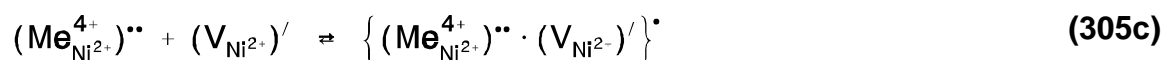
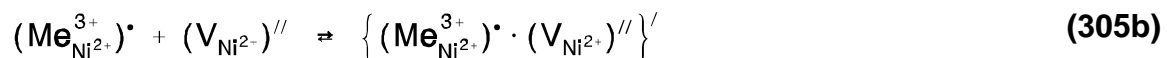
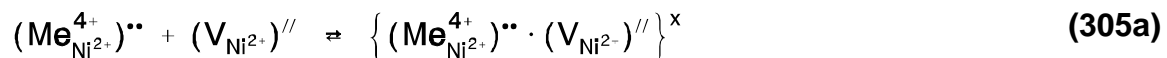
$$D = -\frac{K_2 \cdot K_7}{K_{11}} \cdot a_{\text{Me}_2\text{O}_3}^{1/2} \cdot [h^\bullet]^3$$

und

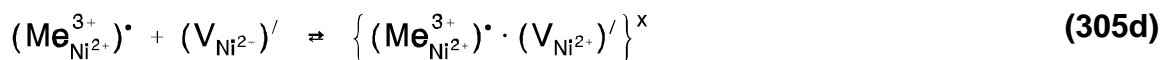
$$E = -2 [h^\bullet]^4 \cdot \frac{K_2 \cdot K_4^2 \cdot K_6 \cdot a_{\text{MeO}_2} + K_1 \cdot K_3 \cdot K_{10}}{K_{10} \cdot K_4^2},$$

deren allgemeine Lösung nicht trivial ist. Noch komplizierter werden die Verhältnisse, wenn die bislang verwendete Voraussetzung einer idealen Lösung von Punktdefekten und Verunreinigungen fallengelassen werden muß.

Bei größeren Konzentrationen von Verunreinigungen ist weiterhin mit der Bildung von Assoziaten zwischen entgegengesetzt geladenen Strukturelementen zu rechnen. Mögliche Assoziatbildungsreaktionen sind z.B.:







Hinweise, daß derartige Komplexe auch bei geringen Verunreinigungskonzentrationen auftreten, liegen in der Literatur nicht vor. Für relativ hohe Verunreinigungskonzentrationen jedoch ergibt sich, z.B. aus Kationentracerdiffusionsversuchen an mit Aluminiumoxid dotiertem Nickeloxid, daß Assoziate, wie sie in Gleichung (305d) diskutiert wurden, tatsächlich auftreten [350,351].

Aus den vorstehenden Betrachtungen folgt als Resümee, daß die quantitative Behandlung der Punktfehlordnung selbst für ein so "einfaches" Oxid wie das Nickel(II)oxid sehr kompliziert und praktisch manchmal auch unmöglich sein kann, wenn Fehlordnungsgleichgewichte merkbar durch Verunreinigungen beeinflusst werden. Dieses ist bei der Analyse von Meßdaten zu fehlordnungsbedingten Eigenschaften des nur relativ gering fehlgeordneten  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  zu beachten. Oftmals, besonders bei älteren Arbeiten, sind für Messungen nur ungenügend reine Nickeloxidproben verwendet worden, an denen, besonders bei niedrigen Temperaturen und Sauerstoffaktivitäten, recht unterschiedliche Meßergebnisse ermittelt worden sind. Da die in den Proben enthaltenen Verunreinigungen nur selten bekannt sind und meistens eine größere Anzahl verschiedener Fremdionen auftreten, wird eine quantitative Analyse solcher Daten hinsichtlich der Punktfehlordnung des  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  sehr erschwert. Daher sind an verunreinigten Proben ermittelte Meßdaten nur sehr eingeschränkt verwendbar um Punktfehlstellengleichgewichte im Nickel(II)oxid quantitativ zu behandeln.

### VII.3. Nichtstöchiometrie des $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$

Bedingt durch Kationenleerstellen als Majoritätsfehlstellen tritt im Nickel(II)oxid ( $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$ ) ein Kationenunterschuss  $\delta$  auf, dessen Wert durch die Temperatur und das Sauerstoffpotential festgelegt ist. Bei genügend reinem Nickeloxid ist die Stöchiometrieabweichung  $\delta$  praktisch identisch mit der auf das Gittermolekül bezogenen Kationenleerstellenkonzentration. Um Stöchiometrieabweichungen bzw. Kationenleerstellenkonzentrationen im  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  zu bestimmen, wurden in der Vergangenheit recht unterschiedliche Verfahren angewendet (vgl. [198,200—203, 352—362]), bei denen sich je nach Methode verschiedene Probleme ergeben. Einige besonders wichtige davon sollen im folgenden besprochen werden. Im Anschluß daran wird dann über experimentell bestimmte Daten zur Nichtstöchiometrie des  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  berichtet.

Besonders beim Nickeloxid stellt die Reinheit der zu Stöchiometriemessungen verwendeten Probenmaterialien ein wesentliches Problem dar, da die Absolutwerte der auftretenden Leerstellenkonzentrationen, besonders bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten, recht klein sind und daher durch Verunreinigungen relativ niedriger Konzentration bereits stark beeinflusst werden. Um dieses zu demonstrieren wurde unter Verwendung der im vorausgegangenen Abschnitt angegebenen Gleichungen zur Beschreibung der Punktfehlstellengleichgewichte im  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  eine Modellrechnung vorgenommen. Es wurde dazu angenommen, daß Verunreinigungen unterschiedlicher Ladung in bestimmten Konzentrationen im Nickeloxid gelöst sind, daß im Kristallinneren thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt ist und daß keine Wechselwirkungskräfte zwischen Punktfehlstellen und gelösten Verunreinigungen zu berücksichtigen sind. Die Massenwirkungskonstante für die Leerstellenbildung wurde so gewählt, daß sie etwa den Verhältnissen bei 1200 °C entspricht. Die Kon-

zentration der durch die Verunreinigungen eingebrachten und auf die Punktfehlstellengleichgewichte wirkenden zusätzlichen Ladungen wurde gleich  $10^{-4}$ , 0 oder  $-10^{-4}$  gesetzt. Auf diese Weise wurden die in Abbildung 83 gezeigten Kurven 1 — 3 erhalten.

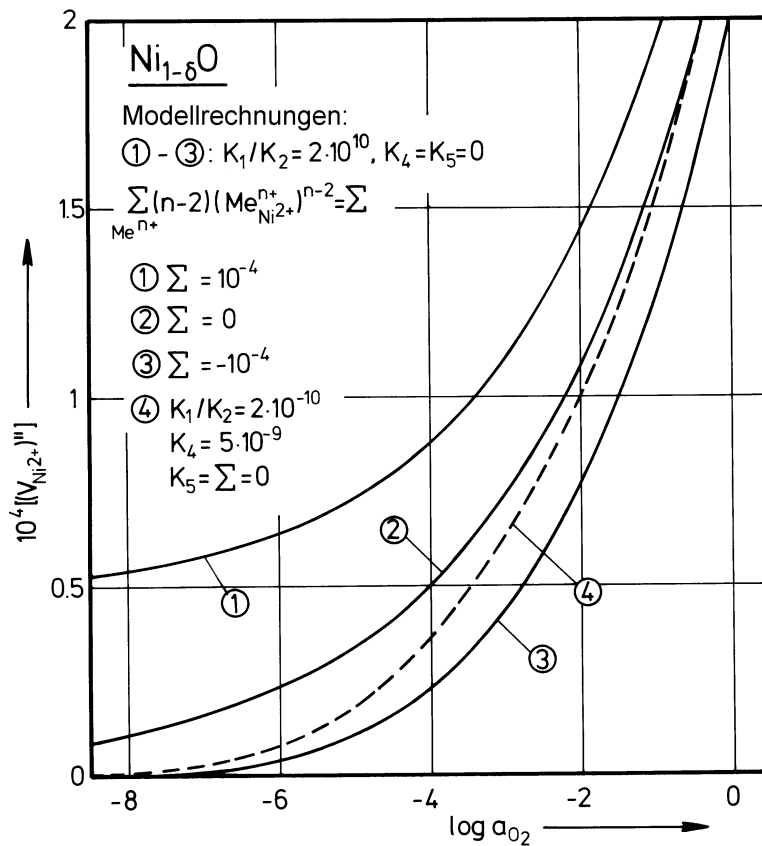


Fig. 83: Ergebnisse einer Modellrechnung zur Beeinflussung der Leerstellenkonzentration im Nickel(II)oxid durch Verunreinigungen oder durch eine hohe thermische elektronische Fehlordnung.

Aus den gezeigten Kurven ist abzulesen, daß im Falle von höherwertigen Verunreinigungen die Änderung der Stöchiometrieabweichung mit dem Sauerstoffpotential kleiner wird als bei Abwesenheit dieser Verunreinigungen. Treten dagegen überwiegend niederwertige Dotierungen auf, so wird die Änderung der Leerstellen-

konzentration mit der Sauerstoffaktivität größer. Werden Meßkurven, die unter Verwendung verunreinigter Proben ermittelt wurden, nun benutzt, um Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten für die Leerstellenkonzentration im NiO abzuleiten und daraus dann Schlüsse hinsichtlich der Gültigkeit eines bestimmten Fehlstellenmodells gezogen, so können diese, abhängig vom Grad und der Art der Verunreinigung des Probenmaterials, mehr oder weniger inkorrekt sein. Um solche Fehlinterpretationen zu vermeiden, wäre es prinzipiell denkbar, die verwendeten Proben auf Verunreinigungen hin zu analysieren und diese dann bei der Auswertung mit in Rechnung zu stellen. Das ist jedoch angesichts der niedrigen Konzentrationen von Verunreinigungen, die bereits ausreichen um die Fehlordnungsgleichgewichte im Nickeloxid zu beeinflussen, problematisch. Ein Grund hierfür ist die relativ geringe Absolutgenauigkeit von Analysen bei sehr niedrigen Konzentrationen. Um bei einer direkten Messung korrekte und interpretierbare Ergebnisse zur Nichtstöchiometrie und damit zur Punktfehlordnung des Nickeloxids zu erhalten, sind also möglichst reine Nickeloxidproben eine wesentliche Voraussetzung. Wichtig ist es weiterhin zu wissen, ob zu erwarten ist, daß das Rekombinationsgleichgewicht zwischen Elektronen und Defektelektronen auf die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Nichtstöchiometrie des  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  nennenswert einwirkt oder nicht. Dieses kann durch unabhängige Messungen, z.B. der Thermokraft, festgestellt werden. Ist das Rekombinationsgleichgewicht von Bedeutung, so nimmt die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Leerstellenkonzentration, wie dem ebenfalls in Fig. 83 dargestellten Ergebnis einer entsprechenden Modellrechnung zu entnehmen ist, zu.

Ein weiteres grundsätzliches Problem besteht in der Festlegung von Absolutwerten für Punktfehlstellenkonzentrationen aus Stöchiometriemessungen, da im Falle

des Nickeloxids kein Fixpunkt für  $\delta = 0$  oder einen anderen Wert von  $\delta$  vorhanden ist, der sich aufgrund von Messungen zur Nichtstöchiometrie allein ermitteln ließe. Nach den vorliegenden Literaturdaten zur Punktfehlordnung im Nickeloxid hängt die Kationenleerstellenkonzentration bei konstanter Temperatur exponentiell von der Sauerstoffaktivität ab. Der Wert des Exponenten wird zwischen  $1/4$  und  $1/6$  angegeben und hängt von der Temperatur und vom Sauerstoffpotential ab. Zur Auswertung von Messungen zur Nichtstöchiometrie vom NiO wird üblicherweise angenommen, daß sich bei konstanter Temperatur in einem betrachteten Sauerstoffaktivitätsbereich der Wert des Exponenten der Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit nicht ändert. Um zu Absolutwerten für Punktfehlstellenkonzentrationen zu gelangen, ist dann zu den direkt gemessenen Änderungen der Nichtstöchiometrie der Wert der Stöchioabweichung  $\delta$  des  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  an dem Referenzpunkt, von dem ausgehend diese Änderungen ermittelt wurden, zu addieren. Die Abweichung von der idealen Stöchiometrie am Referenzpunkt kann durch Anpassung ermittelt werden, da die Absolutwerte von  $\delta$  in einer  $\log \delta / \log a_{\text{O}_2}$ -Darstellung auf einer Geraden liegen müssen. Streuen die Meßwerte zu sehr oder ist der Sauerstoffaktivitätsbereich, in dem Messungen durchgeführt wurden, relativ klein, so können nur schwer eindeutige Aussagen hinsichtlich der wirklichen Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Nichtstöchiometrie des NiO erhalten werden. Wie aus den im vorausgehenden Abschnitt angegebenen Gleichungen zu entnehmen ist, muß die der eben geschilderten Auswertung von Stöchiometriemessungen zugrundeliegende Annahme einer konstanten Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit über einen bestimmten  $a_{\text{O}_2}$ -Bereich jedoch nicht unbedingt ganz zutreffen. Wird sie dennoch zur Versuchsauswertung angewandt, so muß dies zwangsläufig zu Fehlern führen. Diese sind umso größer, je stärker sich die  $a_{\text{O}_2}$ -Abhängigkeit mit  $\delta$  ändert. Um unter Anwendung der eventuell nicht ganz korrekten Annahme einer konstanten

Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit von  $\delta$  dennoch vernünftige Resultate zu erhalten, ist es also notwendig, möglichst genau vermessene Änderungen von  $\delta$  in möglichst kleinen Sauerstoffaktivitätsbereichen auszuwerten und die in verschiedenen  $a_{\text{O}_2}$ -Bereichen erhaltenen absoluten Werte von  $\delta$  dann zu kombinieren. Ein derartiges Vorgehen erfolgte jedoch in keiner der bekannten Arbeiten zur Nichtstöchiometrie und ist infolge mangelnder Präzision wohl auch bei keinem der bekannten Datensätze möglich. Denkbar wäre auch, durch eine indirekte Messung, z.B. die der Kationentracerdiffusion, die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Leerstellenkonzentration im  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  zu bestimmen und die Ergebnisse von relativen Messungen zur Nichtstöchiometrie daran anzupassen, wobei sich dann Absolutwerte für die gesuchten Punktfehlstellenkonzentrationen ergeben. Problematisch bei einem solchen Vorgehen ist es, daß diesem einige nicht ohne weiteres nachprüfbar Annahmen zugrundeliegen (z.B. die eines  $a_{\text{O}_2}$ -unabhängigen Leerstellendiffusionskoeffizienten). Zusammenfassend ist daher festzustellen, daß alle Aussagen zur Nichtstöchiometrie und zur Punktfehlordnung des Nickeloxids, sofern sie direkt aus Stöchiometriemessungen abgeleitet werden, prinzipiell nur bedingt richtig sein können.

