

## Thermodynamische Untersuchungen am System CoO-MgO

K. TORKAR UND W. INSELSBACHER

*Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Graz,  
A-8010 Graz, Austria*

Received April 26, 1979

Die thermodynamischen Daten der Mischoxide  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  wurden im Temperaturbereich von 1100–1300 K mit Hilfe galvanischer Festkörperketten mit sauerstoffionenleitenden Elektrolyten ermittelt. Die Aktivitäten des CoO zeigen eine positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz. Innerhalb der Fehlergrenzen wurde reguläres Verhalten der festen Lösungen gefunden. Die Werte der Freien Mischungsenthalpie sind um etwa 20% positiver als im Falle der idealen Mischung, die Mischungsenthalpie weist entsprechend kleine positive Werte auf.

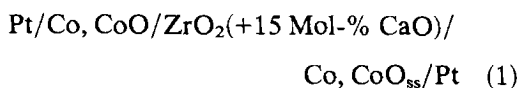
A series of solid solutions  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  was studied thermodynamically in the range from 1100 to 1300 K by means of solid state galvanic cells using oxygen-ion conductors. The activities of CoO in the solid solutions show positive deviations from Raoult's law. The solid solutions are interpreted to be regular within the limits of error. The values of the free enthalpy of mixing are approximately 20% more positive than in the case of ideality; data of the excess enthalpies therefore are slightly positive.

### 1. Einleitung

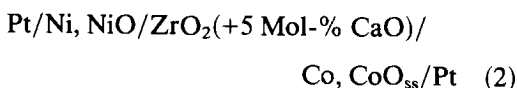
Das System CoO-MgO wurde bereits mehrmals thermodynamisch untersucht. Zwei Arbeiten wurden mit Hilfe von Gasgleichgewichtsuntersuchungen durchgeführt (1, 2), bei den übrigen Untersuchungen kamen galvanische Festkörperketten zum Einsatz (3, 4). Die einzelnen Arbeiten brachten folgende Ergebnisse (Tabelle I).

Aus dieser Übersicht ist zu erkennen, daß die einzelnen Ergebnisse zum Teil sehr voneinander abweichen. Deshalb erschien es sinnvoll, das Datenmaterial über die festen Lösungen  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  zu ergänzen. Da manche Autoren der Präparation der Mischoxide entscheidende Bedeutung zumessen, wurde besondere Aufmerksamkeit auf die Charakterisierung der Mischphasen gelegt.

Die Methodik der thermodynamischen Untersuchungen an Mischoxiden unter Anwendung galvanischer Festkörperketten wurde mehrfach ausführlich dargestellt (5, 6) und soll hier nur angedeutet werden. Zur Bestimmung der Aktivitäten des CoO in  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ -Mischkristallen wurden Festkörperketten



und



gebaut.

Die Zellreaktion für Kette (1) lautet:

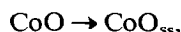
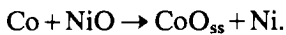


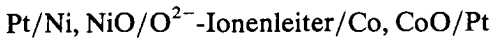
TABELLE I  
 ERGEBNISSE BISHERIGER UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM CoO-MgO

Lit.	Autoren	Temp. Bereich (K)	$a_{\text{CoO}}$	$\Delta H_{\text{mix}}$	$\Delta S_{\text{mix}}^E$
(1)	Aukrust und Muan	1473	$=x_{\text{CoO}}$	0	0
(2)	Strokatova und Popov	1123-1423	$\approx x_{\text{CoO}}$	Negat.	Negat.
(3)	Seetharaman und Abraham	1073-1273	$\approx x_{\text{CoO}}$	Posit.	0
(4)	Rigaud <i>et al.</i>	1273-1473	$\approx x_{\text{CoO}}$	Posit.	Posit.

diejenige für Kette (2):



Kennt man die Zellspannung der Kette



in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und zieht diese von der Zellspannung der Kette (2) ab, erhält man die Zellspannung für die Reaktion (1).

Aus

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E$$

und

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln a_{\text{CoO}}$$

ergibt sich für die Aktivitäten des CoO die bekannte Beziehung

$$a_{\text{CoO}} = \exp(-z \cdot F \cdot E / R \cdot T),$$

wobei  $z = 2$ ,  $F = 96494 \text{ A} \cdot \text{s} / \text{Äquivalent}$ ,  $E \text{ (V)}$ ,  $R = 8,3143 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ,  $T \text{ (K)}$ .

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1. Die Meßzellen

Es kamen zwei prinzipiell verschieden konzipierte Meßzellen zum Einsatz. Zelle (1), die mit tablettenförmigen Elektroden und Elektrolyten arbeitet, wurde von einem katalytisch gereinigten Inertgas (Stickstoff, gereinigt mit Katalysator R 3-11, Fa.BASF) durchströmt. Die Zellkonstruktion wurde in ähnlicher Form von Schmalzried (7) beschrieben. Im folgenden wurde diese Zelle als "dynamische Zelle" bezeichnet.

Zellreaktion (2) lief in einer "statischen Zelle" ab. Der Electrolyt hat in diesem Falle die Form eines einseitig geschlossenen Rohres von 600 mm Länge ("Degussit-ZR 23", Fa.Degussa) und trennt Kathodenraum und Anodenraum gasdicht voneinander ab. Im Elektrolytrohr befindet sich ein Ni/NiO-Gemisch im Gewichtsverhältnis 1:1. Charette und Flengas (8) beschreiben eine ähnliche Zellkonstruktion. Die Mischoxidelektrode wird von einem Gemisch Mischkristall/Kobalt im Gewichtsverhältnis 1:1 gebildet.

### 2.2. Präparation und Analytik

Berechnete Mengen CoO (hergestellt durch thermische Zersetzung von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fa.Merck)) und MgO (Fa.Merck) verrieb man in der Achatreibschale und erhitzte das Gemisch bei einer Temperatur von 1100°C 24 Stunden an Luft. Daraufhin wurden die entstandenen Mischkristalle nochmals verrieben und derselben Wärmebehandlung unterzogen. Obwohl die Präparate an Luft abgekühlt wurden, konnte keine  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Bildung nachgewiesen werden.

Die analytische Bestimmung des Kobalts und des Magnesiums erfolgte nebeneinander durch Titration mit bifunktionaler ÄdTA/NaOH-Lösung nach Frenzel (9). Da in  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ -Mischkristallen nach Zintl (10) eine deutliche Unstöchiometrie auszuschließen ist, wurden die erhaltenen Co:Mg-Verhältnisse als Molenbrüche  $x_{\text{CoO}}$  und  $x_{\text{MgO}}$  weiterverwendet.

Die Tabletten für den Einsatz in der "dynamischen Zelle" stellte man durch Vermischen gleicher Gewichtsmengen Kobaltpulver (Fa. Merck) und Mischkristall und anschließendes Pressen in einem Preßwerkzeug her. Die Tabletten hatten einen Durchmesser von 6 mm und eine Höhe von etwa 2 mm. Die Stirnflächen und die Ränder der Tabletten wurden abschließend mit feinem Schleifpapier von Verunreinigungen gesäubert. Die Elektrolyttabletten aus CaO-dotiertem Zirkonoxid wurden nach der Vorschrift von Kiukkola und Wagner (11) präpariert.

