

## I. EINLEITUNG

Für die Kinetik chemischer Reaktionen in heterogenen Systemen mit kristallinen Feststoffen sind oft die Transportvorgänge im Inneren dieser Festkörper von entscheidender Bedeutung. Unter Reaktionen sind in diesem Zusammenhang alle Vorgänge zu verstehen, die unter Veränderung der Gibbs-Energie eines Systems ablaufen, also auch Transportvorgänge in einphasigen inhomogenen Systemen. Beispiele für solche chemische Reaktionen sind viele technisch wichtige Prozesse, die die Bildung, die Zersetzung oder die Umwandlung fester Phasen enthalten, wie die Bildung passivierender Deckschichten als Schutz vor Korrosion, Korrosionsvorgänge selbst, die Reduktion von Erzen und die Oxidation von Metallen und Legierungen, sowie auch viele Reaktionen im Bereich der Geochemie. Auch für die Elektrochemie sind die Transporteigenschaften fester Stoffe von großer Bedeutung, da sie weitgehend über die Eignung oder die Nichteignung fester Stoffe als Elektrolyt- oder als Elektrodenmaterial entscheiden.

Zwischen den Transporteigenschaften kristalliner Festkörper und den in ihnen enthaltenen Gitterbaufehlern besteht ein enger Zusammenhang. Bei Hochtemperaturreaktionen zwischen Festkörpern und Gasen, oder zwischen Festkörpern selbst, entstehen als Reaktionsprodukte oft kristalline Deckschichten, die nur dann wachsen können, wenn ein Materietransport durch sie hindurch stattfinden kann. Dieser Transport kann nur erfolgen, wenn in den Deckschichten Gitterbaufehler vorhanden sind. In realen Kristallen können diese z.B. makroskopische, direkt sichtbare Risse oder Poren oder aber auch Punktfehler von atomarer Größe sein.

Nach ihrer räumlichen Ausdehnung werden Gitterbaufehler als null-, ein- und mehrdimensionale Fehlstellen klassifiziert [1]. Nulldimensionale Gitterbaufehler sind z.B.

Leerstellen und Zwischengitterteilchen, eindimensionale Versetzungen, zwei-dimensionale Korngrenzen, Phasengrenzen und Oberflächen und dreidimensionale Einschlüsse, Poren und Ausscheidungen. Alle Gitterbaufehler sind Orte erhöhter Energie im Kristall. Ein- und mehrdimensionale Gitterfehler können gedanklich als eine Ansammlung von Punktfehlstellen angesehen werden. Aus Energie- und Entropiegründen folgt dann, daß die Existenz von ein- oder mehrdimensionalen Gitterbaufehlern, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, extrem unwahrscheinlich ist. Daher sind als Gleichgewichtsfehlstellen praktisch nur Punktfehlstellen zu betrachten. Ihre Konzentrationen werden durch Druck, Temperatur und die chemischen Potentiale der Kristallkomponenten eindeutig festgelegt.

Obwohl das Auftreten ein- und mehrdimensionaler Fehler als Gleichgewichtsfehlstellen extrem unwahrscheinlich ist, sind sie in realen Kristallen dennoch stets präsent. Diese Fehler gelangen entweder bei der Bildung oder bei der anschließenden Behandlung des Kristalls in diesen hinein und lassen sich auch durch längeres Ausheilen bei hohen Temperaturen nicht wieder vollständig entfernen. Dies kann für die Transporteigenschaften kristalliner Stoffe von entscheidender Bedeutung sein, nämlich dann, wenn Punktfehlstellen nur in sehr geringen Konzentrationen auftreten und/oder eine geringe Beweglichkeit besitzen, wie dies bei tiefen Temperaturen nicht selten der Fall ist. In Ionenkristallen nimmt in der Regel mit steigender Temperatur sowohl die Konzentration der Punktfehlstellen als auch deren Beweglichkeit zu, so daß bei genügend hohen Temperaturen schließlich die Transporteigenschaften solcher Kristalle praktisch allein durch die in ihnen enthaltenen Punktfehlstellen bestimmt werden. In binären Oxiden wird dann die Konzentration dieser Punktfehlstellen bei konstantem Druck durch die in der Praxis relativ leicht zu handhabenden thermodynamischen Vari-

ablen Temperatur und Sauerstoffpotential eindeutig festgelegt und damit auch die Transporteigenschaften dieser Oxide.