Oft wurden bei Messungen zur Nichtstöchiometrie des Nickeloxids in Versuchsaufbauten auch Edelmetalle wie Platin, zum Beispiel zur Probenhalterung oder als Elektrodenmaterial, verwendet. Dieses kann, bedingt durch die sauerstoffaktivitätsabhängige Löslichkeit von Nickel in diesen Edelmetallen [363], zu erheblichen Meßwertverfälschungen führen. Weiterhin kann unter Umständen auch noch die ebenfalls sauerstoffaktivitätsabhängige Löslichkeit von im eingesetzten Edelmetall vorhandenen Verunreinigungen, zum Beispiel von Eisen, eine Rolle spielen. Eine ausführliche Diskussion hierzu ist im Anhang IX.1. wiedergegeben.

Wie bereits angeführt, sind zur Ausmessung der Nichtstöchiometrie des Nickeloxids in der Vergangenheit recht unterschiedliche Verfahren verwendet worden. Daten zur Fehlordnung des  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  wurden von Mitoff [352] aus der Wägung und von Zintl [198] aus der chemischen Analyse abgeschreckter NiO-Proben abgeleitet. Thermogravimetrische Messungen erfolgten durch Eror [353], Tripp, Tallan, Rodine und Stroud [356,357], Osburn und Vest [358,359] und durch Koel [202]. Coulometrische Titrations wurden von Sockel und Schmalzried [200], Tretjakov und Rapp [355] und von Farhi und Petot-Ervas [362] durchgeführt. Die Anwendung von Differenzdruckmessungen zur Ermittlung von Fehlordnungsdaten im  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  wurden von Meurer [201] versucht. Eine mehr indirekte Bestimmung aufgrund von Meßdaten zur elektrischen Leitfähigkeit unterschiedlich dotierter  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$ -Proben schließlich erfolgte durch Sockel und Ilchner [360]. Die in den hier zitierten Arbeiten abgeleiteten Daten zur Nichtstöchiometrie des Nickeloxids sind in der Tabelle 7 und in den Abbildungen 84a — 84e und 85 nahezu vollständig wiedergegeben. Um eine sinnvolle Wertung dieser Ergebnisse vornehmen zu können, ist es notwendig, sich zunächst einen Überblick über die Art und Qualität der durchgeführten Experimente zu verschaffen. Dies soll im folgenden geschehen.

Im Temperaturbereich zwischen 1160 und 1525 °C wurden von Mitoff [352] NiO-Einkristalle in Sauerstoff und in Kohlendioxid einer Gleichgewichtsglühung unterworfen, abgeschreckt und dann gewogen. Die dabei ermittelten Massedifferenzen, die naturgemäß nur mit relativ geringer Präzision bestimmbar sind, wurden verwendet, um die Nichtstöchiometrie des  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  zu ermitteln. Da für die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit an den gleichen Nickeloxid-Einkristallen eine  $a_{\text{O}_2}^{1/6}$ -Abhängigkeit gefunden wurde, erfolgte die Ableitung von

Jahr	Zitat	Autoren	Temp.—Bereich (°C)	log a <sub>O<sub>2</sub></sub> -Bereich	Proben	Methode	Ergebnisse	Bem.
1961	[352]	Mitoff	1160 — 1525	0 — Δ CO <sub>2</sub>	E	1	[V <sup>''</sup> ] = 0,11 · a <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>1/6</sup> · exp(-17800/(RT))	a
1965	[353]	Eror	?	?	E	2	nur qualitativ: bei a <sub>O<sub>2</sub></sub> = const. steigt δ mit T, bei T = const. steigt δ mit a <sub>O<sub>2</sub></sub>	
1966	[198]	Zintl	1000	Δ Luft	P	3	1000 °C, Luft: log δ = - 3,912	
1968	[354]	Socketel	1200	-2,76 — -7,75	P	4	δ ∝ a <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>1/6</sup> für a <sub>O<sub>2</sub></sub> = 10 <sup>-3</sup> bis 10 <sup>-6</sup>	b
1968	[200]	Socketel, Schmalzried						
1969	[355]	Tretyakov, Rapp	836 — 1086	0 — -4,0	P	4	[V <sup>''</sup> ] = (0,51±0,21) · a <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>1/6</sup> · exp(-(19000±8700)/(RT))	b,c
1970	[201]	Meurer	1011 — 1205	-0,7 — -2,6	E	5	δ ∝ a <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>1/6</sup> in Relation zu Daten von [355]	d
1970	[356]	Tripp, Tallan	727 — 1116	-1 — -4	P	2	[V <sub>tot.</sub> ] = 0,168 · a <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>1/5</sup> · exp(-19800/(RT)) a <sub>O<sub>2</sub></sub> -Abhängigkeit auch 1/4 oder 1/6 möglich	
1971	[357]	Tripp et al.						
1971	[358]	Osburn	900 — 1400	-1 — -3,96	P	2	δ = 0,107 · a <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>1/6</sup> · exp(-(18600±1300)/(RT))	
1971	[359]	Osburn, Vest						
1971	[360]	Socketel, Ilschner	900 — 1200	Δ Luft	P	2	Voraussetzung V <sup>''</sup> dominierend: [V <sup>''</sup> ] = (0,14±0,02) · exp(-18800±1000)/(RT) mit Daten von Bosman und Crevecoeur [361]: [V <sup>''</sup> ] = 0,24 · exp(-20200/(RT))	
1971	[202]	Koel	1185 — 1363	0 — -7	P	2	[V <sub>tot.</sub> ] = 0,2 · exp(-20000/(RT)) · a <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>1/(4,1±0,6)</sup>	e
1972	[203]	Koel, Gellings						
1976	[362]	Farhi, Petot-Ervas	881 — 896	-0,68 — -1,92	P	4	881 °C: δ = 1,65 · 10 <sup>-4</sup> · a <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>1/4</sup> 896 °C: δ = 1,74 · 10 <sup>-4</sup> · a <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>1/4</sup> (für Auswertung a <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>1/4</sup> -Abhängigkeit vorausgesetzt)	b

Proben: E = NiO-Einkristalle, P = polycrystalline NiO-Sinterkörper

Methoden: 1 = Wägung abgeschreckter Proben, 2 = Thermogravimetrie, 3 = chemische Analyse abgeschreckter Proben, 4 = coulometrische Titration, 5 = Differenzdruckmessungen, 6 = elektrische Leitfähigkeitsmessungen an unterschiedlich dotiertem NiO.

Bemerkungen: a = a<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>1/6</sup>-Abhängigkeit für Auswertung vorausgesetzt, b = Pt-Elektroden verwendet, c = Probe in Pt-Netz eingewickelt, d = wenige, mehr orientierende Messungen, e = Probe an Pt-Draht hängend.

R in cal·mol<sup>-1</sup>·grad<sup>-1</sup>

Tabelle 7: Zusammenstellung von Literaturangaben zur Nichtstöchiometrie von Ni<sub>1-δ</sub>O.

Absolutwerten für die Nichtstöchiometrie des Ni<sub>1-δ</sub>O unter der Annahme, daß diese die gleiche Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit besitzt.

Erste thermogravimetrische Messungen zur Nichtstöchiometrie des Ni<sub>1-δ</sub>O wurden von Eror [352] versucht, aus denen jedoch nur qualitative Ergebnisse abgeleitet werden konnten. Sie zeigen, daß δ sowohl mit steigender Sauerstoffaktivität als auch mit steigender Temperatur zunimmt.



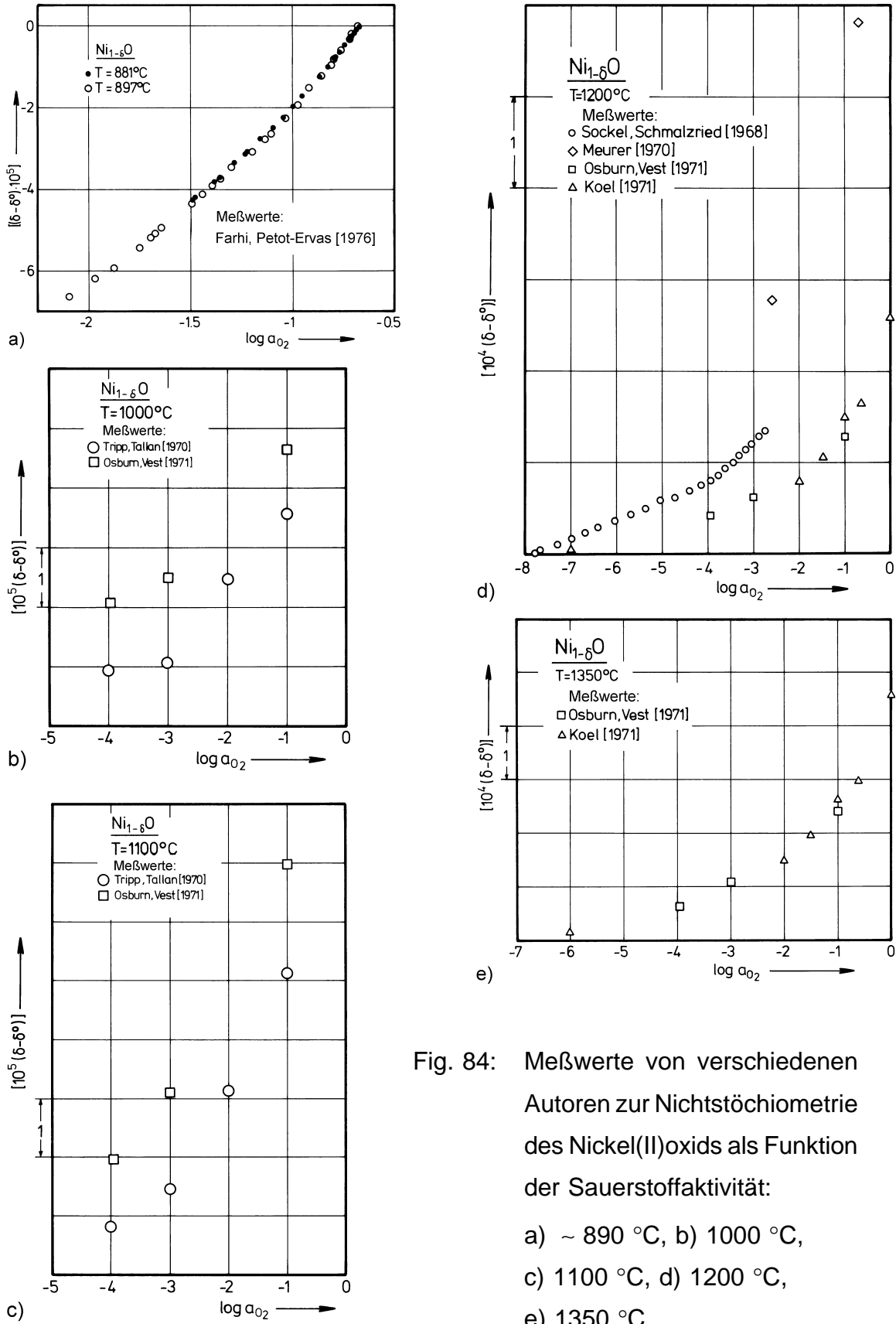


Fig. 84: Meßwerte von verschiedenen Autoren zur Nichtstöchiometrie des Nickel(II)oxids als Funktion der Sauerstoffaktivität:  
 a)  $\sim 890^\circ\text{C}$ , b)  $1000^\circ\text{C}$ ,  
 c)  $1100^\circ\text{C}$ , d)  $1200^\circ\text{C}$ ,  
 e)  $1350^\circ\text{C}$ .

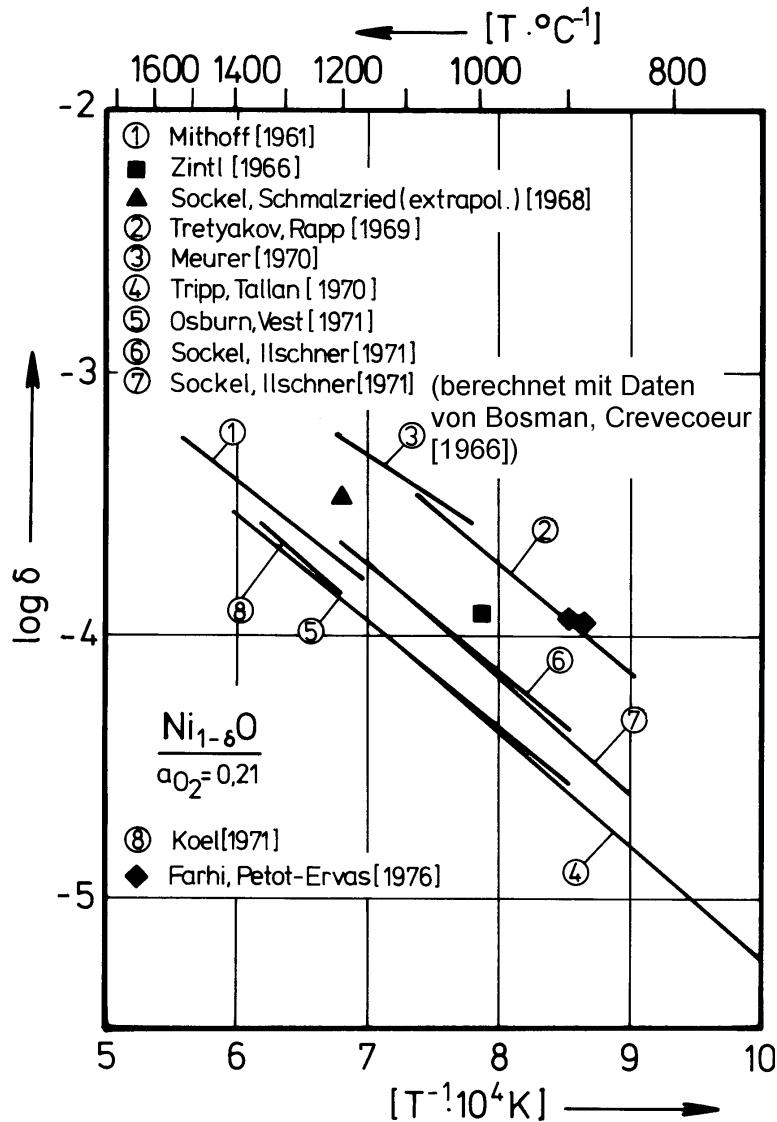


Fig. 85: Zusammenstellung von Literaturdaten zur Nichtstöchiometrie des Nickel(II)oxids an Luft als Funktion der Temperatur.

Auf naßchemischem Wege hat Zintl [198] u.a. die Nichtstöchiometrie des  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  bei 1000 °C an Luft bestimmt. Nach einer Glühung zur Einstellung der Punktfehlstellengleichgewichte wurden die zu untersuchenden, polykristallinen Proben abgeschreckt und dann, nach entsprechender Probenaufbereitung, durch Titration der  $\text{Ni}^{3+}$ -Gehalt bestimmt, der den doppelten Wert wie  $\delta$  besitzt.

Das Verfahren der coulometrischen Titration zur Bestimmung der Nichtstöchiometrie des  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  wurde erstmals von Sockel und Schmalzried [200,354] angewandt. Bei 1200 °C wurde unter Verwendung polykristalliner Proben in kleinen Schritten der Sauerstoffaktivitätsbereich zwischen dem Nickel/Nickeloxid-Gleichgewicht und einem Sauerstoffpartialdruck von ca.  $1,7 \cdot 10^{-3}$  bar überstrichen. Die Autoren geben an, daß ihre Meßwerte im Sauerstoffaktivitätsbereich zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-6}$  einer  $a_{\text{O}_2}^{1/6}$ -Abhängigkeit der Kationenleerstellenkonzentration entsprechen. Vom Prinzip her sollte zwar bei dem hier gewählten Verfahren eine sehr große Genauigkeit zu erwarten sein, doch dieser läuft die bereits angesprochene und im Anhang IX.1. ausführlicher diskutierte, sauerstoffaktivitätsabhängige Löslichkeit oxidierbarer Metalle im hier als Elektrodenmaterial verwendeten Platin zuwider. Wie aus Abbildung 84d zu entnehmen ist, entspricht die gemessene Änderung des Sauerstoffgehaltes in der Versuchsanordnung (entsprechend einer scheinbaren Änderung von  $\delta$ ) nicht so ganz der nach Abb. 83 zu erwartenden Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit für reines  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  in Abwesenheit von Platin. Dies ist wahrscheinlich durch die sauerstoffaktivitätsabhängige Löslichkeit von Nickel (und anderer oxidierbarer Metalle) in der Pt-Elektrode bedingt. Da der von Sockel und Schmalzried [200,354] ermittelte Datensatz jedoch der einzige ist, der in kleinen Schritten einen großen Sauerstoffaktivitätsbereich überdeckt, wurde dennoch, mehr zur Demonstration, versucht, daraus Absolutwerte für die Stöchiometrieabweichung  $\delta$  als Funktion der Sauerstoffaktivität abzuleiten. Dazu wurden verschiedene Werte für  $\delta$  in  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  im Gleichgewicht mit metallischem Nickel angenommen und unter Verwendung der von Sockel und Schmalzried gemessenen Änderungen des Sauerstoffgehaltes (in der von ihnen verwendeten Versuchsanordnung)  $\delta$ -Werte als Funktion der Sauerstoffaktivität berechnet. Die Ergebnisse solcher Auswertungen sind in Fig. 86 gezeigt. Dieser Abbildung ist zu entnehmen, daß es nicht gelingt, den gesamten Daten-

satz so anzupassen, daß ein sinnvolles Ergebnis unter Berücksichtigung der früher durchgeführten Betrachtung möglicher Punktfehlstellengleichgewichte erhalten wird. Auch wird klar, daß die Angabe von Sockel und Schmalzried [200,354], daß  $\delta$  beim Gleichgewicht Ni/Ni<sub>1- $\delta$ O etwa  $2 \cdot 10^{-5}$  zu setzen sei, um für die Meßdaten eine Anpassung mit einer  $a_{O_2}^{1/6}$ -Abhängigkeit zu erhalten, kaum zutrifft. Werden die bei sehr niedrigen Sauerstoffaktivitäten erhaltenen und wohl am meisten durch die sauerstoffaktivitätsabhängige Lösung von oxidierbaren Metallen in Platin beeinflussten Meßergebnisse verworfen, so folgt aus Abbildung 86 weiterhin, daß auch dann, selbst bei hohen Sauerstoffaktivitäten, keine eindeutigen Aussagen hinsichtlich der wirklichen Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit von  $\delta$  ableitbar sind. Lediglich die Größenordnung von  $\delta$  bei hohen Sauerstoffaktivitäten läßt sich angeben.</sub>

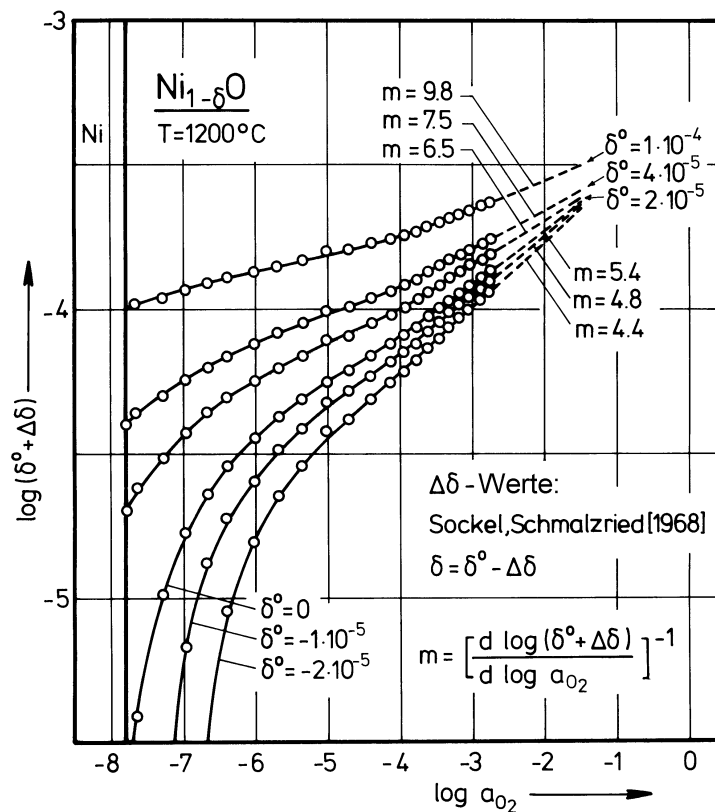


Fig. 86: Modellrechnung zur Ermittlung von Absolutwerten für  $\delta$  in Ni<sub>1- $\delta$ O aus Meßdaten von Sockel und Schmalzried [200,354].</sub>

Auch von Tretjakov und Rapp [355] wurde versucht, mittels coulometrischer Titration die Nichtstöchiometrie von  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  bei Sauerstoffpartialdrücken zwischen 1 und  $10^{-4}$  bar im Temperaturbereich von 840 bis 1090 °C auszumessen. Da hierbei sowohl Platinelektroden verwendet wurden als auch noch zusätzlich das polykristalline Probenmaterial in ein Platinnetz zur Halterung eingewickelt wurde, müssen die Ergebnisse zwangsläufig stark durch die sauerstoffaktivitätsabhängige Lösung von Nickel in Platin beeinflusst worden sein. Aus den in [355] in Form von Abbildungen und im Text enthaltenen Daten ist es nicht möglich auf die Meßwerte zurückzurechnen; hierzu fehlt die Angabe der bei der Versuchsauswertung benutzten Referenzsauerstoffaktivitäten. Daher kann eine eingehende Analyse nicht durchgeführt werden. Auch ein Vergleich mit experimentellen Daten anderer Autoren bleibt verwehrt.

Von Meurer [201] wurde der Versuch unternommen, das an sich sehr genaue Verfahren der Differenzdruckmessung u.a. zur Bestimmung von Änderungen der Nichtstöchiometrie des  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  anzuwenden. Zwischen 1000 und 1200 °C wurden einige, mehr orientierende Messungen durchgeführt, wobei nur die Änderung des Sauerstoffgehaltes im  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  zwischen zwei Sauerstoffpartialdrücken erfaßt wurde. Explizite Angaben zur Probenhalterung fehlen; offensichtlich befand sich der verwendete  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$ -Einkristall in Kontakt mit Quarzglas.

Erste quantitativ auswertbare thermogravimetrische Messungen zur Nichtstöchiometrie des Nickeloxids stammen von Tripp, Tallan, Rodine und Stroud [356,357]. Sie erstrecken sich auf den Temperaturbereich zwischen ca. 730 und 1120 °C bei Sauerstoffpartialdrücken im Bereich zwischen  $10^{-1}$  und  $10^{-4}$  bar. Wie die Autoren zeigen, können ihre in den Abbildungen 84b und 84c gezeigten Meßdaten recht gut sowohl unter der Annahme einer  $a_{\text{O}_2}^{1/4}$ - als auch unter der einer  $a_{\text{O}_2}^{1/6}$ -Abhängigkeit für  $\delta$  zur Ermittlung von Absolutwerten für  $\delta$  angepaßt werden. Da-

her und auch aufgrund der Ergebnisse parallel durchgeführter Messungen zur elektrischen Leitfähigkeit des  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  wurde die dazwischenliegende  $a_{\text{O}_2}^{1/5}$ -Abhängigkeit gewählt, um Absolutwerte für  $\delta$  abzuleiten. Für die bei Temperaturen unterhalb von ca. 950 °C ermittelten Meßdaten geben Tripp et al. [356,357] an, daß diese mit sinkender Temperatur zunehmend von den in den verwendeten Proben vorhandenen Verunreinigungen beeinflusst worden sind, so daß dann nur eine beschränkte Versuchsauswertung möglich ist.

Auch von Osburn und Vest [358,359] sind thermogravimetrische Untersuchungen zur Nichtstöchiometrie des Nickeloxids durchgeführt worden. Bei Sauerstoffpartialdrucken zwischen etwa  $10^{-1}$  und  $10^{-4}$  bar wurden polykristalline Proben im Temperaturbereich von 1000 bis 1400 °C untersucht. Bei parallel durchgeführten Messungen zur elektrischen Leitfähigkeit von poly- und einkristallinem Nickeloxid ergaben sich für den Kehrwert des Exponenten der Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit Werte von 5,73 bis 6 bzw. von 5,57 bis 5,76. Daher wurde von den o.a. Autoren auch für die  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$ -Nichtstöchiometrie eine  $a_{\text{O}_2}^{1/6}$ -Abhängigkeit angenommen. Auf dieser Basis wurden die bei den durchgeführten Relativmessungen erhaltenen Daten in Absolutwerte für  $\delta$  transformiert.

Auf mehr indirektem Wege, nämlich durch das Ausmessen der elektrischen Leitfähigkeit von, mit unterschiedlichen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Mengen dotierten, polykristallinen NiO-Proben an Luft haben Sockel und Ilschner [360] die Konzentration der Kationenleerstellen in reinem  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  an Luft für den Temperaturbereich zwischen 900 und 1200 °C ermittelt. Dabei wurde vorausgesetzt, daß zweifach negativ geladene Kationenleerstellen und Defektelektronen die Majoritätsfehlordnungszentren im  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  sind. Weiterhin haben Sockel und Ilschner [360] auch Meßdaten zur elektrischen Leitfähigkeit von unterschiedlich mit  $\text{Li}_2\text{O}$  dotiertem  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  für Temperaturen zwischen 800 und 1150 °C von Bosman und Crevecoeur [361] dahingehend ausgewertet.

Wie Abbildung 85 zu entnehmen ist, stimmen die aus beiden Datensätzen ermittelten Kationenleerstellenkonzentrationen für reines  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  an Luft recht gut miteinander überein.

Weitere thermogravimetrische Messungen zur Nichtstöchiometrie des  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  wurden von Koel [202] unter Verwendung von polykristallinem Material im Temperaturbereich zwischen 1200 und 1350 °C durchgeführt. Die Proben wurden dabei an einem Platindraht hängend untersucht, so daß möglicherweise auch hier mit einer Beeinflussung der Meßergebnisse durch die sauerstoffaktivitätsabhängige Löslichkeit von Nickel im Platin zu rechnen ist. Aus den Messungen von Koel abgeleitete Massenwirkungskonstanten für die Punktfehlstellenbildung im  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  sind auch in [203] angegeben.

Von Farhi und Petot-Ervas [362] wurden neben elektrischen Leitfähigkeitsmessungen auch coulometrische Titrations zur Ausmessung der Nichtstöchiometrie des  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  bei 881 und 896 °C bei hohen Sauerstoffpartialdrücken durchgeführt. Die Meßergebnisse, die in Abbildung 84a gezeigt sind, lassen sich nach Angabe der Autoren gut unter der Annahme einer  $a_{\text{O}_2}^{1/4}$ -Abhängigkeit für die Abweichung von der Stöchiometrie  $\delta$  anpassen. Da bei den Versuchen Platin als Elektrodenmaterial verwendet wurde, können die erhaltenen Meßwerte aufgrund der sauerstoffaktivitätsabhängigen Löslichkeit von Nickel und anderen oxidierbaren Metallen verfälscht worden sein.

