

### III. SYSTEMÜBERSICHTEN

Hauptgegenstand dieser Arbeit sind die Fehlordnung und die damit zusammenhängenden Transporteigenschaften von Oxiden aus den Systemen Kobalt-Sauerstoff, Eisen-Sauerstoff und Nickel-Sauerstoff. Vor deren Diskussion sind zunächst die Stabilitätsbereiche der verschiedenen Oxide in diesen Systemen, d.h. die Lage der Phasengleichgewichte, von Interesse. Hierzu wurden entsprechende Daten aus der Literatur zusammengestellt. Die Dokumentation dieser Daten erfolgt im Rahmen dieser Arbeit für die Systeme Co-O und Ni-O recht ausführlich. Für das System Fe-O werden lediglich einige als vernünftig anzusehende thermodynamische Daten angegeben, da für dieses System eine außerordentlich große Zahl von Arbeiten, die entsprechende Ergebnisse enthalten, bekannt sind und eine nur halbwegs vollständige Wiedergabe der darin enthaltenen Daten den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. In diesem Zusammenhang wird auf eine zur Zeit noch in Arbeit befindliche, um Vollständigkeit bemühte Zusammenstellung von Daten zu Gleichgewichten im System Eisen-Sauerstoff verwiesen, die als Übersichtsartikel in einem Gmelin-Band [162] erscheinen wird. Eine kurze Vorab-Zusammenfassung davon stellt der kürzlich erschienene Artikel "Phasen und Gleichgewichte im System Eisen-Sauerstoff" [163] dar, der dieser Arbeit als Anlage (siehe IX.2.) beigelegt ist.

In der Literatur wird die Lage von Gleichgewichten oft durch die Angabe der Mischverhältnisse von CO/CO<sub>2</sub>- oder H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Gemischen, die zur Sauerstoffaktivitätseinstellung verwendet worden sind, beschrieben. Für die Umrechnung solcher Mischverhältnisse in Sauerstoffaktivitäten wurden in dieser Arbeit für das Gleichgewicht  $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$  von Peters und Möbius [164] bestimmte Gleichgewichtskonstanten zugrundegelegt und für das Gleichgewicht  $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  die von Fischer und Janke [165] ermittelten Gleichgewichtsdaten. Die daraus resultierenden, zur

Umrechnung benutzten Gleichungen sind:

$$\log a_{\text{O}_2} = 2 \log \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} - \frac{29532}{T} + 9,188 \quad (144a)$$

$$\log a_{\text{O}_2} = 2 \log \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} - \frac{26000}{T} + 5,940 \quad (144b)$$

Für die Sauerstoffaktivität gilt immer die Normierung

$$a_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2}}{1 \text{ bar}} \quad (145)$$

### III.1. System Kobalt-Sauerstoff

Bei hohen Temperaturen und einem Gesamtdruck von 1 bar sind im System Kobalt-Sauerstoff zwei verschiedene Oxide als Gleichgewichtsphasen bekannt, deren Stabilitäten von den Werten der thermodynamischen Variablen T und  $\mu_{\text{O}_2}$  abhängen. Diese Oxide sind das in Steinsalzstruktur kristallisierende Oxid  $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$  und der Spinell  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Die Existenzbereiche dieser Oxide bei 1 bar Gesamtdruck sind durch die Gleichgewichte  $\text{Co}/\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$  und  $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$  festgelegt. Daten zur Sauerstoffaktivität für das Gleichgewicht Metall/Oxid sind aus zahlreichen Arbeiten in der Literatur [166—182] bekannt und in Tabelle 1 zusammengestellt. Am zuverlässigsten davon sollten die Ergebnisse von EMK-Messungen sein. Drei der neueren Datensätze [178—179] stimmen recht genau miteinander überein. Eine Mittelung dieser Daten ergibt für die Sauerstoffaktivität des  $\text{Co}/\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ -Gleichgewichtes den Ausdruck

$$\log a_{\text{O}_2}(\text{Co}/\text{Co}_{1-\delta}\text{O}) = 7,19 - \frac{24100}{T} \quad (146a)$$

Jahr	Autoren	Zitat	T [°C]	Methode	A	B [K]
1954	Coughlin	[166]	0—1750	Zusammenfassung von Literaturdaten	8,15	25100
1957	Kiukkola, Wagner	[167]	900—1100	EMK-Mess. [Ref.: $a_{O_2}(Fe/Fe_{1-\Delta}O)$ ]	7,53	24700
1958	Peters, Mann	[168]	760—1310	EMK-Mess. [Ref.: $a_{O_2}(CO/CO_2\text{-Gem.})$ ]	7,45	24070
1963	Aukrust, Muan	[169]	1000—1400	Thermogravimetrie u. Gasanalyse	7,60	25000
1964/66	Fisher, Tannhauser	[170,171]	985—1285	Elektr. Leitfähigkeitsmessung u. Gasanalyse	6,74	23300
1964	Taylor, Schmalzried	[172]	800—1200	EMK-Mess. [Ref.: $a_{O_2}(\text{Luft})$ ]	7,01	23800
1965	Tretjakow, Schmalzried	[173]	725—1230	EMK-Mess. [Ref.: $a_{O_2}(\text{Luft})$ ]	8,13	25200
1967	Kubaschewski, Evans, Alcock	[174]	25—1125		7,39	24440
1969	Moriyama, Sato, Asao, Kozuka	[175]	700—1100	EMK-Mess. [Ref.: $a_{O_2}(Ni/NiO)$ ]	7,39	24480
1970	Budgen, Pratt	[176]	650—1100	EMK-Mess. [Ref.: $a_{O_2}(Ni/NiO)$ ] und EMK-Mess. [Ref.: $a_{O_2}Cu/Cu_2O$ ]	7,43	24300
1970	Fischer, Pateisky	[177]	600—1440	EMK-Mess. [Ref.: $a_{O_2}(\text{Luft})$ ]	7,37	24340
1974	Róg, Langanke, Borchardt, Schmalzried	[178]	800—1400	EMK-Mess. [Ref.: $a_{O_2}(\text{Luft})$ ]	7,17	24100
1977	Enoki, Hagiwara, Kaneko, Saito	[179]	700—1100	EMK-Mess. [Ref.: $a_{O_2}(Ni/NiO)$ ]	7,23	24100
1977	Kemori, Katayama, Kozuka	[180]	1200—1493	EMK-Mess. [Ref.: $a_{O_2}(\text{Luft})$ ]	7,16	24100
1980	Volkov, Neuimin	[181]	800—1300	EMK-Mess. [Ref.: $a_{O_2}(\text{Luft})$ ]	8,52	24960
1981	Sossa, Farhi, Petot-Ervas	[182]	640-1240	EMK-Mess. [Ref.: $a_{O_2}(\text{Luft})$ ]	7,11	24240

Tabelle 1:  $\log a_{O_2}(Co/Co_{1-\delta}O) = A - B/T$

Das Gleichgewicht zwischen dem Spinell  $Co_3O_4$  und dem einfachen Oxid  $Co_{1-\delta}O$  ist experimentell etwas weniger häufig untersucht worden und die Daten streuen hier stärker als im Falle des  $Co/Co_{1-\delta}O$ -Gleichgewichts. Eine Sammlung von Literaturdaten zur Lage des  $Co_{1-\delta}O/Co_3O_4$ -Gleichgewichts ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Aufgrund einer Zusammenfassung der etwas verschiedenen Zahlenangaben von Bugden und Pratt [176] und deren Mittelung mit den Daten von Enoki et al. [179] wurde in einer bereits früher publizierten Arbeit [189] für den Logarithmus der Sauerstoffaktivität des  $Co_{1-\delta}O/Co_3O_4$ -Gleichgewichts folgender Mittelwert vorgeschlagen:

