

Zur Kinetik der Spinellbildung von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ mit zweiwertigen Oxiden II. Tracerdiffusion von $^{63}\text{Ni}^{2+}$ und $^{67}\text{Ga}^{3+}$ im Nickel-Gallium-Spinell

W. LAQUA

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin
Berlin, Germany*

Received July 24, 1974

The self-diffusion coefficients of $^{63}\text{Ni}^{2+}$ and $^{67}\text{Ga}^{3+}$ have been measured in nickel-gallium spinels of the general formula $\text{Ni}_{1-y}\text{Ga}_{2+2y/3}\text{O}_4$ between 1653 and 1838 K using the reactivity method. Thin radioactive oxide layers are produced on inactive sample surfaces by sedimentation from aqueous solution. The sample composition corresponds to the solubility limit of NiO, respectively, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ in the spinel lattice.

It has been concluded that diffusion of Ni^{2+} - and Ga^{3+} -ions occurs via vacant cation sites.

The values obtained for the two cations, which are in the same order of magnitude, are used to calculate the rational reaction constants for NiGa_2O_4 formation after Schmalzried.

There is a satisfying agreement between these reaction constants and those values determined by thickness measurement of spinel reaction layers; the agreement between values of activation energy is very good.

It is suggested that NiGa_2O_4 formation proceeds after the Wagner mechanism of counterdiffusion of cations.

Einleitung

Bringt man Sintertabletten aus NiO und $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ in "Sandwich"-Anordnung bei Temperaturen zwischen 1240 und 1550°C an Luft zur Reaktion, so bildet sich ausschließlich eine Spinellphase der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ni}_{1-y}\text{Ga}_{2+2y/3}\text{O}_4$ (1). Die Reaktion verläuft nach einem parabolischen Zeitgesetz und besitzt eine Aktivierungsenergie von 82,0 kcal·mole⁻¹.

Versuche mit Fremdmarkierungen bzw. fixierter Ausgangsphasengrenze führten in Verbindung mit einer qualitativen Elektronenstrahlmikroanalyse (EMA) zu der Vermutung, daß die Spinellbildung nach einem Mechanismus mit entgegengesetzter Kationendiffusion verläuft; die an der Phasengrenze Spinellreaktionsschicht/NiO ankommenden Ga^{3+} -Ionen wandern jedoch unter Mischkristallbildung so rasch in das NiO-Gitter ein, daß sie keinen Beitrag zur Spinellbildung leisten.

Bei den aus Schichtdickenmessungen als Funktion der Zeit erhaltenen Reaktions-

geschwindigkeitskonstanten sollte es sich somit im Sinne der von Pelton, Schmalzried, und Greskovich (2) gegebenen Definition um Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 1. Art handeln.

Im folgenden wird über die Bestimmung der Tracerdiffusionskoeffizienten von Ni^{2+} (als ^{63}Ni) und Ga^{3+} (als ^{67}Ga) in der Spinellphase $\text{Ni}_{1-y}\text{Ga}_{2+2y/3}\text{O}_4$ berichtet. Mit Hilfe dieser Tracerdiffusionskoeffizienten werden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den vermuteten Mechanismus der entgegengesetzten Kationendiffusion berechnet und mit den experimentell (1) erhaltenen Werten verglichen.

Experimenteller Teil

Probenherstellung

Schmalzried und Wagner (3) leiteten den Zusammenhang zwischen der Konzentration von Fehlordnungszentren in einem Spinellgitter und der thermodynamischen Aktivität

der den Spinell aufbauenden Oxide her; eine analoge Abhängigkeit von der Aktivität der Ausgangsoxide wird für die Komponentendiffusionskoeffizienten der den Spinell konstituierenden Ionen erwartet (3).

Die experimentelle Bestimmung der Komponentendiffusionskoeffizienten, die im folgenden gleich den Tracerdiffusionskoeffizienten gesetzt werden sollen, ist also nur dann sinnvoll, wenn außer Temperatur und Sauerstoffpartialdruck auch die thermodynamische Aktivität eines der beiden Ausgangsoxide in der Spinellphase festgelegt ist.

Da sich die Aktivitäten der Einzeloxide innerhalb des Existenzbereichs einer Spinellphase nicht immer ohne experimentelle Schwierigkeiten bestimmen bzw. vorgeben lassen, ist es einfacher (4), die Spinellphase ins thermodynamische Gleichgewicht mit einem ihrer Ausgangsoxide zu bringen und dadurch die beiden in Frage stehenden Aktivitäten zu fixieren. Dieser Weg wurde in der vorliegenden Arbeit besprochen.

Für die Herstellung von Spinellproben $Ni_{1-y}Ga_{2+2y/3}O_4$ mit Gleichgewichtszusammensetzung, das heißt mit einer Zusammensetzung, die der Grenze des Homogenitätsbereichs der Spinellphase entspricht, bieten sich zwei Möglichkeiten an:

1. Entsprechend den röntgenographisch als Funktion der Temperatur ermittelten Werten y' und y'' für die Grenzzusammensetzung des Spinells auf der Nickel bzw. Gallium-reichen Seite des NiO- β -Ga₂O₃-Phasendiagramms (1) läßt man NiO- β -Ga₂O₃-Gemische in dem für die jeweilige Temperatur geltenden Grenz-Molverhältnis miteinander reagieren und schreckt nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung ab.

2. β -Ga₂O₃-Sintertabletten definierter und einheitlicher Dicke werden in einem "Polysandwich"-System mit NiO-Sintertabletten von etwa doppelter Dicke zur Reaktion gebracht; aus der Tablettendicke und der für die einzelnen Temperaturen bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten läßt sich die Zeit berechnen, nach der die β -Ga₂O₃-Tabletten vollständig in Spinell übergegangen sind.

Diese Spinelltabletten weisen jedoch keine homogene Zusammensetzung auf, denn es

existiert zwischen Zentrum und Stirnflächen der Tabletten ein Nickel- bzw. Gallium-Konzentrationsgradient, der dem jeweiligen Schnitt durch das NiO- β -Ga₂O₃-Phasendiagramm entspricht. Wird die Reaktion deshalb zu diesem Zeitpunkt nicht unterbrochen, sondern noch genügend lange fortgeführt, so reichert sich die Spinelltablette—von außen nach innen fortschreitend—solange mit Nickel an, bis die dem Phasendiagramm entsprechende Sättigungskonzentration von NiO im Spinell gemäß der Zusammensetzung $Ni_{1-y}, Ga_{2+2y/3}O_4$ erreicht ist.