Nachdem nun alle bekannten Untersuchungen zur Nichtstöchiometrie des Nickeloxids im einzelnen beschrieben worden sind und die daraus von den verschiedenen Autoren abgeleiteten Werte für die Abweichung von der Stöchiometrie  $\delta$  sich teilweise relativ stark voneinander unterscheiden, ist zu diskutieren, welche Daten vom Experiment her am zuverlässigsten sein sollten. Aufgrund der im Anhang IX.1. ausführlicher diskutierten sauerstoffaktivitätsabhängigen Löslichkeit oxidierbarer Metalle in Platin können zunächst einmal alle Ergeb-

nisse von Messungen, bei denen Platin in der näheren Umgebung der untersuchten Proben vorhanden war, durch diese Löslichkeit verfälscht worden sein. Auf jeden Fall dürften die Meßergebnisse von Tretjakov und Rapp [355] stark durch das praktizierte Einwickeln der von diesen Autoren untersuchten Nickeloxid-Proben in ein Platin-Netz beeinflusst worden sein, da in diesem Falle die Voraussetzungen für einen nahezu optimalen Nickeltransport ins Platinnetz gegeben sind. Weiterhin sind wohl auch die von Sockel und Schmalzried [200,354] erhaltenen Meßdaten von der sauerstoffaktivitätsabhängigen Nickellöslichkeit im Platin beeinflusst worden, wie dies bereits vorher diskutiert worden ist. Dieses kann auch bei den von Koel [202] und von Farhi und Petot-Ervas [362] ermittelten Daten zur Nichtstöchiometrie des  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  der Fall sein. Den wenigen von Meurer [201] durchgeführten Differenzdruckmessungen ist wegen ihres mehr orientierenden Charakters keine zu große Bedeutung beizumessen, wie auch dem von Zintl [198] erhaltenen Meßpunkt, der aufgrund des benutzten Verfahrens einer naßchemischen Analyse nur eine geringe Absolutgenauigkeit besitzen kann. Bei den von Mitoff [352] durchgeführten Wägungen bei Raumtemperatur ist problematisch, daß unbekannt ist, inwieweit sich beim Abschrecken in verschiedenen Atmosphären die Probenmasse ändert. Bei der von Sockel und Ilschner [360] vorgenommenen Ermittlung von  $\delta$ -Werten aus Daten zur elektrischen Leitfähigkeit verschieden dotierter Nickeloxid-Proben wurde die nicht gesicherte Annahme benutzt, daß bis zu relativ hohen Punktfehlstellenkonzentrationen stets nur zweifach negativ geladene Kationenleerstellen und Defektelektronen neben den Dotierungsionen als Majoritätsfehlstellen anzusehen sind. Daher müssen die von diesen Autoren abgeleiteten  $\delta$ -Werte nicht unbedingt richtig sein. Relativ frei von experimentellen Fehlern scheinen nach den in den jeweiligen Originalarbeiten enthaltenen Angaben die thermogravimetrischen Untersuchungen von Tripp, Tallan, Rodine und Stroud [356,357]



und von Osburn und Vest [358,359] zu sein. Wie den Abbildungen 84b und 84c zu entnehmen ist, sind die von diesen beiden Autorengruppen ermittelten Änderungen in der Nichtstöchiometrie des  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  einander recht ähnlich. Werden die bei den jeweils parallel durchgeführten Messungen zur elektrischen Leitfähigkeit gefundenen Exponenten für die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit von  $1/5$  bzw.  $1/6$  zur Bestimmung von Absolutwerten von  $\delta$  benutzt, so ergibt sich auch für  $\delta$  eine recht gute Übereinstimmung, wie sie Abbildung 85 für Luft zeigt. Vergleicht man die von Osburn und Vest [358,359] bei höheren Temperaturen ermittelten Änderungen von  $\delta$  mit denjenigen, die von Koel [202], ebenfalls thermogravimetrisch, bestimmt worden sind, so ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung, wie aus den Abbildungen 84d und 84e hervorgeht. Dieses deutet darauf hin, daß die sauerstoffaktivitätsabhängige Nickellösung im Platin im von Koel [202] zur Probenaufhängung benutzten Platindraht, wahrscheinlich kinetisch bedingt, die Meßergebnisse nur unwesentlich beeinflusst hat.

Zusammenfassend folgt, daß die wohl als am zuverlässigsten anzusehenden Angaben zur Nichtstöchiometrie des  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  an Luft auf den Meßwerten von Tripp et al. [356,357] und von Osburn und Vest [358,359] basieren, die durch den Ausdruck  $\log \delta = 0,125 \cdot \exp ( - 10^4/T )$  recht gut zusammengefaßt werden können. Bezüglich der Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Kationenleerstellenkonzentration im Nickel(II)oxid bzw. dessen Nichtstöchiometrie ergibt sich, daß aufgrund der bislang zur Nichtstöchiometrie des  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  vorliegenden Daten allein keine eindeutige Aussage möglich ist.

#### VII.4. Diffusion von Kationen und Anionen im $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$

Um die Geschwindigkeit der Diffusion von Ionen zu ermitteln werden meistens Tracerdiffusionskoeffizienten bestimmt. Wie bereits besprochen, sind in der Temperaturabhängigkeit von gemessenen Tracerdiffusionskoeffizienten bei konstantem Sauerstoffpotential die Temperaturabhängigkeiten der Bildung von Gitterbaufehlern, der Diffusionskorrelation und von Beweglichkeiten enthalten. Daher ist deren Analyse, besonders dann, wenn mehrere Fehlstellen gleichzeitig für die Ionendiffusion von Bedeutung sind, sehr schwierig. Relativ einfach ist es dagegen, Informationen zur Punktfehlordnung im Nickeloxid aus Tracerdiffusionsmessungen bei konstanter Temperatur als Funktion der Sauerstoffaktivität abzuleiten, vorausgesetzt, daß Verunreinigungen, Versetzungen und Korngrenzen vernachlässigt werden können und daß keine nennenswerten Wechselwirkungen zwischen den Tracerionen und den Punktfehlstellen im Nickeloxid auftreten. Derartige Messungen sind bisher jedoch nicht besonders häufig, und wenn, dann meistens nur über relativ kleine Sauerstoffaktivitätsbereiche durchgeführt worden.

Wie im vorausgegangenen Abschnitt gezeigt wurde, sind die im Nickeloxid auftretenden Punktfehlstellenkonzentrationen relativ klein. Daher können die Fehlordnungsgleichgewichte leicht durch Verunreinigungen beeinflusst werden, und damit dann auch die Größe der durch Punktfehlstellen bestimmten Ionendiffusion. Weiterhin ist bei nur geringen Punktfehlstellenkonzentrationen auch eher mit einer Beeinflussung der Diffusion von Kationen und Anionen durch nicht nulldimensionale Fehlstellen zu rechnen, als im Falle hoher Defektkonzentrationen. So wurde zum Beispiel durch Atkinson und Taylor [364] der Einfluß von Versetzungen in Kleinwinkelkorngrenzen auf die Nickeltracerdiffusion im Nickeloxid nachgewiesen. Daß auch Korngrenzen nicht unerhebliche Beiträge zur Diffusion

beisteuern, wurde ebenfalls von Atkinson und Taylor [365,366], wieder für die Nickeltracerdiffusion im  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  quantitativ analysiert. Bei der Bildung von Nickeloxidschichten bei der Nickeloxidation sind daher für den zum Schichtenwachstum notwendigen Materietransport neben Punktfehlstellen auch Versetzungen und Korngrenzen als schnelle Diffusionswege von Bedeutung. Dieses wurde z.B. durch Smeltzer und Mitarbeiter [367,368] und auch von Atkinson et al. [369], zum Teil sogar quantitativ, diskutiert. Für die folgende Besprechung von Literaturdaten zur Diffusion von Ionen im Nickeloxid sind diese Befunde über mögliche Beiträge nicht nulldimensionaler Fehlstellen ebenfalls von Bedeutung, da sie verständlich machen, warum beim Nickeloxid von Arbeit zu Arbeit für die gleiche Meßgröße, jedoch an verschiedenen Proben, zum Teil sehr unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden.

#### VII.4.1. Kationentracerdiffusion

##### VII.4.1.1. Nickeltracerdiffusion

Die Nickeltracerdiffusion im Nickel(II)oxid ist in einer größeren Anzahl von Arbeiten [213,350,351,364,365,370—381] experimentell untersucht worden. Recht häufig, besonders bei den neueren Messungen, wurden  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$ -Einkristalle als Proben verwendet. Von den meisten Autoren wurde nur die Temperaturabhängigkeit der Nickeltracerdiffusion bei konstanter Sauerstoffaktivität bestimmt. Eine Zusammenfassung von hierzu ermittelten Diffusionsdaten ist in Tabelle 8 wiedergegeben. Die darin enthaltenen Diffusionskoeffizienten für Luft und einen Sauerstoffdruck von 1 bar sind auch in Abbildung 87 als Funktion der Temperatur dargestellt. Ein Vergleich zwischen den älteren an Luft und meistens unter Verwendung von polykristallinen Proben ermittelten Diffusionsdaten zeigt, daß diese teilweise erheblich voneinander abweichen. Zwischen den neueren, an Einkristallen und bei  $a_{\text{O}_2} = 1$ , ge-

messenen Diffusionskoeffizienten von Volpe et al. [377,378] und Atkinson et al. [350,351,364,365] besteht dagegen gute Übereinstimmung.

Jahr	Zitat	Autoren	Temp.-Bereich [°C]	Proben	a <sub>O<sub>2</sub></sub>	D <sub>Ni</sub> <sup>*</sup> [cm <sup>2</sup> /s]	Bem.
1956	[370]	Lindner, Ackerström	1140 — 1400	P	0,21	2,8·10 <sup>6</sup> ·exp(-60140/T)	
1956	[371] <sup>a)</sup>	Lindner, Ackerström	?	?	0,21	2,4·10 <sup>-1</sup> ·exp(-31200/T)	
1957	[372]	Lindner, Ackerström	740 — 1400	P,E	0,21	1,7·10 <sup>-2</sup> ·exp(-28180/T)	
1957	[373]	Shim, Moore	1000 — 1400	E P	0,21 0,21	3,9·10 <sup>-4</sup> ·exp(-22240/T) 5,0·10 <sup>-4</sup> ·exp(-22240/T)	
1960	[374]	Moore et al.	1000 — 1400	P	0,21	8,01·10 <sup>-4</sup> ·exp(-26930/T)	
1962	[375]	Choi, Moore	1000 — 1470	E	0,21	1,83·10 <sup>-3</sup> ·exp(-22950/T)	1)
1962	[376]	Klotsman et al.	1194 — 1403	P	0,21	4,8·10 <sup>-4</sup> ·exp(-24360/T)	2)
1969	[213]	Crow	1100 — 1400	E	1,0 5·10 <sup>-5</sup>	8,9·10 <sup>-3</sup> ·exp(-27530/T) 1,2·10 <sup>-3</sup> ·exp(-26070/T)	
1970	[377]	Volpe, Reddy	1182 — 1762	E	1,0 Δ 1 bar CO <sub>2</sub>	4,77·10 <sup>-2</sup> ·exp(-30600/T) 2,06·10 <sup>-2</sup> ·exp(-31560/T)	
1971	[378]	Volpe et al.	1201 — 1678	E	1,0	4,77·10 <sup>-2</sup> ·exp(-30600/T)	
1972	[379]	Klotsman et al.	800	P	0,21	5,95·10 <sup>-14</sup>	
1974	[380]	Ikeda et al.	850 — 1170	P	1,0 0,21 3·10 <sup>-3</sup>	1,85·10 <sup>-3</sup> ·exp(-24210/T) 1,01·10 <sup>-3</sup> ·exp(-23750/T) 2,91·10 <sup>-4</sup> ·exp(-22550/T)	
1978	[365]	Atkinson, Taylor	700 — 1400	E	1,0	1,5·10 <sup>-2</sup> ·exp(-29190/T)	
1979	[364]	Atkinson, Taylor	522 — 1400	E	1,0	2,2·10 <sup>-2</sup> ·exp(-29640/T)	3)
1980	[350]	Atkinson, Hammou	755 — 1500	E	1,0	1,5·10 <sup>-2</sup> ·exp(-29190/T)	
1981	[381]	Lasage et al.	800 — 1100	E	Δ a <sub>O<sub>2</sub></sub> (Ni/NiO)	5,25·10 <sup>-6</sup> ·exp(-18520/T)	

Proben: P = polykristallin, E = einkristallin.

Bemerkungen: a) hier zitiert; 1) Vorwärmern in N<sub>2</sub>, 2) Messungen an bei Ni-Oxidation wachsender NiO-Schicht, 3) Meßwerte für 522—1000 °C mit Resultaten von [365] zusammengefaßt.

Tabelle 8: Zusammenstellung von Literaturangaben zur Temperaturabhängigkeit der Nickeltracerdiffusion im Nickel(II)oxid.

Werden diese neueren Nickeltracerdiffusionsdaten für a<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1 unter Berücksichtigung der für die Nickeltracerdiffusion zu erwartenden Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit mit entsprechenden Literaturangaben für Luft verglichen, so folgt erstaunlicherweise, daß nur die von Klotsman et al. [376] an polykristallinem Material ermittelten Daten etwa so groß wie erwartet sind. Die älteren, an Einkristallen bestimmten Diffusionskoeffizienten liegen dagegen bei deutlich davon verschiedenen Werten. Die Ursachen dafür sind wahrscheinlich hauptsächlich Verunreinigungen, die sich in neuerer Zeit durch reinere Ausgangschemikalien und bessere Kristallzuchtmethoden weitgehend vermeiden ließen.

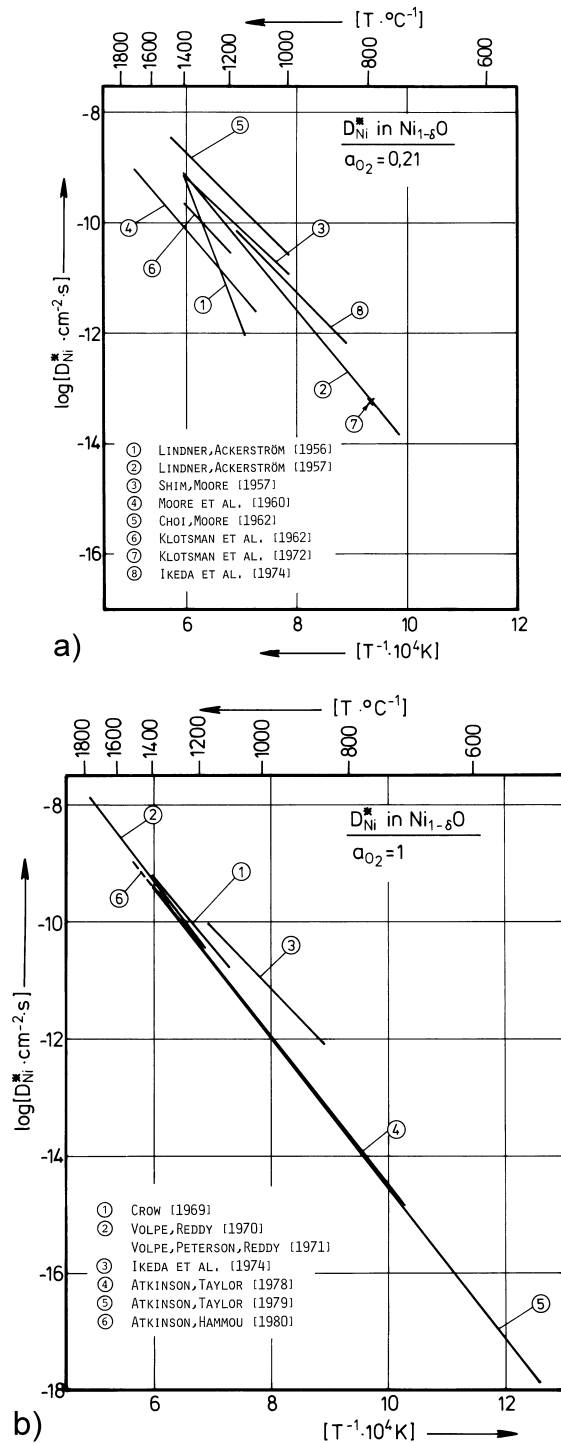


Fig. 87: Nickeltracerdiffusionskoeffizienten für  $Ni_{1-\delta}O$  als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Sauerstoffaktivitäten:

a)  $a_{O_2} = 0,21$ , b)  $a_{O_2} = 1$ .