$$\log a_{O_2}(Co_{1-\delta}O/Co_3O_4) = 16,5 - \frac{20300}{T} \quad (146b)$$

Jahr	Autoren	Zitat	T [°C]	Methode	A	B [K]
1954	Coughlin	[166]	0—1230	Zusammenfassung von Literaturdaten	11,76	15100
1962	Roiter, Paladino	[183]	860—950	Zersetzungsdruckmessung	12,82	15800
1964	Aukrust, Muan	[184]	790—960	Thermogravimetrie u. Gasanalyse	12,41	15600
1964	Ingraham	[185]	815—945	Zersetzungsdruckmessung	12,81	15800
1965	O'Bryan, Parravano	[186]	800—970	Thermogravimetrie u. Gasanalyse	14,48	17890
1967	Kubaschewski, Evans, Alcock	[174]	25—1025		15,47	19150
1970	Bugden, Pratt	[176]	540—900	EMK-Mess. [Ref.: a <sub>O<sub>2</sub></sub> (Ni/NiO)] EMK-Mess. [Ref.: a <sub>O<sub>2</sub></sub> (Cu/Cu <sub>2</sub> O)]	17,21 16,96	20800 20600
1977	Enoki, Hagiwara, Kaneko, Saito	[179]	580—790	EMK-Mess. [Ref.: a <sub>O<sub>2</sub></sub> (Ni/NiO)]	15,99	19900
1980	Oppermann, Stöver, Chriplowitsch, Paukov	[187]	740—910	Zersetzungsdruckmessungen	14,19	17260
1981	Koumoto, Yanagida	[188]	825—900	Elektr. Leitfähigkeitsmessung u. Gasanalyse	19,84	23400
1981	Sossa, Farhi, Petot-Ervas	[182]	520—880	EMK-Mess. [Ref.: a <sub>O<sub>2</sub></sub> (Luft)]	19,04	23270

Tabelle 2:  $\log a_{O_2}(Co_{1-\delta}O/Co_3O_4) = A - B/T$

Das Zustandsdiagramm für das System das System Kobalt-Sauerstoff, das sich aus den Gleichungen (146a) und (146b) ergibt, ist in Fig. 4 dargestellt.

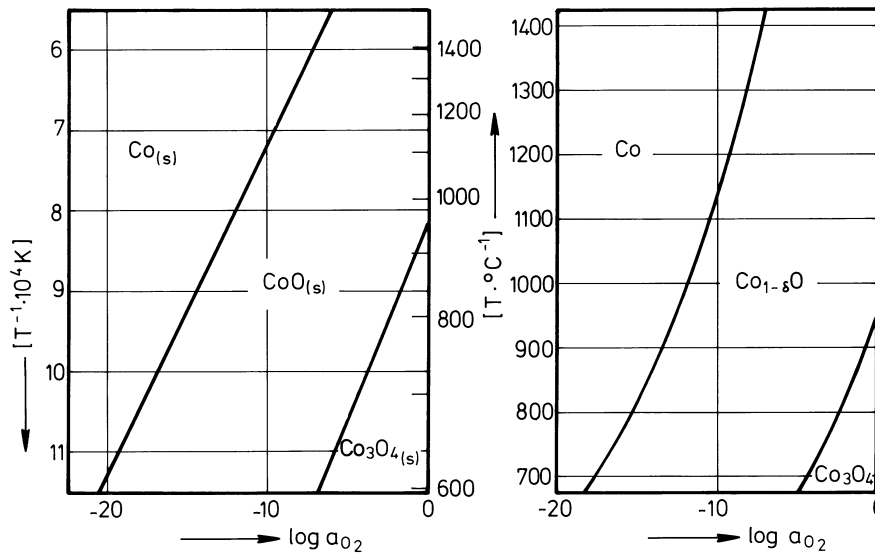


Fig. 4: Zustandsdiagramm des Systems Kobalt-Sauerstoff für hohe Temperaturen ( $P = 1$  bar).

Hieraus ist ersichtlich, daß bei 1 bar Gesamtdruck das einfache Kobaltoxid bei 1000 °C z.B. über etwa 12 Größenordnungen und bei 1400 °C über etwa 7 Größenordnungen in der Sauerstoffaktivität stabil ist. Der Spinell  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ist erst bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch stabil. Sein Existenzbereich bei 1 bar Gesamtdruck umfaßt bei 900 °C weniger als eine Größenordnung und bei 700 °C etwa vier Größenordnungen in der Sauerstoffaktivität.