### 2.3. Betrieb der Meßzellen

Die "dynamische Zelle" wurde nach dem Zusammenbau eine Stunde von gereinigtem Stickstoff durchspült und sodann schnell auf etwa 1050°C erhitzt. Die Einstellung des ersten Gleichgewichts-EMK-Wertes dauerte bis zu 2 Tagen, die weiteren Gleichgewichtswerte stellten sich im Laufe von 10–30 Minuten ein. Die Zelltemperatur wurde in Schritten von jeweils ca. 50 auf 800°C abgesenkt und wieder auf die Anfangstemperatur erhöht. Die Messung der Zellspannung erfolgte mit einem Digitalvoltmeter HP 3490 A der Fa. Hewlett-Packard, das einen Eingangswiderstand von  $2 \times 10^{10}$  Ohm besitzt. Zur Temperaturmessung diente ein Ni/Ni-Cr-Thermoelement mit einem digitalen Temperaturanzeigergerät (Fa. PYE-Ethers).

Die "statische Zelle" wurde vor dem Erhitzen mehrmals evakuiert und mit hochreinem Stickstoff gefüllt. Der weitere Zellbetrieb erfolgte analog zu dem der "dynamischen Zelle". Die EMK der "statischen Zelle" wurde mit einem Digitalvoltmeter Keithley 172 (Innenwiderstand =  $10^9$  Ohm) bestimmt, die Temperatur mit einem Pt/Pt-Rh-Thermoelement.

Beide Zellen wurden in Niederspannungskanthalbandöfen betrieben, Zelle (1) in einem Röhrenofen und Zelle (2) in einem Tiegelofen.

### 2.4. Röntgenographische und magnetische Untersuchungen

Zur weiteren Charakterisierung und zur Überprüfung der Phasenreinheit der Präparate wurden Röntgenfeinstrukturaufnahmen und Suszeptibilitätsmessungen angewendet. Die Feinstrukturaufnahmen wurden mit Hilfe eines Philips-Pulverdiffraktometers und eines Goniometers PW 1050/25 im Winkelbereich  $2\theta = 40\text{--}143^\circ$  mit einer Kobaltröhre unter Verwendung eines Eisenfilters durchgeführt. Aus jedem der 8 kubischen Reflexe wurde die Gitterkonstante errechnet, mit Hilfe der Raley-Funktion wurde ein extrapolierter Wert der Gitterkonstante bestimmt (12). Das Vegardsche Gesetz wurde von den Mischoxiden sehr gut erfüllt. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität  $\chi_{\text{CoO}}$  erfolgte nach der Faradymethode unter Verwendung einer hochempfindlichen elektronischen Mikrowaage bei Zimmertemperatur (13). Bei der Berechnung von  $\chi_{\text{CoO}}$  wurde auf die diamagnetische Korrektur für Magnesiumoxid verzichtet. Es ergab sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung der röntgenographischen und der magnetischen Meßdaten mit Literaturdaten (14–16). Dies läßt darauf schließen, daß die Präparate phasenrein und somit in Form von definierten Mischoxiden vorliegen.

## 3. Ergebnisse

Die EMK-Werte zeigten eine lineare Temperaturabhängigkeit, deshalb wurden Ausgleichsgeraden der Form

$$y \text{ (mV)} = k \text{ (mV/K)} \cdot x \text{ (K)} + d \text{ (mV)}$$

gerechnet. In Tabelle II sind die  $k$ - und  $d$ -Werte der Ausgleichsgeraden enthalten. Die Werte für die Kette

Pt/Ni, NiO/O<sup>2-</sup> – Ionenleiter/Co, CoO/Pt stammen aus der Arbeit von Schneider (17). Ferner sind in Tabelle II die Aktivitäten des