Systematische Messungen zur Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Nickeltracerdiffusion im Nickel(II)oxid sind nur in zwei Arbeiten durchgeführt worden. Diese stammen von Volpe und Reddy [377] und von Atkinson et al. [350,351]. Bei beiden Untersuchungen wurden als Proben Nickeloxid-Einkristalle verwendet. Die Ergebnisse dieser Arbeiten für verschiedene Temperaturen zwischen 1245 und 1460 °C (und auch für verschiedene Proben) sind in Abbildung 88 als Funktion der Sauerstoffaktivität dargestellt.

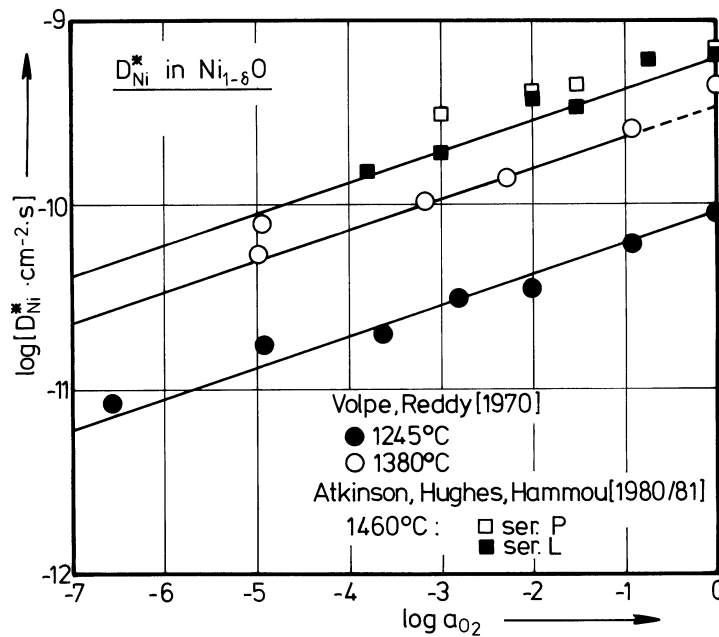


Fig. 88: Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Nickeltracerdiffusion im Nickel(II)oxid bei Temperaturen zwischen 1245 und 1460 °C.

Die Steigungen der in diesem Bild mit eingezeichneten Geraden entsprechen einer Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit  $d \log D_{Ni}^* / d \log a_{O_2}$  von etwa 1/6. Dieser Wert weist auf zweifach negativ geladene Kationenleerstellen und Defektelektronen als Majoritätsfehlstellen im Nickeloxid hin. Aus Abb. 88 geht weiterhin hervor, daß die Größe des Nickeltracerdiffusionskoeffizienten mit sinkender Sauerstoffaktivität kontinuierlich abnimmt und daß bis zu den niedrigsten unter-

suchten Sauerstoffaktivitäten kein Minimum zu beobachten ist. Dieses Verhalten zeigt, daß, wie beim Kobalt(II)oxid, auch beim Nickel(II)oxid Kationen im Zwischen-gitter für die Kationendiffusion nur eine untergeordnete Rolle spielen.

#### VII.4.1.2. Fremdkationentracerdiffusion

Die Fremdkationendiffusion ist, wie die Nickelionendiffusion im Nickel(II)oxid, eng mit Fehlstellengleichgewichten in diesem Oxid verknüpft. Daher sind auch die Messungen hierzu für Rückschlüsse auf die Punktfehlordnung im Nickeloxid geeignet. Experimentelle Ergebnisse zur Fremdkationentracerdiffusion werden in der Literatur für Cr, Fe und Co als Fremdkationen mitgeteilt. Diese werden im folgenden kurz beschrieben und diskutiert. Eine Übersicht über Meßergebnisse zur Temperaturabhängigkeit der Kationentracerdiffusion im Nickeloxid ist in Tabelle 9 aufgeführt ( $D_{Me}^* = A \cdot \exp\{-B/(T[K])\}$ ).

Me	Jahr	Autoren	Temp.-Bereich (°C)	P <sub>O<sub>2</sub></sub> (bar)	Zitat	A	B	Bem.
Cr	1971	Seltzer	1100 — 1250	1,0	[382]	1,77·10 <sup>-5</sup>	23650	1
	1973	Chen, Peterson, Robinson	1192 — 1642	0,21	[384]	8,60·10 <sup>-3</sup>	33920	1
Fe	1966	Richards, Wagstaff	1000 — 1400	0,21	[386]	1,81·10 <sup>-3</sup>	22400	1
	1969	Crow	1100 — 1400	1,0	[213]	2,20·10 <sup>-3</sup>	23250	1
	1975	Steward, Wagner	1060 — 1241	0,21	[387]	6,74·10 <sup>-7</sup>	13000	1,2
Co	1969	Crow	1100 — 1400	1,0	[213]	4,60·10 <sup>-2</sup>	26720	1
	1971	Davies	977 — 1243	1,0	[388]	3,22·10 <sup>-4</sup>	15100	3
	1972	Chen, Peterson	1085 — 1649	0,21	[57]	9,12·10 <sup>-3</sup>	27260	1

- Bemerkungen:
- 1) NiO-Einkristalle als Proben verwendet
  - 2) keine direkte Tracermessung, Eindiffusion gemessen
  - 3) Sinterproben mit einer Dichte von 58 % d.Th.

Tabelle 9: Daten zur Temperaturabhängigkeit der Fremdkationentracerdiffusion in Nickel(II)oxid.

a) Chromtracerdiffusion in Ni

Erste für die Ermittlung von Diffusionskoeffizienten auswertbare Messungen zur Chromtracerdiffusion im Nickel(II)oxid wurden von Seltzer [382] unter Verwendung einer Sandwich-Anordnung zur Vermeidung einer möglichen Tracerverdampfung durchgeführt. Dabei wurden NiO-Einkristalle verschiedener Herkunft (vom Argonne National Laboratory, USA, und von der Fa. Marubeni, Japan) verwendet. Die Experimente wurden bei einem Sauerstoffdruck von 1 bar und bei Temperaturen im Bereich von 1100 bis 1250 °C durchgeführt. Messungen an Luft im Temperaturbereich von 1192 bis 1642 °C unter Verwendung von Einkristallen stammen von Chen, Peterson, Robinson und Ferens [383,384]. Von Perkins und Rapp [385] schließlich wurden an NiO-Einkristallen mit Chrom-Gehalten von ca.  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  im Kationenteilgitter Chromtracerdiffusionsmessungen im Temperaturbereich von 1000 bis 1300 °C bei Sauerstoffpartialdrucken zwischen  $10^{-5}$  und 1 bar durchgeführt. Werte für Chromtracerdiffusionskoeffizienten für 'reines' Nickeloxid sind aus den dabei gewonnenen Daten jedoch nicht ableitbar.

Die in den Arbeiten [382—384] ermittelten Daten für die Chromtracerdiffusion in relativ sauberen NiO-Einkristallen sind in den Abbildungen 89 und 90 als Funktion von Temperatur und Sauerstoffaktivität dargestellt. Von der Größenordnung her ergibt sich zwischen den als Funktion der Temperatur in Abb. 89 dargestellten Daten eine befriedigende Übereinstimmung, mehr jedoch nicht. Von Seltzer wurde gefunden, daß der Chromtracerdiffusionskoeffizient in Marubeni-Einkristallen unter vergleichbaren Bedingungen etwa doppelt so groß ist wie in Kristallen vom Argonne National Laboratory. Dies ist ein Hinweis darauf, daß Verunreinigungen, freie Versetzungen oder Versetzungen in Kleinwinkelkorngrenzen mindestens bei einer Probenart die Meßergebnisse nicht unwesentlich beeinflussen. Auch die



bei kleinen Sauerstoffaktivitäten praktisch sauerstoffpotentialunabhängigen Chromtracerdiffusionsdaten deuten darauf hin.

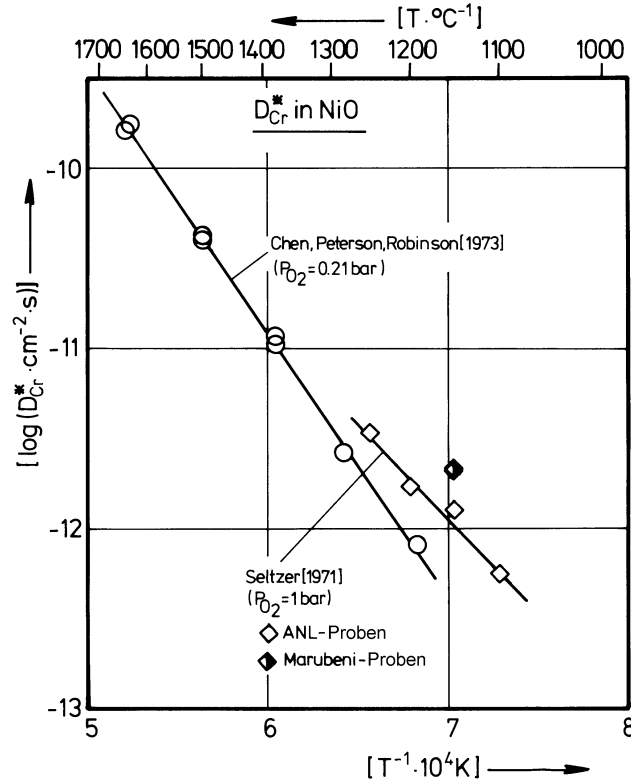


Fig. 89: Temperaturabhängigkeit von Chromtracerdiffusionskoeffizienten im Nickel(II)oxid bei  $P_{O_2} = 0,21$  und  $P_{O_2} = 1$  bar.

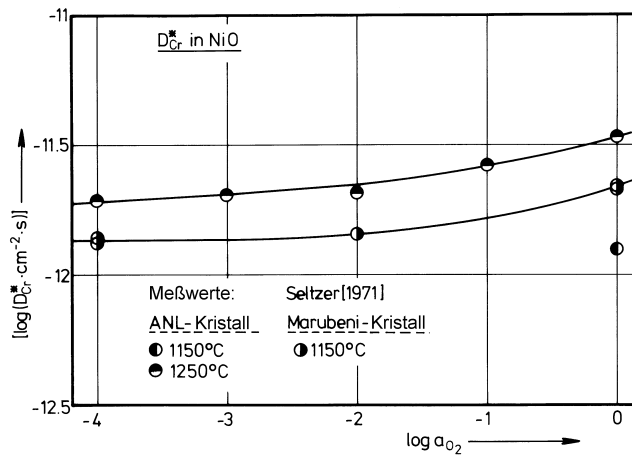


Fig. 90: Daten zur Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Chromtracerdiffusion im Nickel(II)oxid bei verschiedenen Temperaturen.

So wird dann auch von Seltzer [382] diskutiert, daß es durch den aufgebrauchten Tracer zu einer Dotierung kommt, bedingt durch dessen relativ niedrige spezifische Aktivität. Diese "Selbstdotierung" konnte bei den von Chen, Peterson, Robinson und Ferens [383] durchgeführten Experimenten durch die Verwendung von Tracer-material mit hoher spezifischer Aktivität vermieden werden, so daß deren Daten wohl eher einem relativ sauberen NiO zuzuordnen sind als die von Seltzer [382].

Bezüglich des Mechanismus der Chrom-Tracerdiffusion im Nickeloxid liegt derzeit noch keine eindeutige Aussage vor. Für relativ sauberes Nickeloxid wird sowohl eine Diffusion über isolierte Kationenleerstellen als auch eine Diffusion mit Hilfe von Chrom-Leerstellen-Komplexen diskutiert. Die von Perkins und Rapp [385] an mit Chrom dotiertem NiO erhaltenen Meßdaten lassen sich recht gut mit letzterem erklären. Der für die Chromdiffusion relevante Komplex soll nach Perkins und Rapp [385] aus einer Leerstelle und einem Chromion bestehen.

#### b) Eisentracerdiffusion in $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$

Die Eisentracerdiffusion im Nickeloxid ist, soweit bekannt, bisher nur von zwei verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht worden. Hierbei wurden relativ saubere Nickeloxid-Einkristalle gleicher Herkunft verwendet. Die Meßergebnisse sind in Publikationen von Richards und Wagstaff [386] und von Crow [213] niedergelegt. Weiterhin ist von Stewart und Wagner [387] die Eindiffusion von nicht markiertem Eisen in  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  ausgehend von dünnen, aufgedampften Eisenfilmen ausgemessen worden. In den beiden angeführten Arbeiten zur Eisentracerdiffusion wurde deren Temperaturabhängigkeit ermittelt, in der von Crow [213] auch zusätzlich deren Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit. Die dabei erhaltenen Tracerdiffusionskoeffizienten sind als Funktion von Temperatur und Sauerstoffaktivität in den Abbildungen 91 und 92 dargestellt.