Selbstverständlich ist die Frage nach der Homogenisierungsdauer solange problematisch, wie die Transporteigenschaften der am Materieaustausch beteiligten Ionen nicht bekannt sind. Da aber die Nickel-Anreicherung im Spinellgitter mit einer deutlichen Farbvertiefung des sonst hellgrün gefärbten Spinells einhergeht, läßt sich der Verlauf des Homogenisierungsprozesses—zumindest näherungsweise—optisch-mikroskopisch verfolgen.

Danach schienen die im folgenden angegebenen Zeiten für eine praktisch vollkommene Homogenisierung auszureichen (in Klammern ist die bei der entsprechenden Temperatur eingesetzte β -Ga₂O₃-Tablettendicke angegeben): 42 Tage bei 1565°C (500 μ m), 70 Tage bei 1470°C (450 μ m) und 96 Tage bei 1380°C (400 μ m); auf Grund der zu vernachlässigenden Temperaturabhängigkeit der NiO/Spinell-Phasengrenze unterhalb 1380°C wurden die bei 1380°C homogenisierten Proben auch für die Diffusionsmessungen bei 1300°C verwendet.

Nach dem gleichen Prinzip erfolgte die Herstellung der mit β -Ga₂O₃ gesättigten Spinellproben.

β -Ga₂O₃-Tabletten wurden bei 1500°C einseitig (!) mit NiO-Tabletten zur Reaktion gebracht, bis sich eine hinreichend dicke (etwa 500 μ m) Spinellschicht gebildet hatte; zu einem vollständigen Verbrauch des eingesetzten β -Ga₂O₃ durfte es dabei nicht kommen (Restschichtdicke: etwa 250 μ m). Anschließend wurden die NiO-Tabletten gegen β -Ga₂O₃-Tabletten ausgetauscht; die Weiterbehandlung erfolgte wie oben angegeben.

Diese etwas abgewandelte Methode besitzt den Vorteil, daß während des Homo-

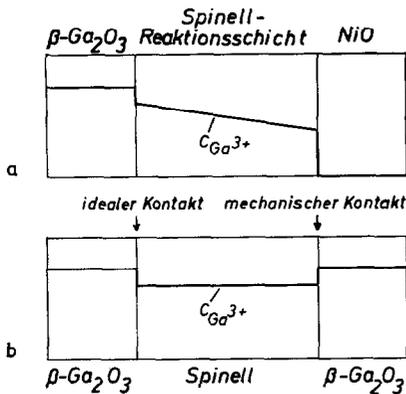


ABB. 1. Schematische Probenanordnung zur Herstellung β - Ga_2O_3 -gesättigter Nickel-Gallium-Spinelle mit eingezeichnetem Ga^{3+} -Konzentrationsprofil. (a) Bildung der Reaktionsschicht, (b) Homogenisierung der Reaktionsschicht.

genisierens an der einen Seite der Spinnelltabletten (vgl. Abb. 1) auf Grund des lückenlosen Übergangs zwischen β - Ga_2O_3 und Reaktionsschicht (1) idealer Kontakt vorliegt und der Materiaustausch hier ungestört vonstatten gehen kann. Weiterhin ist diese Seite der Spinnellschicht von Anfang an Gallium-reicher als die gegenüberliegende Seite, da sie bereits während der vorgangegangenen Reaktion im Gleichgewicht mit β - Ga_2O_3 gestanden hatte. Für die Diffusionsmessungen wurde dann (nach Abschleifen des restlichen β - Ga_2O_3) ausschließlich diese Seite der homogenisierten Spinnelltabletten verwendet.

Obwohl das beschriebene Verfahren zur Herstellung von Spinnellproben mit Phasengrenzkonzentrationen recht langwierig ist, besitzt es gegenüber dem direkten Verfahren (Pulverreaktion von NiO/β - Ga_2O_3 -Gemischen) einen großen Vorteil: Hinsichtlich Korngröße, Korngrößenverteilung und Porosität sind die auf diese Art hergestellten Spinnelltabletten praktisch identisch mit den Reaktionsschichten, die den Materietransport zur Aufrechterhaltung der Reaktion zwischen NiO und β - Ga_2O_3 vermitteln. Besitzen also die erwähnten Parameter einen Einfluß auf den Materietransport durch die Reaktionsschicht, so muß sich dieser Einfluß in gleicher Weise auch bei der Messung der Selbstdiffusionskoeffizienten bemerkbar ma-

chen. Das aber hat zur Folge, daß man bei einem Vergleich von direkt gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und den aus Selbstdiffusionskoeffizienten berechneten Werten auf einen Beitrag von Korngrenzen, Poren und Ähnlichem keine Rücksicht zu nehmen braucht.

Eine gewisse Unsicherheit der Methode liegt in der Frage nach der jeweiligen Homogenisierungszeit.

Nach Vorliegen der ersten experimentell ermittelten Selbstdiffusionskoeffizienten konnte jedoch nachträglich eine halbquantitative Abschätzung vorgenommen werden (5), die zeigte, daß es innerhalb der angegebenen Zeiten tatsächlich zu einer ausreichenden Proben-Homogenisierung gekommen war.

Später, als die Möglichkeit zu Untersuchungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde bestand, wurde durch Punktanalyse nachgewiesen, daß die für die Diffusionsmessungen eingesetzten Proben vollkommen homogen waren; ein Beispiel ist in Abb. 2 zu sehen.