TABELLE II  
ZUSAMMENSTELLUNG DER VERSUCHSERGEBNISSE

$x_{\text{CoO}}$	Zelle	$k$ (mV/K)	$d$ (mV)	$a_{\text{CoO}}$		$\Delta s_{\text{CoO}}$ (J/mol·K)	$\Delta s_{\text{CoO,id}}$ (J/mol·K)
				1100 K	1300 K		
0		0,0841	-13,12				
0,110	(1)	0,0915	-17,08	0,172	0,162	17,7	18,4
0,197	(1)	0,0587	-7,958	0,303	0,295	11,3	13,5
0,226	(2)	0,1425	-22,57	0,314	0,305	11,3	12,4
0,333	(2)	0,1044	7,494	0,404	0,432	3,9	9,1
0,403	(2)	0,0905	15,58	0,471	0,517	1,2	7,6
0,509	(2)	0,1073	-9,592	0,561	0,545	4,5	5,6
0,544	(1)	0,0261	-3,684	0,589	0,583	5,0	5,0
0,600	(1)	0,0206	-2,810	0,658	0,652	4,0	4,3
0,709	(2)	0,0948	-10,24	0,736	0,743	2,1	2,9
0,795	(1)	0,0098	-0,537	0,806	0,805	1,9	1,9

Kobaltoxids bei 1100 und 1300 K sowie die partiellen molaren Mischungsentropien des CoO (berechnet aus:  $\Delta s_{\text{CoO}} = z \cdot F \cdot k$ ) enthalten.

Vergleicht man die partiellen molaren Mischungsentropien des CoO mit den entsprechenden Werten für den idealen Fall, erkennt man eine gute Übereinstimmung, obwohl zwei Werte sehr deutliche Abweichungen zeigen.

Es ist also berechtigt, das Modell der regulären Lösung anzuwenden (18). In Abb. 1 sind die Aktivitäten des Kobaltoxids in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei einer Temperatur von 1300 K dargestellt. Zur Ermittlung der ausgezogenen Aktivitäts/Molenbruchfunktion wurde ein Mittelwert

$$\frac{\ln f_{\text{CoO},1300}}{x_{\text{MgO}}^2} = 0,450 \pm 0,128$$

errechnet (18), wobei  $f_{\text{CoO}}$  den Aktivitätskoeffizienten des Kobaltoxids darstellt. Die Werte bei  $x_{\text{CoO}} = 0,333$  und  $0,403$  wurden dabei nicht berücksichtigt. Bei 1100 K beträgt dieser Mittelwert  $0,486 \pm 0,112$ . Die Aktivitäten bei 1100 K liegen also etwas über denen bei 1300 K.

Mit diesen Mittelwerten und aufgrund der Tatsache, daß die Aktivitäten des Magnesiumoxids spiegelbildlich zu denen des Kobaltoxids verlaufen, können die thermodynamischen Mischungsdaten bei beliebigen Konzentrationen errechnet werden:

$$\Delta G_{\text{mix},T} = R \cdot T \cdot (x_{\text{CoO}} \cdot \ln a_{\text{CoO}} + x_{\text{MgO}} \cdot \ln a_{\text{MgO}}),$$

$$\Delta H_{\text{mix},T} = \Delta G_{\text{mix},T} + T \cdot \Delta S_{\text{mix,id.}}$$

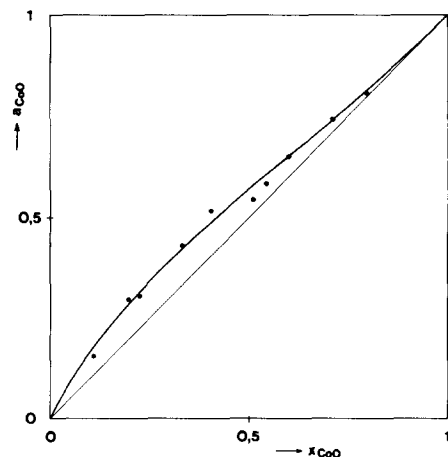


ABB. 1. Aktivitäten des CoO in  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  bei 1300 K. Die Aktivitäten des MgO verlaufen spiegelbildlich zur eingezeichneten Kurve.