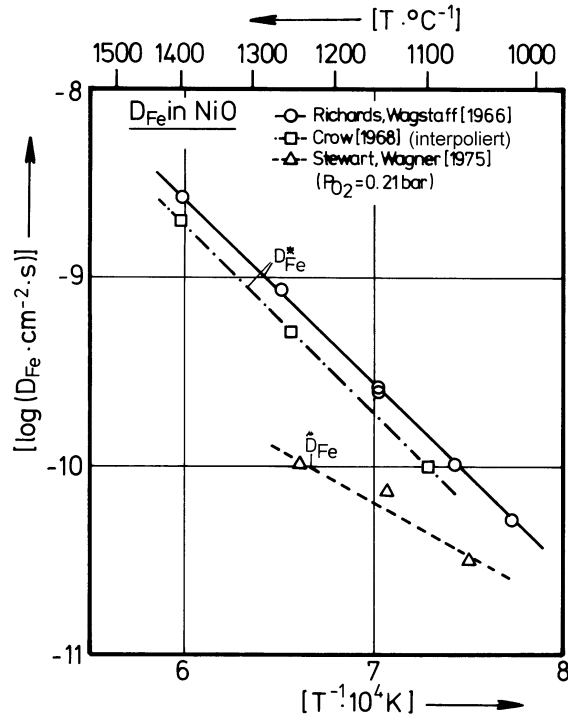


Fig. 91: Daten zur Temperaturabhängigkeit der Eisentracerdiffusion im Nickel(II)oxid an Luft.

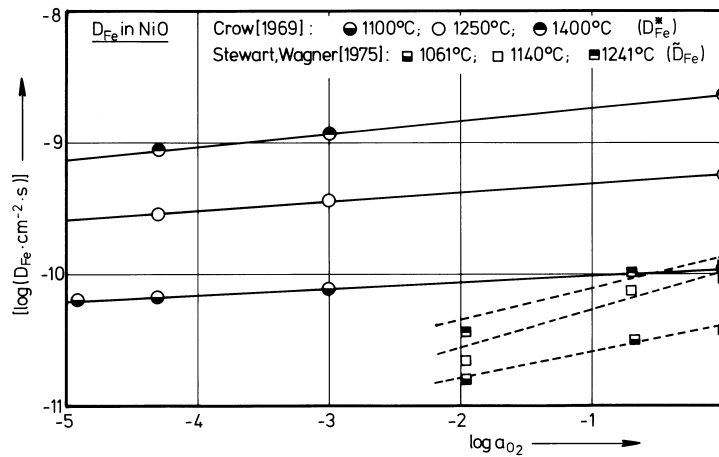


Fig. 92: Daten zur Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Eisendiffusion im Nickel(II)oxid für verschiedene Temperaturen.

Zusätzlich sind auch die von Stewart und Wagner [387] ermittelten (chemischen) Diffusionskoeffizienten von Eisenionen im  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  mit eingetragen. Wie Abb. 91 zu entnehmen ist, liegen die an identischen Proben von

Richards und Wagstaff [386] gemessenen Tracerdiffusionskoeffizienten um rund 40 % höher als die entsprechenden (interpolierten) Daten von Crow [213]. Dies ist vielleicht auf die Verwendung unterschiedlicher Versuchstechniken (und damit verbundenen verschiedenen Näherungen) zurückzuführen: Richards und Wagstaff [386] haben aus der Abnahme der Oberflächenaktivität als Funktion der Diffusionszeit Eisen-Tracerdiffusionskoeffizienten ermittelt, während Crows Diffusionsdaten [213] mittels einer Schichtenteilungstechnik bestimmt wurden. Die Abbildungen 91 und 92 zeigen weiterhin, daß zwischen den Ergebnissen direkter Tracermessungen und den Experimenten von Stewart und Wagner [387] nur eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung erhalten wird. Mehr ist infolge des unterschiedlichen Charakters der zugrundeliegenden Messungen auch nicht zu erwarten, da für die quantitative Analyse des Zusammenhanges zwischen den unterschiedlichen Meßgrößen auch Korrelationseffekte und thermodynamische Faktoren noch mit zu berücksichtigen sind. Die von Crow [213] als Funktion der Sauerstoffaktivität ermittelten Eisentracerdiffusionskoeffizienten gehorchen einer Beziehung vom Typ  $D_{\text{Fe}}^* = D_{\text{Fe}}^\circ \cdot a_{\text{O}_2}^{1/m}$ . Für  $m$  ergeben sich Werte von ca. 10 bei 1400 °C und von ca. 20 bei 1100 °C. Diese Abhängigkeiten lassen sich nicht mit einfachen Fehlordnungsmodellen für das reine Nickeloxid deuten und sind wahrscheinlich auf Einflüsse von Verunreinigungen auf die Fehlordnungsgleichgewichte im  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  und/oder auch auf Beiträge von einzelnen Versetzungen oder solchen in Kleinwinkelkorngrenzen zum Eisentransport im  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  zurückzuführen. Aufgrund der gefundenen Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten dürften jedoch Kationenleerstellen die dominierenden Punktfehler für die Eisendiffusion im  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  sein.

c) Kobalttracerdiffusion in  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$

Messungen zur Co-Tracerdiffusion im Nickeloxid sind von drei Arbeitsgruppen durchgeführt worden. Von Crow

[213] wurde die Co-Tracerdiffusion in NiO-Einkristallen im Temperaturbereich von 1100 bis 1400 °C bei Sauerstoffpartialdrücken zwischen ca.  $5 \cdot 10^{-5}$  und 1 bar vermessen. An polykristallinen Sinterproben mit einer Dichte von 58 % d.Th. wurde von Davies [388] bei 1 bar  $O_2$  die Temperaturabhängigkeit der Kobalttracerdiffusion im  $Ni_{1-\delta}O$  untersucht. Die ausführlichsten Messungen zur Temperaturabhängigkeit schließlich stammen von Chen und Peterson [57], deren Ergebnisse 1972 veröffentlicht worden sind. Die Untersuchungen erstreckten sich über den Temperaturbereich von 1085 bis 1649 °C und wurden an Luft durchgeführt. Als Proben dienten Einkristalle. Weiterhin wurde von Chen und Peterson [57] durch die Verwendung von zwei verschiedenen Co-Isotopen gleichzeitig auch der Isotopeneffekt bei der Kobalttracerdiffusion ausgemessen.

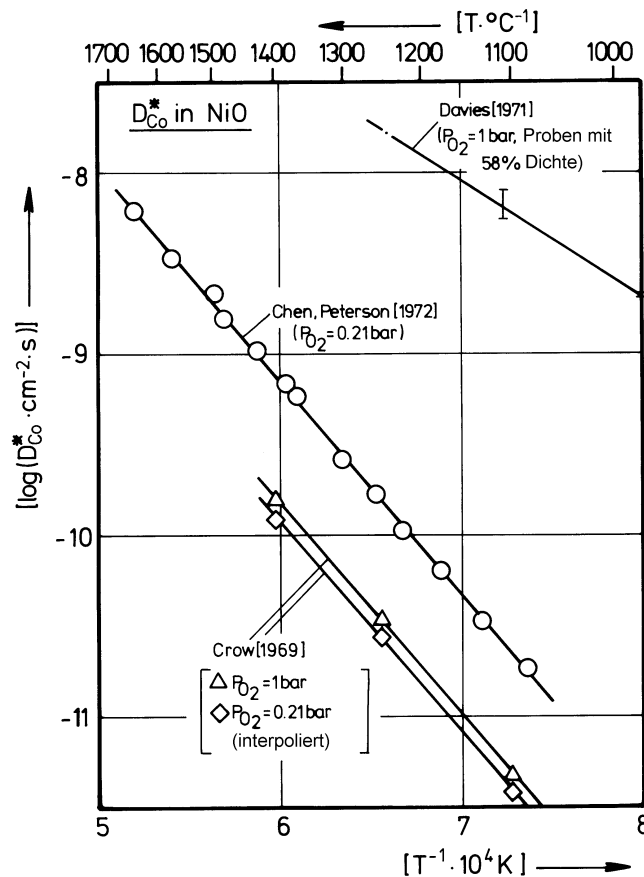


Fig. 93: Daten zur Temperaturabhängigkeit der Kobalttracerdiffusion im Nickel(II)oxid an Luft und bei  $P_{O_2} = 1$  bar.

In den Abbildungen 93 und 94 sind die in den o.a. Arbeiten ermittelten Co-Tracerdiffusionskoeffizienten als Funktion der Temperatur bzw. der Sauerstoffaktivität angegeben.

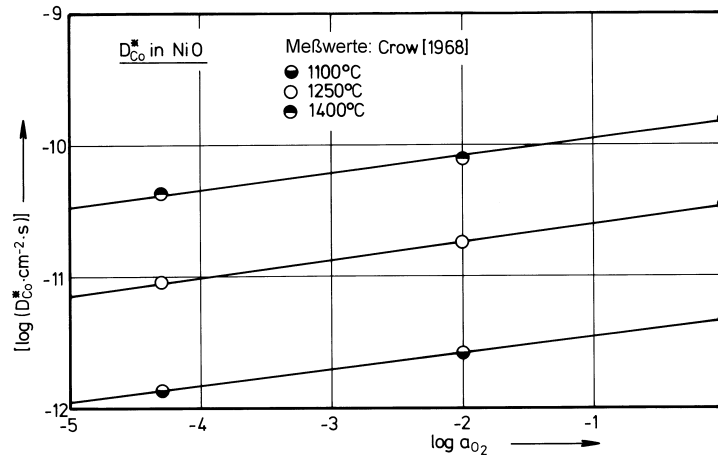


Fig. 94: Meßwerte von Crow [213] zur Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Kobaltracerdiffusion im Nickel(II)oxid für Temperaturen zwischen 1100 und 1400 °C.

Aus Fig. 93 geht hervor, daß die an Sinterproben von Davies [388] ermittelten Diffusionskoeffizienten um zwei bis drei Größenordnungen über denen für Einkristalle liegen. Die von Crow [213] und von Chen und Peterson [57] ermittelten (auf Luft bezogenen) Co-Tracerdiffusionskoeffizienten besitzen in etwa die gleiche Aktivierungsenergie, differieren jedoch im Absolutwert um einen Faktor von etwa 5 bis 6. Die Ursache dafür ist aus den Arbeiten [57] und [213] nicht erkennlich. Nur von Crow [213] liegen Meßergebnisse zur Co-Tracerdiffusion im  $Ni_{1-\delta}O$  als Funktion der Sauerstoffaktivität vor. Die ermittelten Co-Tracerdiffusionskoeffizienten gehorchen einer Beziehung vom Typ  $D_{Co}^* = D_{Co}^0 \cdot a_{O_2}^{1/m}$ . Der Wert des Faktors m in dieser Gleichung liegt zwischen 7,6 bei 1400 °C und 8,4 bei 1100 °C und läßt sich durch einfache Fehlordnungmodelle für reines Nickeloxid nicht erklären. Wahrscheinlich sind auch hier Einflüsse von Verunreinigungen auf die Fehlstellengleichgewichte im  $Ni_{1-\delta}O$  und/oder auch Diffusionsvorgänge an freien Versetzungen oder an Versetzungen in Kleinwinkelkorngrenzen zu diskutieren.

Aus Tracerdiffusionsmessungen, bei denen gleichzeitig die Isotope Co-55 und Co-60 als Tracer verwendet und dann deren relative Konzentrationen zueinander analysiert wurden, haben Chen und Peterson [57] Korrelationsfaktoren für die Co-Tracerdiffusion im Nickeloxid an Luft für den Temperaturbereich zwischen 1179 und 1649 °C ermittelt. Ihre Temperaturabhängigkeit wird gut durch den Ausdruck  $f_{Co}^* = 1,995 \cdot \exp \{-1820/T\}$  zusammengefaßt. In Abbildung 95 sind die von Chen und Peterson [57] abgeleiteten Korrelationsfaktoren zusammen mit einer Geraden entsprechend dieser Gleichung eingezeichnet.

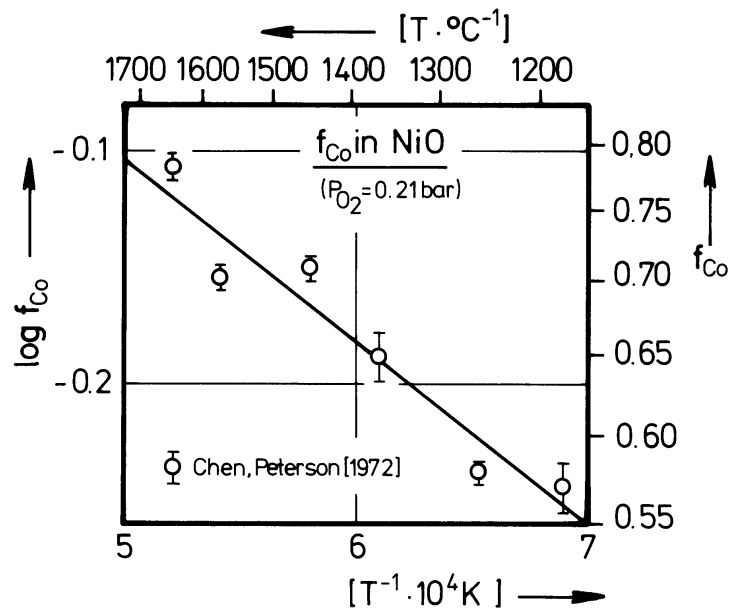


Fig. 95: Temperaturabhängigkeit des Korrelationsfaktors für die Kobalt-tracerdiffusion im Nickel(II)oxid.

Demnach nimmt der Korrelationsfaktor für die Co-Tracerdiffusion im NiO exponentiell mit der Temperatur zu von ca. 0,56 bei 1180 °C auf ca. 0,78 bei 1650 °C. Als Mechanismus wird eine Diffusion von Co-Ionen über Kationenleerstellen diskutiert. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit des Korrelationsfaktors wird auf unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten der elementaren Sprungfrequenzen von Nickel- und Kobaltionen im NiO zurückgeführt. Nach Chen und Peterson [57] sind die Wechselwirkungskräfte zwischen gelösten Co-Ionen

im NiO und Kationenleerstellen vernachlässigbar gering, so daß eine Komplexbildung wie im Falle der Cr-Tracerdiffusion hier nicht zu diskutieren ist.

#### VII.4.2. Anionentracerdiffusion

##### VII.4.2.1. Sauerstofftracerdiffusion

Die Sauerstofftracerdiffusion ist an Nickeloxideinkristallen nach verschiedenen Verfahren untersucht worden. Bei allen Untersuchungen wurde O-18 als Tracer verwendet. Von O'Keeffe und Moore [389] wurde der Isotopenaustausch zwischen einer O-18-haltigen Gasatmosphäre und Nickeloxid durch die Analyse des O-18-Gehaltes im Gas als Funktion der Zeit untersucht. Isotopenaustauschexperimente wurden auch von Monty et al. [390] und von Dubois [391] durchgeführt. Hier wurden jedoch die nach einem Austauschexperiment im  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  entstandenen O-18-Konzentrationsprofile mit Hilfe einer SIMS-Technik analysiert. Von Meyer et al. [392] schließlich wurden O-18-Ionen in Nickeloxideinkristallen implantiert und dann nach erfolgter Diffusionsglühung die entstandenen Konzentrationsprofile, ebenfalls mit einer SIMS-Technik, ausgemessen.

