



Stephen Dlugocz (Autor)

**Untersuchungen zur Redox- und Defekt-Kinetik
sowie zu den optischen Eigenschaften oxidischer
Verbindungen mit Hilfe der optischen Spektroskopie**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/728>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Kapitel 1

1 Einleitung

Das Bestreben der modernen Forschung, flüssige Systeme gegen feste auszutauschen, wie etwa Flüssigelektrolyte gegen Festionenleiter, zeigt die Wichtigkeit, chemische Prozesse und deren Mechanismen in eben diesen Festkörpern zu untersuchen und zu verstehen. Die spezielle Eigenschaft von gemischten Leitern, Ladung in elektrischer oder ionischer Form innerhalb der Struktur zu transportieren, ist durch die Existenz von Fehlernordnungen möglich. Gemeint sind Abweichungen von der idealen Ordnung durch unbesetzte Gitterplätze (Leerstellen), zusätzliche Teilchen im Zwischengitter (interstitielle Gitterpositionen) oder Störungen durch Fremdionen (Dotierung). Beruhend auf den Erkenntnissen der Thermodynamik, der kristallographischen und elektronischen Struktur der Materialien kann in diesem Zusammenhang die Frage nach dem „Warum“ anhand vieler Theorien auf die eine oder andere Weise diskutiert und erklärt werden. Die Frage nach dem „Wie“ hingegen kann letztendlich nur durch die Auswertung von Daten erfolgen, die aus Experimenten mit geeigneten physikalischen Messmethoden resultieren. Mit Hilfe der optischen Spektroskopie können die elektronische Struktur und Fehlernordnungseigenschaften von Pulvern und Kristallen charakterisiert werden. Speziell die hier eingesetzte optische „*in-situ*“-Spektroskopie kann Daten zur Analyse der Reaktionsmechanismen und ihrer Kinetiken bei hohen Temperaturen in Festkörpern liefern.

Diese Arbeit befasst sich hauptsächlich mit der Untersuchung von Redox-Kinetiken unterschiedlicher Funktionsmaterialien. Bei geeigneten Temperaturen können die Diffusionsprozesse in Einkristallen von Kobaltolivin (Co_2SiO_4), Bariumtitanat (BaTiO_3), Mayenit ($14\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) und Bismutgallat ($\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$) gut studiert werden. Für Remissionsmessungen an holmiumdotiertem Bariumtitanat standen dotierte Pulverproben unterschiedlicher Ho^{3+} -Konzentrationen zu Verfügung.

In den hier untersuchten komplexen Oxiden können durch Änderungen der Sauerstoffaktivität Reaktionen mittels spezieller Gasgemische initiiert werden. Dabei kommt es zu Veränderungen in den Defektkonzentrationen. Der Einfluss auf die optischen Eigenschaften kann dann anhand von Absorptionsmessungen unter isothermen Bedingungen oder als

Funktion der Temperatur analysiert werden. Des Weiteren liefern Relaxationsexperimente nach schneller Änderung der Sauerstoffaktivität Hinweise auf die Art der vorliegenden Defekte und der Diffusionsprozesse.

Olivine mit der chemischen Zusammensetzung M_2SiO_4 ($M = Mn, Fe, Ni, Mg$ und Ca) zählen neben den Pyroxenen und Granaten zu den wichtigen mineralischen Bestandteilen des oberen Erdmantels. Daher sind die Eigenschaften dieser Materialien unter chemischen, physikalischen und geologischen Aspekten sehr interessant. Verwendung finden sie in der Industrie als feuerfeste Materialien, als Additive in Zementen, als säurefeste Container und in der keramischen Pigmentindustrie. Komplexe Olivine der Zusammensetzung $(M_xMg_{1-x})_2SiO_4$ mit $M = Mn, Fe, Co, Ni$ sind aufgrund ihrer chemischen Reaktivität und katalytischen Aktivität mit besonderem Interesse untersucht worden (z.B. Sujata und Mason 1992, Gerdemann et al. 2007). $LiFePO_4$ besitzt ebenfalls Olivinstruktur und verfügt über ein hohes Potential zum Einsatz als Elektrode in lithiumbasierten Ionenbatteriesystemen (Chung et al. 2002).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde hier mit Kobaltolivin Co_2SiO_4 das Endglied der kobalthaltigen Verbindungen dieser Substanzklasse ausgewählt. Die Defektkinetik von Kobaltolivin-Einkristallen wurde bislang über optische Messungen nur wenig untersucht (Kreye 2004) und soll hier nun durch ausführliche *in-situ* Experimente genauer studiert werden. Zum einen sollen Aktivitätssprünge Daten zur Defektdiffusion liefern, zum anderen soll der Ladungstransfer durch Variation der Sauerstoffaktivität unter isothermen Bedingungen über sogenannte Defektspektren analysiert werden. Besonders die Orientierungsabhängigkeit der Prozesse soll hier berücksichtigt werden.