Ein Sedimentationsverfahren zum Aufbringen dünner radioaktiver Schichten auf inaktive Substanzen

Das Aufbringen der radioaktiven Substanz auf die Probenoberfläche erfolgte durch Sedimentation:

Die mit $3\ \mu\text{m}$ -Diamantpaste plangeschliffenen Spinnelltabletten wurden in eine etwa 10 mm hohe Schwefeleinbettung gebracht, deren Durchmesser so auf den Innendurchmesser eines geeigneten Zentrifugenglases abgestimmt war, daß zwischen Einbettung und Glaswand praktisch kein Zwischenraum mehr bestand (vgl. Abb. 3). $^{63}\text{NiCl}_2$ (spezifische Aktivität: ca. 1 mCi/g Ni; The Radiochemical Centre, Amersham) wurde nach Überführung in das Nitrat durch Verdünnen mit H_2O auf eine Aktivität von 2×10^5 Impulsen/ml·min gebracht. Der in 3 ml dieser aktiven Lösung mit 2–3 Tropfen von frischbereitetem (!), gesättigtem H_2S -Wasser bei pH 8 (NH_3 -Zugabe) in äußerst feiner, fast kolloidaler Verteilung erzeugte Niederschlag konnte durch 2–3 stündiges Zentrifugieren quantitativ auf der Probenoberfläche abgeschieden werden. Nach Abpipettieren der überstehenden Lösung und 2-stündigem Trocknen bei

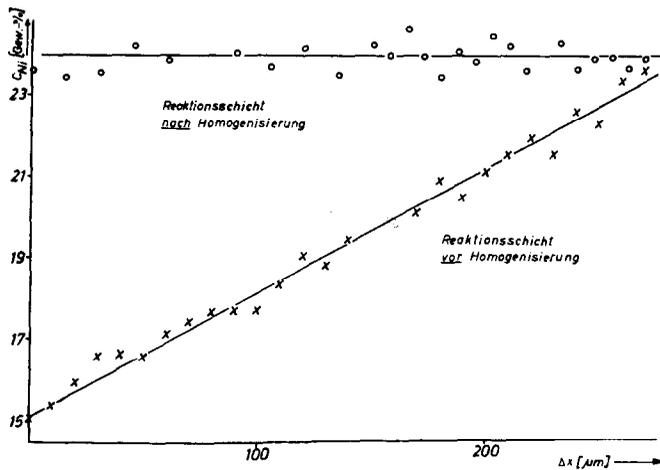


ABB. 2. Verlauf der Nickel-Konzentration in einer nicht-homogenisierten (a) und einer homogenisierten (b) Nickel-Gallium-Spinellreaktionsschicht (EMA-Punktanalyse).

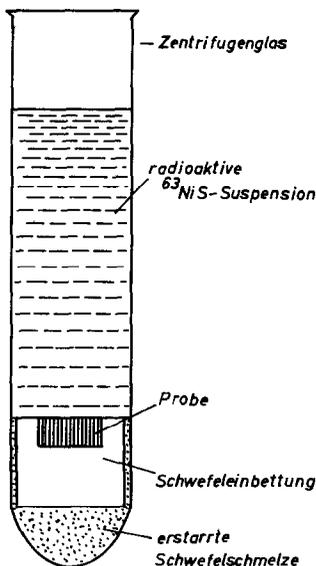


ABB 3. Schematische Darstellung des Sedimentationsverfahrens zur Erzeugung dünner radioaktiver Oxidschichten auf inaktiven Probenoberflächen.

100°C ließ sich die Probe durch Zertrümmern des unteren Teils des Zentrifugenglases leicht aus ihrer Einbettung herauslösen. Die Umwandlung des abgeschiedenen Sulfides in das Oxid erfolgte durch kurzzeitiges Erhitzen der Probe auf 900°C.

$^{67}\text{GaCl}_3$ (trägerfrei in 1 N NCl, The Radiochemical Centre, Amersham) wurde durch

Zusatz von inaktiver $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung auf eine spezifische Aktivität von 0,5 mCi/g Ga_2O_3 und durch Verdünnen mit Wasser auf eine Volumenaktivität von 2×10^5 Impulsen/ml·min gebracht. Die Fällung als Galliumhydroxid erfolgte in 3 ml dieser Lösung bei pH 7–8 mit 0,01 M NH_3 -Lösung; das durch Sedimentation auf der inaktiven Probenoberfläche abgeschiedene Hydroxid ließ sich durch kurzzeitiges Erhitzen auf 1000°C in das Oxid überführen.

Zur Orientierung, ob bei der Abscheidung nach dem Sedimentationsverfahren eine hinreichend gleichmäßige Verteilung der radioaktiven Oxide auf der Probenoberfläche erreicht wird, diente folgender Versuch:

Auf die Oberfläche von ^{63}NiO -aktivierten Proben bekannter Aktivität wird in unterschiedlichen Positionen (Zentrum, Rand) je ein plangeschliffener Glaszylinder von 5 mm Höhe und 3,5 mm Durchmesser aufgekittet; der Aktivitätsverlust der Proben entspricht innerhalb von $\pm 20\%$ dem aus der Kenntnis der abgedeckten Flächengröße berechneten Verlust.

An dieser Stelle sei bemerkt, daß nach Tannhauser (6) die Anfangsbedingung des hier vorliegenden Diffusionsproblems (zur Zeit $t = 0$ liegt an der Stelle $x = 0$ die Konzentration $c = c_0$ des Radiotracers vor) auch für ungleichmäßige Belegung der Oberfläche exakt gilt.

Eine Abschätzung ergab für die Dicke der aktiven NiO- bzw. β -Ga-O₃-Schichten einen Wert von maximal 2,5 μm .

Schließlich war zu prüfen, ob die radioaktiven Niederschläge während des stundenlangen Zentrifugierens nicht doch in merklichem Maße in Poren oder Mikrorisse der Proben hineingetrieben werden und es dadurch zu einer Verfälschung der Anfangsbedingung des Diffusionsproblems kommen kann. Diese Vermutung schien sich zu bestätigen, als nach Abnahme einer 100 μm dicken Schicht von den noch nicht diffundierten Proben bis zu 30% der anfangs vorhandenen Gesamtaktivität wiedergefunden werden konnten. Die weiteren Untersuchungen zeigten, daß beim Aufbringen der radioaktiven Substanz nach dem Sedimentationsverfahren nicht nur die Probenoberfläche, sondern auch deren Seitenfläche aktiviert wird, da sich zwischen Probe und Schwefeleinbettung ein mit bloßem Auge nicht erkennbarer Spalt befindet.

Vor Diffusionsbeginn wurde deshalb von allen aktivierten Proben eine etwa 30 μm dicke Schicht der Seitenfläche durch Schleifen auf einer Drehbank abgenommen. Die so vorbehandelten Proben weisen bereits in einem Abstand von 25 μm von der aktivierten Oberfläche einen Abfall der Aktivität auf etwa 1% der Gesamtaktivität auf.

Für die Diffusionsversuche wurde die in der vorangegangenen Mitteilung (1) beschriebene Apparatur benutzt. Jeder Ansatz bestand aus 2 Tabletten gleicher Zusammensetzung und etwa gleicher Aktivität an ⁶³NiO bzw. ⁶⁷Ga₂O₃. Zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten wurden die beiden Tabletten mit ihren aktivierten Oberflächen einander gegenüber in einem Abstand von 1 mm gehalten; zur Abschirmung gegen die umgebende Atmosphäre diente ein Platinblech.