Ziel dieser Arbeit ist es nun, an einigen Übergangsmetalloxiden aus den Systemen Kobalt-Sauerstoff, Eisen-Sauerstoff und Nickel-Sauerstoff die Zusammenhänge zwischen den darin als Funktion der thermodynamischen Variablen auftretenden Punktfehlstellen und den damit eng verknüpften Transporteigenschaften quantitativ zu untersuchen und zu analysieren. In einigen Fällen werden die dabei erzielten Ergebnisse auch auf die Kinetik der Bildung kristalliner Deckschichten angewendet.

Experimentelle Untersuchungen zu diesen Fragestellungen erfolgten in den Systemen Kobalt-Sauerstoff und Eisen-Sauerstoff. Am Kobalt(II)oxid wurden dabei die Kationentracerdiffusion und die elektrische Leitfähigkeit als Funktion von Temperatur und Sauerstoffpotential ausgemessen. Außerdem wurde an einer Arbeit zur Fehlstellenrelaxation in diesem Oxid [2] mitgewirkt. Um auf indirektem Wege Informationen zur noch unbekanntem Punktfehlordnung des Spinells  $\text{Co}_3\text{O}_4$  abzuleiten, wurde die Bildung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Deckschichten bei der Oxidation des Kobalt(II)oxids als Funktion von Temperatur und Sauerstoffpotential untersucht. Besonders umfangreiche Untersuchungen erfolgten am Spinell Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Jeweils als Funktion von Temperatur und Sauerstoffpotential wurden hier die Kationentracerdiffusion (sowohl von Eisen als auch von Fremdionen), die Punktfehlstellendiffusion, die Nichtstöchiometrie (und damit die Punktfehlordnung) und die elektrische Leitfähigkeit experimentell untersucht. Weiterhin erfolgten Messungen zur Kinetik der Bildung von Magnetitschichten bei der Festkörperreaktion zwischen den Eisenoxiden Wüstit ("FeO") und Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und bei der Oxidation von Wüstit in  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Gemischen.

Neben den experimentell untersuchten Oxiden  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  werden zusätzlich zur Ergänzung auch die Punktfehlordnung und die Transporteigenschaften der Oxide  $\text{NiO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aufgrund von Literaturdaten behandelt. Das "einfache" Eisenoxid Wüstit (" $\text{FeO}$ ") wurde weder experimentell untersucht, noch ist es bezüglich seiner Fehlordnung und seiner Transporteigenschaften näher analysiert worden. Der Grund hierfür ist, daß beim Wüstit infolge des Auftretens von größeren Punktfehlstellenaggregaten, sogenannten Clustern, einfache Fehlstellenmodelle selbst zu einer nur phänomenologischen Beschreibung von Nichtstöchiometrie und Transporteigenschaften nicht mehr ausreichen und die Formulierung adäquater Modelle noch in den Anfängen steckt. Unumstritten ist zwar inzwischen, daß im Wüstit tatsächlich Cluster auftreten, jedoch ist man sich über ihre Art noch nicht vollständig im Klaren (vgl. [3] — [9]). Daher können auch die wohl recht genau vermessene Nichtstöchiometrie des Wüstits (siehe im Anhang IX.2.) und dessen Transporteigenschaften noch nicht quantitativ diskutiert werden. Die Lösung dieses Problems ist äußerst schwierig; sie kann und soll nicht Gegenstand dieser Arbeit sein.

Im Anschluß an diese Einleitung sollen nun zunächst einige, mehr allgemeine Bemerkungen zu Punktfehlstellengleichgewichten, zur Diffusion von Punktfehlstellen und Ionen und zur elektrischen Leitung in binären Oxiden, sowie zur Kinetik der Bildung von Oxidschichten erfolgen. Dann folgt eine kurze Übersicht über die Systeme Kobalt-Sauerstoff, Eisen-Sauerstoff und Nickel-Sauerstoff, insbesondere über die Stabilitätsbereiche der in dieser Arbeit behandelten Oxide. Daran anschließend werden dann die einzelnen Oxide hinsichtlich Fehlordnung und Transporteigenschaften diskutiert. Dies erfolgt ausführlich für diejenigen Oxide, an denen im Rahmen dieser Arbeit experimentell gearbeitet wurde ( $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und weniger quantitativ und in etwas kürzerer Form für die ausschließlich aufgrund von Literaturdaten behandelten Oxide  $\text{NiO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .