

Über die Instabilität von NiTiO₃ unter der Wirkung eines Sauerstoffpartialdruck-Gradienten

Instability of NiTiO₃ in an Oxygen-Potential Gradient

W. Laqua*

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover

Herrn Prof. Dr.-Ing. B. Reuter zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **36b**, 1211–1214 (1981); eingegangen am 30. April 1981

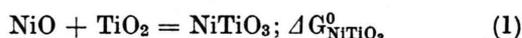
Kinetic Instability, Oxygenpotential-Gradient

If a NiTiO₃ polycrystal is exposed to an oxygen-potential gradient – established by the simultaneous action of two different oxygen partial pressures – it will be decomposed into its component oxides NiO and TiO₂ despite the fact, that the compound is stable at both the lower and the higher oxygen partial pressure. A quantitative explanation of this phenomenon will be given below.

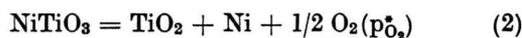
Einleitung

Nickeltitanat, NiTiO₃, das im Ilmenit-Typ kristallisiert, läßt sich bei Temperaturen oberhalb 1300 °C durch Festkörperreaktion von NiO mit TiO₂ darstellen [1]; der Homogenitätsbereich der Verbindung ist schmal (48,5 bis 51,5 mol-% NiO bei 1407 °C), so daß die Zusammensetzung annähernd stöchiometrisch ist.

In einem Reaktionssystem der Art NiO/NiTiO₃/TiO₂ sind die thermodynamischen Zustandsvariablen durch Vorgabe des Gesamtdruckes P, der Temperatur T und des Sauerstoffpartialdruckes p_{O₂} eindeutig festgelegt. Auf Grund der in [1] für einen Sauerstoffpartialdruck von 0,21 bar mitgeteilten Ergebnisse kann über die Kenntnis der Freien Bildungsenthalpie ΔG_{NiTiO₃}⁰ (1407 °C) = –9,61 kJ/mol [2] für die Bildung des NiTiO₃ aus den Oxiden nach



geschlossen werden, daß diese nach dem Wagner-Mechanismus verlaufende Festkörperreaktion auch bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken zum NiTiO₃ führen wird, solange diese nur größer sind als der der Gleichgewichtsreaktion



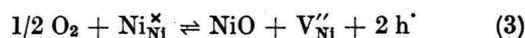
entsprechende Partialdruck p_{O₂}⁰. Natürlich können durch die Veränderung des Sauerstoffpartialdruckes auch Bildungsmechanismus und Bildungsgeschwin-

digkeit des NiTiO₃ beeinflußt werden (etwa, wenn ein Wechsel im Fehlordnungstypus auftritt), doch sind diese Dinge für das Folgende ohne Beang.

Festzuhalten bleibt, daß NiTiO₃ innerhalb eines weiten Sauerstoffpartialdruck-Bereiches thermodynamisch stabil ist und durch Festkörperreaktion aus NiO und TiO₂ immer dann erhalten werden sollte, wenn bei Partialdrücken oberhalb des Gleichgewichtspartialdruckes p_{O₂}^{*} gearbeitet wird, der bei 1407 °C 3,8 · 10⁻⁷ bar beträgt. Um so mehr verwundert es, daß ein NiTiO₃-Kristall – wird er an zwei räumlich voneinander getrennten Stellen unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken p_{O₂}¹ und p_{O₂}² ausgesetzt, die beide innerhalb des thermodynamischen Stabilitätsbereiches liegen (p_{O₂}² > p_{O₂}¹ > p_{O₂}^{*}) – in Umkehrung seiner Bildungsgleichung (1) in die Komponenten NiO und TiO₂ zerfällt [3]. Dieses Phänomen einer „kinetischen“ Instabilität soll im folgenden näher erläutert werden.

Theoretische Betrachtung

Ternäre oxidische Verbindungen, die Übergangsmetallionen enthalten wie beispielsweise NiAl₂O₄ und Co₂TiO₄ (Spinelle) oder CoTiO₃ und NiTiO₃ (Ilmenite), zeigen ein Sauerstoffpotential-abhängiges Fehlorderungsverhalten, das sich in zahlreichen Fällen – ebenso wie in den einfachen binären Oxiden NiO und CoO – durch eine Bildungsgleichung für Kationenleerstellen und Defektelektronen etwa nach



charakterisieren läßt.