Nach beendeter Diffusion wurde wiederum eine etwa 30–50 μm dicke Schicht von den Seitenflächen der Proben abgeschliffen, um Einflüsse, die von einer Oberflächendiffusion herrühren könnten, auszuschalten.

Für die Ermittlung der Selbstdiffusionskoeffizienten wurde das von Frischat and Oel (7) beschriebene Restaktivitätsverfahren benutzt.

Mit aus Vorversuchen erhaltenen Werten

für die Selbstdiffusionskoeffizienten D wurde nach der Beziehung (8)

$$x_d \geq 4,7 (Dt)^{1/2}$$

die Mindestschichtdicke x_d abgeschätzt, bis zu der die nur etwa 500 μm dicken Diffusionsproben noch als halbunendliche Zylinder angesehen werden können. Damit folgt für den ungünstigsten Fall, nämlich den größten im Verlauf der vorliegenden Untersuchungen gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten ($D_{\text{Ga}^{3+}} = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ bei 1838 K in einem β -Ga₂O₃-gesättigten Spinell; Diffusionszeit $t = 1,5 \text{ hr}$), daß die Mindestschichtdicke zur Erfüllung der obigen Bedingung etwa 470 μm betragen muß, größenordnungsmäßig also der Dicke der eingesetzten Proben entspricht.

Das Abtragen der Schichten erfolgte durch Schleifen mit Carborund-Papier (Grit 600); die jeweils abgenommene Schichtdicke wurde durch Differenzmessung mit einer Mikrometeruhr (Anzeigegegenauigkeit: $\pm 1 \mu\text{m}$) bestimmt.

Das Isotop ⁶⁷Ga ist ein γ -Strahler ($t_{1/2} = 78 \text{ hr}$) mit folgenden diskreten γ -Energien: 0,092, 0,182 und 0,30 MeV. Für γ -Energien $\geq 0,1 \text{ MeV}$ ist der Absorptionskoeffizient μ so klein, daß die Beziehung

$$1/\mu \gg 2(Dt)^{1/2}$$

erfüllt ist.

Die relative Restaktivität an der Stelle x ergibt sich dann nach (8) zu (erf = Gauss'sches Fehlerintegral)

$$(I(x, t)/I(0, t) = 1 - \text{erf}(x/2(Dt)^{1/2}) \quad (1)$$

Abbildung 4 gibt als Beispiel den Restaktivitätsverlauf von ⁶⁷Ga in einem NiO-gesättigten Spinell wieder. Die Übereinstimmung für 3 verschiedene Proben (gleicher Zusammensetzung) ist zufriedenstellend.

Auf Grund der kurzen Halbwertszeit des ⁶⁷Ga-Isotops wurden die Meßwerte korrigiert. Bei großen Eindringtiefen treten Abweichungen vom nach (1) zu erwartenden Kurvenverlauf auf; dieser Bereich wurde nicht ausgewertet.

Das Isotop ⁶³Ni ist ein weicher β -Strahler ($E_\beta = 0,067 \text{ MeV}$) mit einer Halbwertszeit von ca. 100 a.

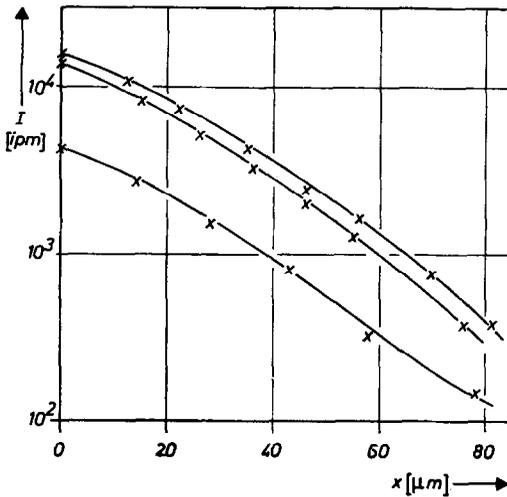


ABB. 4. Restaktivitätsverlauf für die Selbstdiffusion von $^{67}\text{Ga}^{3+}$ in einem NiO-gesättigten Nickel-Gallium-Spinell.

Da der Absorptionskoeffizient der ^{63}Ni - β -Strahlung $1,118 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ beträgt, besitzt die Beziehung

$$1/\mu \ll 2(Dt)^{1/2}$$

Gültigkeit.

Für diesen Grenzfall ergibt sich nach Frischat und Oel (7) bei Auftragung der Restaktivität $\ln I(x, t)$ gegen $(x + \ln 2/\mu)^2$ eine Gerade mit der Steigung

$$(d \ln I(x, t) / d(x + \ln 2/\mu)^2 = 1/4(Dt). \quad (2)$$

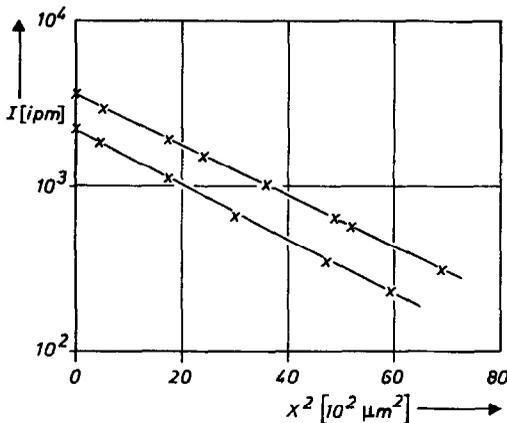


ABB. 5. Restaktivitätsverlauf für die Selbstdiffusion von $^{63}\text{Ni}^{2+}$ in einem NiO-gesättigten Nickel-Gallium-Spinell.

Abbildung 5 zeigt den Restaktivitätsverlauf von ^{63}Ni in zwei Nickel-Gallium-Spinellproben unterschiedlicher Anfangsaktivität; danach wird die von (2) geforderte Linearität zwischen $\ln I$ und x^2 (der Term $\ln 2/\mu$ kann vernachlässigt werden) gut befolgt.