Die in den verschiedenen angeführten Untersuchungen zur Sauerstofftracerdiffusion im  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  erhaltenen Werte für den Sauerstofftracerdiffusionskoeffizienten sind in Fig. 96 als Funktion der Temperatur dargestellt. Zu den gezeigten Daten von O'Keeffe und Moore [389] ist anzumerken, daß es sich hier um die im Dezember 1961 veröffentlichten, korrigierten Werte handelt. Bei den meisten Messungen zur Sauerstofftracerdiffusion im Nickeloxid betragen die Sauerstoffpartialdrücke größenordnungsmäßig 0,2 bar. Ausnahmen sind die Messungen von O'Keeffe und Moore [389] ( $P_{\text{O}_2} = 0,066$  bar) und zwei Meßpunkte von Dubois [391] ( $P_{\text{O}_2} = 0,013$  bar). Systematische Untersuchungen zur Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Sauerstoff-



tracerdiffusion im Nickeloxid sind noch nicht bekannt.

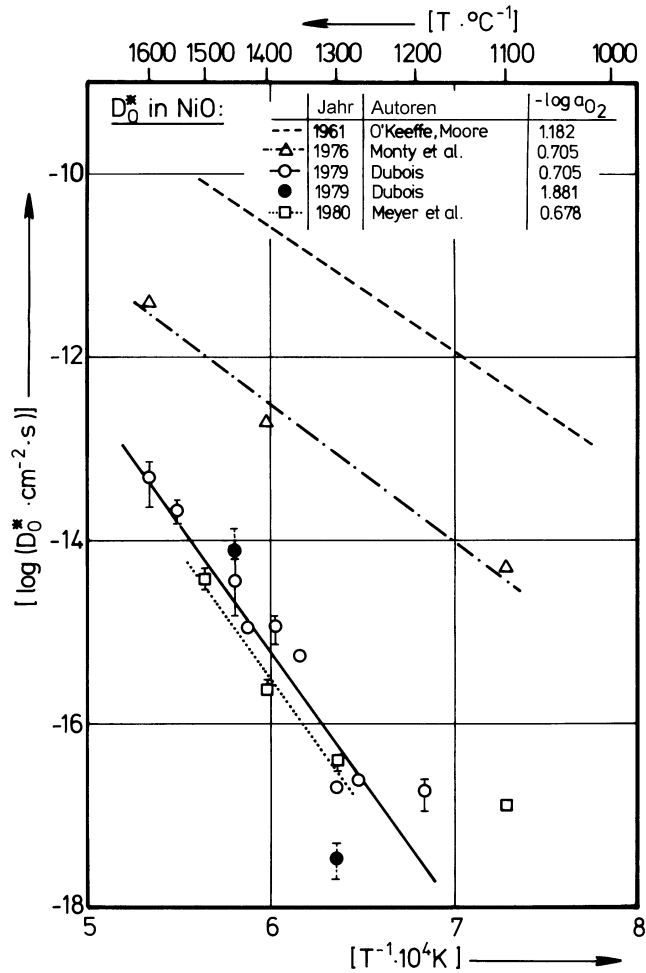


Fig. 96: Daten zur Temperaturabhängigkeit der Sauerstofftracerdiffusion im Nickel(II)oxid bei verschiedenen Sauerstoffaktivitäten.

Wie Abb. 96 zu entnehmen ist, reichen die wenigen bei [391] hierzu angegebenen Daten nicht aus, um daraus Informationen bezüglich der Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der O-Tracerdiffusion im Nickel(II)oxid abzuleiten.

Weiterhin geht aus Abbildung 96 hervor, daß sowohl die von O'Keefe und Moore [389], als auch die von Monty et al. [390] experimentell ermittelten Sauerstofftracerdiffusionskoeffizienten wesentlich höher liegen als die

größenordnungsmäßig recht gut zusammenpassenden Datensätze von Dubois [391] und von Meyer et al. [392]. Die beiden letztgenannten Datensätze sind daher wohl als diejenigen anzusehen, die am ehesten einer Volumendiffusion mit Hilfe von Punktfehlstellen im  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  zuzuordnen sind. Für die Zusammenfassung ihrer Daten wird von Dubois [391] die Beziehung  $D_{\text{O}}^* = 50 \cdot \exp\{- (5,6 \pm 0,5 \text{ [eV]}) / (k \cdot T)\}$  [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ] angegeben. Meyer et al. [392] geben aufgrund ihrer Meßwerte eine Aktivierungsenergie für die Sauerstoffdiffusion von  $(5,4 \pm 1) \text{ eV}$  an.

Auf der Basis der vorliegenden Daten zur Sauerstofftracerdiffusion und zur Nichtstöchiometrie ist es nicht möglich, den Mechanismus der Sauerstoffdiffusion und die Art der dieser zugrundeliegenden Punktfehlstellen anzugeben. Während O’Keeffe und Moore [389] aufgrund einiger ihrer Meßdaten behaupten, daß der Sauerstofftransport im  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  mit Hilfe von Sauerstoffionen im Zwischengitter als Punktfehlstellen erfolgt, widersprechen die in Fig. 96 gezeigten Meßdaten von Dubois [391] eher diesem Schluß.

#### VII.4.2.2. Fremdanionentracerdiffusion

Tracerdiffusionsmessungen zur Diffusion von Fremdanionen im Nickeloxid wurden in der Vergangenheit fast ausnahmslos mit Schwefel als Fremdanion durchgeführt [393,394,396—398]. Nur in einem Falle wurde Chlor als Fremdion verwendet (Laub, Shirk, Wahnsiedler und Wagner, zitiert in [395]). Bis auf eine stammen alle diese Arbeiten aus dem Arbeitskreis von J.B. Wagner, jr.. Die bei den Diffusionsmessungen verwendeten Proben waren entweder mehr oder weniger saubere Nickeloxideinkristalle, mit Li oder Cr dotierte NiO-Einkristalle (394,396—398] oder aber auch polykristalline Materialien [393,394]. Die Sauerstoffaktivität entsprach bei den meisten Untersuchungen einem Sauerstoffdruck von etwa 1 bar, bei einzelnen Messungen auch dem  $\text{NiO}/\text{NiS}_y$ -Gleichgewicht. Für letztere fehlt jedoch die Angabe der jeweils eingestellten Schwe-

feldioxidpartialdrucke, um die Sauerstoffaktivität eindeutig festzulegen. Schließlich wurde auch versucht, die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Schwefeltracerdiffusion im Nickeloxid systematisch durch Variation von Temperatur und Sauerstoffpotential zu untersuchen [394—396].

Werte für die Tracerdiffusionskoeffizienten von Schwefel- und Chlorionen im Nickeloxid, die aus Tracerdiffusionsversuchen an NiO-Einkristallen abgeleitet worden sind, sind in Abbildung 97 als Funktion der Temperatur angegeben.

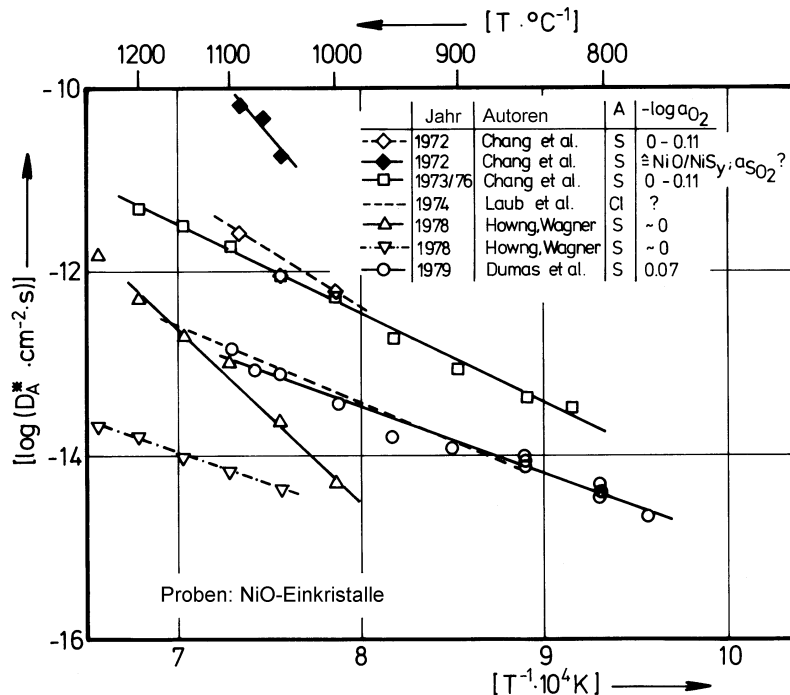


Fig. 97: Tracerdiffusionskoeffizienten von Schwefel und Chlor, die an Nickel(II)oxid-Einkristallen bei verschiedenen Sauerstoffaktivitäten als Funktion der Temperatur bestimmt worden sind.

Die Sauerstoffpartialdrucke lagen bei den meisten Messungen bei etwa 1 bar. Auch Ergebnisse von Messungen zur Schwefeltracerdiffusion an Nickeloxideinkristallen im Gleichgewicht mit Nickelsulfid sind mit eingetragen, wie

auch Daten zur Chlordiffusion im Nickeloxid (wahrscheinlich gemessen bei einem Sauerstoffpartialdruck von etwa 1 bar). Während von Chang et al. [393,394,396] für die Schwefeldiffusion und von Laub, Shirk, Wahnsiedler und Wagner (zitiert in [395]) für die Chlordiffusion ein einziger Diffusionskoeffizient zur Beschreibung der Fremdionentracerdiffusion in NiO-Einkristallen angegeben wird, berichten Howng und Wagner [397,398] und Dumas et al. [399] davon, daß bei Tracerdiffusionsversuchen mit Schwefel als Tracer ermittelte Konzentrationsprofile nicht mit einem Diffusionskoeffizienten allein beschrieben werden können. Während Howng und Wagner [397,398] zwei voneinander unabhängige Diffusionsmoden von Schwefel im Nickeloxid mit den dazugehörigen Diffusionskoeffizienten diskutieren, die Volumendiffusionsvorgängen zuzuordnen sein sollen, führen Dumas et al. [399] die von ihnen gefundenen Diffusionsprofile auf das Zusammenwirken gleichzeitiger Tracerdiffusion im Volumen und entlang von isolierten Versetzungen und in Kleinwinkelkorngrenzen zurück.

Die einzige systematische Untersuchung zur Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Tracerdiffusion von Fremdanionen im Nickeloxid stammt von Chang et al. [394—396]. Es wurden Schwefeltracerdiffusionsmessungen an Nickeloxideinkristallen im Temperaturbereich von 850 bis 1100 °C bei verschiedenen Sauerstoffaktivitäten durchgeführt. Die dabei erhaltenen Meßergebnisse sind in Abbildung 98 gezeigt. Ihnen zufolge nimmt die Größe des Schwefeltracerdiffusionskoeffizienten mit steigendem Sauerstoffpartialdruck ab. Die gefundene Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit läßt sich in etwa mit einer Gleichung vom Typ  $D_S^*(\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}) = D_S^\circ \cdot a_{\text{O}_2}^{-1/6}$  beschreiben; dies zeigen entsprechende Linien in Fig. 98. Die ermittelte Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit mit  $-1/6$  als Exponenten weist unter Berücksichtigung der Analyse möglicher Punktfehlstellengleichgewichte im Nickeloxid darauf hin, daß die Schwefeltracerdiffusion über Sauerstoffleerstellen erfolgt, vorausgesetzt, daß es sich um reine Volumendiffu-

sion handelt.

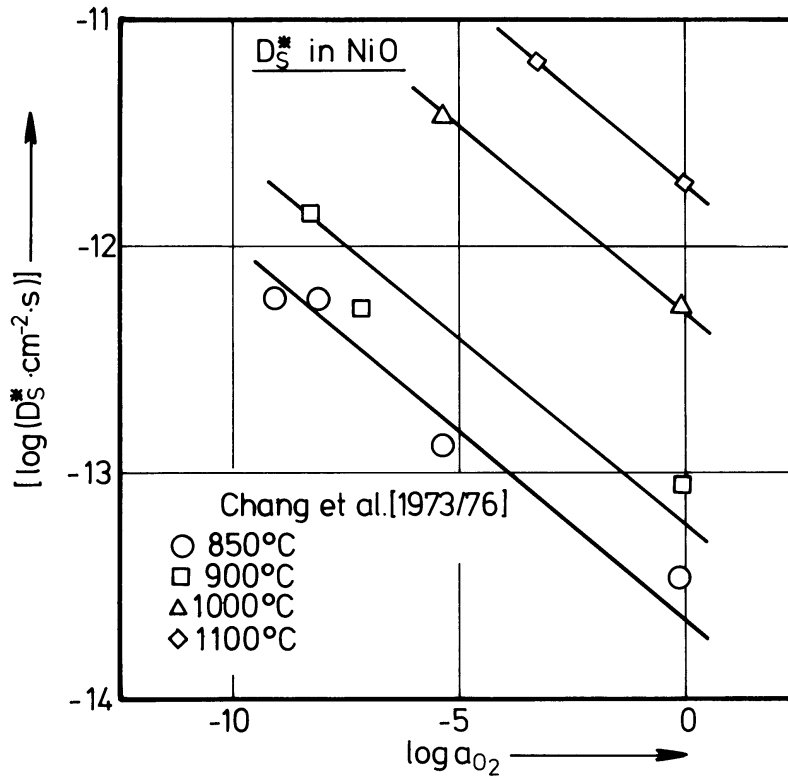


Fig. 98: Schwefeltracerdiffusionskoeffizienten für Nickel(II)oxid für verschiedene Temperaturen als Funktion der Sauerstoffaktivität.