Bezüglich der von Temperatur und Sauerstoffpotential abhängigen Nichtstöchiometrien der Kobaltoxide ist für das einfache Oxid  $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$  das Auftreten eines Kationenunterschusses  $\delta$  experimentell nachgewiesen, der später noch im Detail analysiert werden wird. Für den Spinell  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dagegen sind bisher noch keine brauchbaren direkten Nachweise zur Nichtstöchiometrie bekannt.

### III.2. System Eisen-Sauerstoff

Dieses System soll, wie bereits zu Beginn des Kapitels III. angekündigt und begründet, hier nur sehr kurz behandelt werden. Wie aus den in Fig. 5 gezeigten Zustandsdiagrammen für das System Eisen-Sauerstoff hervorgeht, können bei  $P = 1$  bar in diesem System bei hohen Temperaturen, abhängig von Temperatur und Sauerstoffpotential, die drei Oxide Wüstit ( $\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}$ ), Magnetit ( $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ ) und Hämatit ( $\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3$ ) als Gleichgewichtsphasen auftreten. Wüstit kristallisiert in der Steinsalz-Struktur, Magnetit in einem Spinell-Gitter und Hämatit in einem Gitter vom  $\alpha$ -Korund-Typ (hexagonal). Bezüglich der Nichtstöchiometrien dieser verschiedenen Oxide ist folgendes bekannt: a) Der in dieser Arbeit nicht näher behandelte Wüstit weist sehr große Kationendefizite  $\Delta$  im Bereich von 0,05 bis zu mehr als 0,15 auf. b) Wie später noch im Detail besprochen wird, kann Magnetit, abhängig von der Temperatur und der Sauerstoffaktivität, sowohl einen Kationenunterschuß bis maximal etwa 3 % als auch einen Kationen-

überschuß von maximal etwa 0,05 % besitzen. c) Hämatit tritt wahrscheinlich mit einem Kationenüberschuß auf, dessen Größe aufgrund der bislang bekannten Literaturdaten unter 1 % liegen dürfte [163].

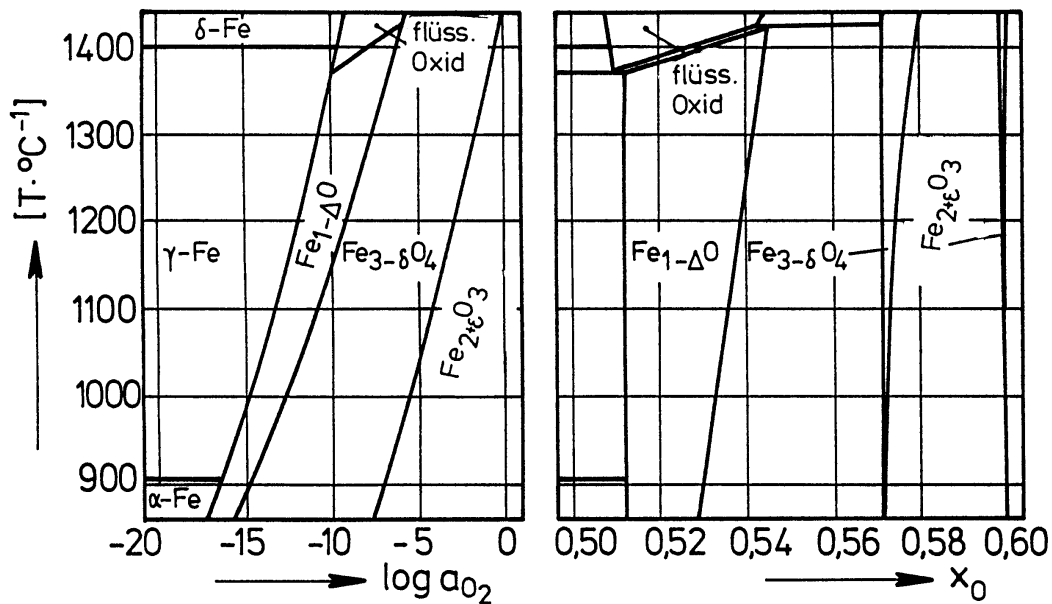


Fig. 5: Zustandsdiagramme für das System Eisen-Sauerstoff bei hohen Temperaturen ( $P = 1$  bar).