Ergebnisse und Diskussion

Der Diffusionsmechanismus im Nickel-Gallium-Spinell

Die nach (1) bzw. (2) erhaltenen Selbstdiffusionskoeffizienten von Ni^{2+} und Ga^{3+} sind als Funktion der Temperatur in Abb. 6 und 7 dargestellt. Daraus lassen sich die folgenden Arrhenius-Beziehungen erhalten (im weiteren bezieht sich der Index' stets auf NiO-Sättigung, der Index'' stets auf $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Sättigung der Spinellphase):

$$D'_{\text{Ni}^{2+}} = 0,2 \cdot \exp(-81,0 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}/RT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

$$D''_{\text{Ni}^{2+}} = 83 \cdot \exp(-81,0 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}/RT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

$$D'_{\text{Ga}^{3+}} = 5,2 \cdot 10^{-3} \cdot$$

$$\times \exp(-66,0 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}/RT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

$$D''_{\text{Ga}^{3+}} = 8,4 \cdot \exp(-72,5 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}/RT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}.$$

Für NiGa_2O_4 als Inversspinell (10) besteht für die Abhängigkeit des Ni^{2+} -Selbstdiffusionskoeffizienten (genauer: des Ni^{2+} -Komponentendiffusionskoeffizienten) von der thermodynamischen Aktivität a des NiO in der Spinellphase nach Schmalzried und Wagner (3) die Beziehung

$$d \ln D_{\text{Ni}^{2+}} = \pm 4d \ln a_{\text{NiO}},$$

worin das Vorzeichen auf der rechten Gleichungsseite durch den Diffusionsmechanismus bestimmt wird.

Nach Integration dieser Beziehung über den (als eng angenommenen) Existenzbereich der Spinellphase erhält man (3):

$$\frac{D'_{\text{Ni}^{2+}}}{D''_{\text{Ni}^{2+}}} = \exp(\pm 4\Delta G^\circ/RT). \quad (3)$$

Das positive Vorzeichen steht für Diffusion über Gitterleerstellen, das negative für Zwi-

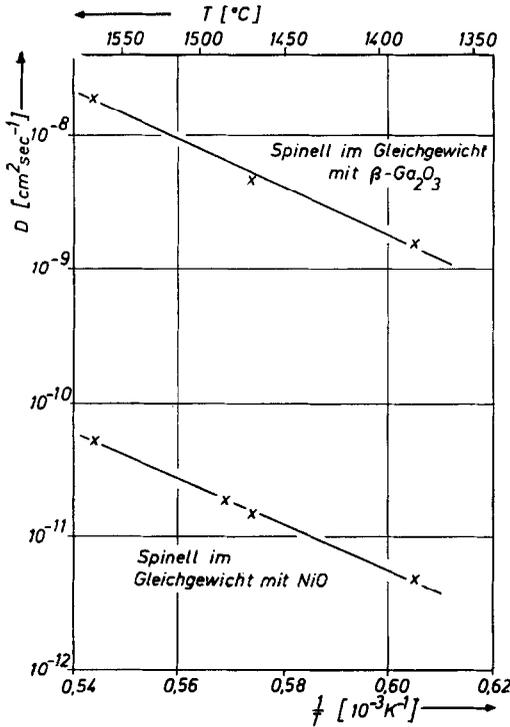


Abb. 6: Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusionskoeffizienten von ⁶³Ni²⁺ in Nickel-Gallium-Spinellen mit Phasengrenzzusammensetzung.

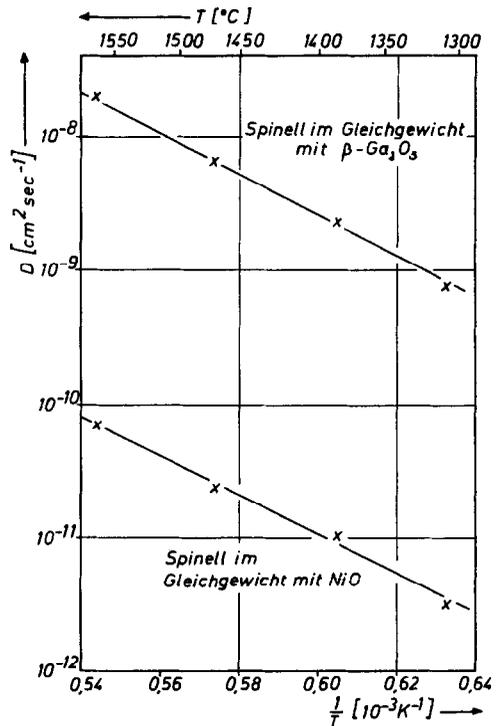


Abb. 7: Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusionskoeffizienten von ⁶⁷Ga³⁺ in Nickel-Gallium-Spinellen mit Phasengrenzzusammensetzung.

schengitterdiffusion; ΔG° ist die Freie Standardbildungsenthalpie von NiGa_2O_4 aus den Oxiden. Ein entsprechender Ausdruck gilt für das Verhältnis $D'_{\text{Ga}^{3+}}/D''_{\text{Ga}^{3+}}$.

Wird der Selbstdiffusionskoeffizient des Nickels in der Spinellphase $\text{Ni}_{1-y}\text{Ga}_{2+2y/3}\text{O}_4$ bei den Zusammensetzungen gemessen, die einer Sättigung des Gitters mit NiO ($\cong y'$) bzw. mit $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ($\cong y''$) entsprechen, so läßt sich bei Kenntnis von ΔG° sofort auf den Diffusionsmechanismus schließen.

ΔG° -Werte für NiGa_2O_4 existieren nicht; bekannt ist nur die kalorimetrisch bestimmte Standard-Bildungsenthalpie ΔH° aus den Oxiden NiO und $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, die in Tabelle I zusammen mit den thermodynamischen Daten anderer Nickel-Spinelle zusammengestellt ist (11).

Der folgenden Rechnung soll ein Schätzwert von $-5,0 \text{ kcal Mol}^{-1}$ für NiGa_2O_4 bei Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit oberhalb 1000°C zugrunde gelegt werden.

TABELLE I

STANDARD-BILDUNGSENTHALPIE UND FREIE STANDARD-BILDUNGSENTHALPIE VON NICKEL-SPINELLEN AUS DEN OXIDEN BEI 1273 K (NACH 11)

Spinell	ΔH° (kcal mole ⁻¹)	ΔS° (cal Grad ⁻¹ mole ⁻¹)	ΔG° (kcal mole ⁻¹)
NiCr ₂ O ₄	-12,9 ± 0,5	-5,2	-6,4 ± 0,5
NiFe ₂ O ₄	-1,22 ± 0,22	+3,8	-6,0 ± 0,3
NiAl ₂ O ₄	-0,74 ± 0,25	+3,5	-5,2 ± 0,2
NiGa ₂ O ₄	-0,82 ± 0,28		

Somit können nun nach (3) die für die beiden Diffusionsmechanismen zu erwartenden Verhältnisse D'/D'' der Selbstdiffusionskoeffizienten berechnet und mit den experimentell erhaltenen Werten (diese Werte sind Mittelwerte aus ein bis drei Messungen) verglichen werden (siehe Tabelle II).