Die Anwendung des MWG auf Gleichung (3)

$$\frac{[V_{\text{Ni}}''] \cdot [h^{\cdot}]^2}{p_{\text{O}_2}} = K_3 \quad (4)$$

* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Laqua, Institut für Anorganische Chemie der Justus Liebig-Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen.

liefert unter Beachtung der Elektroneutralitätsbedingung $[h'] = 2 [V''_{Ni}]$ für die (in eckige Klammern gesetzte) Konzentration der Defekte eine Beziehung, die die Abhängigkeit der Leerstellenkonzentration vom Sauerstoffpartialdruck

$$[V''] \sim p_{O_2}^{1/6} \quad (5)$$

beschreibt.

Somit existieren in einem Kristall, dessen Kationenteilgitter nach Gleichung (3) fehlgeordnet ist, an räumlich voneinander getrennten und unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrucken ausgesetzten Flächen auch unterschiedliche Leerstellenkonzentrationen. Im Sinne eines Ausgleichs dieses Konzentrationsgradienten fließen Leerstellen (siehe die

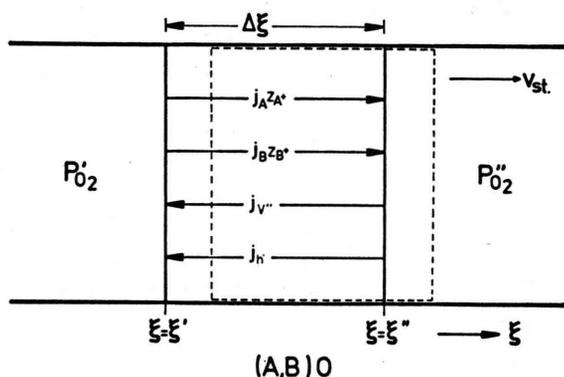


Abb. 1. Schematische Darstellung der Teilchenflüsse und des Leerstellenflusses in einem Mischkristall der allgemeinen Zusammensetzung (A,B)O, der der gleichzeitigen Einwirkung unterschiedlicher Sauerstoffpartialdrücke ($p''_{O_2} > p'_{O_2}$) ausgesetzt ist (v_{st} = stationäre Geschwindigkeit; z_A^+ , z_B^+ = Kationenwertigkeiten).

schematische Darstellung in Abb. 1) von der Seite höheren O₂-Partialdruckes, an der sie nach Gleichung (3), oberer Pfeil, gebildet werden, zur Seite niedrigeren O₂-Partialdruckes, an der sie in Umkehrung der Bildungsgleichung (3), unterer Pfeil, einen Abbau erfahren. Nun aber tauschen diese Leerstellen auf ihrem Weg durch das Kationenteilgitter des NiTiO₃ ihren Platz mit Ni²⁺- und Ti⁴⁺-Ionen nicht etwa in dem Verhältnis, das der Stöchiometrie der Verbindung (im vorliegenden Falle 1:1) entspricht, sondern das durch die effektiven Sprungfrequenzen Γ_i der Kationen ($i = Ni, Ti$) bestimmt wird: Ni²⁺-Ionen, deren Tracerdiffusionskoeffizient D_{Ni}^* ($\sim \Gamma_{Ni}$) im NiTiO₃ größer ist als der entsprechende D_{Ti}^* -Wert für die Diffusion von Ti⁴⁺, wechseln im Mittel ihren Platz mit einer durch das Gitter

von $\xi''(p''_{O_2})$ nach $\xi'(p'_{O_2})$ wandernden Leerstelle häufiger als Ti⁴⁺-Ionen, woraus letztlich eine Tendenz zum Aufbau von Konzentrationsunterschieden im Kationenteilgitter resultiert, so, wie es bei der Enthomogenisierung eines (Co, Mg)O-Mischkristalls im Sauerstoffpotentialgradienten beobachtet worden ist [4].

Natürlich kann sich diese Tendenz zur Entmischung im Falle des NiTiO₃ nicht – wie beim (Co, Mg)O – im Aufbau makroskopischer Konzentrationsunterschiede äußern; dem steht der schmale Homogenitätsbereich der Verbindung entgegen, über den hinweg sich allerdings – auch bei analytisch nicht faßbaren Konzentrationsunterschieden – große Änderungen des chemischen Potentials μ_i der Komponenten ($i = NiO, TiO_2$) einstellen können im Sinne einer Zunahme von μ_{NiO} an der Seite höheren und einer Abnahme von μ_{NiO} an der Seite niedrigeren Partialdruckes gegenüber der stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindung.

