

PUNKTFEHLORDNUNG, NICHTSTÖCHIOMETRIE UND TRANSPORTEIGENSCHAFTEN VON OXIDEN DER ÜBERGANGSMETALLE KOBALT, EISEN UND NICKEL

dem

Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung der Lehrbefugnis für das Fachgebiet
Physikalische Chemie

vorgelegte

HABILITATIONSSCHRIFT

von

Dr.-Ing. Rüdiger Dieckmann

geboren am 2. Mai 1947 in Bremervörde

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover im Zeitraum zwischen Oktober 1975 und Januar 1983 angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Schmalzried, bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seine Förderung und Unterstützung hierbei sehr zu Dank verpflichtet.

Frau B. Battermann danke ich für ihre Mithilfe bei vielen Experimenten, sowie bei der Fertigstellung des Manuskriptes dieser Arbeit. Dank auch allen anderen technischen und wissenschaftlichen Mitarbeitern des Institutes, ohne deren Unterstützung diese Arbeit hätte nicht entstehen können.

Meiner Frau Christine schließlich gilt mein besonders herzlicher Dank für ihre ausdauernde, verständnisvolle Unterstützung meiner wissenschaftlichen Arbeit.

<u>Inhaltsübersicht</u>		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Grundlegendes über Punktfehlstellen und Transportvorgänge	5
II.1.	Kristallfehlordnung	5
II.1.1.	Allgemeines	7
II.1.2.	Bestimmung von Art und Konzentration von Punktfehlern	13
II.1.3.	Punktfehlstellengleichgewichte und ihre thermodynamische Behandlung	19
II.1.4.	Nichtstöchiometrie	21
II.2.	Diffusion von Punktfehlstellen und Ionen	21
II.2.1.	Allgemeines	21
II.2.2.	Atomistische Behandlung von Diffusionsvorgängen in Ionenkristallen	25
II.2.2.1.	Mögliche Diffusionsmechanismen in Ionenkristallen	26
II.2.2.2.	Diffusionskoeffizient und mittleres Verschiebungsquadrat	27
II.2.2.3.	Temperaturabhängigkeit der elementaren Sprungfrequenz Γ	32
II.2.2.4.	Zusammenhänge zwischen Ionendiffusion und Fehlordnung	34
II.2.2.5.	Diffusionskorrelation und Korrelationsfaktoren	41
II.2.2.6.	Driftbewegung in Potentialgradienten	51
II.2.3.	Phänomenologische Behandlung des Materietransports durch Diffusion in Ionenkristallen	56

II.2.3.1.	Bezugssysteme	57
II.2.3.2.	Diffusionskoeffizienten und Ficksche Gesetze	59
II.2.3.3.	Zum thermodynamischen Verständnis von Transportvorgängen	64
II.2.3.4.	Transport geladener Ionen und Fehlstellen in Ionenkristallen	68
II.2.4.	Experimentelle Methoden zur Untersuchung des Materietransports in Ionenkristallen	75
II.3.	Elektrische Leitung in halbleitenden Ionenkristallen	78
II.4.	Kinetik der diffusionskontrollierten Bildung von Oxidschichten	85
III.	Systemübersichten	93
III.1.	System Kobalt-Sauerstoff	94
III.2.	System Eisen-Sauerstoff	97
III.3.	System Nickel-Sauerstoff	99
IV.	Punktfehlordnung und Diffusion in Kobaltoxiden	102
IV.1.	Kobalt(II)oxid $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$	102
IV.1.1.	Vorbemerkungen	102
IV.1.2.	Fehlordnungsgleichgewichte im $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$	103
IV.1.3.	Verwendung von Daten zu Nichtstöchiometrie, elektrischer Leitung und Kationentracerdiffusion zur Modellierung der Fehlordnung im $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$	113

IV.1.4.	Elektrische Leitfähigkeit von Kobalt(II)oxid	117
IV.1.5.	Kationentracerdiffusion im Kobalt(II)oxid	121
IV.1.6.	Nichtstöchiometrie des Kobalt(II)oxids	125
IV.1.7.	Chemische Diffusion im Kobalt(II)oxid	127
IV.1.8.	Oxidation von Kobalt zum Kobalt(II)oxid	131
IV.2.	Kobalt(II,III)oxid Co_3O_4	133
IV.2.1.	Allgemeines	133
IV.2.2.	Elektrische Leitfähigkeit des Co_3O_4	134
IV.2.3.	Nichtstöchiometrie des Co_3O_4	135
IV.2.4.	Ionentracerdiffusion in Co_3O_4	136
IV.2.5.	Bildung von Co_3O_4 bei der Oxidation von $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$	136
V.	Punktfehlordnung und Diffusion im Eisenoxid Magnetit ($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$)	145
V.1.	Vorbemerkungen	145
V.2.	Punktfehlordnung und Nichtstöchiometrie	147
V.3.	Kationentracerdiffusion im Magnetit	172
V.3.1.	Eisenionentracerdiffusion	172
V.3.1.	Tracerdiffusion von Fremdkationen	185
V.4.	Sauerstoffdiffusion im Magnetit	201

V.5.	Punktfehlstellendiffusion und Korrelationsfaktoren für die Eisentracerdiffusion im Magnetit	203
V.6.	Elektrische Leitfähigkeit von Magnetit	221
V.7.	Kinetik des Wachstums dichter Magnetitschichten	241
V.7.1.	Diffusionskontrolliertes Schichtenwachstum	248
V.7.2.	Durch Phasengrenzreaktion und Diffusion kontrolliertes Schichtenwachstum bei der Magnetitbildung in CO/CO ₂ -Gemischen	258
VI.	Punktfehlordnung und Diffusion im Eisenoxid Hämatit (Fe _{2+ε} O ₃)	284
VI.1.	Punktfehlstellengleichgewichte in Fe _{2+ε} O ₃	285
VI.2.	Nichtstöchiometrie von Fe _{2+ε} O ₃	288
VI.3.	Elektrische Leitfähigkeit des Fe _{2+ε} O ₃	290
VI.4.	Sauerstoffionendiffusion in Fe _{2+ε} O ₃	293
VI.5.	Eisentracerdiffusion im Fe _{2+ε} O ₃	294
VII.	Punktfehlordnung und Diffusion im Nickel(II)oxid (Ni _{1-δ} O)	298

VII.1.	Vorbemerkungen	298
VII.2.	Fehlordnungsgleichgewichte im $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$	298
VII.3.	Nichtstöchiometrie des $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$	307
VII.4.	Diffusion von Kationen und Anionen in $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$	323
VII.4.1.	Kationentracerdiffusion	324
VII.4.1.1.	Nickeltracerdiffusion	324
VII.4.1.2.	Fremdkationentracerdiffusion	328
VII.4.2.	Anionentracerdiffusion	337
VII.4.2.1.	Sauerstofftracerdiffusion	337
VII.4.2.2.	Fremdanionentracerdiffusion	339
VII.5.	Chemische Diffusion in $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$	343
VII.6.	Elektrische Leitfähigkeit von $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$	344
VIII.	Literaturverzeichnis	348
IX.	Anhang	
IX.1.	Einfluß der sauerstoffpotentialabhängigen Löslichkeit von Übergangsmetallen in Edelmetallen auf Meßergebnisse zur Nichtstöchiometrie von Übergangsmetalloxiden	
IX 2.	Phasen und Gleichgewichte im System Eisen-Sauerstoff	