TABELLE II

VERGLEICH EXPERIMENTELLER UND BERECHNETER VERHÄLTNISSSE DER SELBSTDIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON Ni^{2+} UND Ga^{3+} IN $\text{Ni}_{1-y}\text{Ga}_{2+2y/3}\text{O}_4$ FÜR UNTERSCHIEDLICHE DIFFUSIONSMECHANISMEN

T (K)	$(D'_{\text{Ni}^{2+}})_{\text{exp}}$ ($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$)	$(D''_{\text{Ni}^{2+}})_{\text{exp}}$ ($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$)	$\left(\frac{D''_{\text{Ni}^{2+}}}{D'_{\text{Ni}^{2+}}}\right)_{\text{exp}}$	n	$(D''_{\text{Ni}^{2+}}/D'_{\text{Ni}^{2+}})_{\text{ber}}$ Zw.-Gitt. Leerst.	
1653	$4,8 \times 10^{-12}$	$1,5 \times 10^{-9}$	310	3,8	0,002	440
1743	$1,4 \times 10^{-11}$	$4,6 \times 10^{-9}$	321	4,0	0,003	320
1758	$1,8 \times 10^{-11}$	—	—	—	—	—
1838	$5,3 \times 10^{-11}$	$1,8 \times 10^{-8}$	338	4,2	0,004	240
T (K)	$(D'_{\text{Ga}^{3+}})_{\text{exp}}$ ($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$)	$(D''_{\text{Ga}^{3+}})_{\text{exp}}$ ($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$)	$\left(\frac{D''_{\text{Ga}^{3+}}}{D'_{\text{Ga}^{3+}}}\right)_{\text{exp}}$	n	$(D''_{\text{Ga}^{3+}}/D'_{\text{Ga}^{3+}})_{\text{ber}}$ Zw.-Gitt. Leerst.	
1573	$3,2 \times 10^{-12}$	$7,2 \times 10^{-10}$	228	3,4	0,001	600
1653	$1,0 \times 10^{-11}$	$2,2 \times 10^{-9}$	215	3,5	0,002	440
1743	$2,3 \times 10^{-11}$	$6,4 \times 10^{-9}$	275	3,9	0,003	320
1838	$7,0 \times 10^{-11}$	$2,0 \times 10^{-8}$	287	4,1	0,004	240

Es folgt als Ergebnis dieses Vergleiches, daß in der Nickel-Gallium-Spinell phase sowohl Ni^{2+} -als auch Ga^{3+} -Ionen nach einem Leerstellenmechanismus beweglich sind.

Zu diskutieren ist die Frage, weshalb die Übereinstimmung zwischen den für einen Leerstellenmechanismus berechneten und den experimentellen Werten teilweise gut, teilweise weniger zufriedenstellend ist. Mit größter Wahrscheinlichkeit dürfte die Ursache darin liegen, daß der Rechnung ein geschätzter und dazu noch temperaturunabhängiger Wert für ΔG° zugrunde gelegt wurde.

Diese Unzulänglichkeit macht sich besonders in einer systematischen Änderung des Zahlenwertes von n (Spalte 5 in Tabelle II) bemerkbar, der nach

$$\frac{D''_{\text{Ni}^{2+}}}{D'_{\text{Ni}^{2+}}} = \exp(\pm n \cdot \Delta G^\circ / RT) \quad (3a)$$

berechnet werden kann und einen für jeden Fehlordnungstypus charakteristische Größe besitzt (3).

Für Inversspinelle, bei denen der dominierende Fehlordnungstypus immer die Austauschfehlordnung ist, besitzt n nach der Theorie den Wert 4 (vgl. Beziehung 3a mit 3).

Selbst bei Annahme eines temperaturabhängigen Austauschgrades für den Nickel-Gallium-Spinell wird die Austauschfehlordnung stets dominieren, weshalb mit einer

Temperaturunabhängigkeit des Fehlordnungsparameters n zu rechnen ist.

Sinnvoller erscheint deshalb ein umgekehrtes Vorgehen: Man ordnet dem Parameter n für alle Temperaturen den von der Theorie geforderten Wert 4 zu und berechnet nun nach (3) mit Hilfe der experimentell bestimmten D''/D' -Verhältnisse Werte für die Freie Standard-Bildungsenthalpie des Nickel-Gallium-Spinells aus den Oxiden.

Wie die Zusammenstellung in Tabelle III und der Vergleich mit ΔG° -Werten anderer Spinelle zeigt (siehe Tabelle I), liegen die über die Selbstdiffusionskoeffizienten berechneten Werte in einem durchaus vernünftigen Bereich.

TABELLE III

AUS D''/D' -VERHÄLTNISSSEN BERECHNETE WERTE DER FREIEN STANDARD-BILDUNGSENTHALPIE VON NiGa_2O_4 AUS DEN OXIDEN

T (K)	$\Delta G^\circ(\text{Ni})^a$ ($\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$)	$\Delta G^\circ(\text{Ga})^b$ ($\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$)
1573	—	-4,2
1653	-4,7	-4,4
1743	-5,0	-4,9
1838	-5,3	-5,2

^a $\Delta G^\circ(\text{Ni})$: berechnet aus $D''_{\text{Ni}^{2+}}/D'_{\text{Ni}^{2+}}$.

^b $\Delta G^\circ(\text{Ga})$: berechnet aus $D''_{\text{Ga}^{3+}}/D'_{\text{Ga}^{3+}}$.

Der Mechanismus der NiGa₂O₄-Bildung

Schreibt man das parabolische Zeitgesetz in der Form

$$\Delta x^2 = 2 \cdot k^{(2)} \cdot v \cdot t, \quad (4)$$

worin v das vom Reaktionsmechanismus abhängige Äquivalentvolumen und $k^{(2)}$ die rationale Reaktionskonstante 2. Art ist, so läßt sich diese nach Schmalzried (3) aus den Transporteigenschaften der am Materietransport beteiligten Ionen und der Freien Standard-Bildungsenthalpie der untersuchten Verbindung aus den Oxiden berechnen.