Aus einfacher thermodynamischer Überlegung folgt, daß der maximal mögliche Wert $\Delta\mu_{NiO}(\max)$, der einer Sättigung der Verbindung mit NiO (an der Seite p''_{O_2}) bzw. mit TiO₂ (an der Seite p'_{O_2}) entspricht, durch die Beziehung

$$\Delta\mu_{NiO}(\max) = \mu''_{NiO} - \mu'_{NiO} = RT \ln a_{NiO}^s - \Delta G_{NiTiO_3}^0 \quad (6)$$

gegeben ist; a_{NiO}^s ist die NiO-Aktivität in einem (Ni, Ti)O-Mischkristall, der mit TiO₂ gesättigt ist. ($a_{NiO}^s \approx N_{NiO}^s = 0,22$ bei 1407 °C nach [1], N = Molbruch; eine dazu analoge Löslichkeit von NiO in TiO₂ braucht wegen ihres geringen Ausmaßes hier nicht berücksichtigt zu werden.)

Sobald der durch Gleichung (6) gegebene, maximal mögliche Potentialunterschied $\Delta\mu_{NiO}(\max)$ des NiO im NiTiO₃ überschritten wird, zerfällt die Verbindung in ihre Komponenten; eine quantitative Lösung des Problems wird also möglich, sobald man weiß, wie der einwirkende Sauerstoffpotentialgradient

$$\Delta\mu_{O_2} = 1/2 RT \ln(p''_{O_2}/p'_{O_2}) \quad (7)$$

den daraus resultierenden NiO-Potentialunterschied $\Delta\mu_{NiO}$ beeinflusst. Der Weg hierzu ist für den Fall eines AB₂O₄-Spinells in Referat [3] aufgezeigt, weshalb hier nur die wesentlichsten Züge umrissen werden sollen.

Der Ausgangspunkt der Überlegungen ist, daß die Flüsse

$$j_i = -\frac{c_i D_i}{RT} \left[\frac{d\mu_i}{d\xi} + z_i F \frac{d\varphi}{d\xi} \right] \quad (8)$$

der Teilchen ($i = \text{Ni}^{2+}, \text{Ti}^{4+}, \text{h}^-$; $\mu_i =$ chemisches, $\varphi =$ elektrisches Potential), die sich im Kationenteilgitter unter der Wirkung des Sauerstoffpotentialgradienten bewegen ($j_V'' = -(j_{\text{Ni}^{2+}} + j_{\text{Ti}^{4+}})$), nicht unabhängig voneinander, sondern durch die folgenden Bedingungen gekoppelt sind: 1. die Elektroneutralitätsbedingung; 2. die lokale thermodynamische Gleichgewichtsbedingung; 3. die Stationaritätsbedingung, die einer näheren Erläuterung bedarf, denn sie steht in enger Beziehung zu dem bisher noch nicht erwähnten Phänomen einer Verschiebung des NiTiO₃-Kristalls (siehe Abb. 1) in Richtung auf das höhere Sauerstoffpotential mit einer (nach Erreichen des stationären Zustandes) konstanten Geschwindigkeit v_{st} . Diese Wanderung des Gesamtkristalls wird – trotz der als unbeweglich anzusehenden Sauerstoffionen ($D_{\text{O}^{2-}} \ll D_{\text{Ni}^{2+}}, D_{\text{Ti}^{4+}}$) – verständlich, bedenkt man nur, daß (dem oberen Pfeil von Gleichung (3) entsprechend) an der Seite höheren O₂-Partialdruckes Gitterplätze aufgebaut werden, während an der gegenüberliegenden Seite (im Sinne des unteren Pfeiles von Gleichung (3)) die gleiche Zahl von Gitterplätzen verschwindet*. Damit gilt für die Kationenflüsse im starren Anionengitter die Stationaritätsbedingung in der Form

$$\frac{j_{\text{Ni}^{2+}}}{c_{\text{Ni}^{2+}}} = \frac{j_{\text{Ti}^{4+}}}{c_{\text{Ti}^{4+}}} = v_{\text{st}}, \quad (9)$$

die besagt, daß sich alle Kationen im stationären Zustand mit der gleichen Geschwindigkeit v_{st} bewegen ($c_i =$ Konzentrationen in mol/cm³).