Der Perowskit Bariumtitanat ($BaTiO_3$) ist ein gut bekanntes System, das seine Anwendung z.B. als Kondensatormaterial, in der Piezoelektrik, der Pyroelektrik oder der Elektrooptik findet. Die farblosen und transparenten Bariumtitanat-Einkristalle färben sich unter stark reduzierenden Gasatmosphären blau. Es soll hier mit Hilfe der optischen Spektroskopie die Kinetik der Re-Oxidation eines solchen stark reduzierten Bariumtitanat-Einkristalls untersucht werden, um einen Eindruck über die Größenordnung der Diffusion zu gewinnen. Weiterhin soll anhand einer Pulverreihe von holmiumdotierten $BaTiO_3$ -Pulvern verschiedener Dotierkonzentrationen der Einfluss eines Lanthanoids (Ho^{3+}) auf die optischen und lokalen strukturellen Eigenschaften des Materials untersucht werden. Die Möglichkeit der gezielten Besetzung der beiden Kationengitter stand dabei im Vordergrund.

Mayenit mit der formalen Summenformel $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ist ein Material, dem aktuell große Aufmerksamkeit gewidmet wird. Die Besonderheit dieser Verbindung sind frei bewegliche Sauerstoffionen, die sich innerhalb einer charakteristischen „Käfigstruktur“ bewegen können. Es weist als unreduzierter transparenter Kristall eine hohe Sauerstoffleitfähigkeit auf. Anwendung findet das Material z.B. als Katalysator bei der Verbrennung flüchtiger organischer Komponenten. Durch Reduktion kann Mayenit in ein anorganisches Elektrad überführt werden, indem jeweils ein „Käfig-Sauerstoff“ gegen zwei Elektronen ausgetauscht wird. Dabei verliert es seine Transparenz und färbt sich letztendlich schwarz. Der Austausch der beweglichen Sauerstoffionen gegen andere Anionen wie z.B. F^- , Cl^- oder N^{3-} führt zu weiteren Einsatzmöglichkeiten dieser komplexen Verbindung. In dieser Arbeit werden Reduktionsversuche bei verschiedenen Temperaturen und Gasen durchgeführt. Dabei sollen die Veränderungen des Materials unter den Reaktionsbedingungen untersucht und Diffusionsmechanismen im Kristall studiert werden.

Mit Bismutgallat ($\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$), das eine mullitähnliche Struktur aufweist, wurde in dieser Arbeit ein potentiell Grundmaterial für Festelektrolyte mit Anwendungen z.B. in Festkörperbrennstoffzellen untersucht. Das isostrukturelle $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ bietet als Sr-dotierte Verbindung neben einer hohen Sauerstoffleitfähigkeit ebenso eine hohe mechanische Festigkeit. Mit seinem photochromen Effekt weist das Bismutgallat eine weitere besonders interessante Eigenschaft auf. Es ändert bei Bestrahlung mit hinreichend energiereichem Licht bereits nach kurzer Zeit seine Farbe von einem hellen Gelb zu einem grün-blauen Ton. Da dieser Prozess bislang nicht studiert wurde, wird der Reaktionsverlauf hier erstmals anhand von monochromatischen Messungen bei Raumtemperatur untersucht.