Unter der Annahme, daß die NiGa₂O₄-Bildung nach dem Wagner-Mechanismus verläuft und eine gegenseitige Löslichkeit der beiden Randphasen nicht existiert, folgt

$$k_{\text{ber}}^{(2)} = \frac{2}{3} \cdot \frac{(z_{\text{Ni}^{2+}} c_{\text{Ni}^{2+}} \bar{D}_{\text{Ni}^{2+}}) (z_{\text{Ga}^{3+}} c_{\text{Ga}^{3+}} \bar{D}_{\text{Ga}^{3+}})}{(z_{\text{Ni}^{2+}} c_{\text{Ni}^{2+}} \bar{D}_{\text{Ni}^{2+}}) + (z_{\text{Ga}^{3+}} c_{\text{Ga}^{3+}} \bar{D}_{\text{Ga}^{3+}})} \times \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (5)$$

Die Größen \bar{D} sind die über die Reaktionsschicht zwischen den Phasengrenzen NiO/Spinell und Spinell/ β -Ga₂O₃ gemittelten Komponentendiffusionskoeffizienten, c ist die Äquivalentkonzentration der Kationen in der Reaktionsschicht und z die Wertigkeit von Ni²⁺ bzw. Ga³⁺.

Setzt man die Komponentendiffusionskoeffizienten gleich den Selbstdiffusionskoeffizienten, so lassen sich die für die Berechnung von $k_{\text{ber}}^{(2)}$ nach (5) benötigten Mittelwerte \bar{D} aus den gemessenen Selbstdiffusions-

koeffizienten $D'_{\text{Ni}^{2+}}$ und $D''_{\text{Ni}^{2+}}$ nach folgenden Beziehungen berechnen (3):

$$\bar{D}_{\text{Ni}^{2+}} = D'_{\text{Ni}^{2+}} \frac{RT}{-4 \cdot \Delta G^\circ} [1 - \exp(-4 \cdot \Delta G^\circ / RT)] \quad (6a)$$

$$\bar{D}_{\text{Ni}^{2+}} = D''_{\text{Ni}^{2+}} \frac{RT}{-4 \cdot \Delta G^\circ} [1 - \exp(+4 \cdot \Delta G^\circ / RT)]. \quad (6b)$$

Analoge Beziehungen gelten für die Mittelwerte der Ga³⁺-Komponentendiffusionskoeffizienten.

Natürlich sind im vorliegenden Fall die nach (6a) und (6b) erhaltenen Mittelwerte identisch, da die für die Rechnung benutzten ΔG° -Werte selbst aus den D'/D'' -Verhältnissen bestimmt wurden.

Bei der Berechnung von $k_{\text{ber}}^{(2)}$ nach (5) muß weiterhin beachtet werden, daß die Äquivalentkonzentrationen c innerhalb der Reaktionsschicht auf Grund des ausgedehnten Existenzbereichs der Spinellphase ein lineares Gefälle besitzen; deshalb wurden die Mittelwerte aus c' und c'' verwendet. Die Ergebnisse finden sich in Spalte 2 von Tabelle IV.

Ein direkter Vergleich dieser berechneten Werte $k_{\text{ber}}^{(2)}$ mit den in (1) mitgeteilten experimentellen Werten k_{exp}^* ist aus zwei Gründen nicht möglich:

1. Bei den empirischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{exp}^* handelt es sich um Konstanten 1. Art, da sämtliches an der Phasengrenze Spinell/NiO ankommende Gallium unter Mischkristallbildung vom NiO-Gitter aufgenommen wird, also keinen eigenen

TABELLE IV

EXPERIMENTELLE UND AUS SELBSTDIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN BERECHNETE RATIONELLE REAKTIONSKONSTANTEN DER NiGa₂O₄-BILDUNG

T (K)	$k_{\text{ber}}^{(2)}$ (g-Äq. cm ⁻¹ sec ⁻¹)	T (K)	$k_{\text{exp}}^{*(2)}$ (cm ² sec ⁻¹)	$k_{\text{exp}}^{(2)}$ (g-Äq. cm ⁻¹ sec ⁻¹)
1573	$4,0 \times 10^{-12}$	1513	$2,4 \times 10^{-10}$	$3,6 \times 10^{-12}$
1653	$1,8 \times 10^{-11}$	1613	$1,0 \times 10^{-9}$	$1,5 \times 10^{-11}$
1743	$5,4 \times 10^{-11}$	1718	$4,9 \times 10^{-9}$	$7,1 \times 10^{-11}$
1838	$2,0 \times 10^{-10}$	1823	$2,2 \times 10^{-8}$	$2,9 \times 10^{-10}$

Beitrag zur Spinellbildung leistet. Diese Konstanten werden im folgenden deshalb exakter mit $k_{\text{exp}}^{*(1)}$ bezeichnet.

Eine Umwandlung von $k_{\text{exp}}^{*(1)}$ in $k_{\text{exp}}^{*(2)}$ ist leicht möglich, da der Anteil des vom NiO gelösten Galliums bekannt ist; er entspricht der theoretisch zu erwartenden Reaktionsschicht Δx_{II} , das heißt der Reaktionsschicht, die sich auf der NiO-Seite der Ausgangsphasengrenze bilden würde, wenn $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ in NiO unlöslich wäre. Nach einer in (1) angegebenen Beziehung berechnet man das unter Berücksichtigung der Löslichkeit von NiO bzw. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ in der Spinellphase für entgegengesetzte Kationendiffusion zu erwartende, temperaturabhängige Schichtdickenverhältnis

$$\frac{\Delta x_{\text{I}}}{\Delta x_{\text{II}}} = a(T)$$

und erhält damit die für die Umrechnung der empirischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 1. Art in die entsprechenden Konstanten 2. Art gültige Beziehung

$$k_{\text{exp}}^{*(2)} = (1 + 2/a + 1/a^2) \cdot k_{\text{exp}}^{*(1)}.$$

Diese Werte stehen in der 4. Spalte von Tabelle IV.

2. Die empirischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k^* , die aus gemessenen Reaktionsschichtdicken nach der Beziehung

$$\Delta x^2 = k^* \cdot t \quad (7)$$

erhalten werden, sind nach

$$k_{\text{exp}}^{(2)} = \frac{k_{\text{exp}}^{*(2)}}{2 \cdot v} \quad (8)$$

in die rationellen Reaktionskonstanten umzurechnen, wie ein Vergleich von (7) mit (4) ergibt.