Aus den Gleichungen (8) und den Kopplungsbedingungen folgt unter Beachtung der Halbleitereigenschaften von NiTiO₃ (die Beweglichkeit elektronischer Defekte ist groß gegenüber den Kationenbeweglichkeiten) die gesuchte Variation des NiO-Potentialunterschiedes im NiTiO₃:

$$d\mu_{\text{NiO}} = \frac{N_{\text{TiO}_2}(D_{\text{Ni}} - 2 D_{\text{Ti}})}{N_{\text{TiO}_2} D_{\text{Ni}} - N_{\text{NiO}} D_{\text{Ti}}} d\mu_{\text{O}} \quad (10)$$

Nach Integration von (10) und Einsetzen in (6) erhält man unter Beachtung von (7) sofort

* Der Fall eines NiTiO₃-Kristalls im Sauerstoffpotentialgradienten ist also nicht zu verwechseln mit dem einer Sauerstoffionen-leitenden Verbindung wie etwa (Zr,Ca)O₂, denn hier liegen die Verhältnisse bezüglich der Ionenbeweglichkeiten mit $D_{\text{O}^{2-}} \gg D_{\text{Zr}^{4+}}, D_{\text{Ca}^{2+}}$ gerade umgekehrt.

$$\ln \frac{p''_{\text{O}_2}}{p'_{\text{O}_2}} = 2 \frac{\gamma + 1}{\gamma - 2} \left[\ln a_{\text{NiO}}^{\circ} - \frac{\Delta G_{\text{NiTiO}_3}^{\circ}}{RT} \right], \quad (11)$$

wobei γ für das Verhältnis der mittleren Kationen-Tracerdiffusionskoeffizienten von Nickel und Titan im NiTiO₃ steht ($\gamma = D_{\text{Ni}}^*/D_{\text{Ti}}^*$); ohne eine solche Mittelwertbildung wäre die Integration von (10) erschwert, da die Tracerdiffusionskoeffizienten komplizierte und schwer zugängliche Funktionen der Komponentenaktivitäten sind [5].

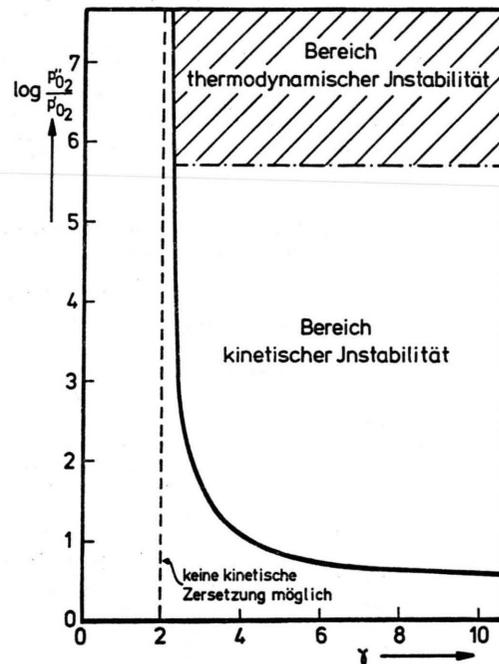


Abb. 2. Abhängigkeit des kritischen Sauerstoffpartialdruckverhältnisses $p''_{\text{O}_2}/p'_{\text{O}_2}$ für NiTiO₃ bei 1407 °C vom Verhältnis der mittleren Kationen-Tracerdiffusionskoeffizienten $\gamma = D_{\text{Ni}}^*/D_{\text{Ti}}^*$ und $\Delta G_{\text{NiTiO}_3}^{\circ}$ [2] als Parameter.

Eine graphische Darstellung von (11) findet sich in Abb. 2; die Berechnung der Kurve basiert auf experimentellen Daten nach [2, 6]. Man sieht, daß das kritische Sauerstoffpartialdruckverhältnis $p''_{\text{O}_2}/p'_{\text{O}_2}$, bis zu dem das NiTiO₃ dem durch den Leerstellenfluß hervorgerufenen Zerfall in die Komponenten widerstehen kann, mit zunehmendem Unterschied in den Kationenbeweglichkeiten $\gamma = D_{\text{Ni}}^*/D_{\text{Ti}}^*$ geringer wird (deshalb der Term „kinetische“ Instabilität); andererseits ist für das ausge-

zeichnete Verhältnis $\gamma = 2$ ein Zerfall in die Komponenten überhaupt nicht mehr möglich. Selbstverständlich würde eine zunehmende thermodynamische Stabilität die Kurve in Richtung größerer p''_{O_2}/p'_{O_2} -Verhältnisse verschieben.