Mehr spekulativ erscheint dagegen die Interpretation von Howng und Wagner [397,398] der von ihnen gefundenen Konzentrationsprofile bei etwa konstanter Sauerstoffaktivität. Diese Autoren diskutieren eine schnelle Diffusion von Schwefel über Kationenleerstellen und eine langsame Diffusion über Sauerstoffleerstellen. Die Erklärung von Dumas et al. [399], daß Konzentrationsprofile, wie sie von diesen Autoren und auch von Howng und Wagner [397,398] gefunden worden sind, mit einer Schwefeldiffusion mit Hilfe von Punktfehlstellen im Anionenteilgitter und daneben mit einer, besonders bei tiefen Temperaturen an Bedeutung zunehmenden Diffusion von Schwefel entlang von isolierten Versetzungen oder in Kleinwinkelkorngrenzen zusammenhängen, scheint dagegen plausibler zu sein.

Angesichts der recht stark streuenden Daten zur Fremdanionendiffusion im Nickeloxid und der recht widersprüchlichen Interpretationen dazu in der Literatur ergibt sich zusammenfassend, daß zur Zeit noch keine eindeutigen Schlüsse sowohl hinsichtlich des elementaren Diffusionsmechanismus als auch der Art der daran beteiligten Punktfehlstellen möglich sind.

#### VII.5. Chemische Diffusion in $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$

Zur chemischen Diffusion im Nickeloxid sind in der Vergangenheit recht viele Untersuchungen durchgeführt worden [201—203,230,400—417]. Da die eigene kritische Durchsicht der umfangreichen Literatur hierzu noch nicht abgeschlossen ist, sollen zur chemischen Diffusion hier nur exemplarisch einige Daten wiedergegeben werden, die von Atkinson et al. [351] aus der Literatur zusammengestellt worden sind. Es handelt sich hierbei um Resultate von Untersuchungen zur chemischen Diffusion im Nickeloxid, die mit Hilfe von Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an Einkristallen ermittelt wurden. Sie sind in Abbildung 99 als Funktion der Temperatur wiedergegeben. Wie diesem Bild zu entnehmen ist, treten, besonders bei niedrigen Temperaturen, recht große Unterschiede zwischen den verschiedenen Datensätzen auf. Diese sind wahrscheinlich auf Beiträge von isolierten Versetzungen und/oder von Versetzungen in Kleinwinkelkorngrenzen zur chemischen Diffusion zurückzuführen oder aber durch Verunreinigungen in den jeweils untersuchten Kristallen bedingt. Unter Berücksichtigung der Größe früher angegebener Tracerdiffusionskoeffizienten von Eisen und Sauerstoff und der Größe der Stöchiometrieabweichung  $\delta$  im Nickeloxid folgt, daß die Transporteigenschaften des Nickeloxids im wesentlichen durch die Beweglichkeit von Kationenleerstellen bestimmt sein müssen. Dann können, wie bereits im Abschnitt II.2.3.4. erläutert, aus gemessenen chemischen Diffusionskoeffizienten Werte für die Selbstdiffusionskoeffizienten von Kationenleerstellen ermittelt werden, vorausgesetzt, daß der

Ladungszustand der im  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  transportierten Leerstellen bekannt ist. Dieser ist jedoch noch umstritten.

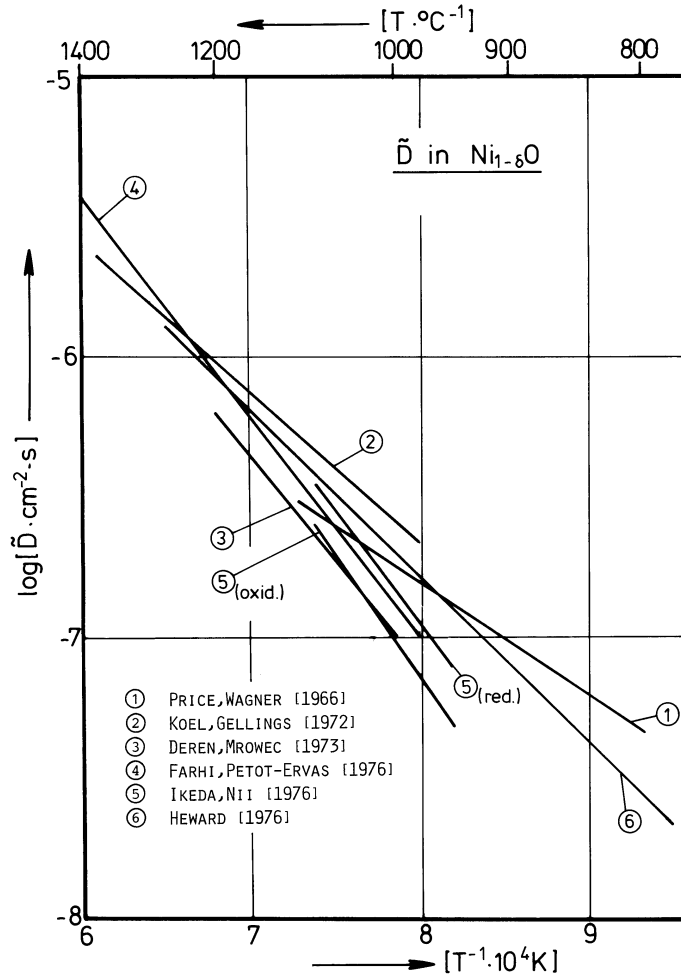


Fig. 99: Daten zur chemischen Diffusion im Nickel(II)oxid, die durch Leitfähigkeitsmessungen an  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$ -Einkristallen ermittelt worden sind, als Funktion der Temperatur.

### VII.6. Elektrische Leitfähigkeit von $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$

In der Literatur sind mehr als fünfzig Arbeiten bekannt, die Meßdaten zur elektrischen Leitfähigkeit des Nickel(II)oxids enthalten. Diese können und sollen hier nicht alle

angegeben und diskutiert werden. Im folgenden werden daher nur einige wenige, als exemplarisch anzusehende Daten zur Temperatur- und Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Nickel(II)oxids kurz besprochen.

Allgemein akzeptiert ist, daß Nickel(II)oxid ein Halbleiter mit überwiegender Defektelektronenleitung ist und dessen Leitfähigkeit daher eng mit der Punktfehlordnung des  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  verknüpft ist. Eine Zusammenstellung von Leitfähigkeitswerten, die bei einem Sauerstoffdruck von 1 bar an Nickeloxid-Einkristallen ermittelt worden sind [352,359,377,411,418—421], wurde von Farhi [411] vorgenommen. Das Resultat hiervon ist Abbildung 100, in der neben Literaturdaten auch von Farhi selbst ermittelte Leitfähigkeitswerte eingezeichnet sind.

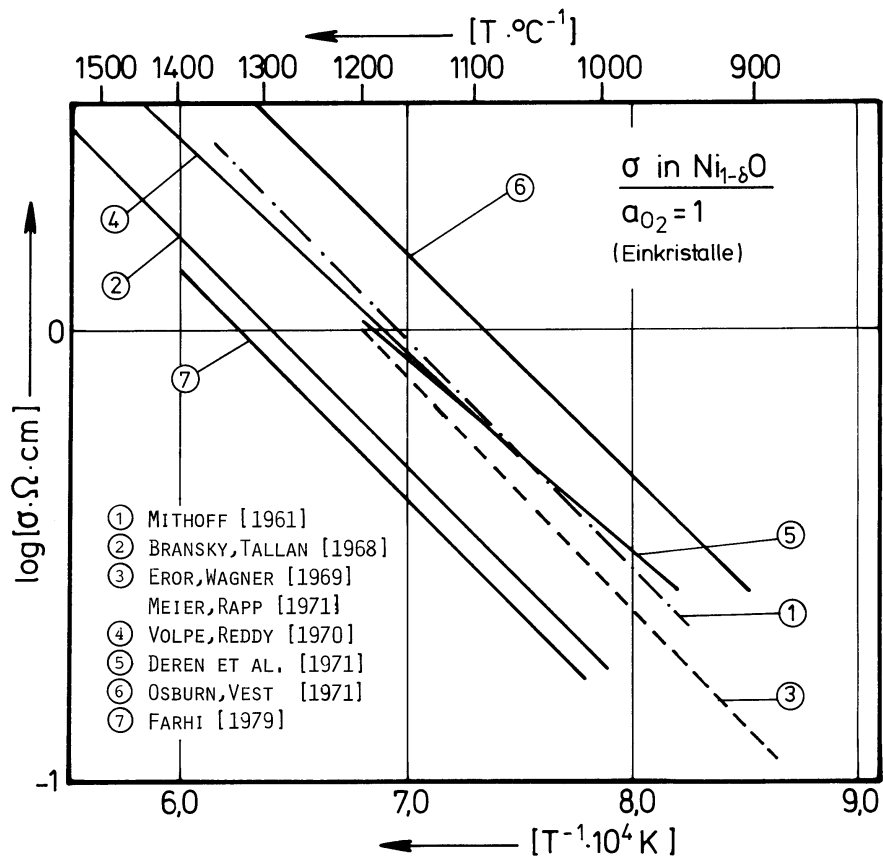


Fig. 100: Daten verschiedener Autoren zur elektrischen Leitfähigkeit des Nickel(II)oxids bei  $a_{\text{O}_2} = 1$  als Funktion der Temperatur.



Diesem Bild ist zu entnehmen, daß die von den verschiedenen Autoren angegebenen Absolutwerte für die elektrische Leitfähigkeit im Nickeloxid zum Teil recht erheblich voneinander abweichen, die Temperaturabhängigkeiten in den meisten Fällen jedoch recht ähnlich sind. Letzteres läßt sich, zumindest teilweise, durch eine ungenaue Bestimmung der Probengeometrie bei den verschiedenen Untersuchungen erklären. Andere Ursachen für die aus Abbildung 100 ersichtlichen Diskrepanzen sind möglicherweise auch Verunreinigungen in den jeweiligen Proben und Beiträge von Versetzungen zur Leitfähigkeit.

Die genaue Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit im Nickeloxid ist in der Literatur recht umstritten. Für den Parameter  $d \log \sigma / d \log a_{\text{O}_2}$  werden in der Literatur Werte zwischen 1/6 und 1/4 angegeben. Nach der im Abschnitt VII.2. durchgeführten Analyse möglicher Fehlordnungsgleichgewichte bedeutet der Wert 1/6 zweifach negativ geladene Kationenleerstellen und Defektelektronen als Majoritätsfehlstellen, während bei einem Wert von 1/4 für  $d \log \sigma / d \log a_{\text{O}_2}$  die Kationenleerstellen überwiegend nur einfach negativ geladen sind. Bei Abhängigkeiten zwischen 1/4 und 1/6 sollten dann einfach und zweifach geladene Leerstellen und Defektelektronen in von der Größenordnung her vergleichbaren Konzentrationen vorliegen. Als Beispiel für Leitfähigkeitsdaten als Funktion der Sauerstoffaktivität sollen im folgenden die Meßergebnisse von Farhi [411] vorgestellt werden, die an Einkristallen bei Temperaturen zwischen 1000 und 1400 °C über nahezu den gesamten Existenzbereich des Nickel(II)oxids ermittelt worden sind. Sie sind in Abbildung 101 angegeben. Diese Meßwerte stellen den z.Zt. vollständigsten der bekannten Datensätze zur Leitfähigkeit des Nickel(II)oxids dar. Für die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit von  $\sigma$ ,  $d \log \sigma / d \log a_{\text{O}_2}$ , werden bei allen Temperaturen in der Nähe des Phasengleichgewichtes  $\text{Ni}/\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  Werte von etwa 1/5,3 erhalten, die auf zweifach negativ geladene Kationenleerstellen und Defektelektronen als do-

minierende Punktfehlstellen hinweisen.

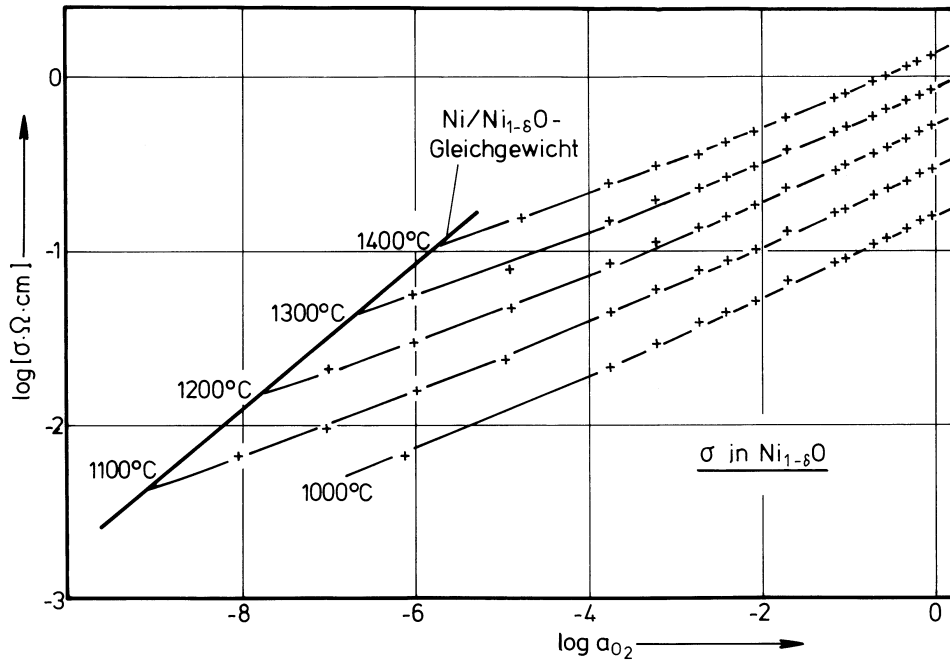


Fig. 101: Meßwerte von Farhi [411] zur elektrischen Leitfähigkeit des Nickel(II)oxids als Funktion der Sauerstoffaktivität bei Temperaturen zwischen 1000 und 1400 °C.

Zu hohen Sauerstoffaktivitäten hin wird die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit, wahrscheinlich bedingt durch einen steigenden Anteil von einfach negativ geladenen Kationenleerstellen, größer. Der Parameter  $d \log \sigma / d \log a_{\text{O}_2}$  erreicht bei 1000 °C Werte bis etwa 1/4,2 und bei 1400 °C bis etwa 1/4,6. Wie aus Abbildung 101 weiter hervorgeht, wird bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten kein Minimum in der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet, das auf Elektronen als für die Leitfähigkeit zu berücksichtigende Ladungsträger hinweisen würde. Dies zeigt, wenn nicht gerade die Beweglichkeiten von Elektronen und Defektelektronen extrem unterschiedlich sind, daß die thermische elektronische Fehlordnung im Nickel(II)oxid nur gering sein kann.