Die Existenzbereiche der für diese Arbeit interessierenden Oxide Magnetit und Hämatit sind bei Temperaturen zwischen ca. 560 und 1420 °C bei  $P = 1$  bar durch die Lage der Gleichgewichte Wüstit/Magnetit und Magnetit/Hämatit festgelegt. Nach einer selbst durchgeführten ausführlichen Analyse [162,163] der für diese Gleichgewichte zur Verfügung stehenden Literaturdaten stellen Angaben von Giddings und Gordon [190] für das Wüstit/Magnetit-Gleichgewicht und Werte von Bryant und Smeltzer [191] für das Magnetit/Hämatit-Gleichgewicht recht brauchbare Daten dar. Die Sauerstoffaktivität beim Gleichgewicht zwischen Wüstit und Magnetit gehorcht nach Giddings und Gordon [190] im Temperaturbereich zwischen 600 und 1400 °C der Beziehung:

$$\log a_{\text{O}_2}(\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4) = -10,497 - \frac{29477}{T} + 6,5716 \cdot \log T \quad (147a)$$

Eigenen Beobachtungen zufolge wird hierdurch bei Temperaturen um 1000 °C die Lage des  $\text{Fe}_{1-\Delta}\text{O}/\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ -Gleichgewichtes recht genau angegeben, während bei sehr hohen Temperaturen durch Gleichung (147a) etwas zu niedrige Sauerstoffaktivitäten angegeben werden. Systematische eigene Untersuchungen hierzu wurden jedoch nicht durchgeführt. Die Angabe für die Sauerstoffaktivität des Magnetit/Hämatit-Gleichgewichtes von Bryant und Smeltzer [191] schließlich lautet:

$$\log a_{\text{O}_2}(\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4/\text{Fe}_{2+\epsilon}\text{O}_3) = 14,862 - \frac{25908}{T} \quad (147b)$$

Sie bezieht sich auf den Temperaturbereich zwischen 690 und 1470 °C.

### III.3. System Nickel-Sauerstoff

Im System Nickel-Sauerstoff ist bei hohen Temperaturen nur ein einziges stabiles Nickeloxid bekannt. Es handelt sich hierbei um das in Kochsalzstruktur kristallisierende, auch als Bunsenit bezeichnete Oxid  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$ . Die Nichtstöchiometrie dieses Oxids ist durch ein, im Vergleich zu den vorher angesprochenen Kobalt- und Eisenoxiden, recht kleines Kationendefizit gekennzeichnet, das selbst bei sehr hohen Temperaturen von z.B. 1500 °C noch weit unter 0,1 % beträgt.

Nachdem kein weiteres stabiles Oxid bekannt ist, ist der Existenzbereich des Bunsenits bei einem Gesamtdruck von 1 bar durch die Lage des Nickel/Nickeloxid-Gleichgewichts festgelegt. Hierzu liegen eine Reihe von Untersuchungen,

vorwiegend elektrochemischer Art vor. Eine Zusammenstellung von Ergebnissen solcher Messungen befindet sich in Tabelle 3.