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

An dichtgesinterten, aus NiO-TiO₂-Pulvermischungen hergestellten NiTiO₃-Proben (mittlere Korngröße etwa 300 μm) wurde durch systematische Variation des Sauerstoffpartialdruckverhältnisses bei festgehaltenem höheren Partialdruck $p''_{O_2} = 0,21$ bar (Luft) und 1407 °C versucht, die Abhängigkeit (11) experimentell nachzuprüfen. Die Vorgabe definierter Sauerstoffpartialdrucke erfolgte mit Hilfe von CO/CO₂- bzw. N₂/Luft-Mischungen; zur Kontrolle wurden ZrO₂(CaO)-Festelektrolytketten benutzt. Weitere experimentelle Einzelheiten findet man in [4].

Tab. I. Verhältnis der auf NiTiO₃ bei 1407 °C einwirkenden Sauerstoffpartialdrucke und miteinander koexistierende Phasen, die nach Erreichen des stationären Zustandes mit Hilfe der optischen Mikroskopie und der Elektronenstrahlmikroanalyse beobachtet werden konnten.

p''_{O_2}/p'_{O_2}	p'_{O_2} [bar]	Koexistierende Phasen
12,8	$1,6 \cdot 10^{-3}$	NiTiO ₃ , NiO, TiO ₂
19,8	$1,1 \cdot 10^{-2}$	NiTiO ₃ , NiO, TiO ₂
9,2	$2,2 \cdot 10^{-2}$	NiTiO ₃ , NiO, TiO ₂
8,6	$2,4 \cdot 10^{-2}$	NiTiO ₃ , NiO, TiO ₂
5,7	$3,7 \cdot 10^{-2}$	NiTiO ₃ , NiO, TiO ₂
4,9	$4,3 \cdot 10^{-2}$	NiTiO ₃ , NiO, TiO ₂
4,1	$5,2 \cdot 10^{-2}$	NiTiO ₃
3,8	$5,5 \cdot 10^{-2}$	NiTiO ₃
2,4	$8,7 \cdot 10^{-2}$	NiTiO ₃

Die Ergebnisse sind in Tab. I zusammengestellt; danach liegt das experimentell gefundene kritische Sauerstoffpartialdruckverhältnis zwischen 4,9 und 4,1; die Rechnung ($\gamma = 7,88$ nach [6]) liefert den Wert 4,5 (siehe Abb. 2). Diese Übereinstimmung ist gut, bedenkt man, daß einer sauberen Versuchsdurchführung prinzipielle Schwierigkeiten im Wege stehen, die daher rühren, daß die dem kleineren Sauerstoffpartialdruck ausgesetzte NiTiO₃-Grenzfläche grundsätzlich instabil ist, was sich in einer Entstehung von Rissen und Furchen und schließlich in einer Bildung isolierter, im Kristall wandernder Poren äußert, die diesen mechanisch zerstören; so ist es schwierig, die Randbedingungen über die langen Zeiten, die bis zum Erreichen des stationären Zustandes vergehen, sauber einzuhalten [7].

Auf die eventuelle praktische Bedeutung der hier beschriebenen Zerstörung einer oxidischen Verbindung im Sauerstoffpotentialgradienten sowohl durch chemische (NiO-, TiO₂-Bildung) als auch mechanische (Porenbildung) Korrosion sei abschließend nachdrücklich verwiesen; Beispiele für eine Verwendung oxidischer Baumaterialien in industriellen Fertigungsprozessen, bei denen sie nicht nur Temperaturgradienten und einem direkten chemischen Angriff, sondern eben auch Sauerstoffpotentialgradienten ausgesetzt sind (Eisen- und Stahlindustrie!) sind zahlreich; ob das Phänomen auch in der präparativen Festkörperchemie (Einkristallzüchtung) eine Rolle spielt, sei dahingestellt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei an dieser Stelle für deren finanzielle Unterstützung herzlich gedankt.

- [1] W. Laqua, E. W. Schulz und B. Reuter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **433**, 167 (1977).
 [2] L. S. Evans und A. Muan, *Thermochim. Acta* **2**, 121 (1971).
 [3] H. Schmalzried und W. Laqua, *Ox. Metals*, im Druck.

- [4] H. Schmalzried, W. Laqua und P. L. Lin, *Z. Naturforsch.* **34a**, 192 (1979).
 [5] H. Schmalzried, *Z. Phys. Chem. N. F.* **33**, 111 (1962).
 [6] E.-W. Schulz, Dissertation, TU Berlin 1977.
 [7] G. J. Yurek und H. Schmalzried, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **79**, 255 (1975).