Als Beispiel sollen die Werte bei  $x_{\text{CoO}} = x_{\text{MgO}} = 0,5$  errechnet werden. Für  $T = 1100$  K erhält man  $a_{\text{CoO}} = a_{\text{MgO}} = 0,565$  und  $\Delta G_{\text{mix},1100} = -5236$  J/mol. Mit  $\Delta S_{\text{mix,id}} = 5,763$  J/mol·K errechnet sich eine Mischungsenthalpie  $\Delta H_{\text{mix},1100} = 1103$  J/mol.

Für  $T = 1300$  K ergeben sich folgende Werte:  $a_{\text{CoO}} = a_{\text{MgO}} = 0,560$ ,  $\Delta G_{\text{mix},1300} = -6275$  J/mol,  $\Delta H_{\text{mix},1300} = 1217$  J/mol. Aus  $\Delta H_{\text{mix}} = x_{\text{CoO}} \cdot x_{\text{MgO}} \cdot \Omega$  kann der Wechselwirkungsparameter  $\Omega$  der quasichemischen Theorie (18) berechnet werden. Er ist konzentrationsunabhängig und beträgt bei 1300 K etwa 4,8 kJ/mol.

Von den eingangs zitierten Arbeiten stimmen die Ergebnisse von Seetharaman und Abraham (3) am besten mit den eigenen überein.  $\Omega$ -Werte der Größenordnung 5 kJ/mol sind typisch für die Mischungsreaktionen kubischer Oxide. Ähnliche Werte wurden u.a. für die Systeme CoO-MnO (19) und CoO-FeO (20) gefunden.

### Literatur

1. E. AUKRUST UND A. MUAN, *Trans. AIME* **227**, 1378 (1963).
2. S. F. STROKATOVA UND G. P. POPOV, *Russ. J. Phys. Chem.* **46**, 894 (1972); **47**, 1429 (1973).
3. S. SEETHARAMAN UND K. P. ABRAHAM, *J. Electrochem. Soc. Ind.* **20**, 51 (1971).
4. M. RIGAUD, G. GIOVANNETTI, UND M. HONE, *J. Chem. Thermodyn.* **6**, 993 (1974).
5. W. L. WORRELL, in "Topics in Applied Physics" (S. Geller, Ed.), Vol. 21, p. 143, Springer-Verlag, New York (1977).
6. K. S. GOTO UND W. PLUSCHKELL, in "Physics of Electrolytes" (J. Hladik, Ed.), Vol. 2, p. 539, Academic Press, New York/London (1972).
7. H. SCHMALZRIED, *Z. Phys. Chem. N.F.* **25**, 178 (1960).
8. G. G. CHARETTE UND S. N. FLENGAS, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 796 (1968).
9. F. FRENZEL, *Z. Anal. Chem.* **278**, 23 (1976); **283**, 269 (1976).
10. G. ZINTL, *Z. Phys. Chem. N.F.* **48**, 340 (1966).
11. K. KIUKKOLA UND C. WAGNER, *J. Electrochem. Soc.* **104**, 379 (1957).
12. J. P. NELSON UND D. P. RILEY, *Proc. Phys. Soc. London* **57**, 160 (1945).
13. W. DOBRAMYSL, Thesis, TU Graz (1975).
14. P. COSSEE, *Mol. Phys.* **3**, 125 (1960).
15. N. ELLIOTT, *J. Phys. Chem.* **22**, 1924 (1954).
16. A. BIELANSKI, Z. KLUZ, M. JAGIELLO, UND I. WACLAWSKA, *Z. Phys. Chem. N.F.* **97**, 207 (1975).
17. K. TORKAR UND R. SCHNEIDER, *J. Solid State Chem.* **18**, 89 (1976).
18. R. A. SWALIN, "Thermodynamics of Solids," Chap. 9, Wiley, New York (1962).
19. C. R. A. CATLOW, B. E. F. FENDER, UND P. J. HAMPSON, *Trans. Faraday Soc.* **73**, 911 (1977).
20. S. SEETHARAMAN UND K. P. ABRAHAM, *Trans. Indian Inst. Met.* **25**, 16 (1972).