Jahr	Autoren	Zitat	T [°C]	Methode	A	B [K]
1954	Coughlin	[166]	25—1727	Zusammenfassung von Literaturdaten	9,66	25080
1957	Kiukkola, Wagner	[167]	750—1140	EMK-Mess. [Ref.: $a_{O_2}(Fe/Fe_{1-\Delta}O)$ ]	8,95	24570
1958	Peters, Mann	[168]	780—1020	EMK-Mess. [Ref.: $a_{O_2}(CO/CO_2)$ ]	8,90	24080
1961	Hahn, Muan	[192]	1100—1400	Analyse von Gas u. abgeschreckten Proben	9,04	24730
1965	Tretjakow, Schmalzried	[173]	725—1225	EMK-Mess. [Ref.: $a_{O_2}(Luft)$ ]	8,92	24500
1968	Charette, Flengas	[193]	640—1100	EMK-Mess. [Ref.: $a_{O_2}(O_2, 1 \text{ atm})$ ]	8,87	24410
1969	Moriyama, Sato, Asao, Kozuka	[175]	700—1100	EMK-Mess. [Ref.: $a_{O_2}(Luft)$ ]	9,18	24920
1970	Fischer, Pateisky	[177]	600—1450	EMK-Mess. [Ref.: $a_{O_2}(Luft)$ ]	8,60	24090
1975	Su-II Pyun	[194]	425—1225	EMK-Mess. [Ref.: $a_{O_2}(Gas X)$ ]	8,90	24480
1977	Kemori, Katayama, Kozuka	[180]	900—1453	EMK-Mess. [Ref.: $a_{O_2}(Luft)$ ]	8,73	24290
1980	Volkov, Neuimin	[181]	800—1300	EMK-Mess. [Ref.: $a_{O_2}(Luft)$ ]	9,62	24570

Tabelle 3:  $\log a_{O_2}(Ni/Ni_{1-\delta}O) = A - B/T$

Aus Tabelle 3 geht hervor, daß die Ergebnisse der verschiedenen, vom Prinzip her wohl genauesten, elektrochemischen Messungen recht gut miteinander übereinstimmen. Sie wurden daher sämtlich zu einer Mittelung herangezogen. Deren Ergebnis ist:

$$\log a_{O_2}(Ni/Ni_{1-\delta}O) = 8,96 - \frac{24430}{T}$$

Das hieraus resultierende Phasendiagramm ist in Fig. 6 angegeben. Diese Abbildung zeigt, daß der Existenzbereich des Bunsenits bei 1 bar Gesamtdruck sich bei 1400 °C z.B. über 6 Größenordnungen in der Sauerstoffaktivität erstreckt, während dies bei 1000 °C über etwa 10 Größenordnungen der Fall ist.



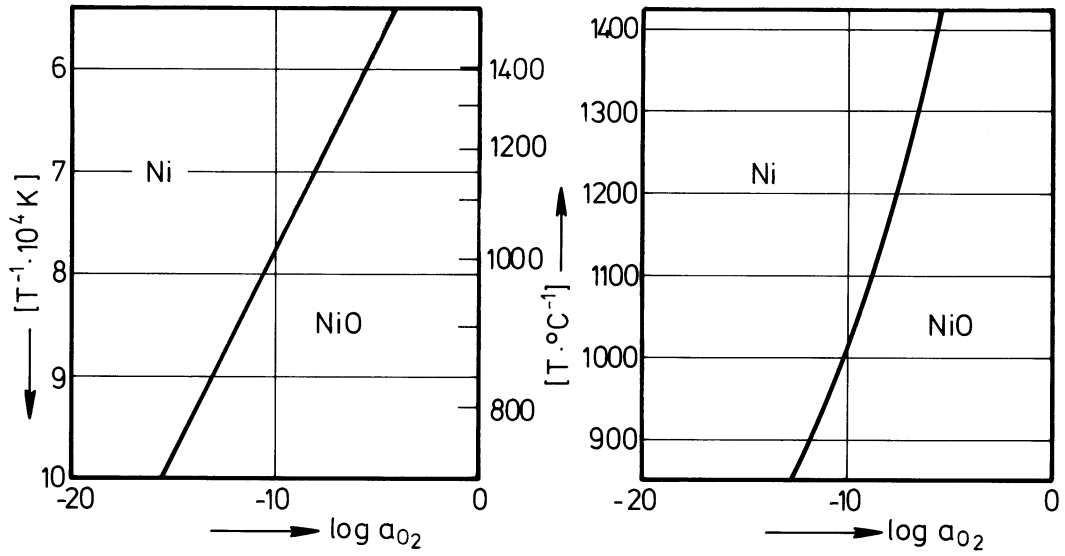


Fig. 6: Zustandsdiagramm des Systems Nickel-Sauerstoff für hohe Temperaturen ( $P = 1$  bar).