Das Äquivalentvolumen v läßt sich aus der Kenntnis der mittleren Äquivalentkonzentrationen von NiO-bzw. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -seitiger Reaktionsschicht und den diesen Zusammensetzungen entsprechenden Gitterkonstanten (12) erhalten; ein multiplikativer Faktor von 0,05 berücksichtigt die Porosität der Reaktionsschichten von ca. 5%.

Die nach (8) berechneten Werte stehen in Spalte 5 von Tabelle IV.

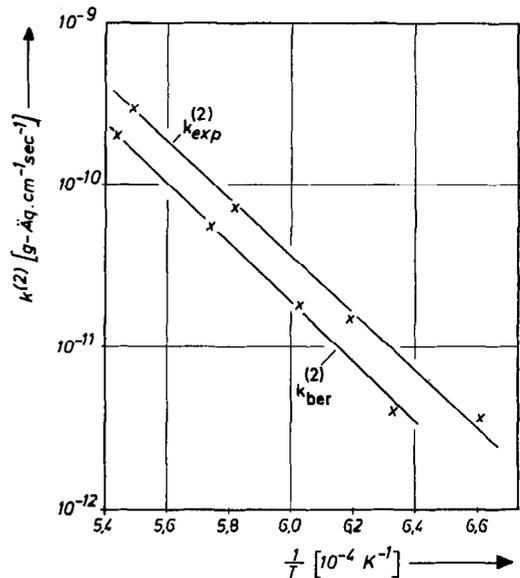


ABB. 8. Vergleich von experimentellen ($k_{\text{exp}}^{(2)}$) und für entgegengesetzte Kationendiffusion berechneten ($k_{\text{ber}}^{(2)}$) rationellen Reaktionskonstanten der NiGa_2O_4 -Bildung.

Abbildung 8 zeigt den Vergleich der experimentellen rationellen Reaktionskonstanten mit den über die Selbstdiffusionskoeffizienten berechneten rationellen Reaktionskonstanten.

Im Durchschnitt differieren experimentelle und berechnete Werte um den Faktor 1,6, so daß von einer größenordnungsmäßigen Übereinstimmung gesprochen werden kann; eine sehr gute Übereinstimmung weist die Aktivierungsenergie auf.

Worauf der Unterschied zwischen experimentellen und berechneten rationellen Reaktionskonstanten zurückzuführen ist, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Zum einen muß bemerkt werden, daß die von Schmalzried abgeleitete Beziehung (5) nur dann in der gegebenen Form gilt, wenn die in Frage kommende Spinellphase einen genügend engen Homogenitätsbereich besitzt. Auf Grund der ausgedehnten Existenzbreite des Nickel-Gallium-Spinells treffen somit die beiden folgenden, in Beziehung (5) steckenden Voraussetzungen nicht mehr zu:

(a) Anwendbarkeit der Gesetze ideal verdünnter Lösungen auf die Fehlstellen.

(b) Unabhängigkeit der Konzentrationen $c_{\text{Ni}^{2+}}$ und $c_{\text{Ga}^{3+}}$ von der Aktivität einer der beiden Komponenten innerhalb der Spinellreaktionsschicht.

Zum anderen sei daran erinnert, daß die in die Rechnung eingesetzten ΔG° -Werte nicht unabhängig von den hier durchgeführten Messungen bestimmt, sondern indirekt über die Selbstdiffusionskoeffizienten bei Vorgabe des für Austauschfehlordnung charakteristischen Fehlordnungsparameters n erhalten wurden.

So stellt sich im Prinzip das Problem,

(1) die Aktivität der Komponenten NiO bzw. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ in der Spinellphase als Funktion der Zusammensetzung festlegenden Parameters y und

(2) die Freie Standard-Bildungsenthalpie der Nickel-Gallium-Spinellphase aus den Oxiden (beispielsweise über EMK-Messungen an Festkörperketten) zu bestimmen.

Trotz der diskutierten Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen k -Werten kann jedoch der Wagner-Mechanismus allein schon deshalb, weil sich die Transportkoeffizienten von Ni^{2+} und Ga^{3+} um weniger als den Faktor 1,5 unterscheiden, für die Nickel-Gallium-Spinellbildung als gesichert angesehen werden. Der geschwindigkeitsbestimmende Einfluß auf den Materietransport durch die Reaktionsschicht scheint dabei den langsameren Ni^{2+} -Ionen zuzukommen; dafür spricht nicht zuletzt die gute Übereinstimmung der Aktivierungsenergie der NiGa_2O_4 -Bildung ($82,0 \text{ kcal mole}^{-1}$) mit der Aktivierungsenergie der Ni^{2+} -Selbstdiffusion ($81,0 \text{ kcal mole}^{-1}$).

Anmerkung

Herrn Professor Dr.-Ing. B. Reuter (TU Berlin) danke ich herzlich für die stete Förderung und die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. H. Schmalzried (TU Clausthal-Zellerfeld) bin ich für hilfreiche Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Dem Senator für Wirtschaft von Berlin sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Dem Elektronenmikroskopischen Labor des Instituts für Metallforschung der TU Berlin sei für die Untersuchungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde gedankt.

Literaturverzeichnis

1. W. LAQUA UND B. REUTER, *J. Solid State Chem.* **9**, 24 (1974).
2. A. D. PELTON, H. SCHMALZRIED, UND C. D. GRESKOVICH, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76**, 543 (1972).
3. H. SCHMALZRIED UND C. WAGNER, *Z. Phys. Chem.* (Frankfurt am Main) **31**, 198 (1962).
4. H. SCHMALZRIED, *Z. Phys. Chem.* (Frankfurt am Main) **33**, 111 (1962).
5. W. LAQUA, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1971.
6. D. TANNHAUSER, *J. Appl. Phys.* **27**, 662 (1956).
7. G. H. FRISCHAT UND H. J. OEL, *Z. Ang. Physik* **20**, 195 (1966).
8. P. G. SHEWMON, "Diffusion in Solids", McGraw-Hill, New York, 1963.
9. M. L. VOLPE UND J. REDDY, *J. Chem. Phys.* **53**, 1117 (1970).
10. S. GREENWALD, S. J. PICKARDT, UND F. H. GRANNIS *J. Chem. Phys.* **22**, 1597 (1954).
11. A. NAVROTSKY UND O. J. KLEPPA, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 479 (1963).
12. Wird veröffentlicht.