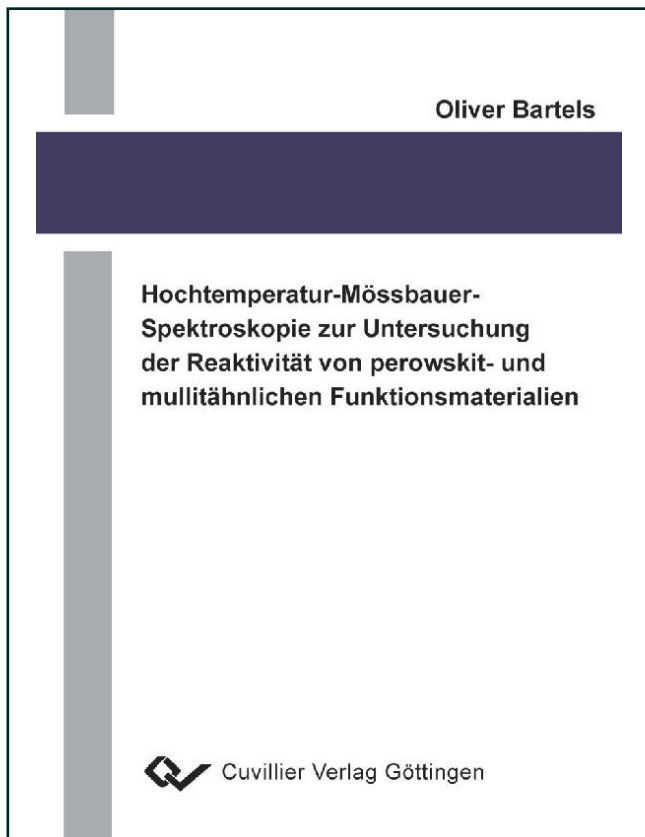




Oliver Bartels (Autor)

# **Hochtemperatur-Mössbauer-Spektroskopie zur Untersuchung der Reaktivität von perowskit- und mullitähnlichen Funktionsmaterialien**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1934>

Copyright:

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

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

# 1 Einleitung

Materialien mit Perowskit-Struktur vom Typ  $ABO_3$  sind von zunehmender Bedeutung für viele neuartige Anwendungen, z.B. als Kathodenmaterial in Festkörper-Brennstoffzellen („solid oxide fuel cell“ SOFC; Skinner 2001), Sensoren oder als Material für Gasseparationsmembranen für die Darstellung von Synthesegas bzw. für die partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen (Balachandran et al. 1997, 1998).

Die sog. SOFC's besitzen ein großes Potenzial von Anwendungsmöglichkeiten, von der kleinen tragbaren Variante bis zur stationären Lösung einer primären Energieversorgung. Aufgrund der hohen Betriebstemperaturen von etwa  $800^\circ\text{C}$  treten jedoch erhebliche Probleme auf. Oft müssen für den Betrieb teure Legierungen verwendet werden, die die entsprechende thermische Belastbarkeit aufweisen. Es ist daher sinnvoll, nach neuen Materialien zu suchen, die geringere Betriebstemperaturen aufweisen, aber dennoch ähnlich gute Leistungen und Wirkungsgrade erzielen. Weiterhin muss die chemische bzw. mechanische Kompatibilität dieser neuen Materialien gewährleistet sein (Skinner 2001); speziell im Hinblick auf die gewünschten Einsatzbedingungen (starke Belastung durch Oxidation bzw. Reduktion des Materials bei hohen Temperaturen). Zusätzlich ist es entscheidend, die existierenden Materialien zu optimieren, da sehr oft Probleme mit der mechanischen Belastbarkeit im erhöhten Temperaturbereich auftreten, die die Stabilität der Komponenten stark vermindern. Durch die Erniedrigung der Betriebstemperatur könnten viele dieser Probleme in ihrem Ausmaß verringert werden.

Weiterhin interessant ist die Verwendung als Membran-Material in neuartigen Reaktoren, sei es als Sauerstoffpumpe für medizinische Anwendungen oder zur Darstellung von Synthesegas im industriellen Maßstab. Diese Mischung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff ist für die organische Synthese äußerst relevant, da hieraus eine Vielzahl von Produkten durch gezielte Oxidation hergestellt werden kann. Beispielsweise wird durch die Verwendung von sauerstoffdurchlässigen Membranen bei der Oxidation von Methan eine deutlich höhere Selektivität erreicht. Die direkte Zugabe von Sauerstoff würde zu unerwünschten Nebenprodukten führen, die Kontrolle der Reaktion damit erschwert. Ein zusätzlicher Vorteil ist der Einsatz von Luft als Oxidationsmittel, da hiermit die vorherige Synthese von reinem Sauerstoff entfällt (Balachandran et al. 1997, 1998).

Übergangsmetalloxide mit Perowskit-Struktur besitzen für diese Art von Anwendungen ein großes Potenzial, da sie sowohl hohe elektronische als auch ionische Leitfähigkeiten aufweisen können. Ausgehend vom gut studierten  $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$  (Gibb 1985; Takeda et al. 1986; Takano et al. 1988; Mizusaki et al. 1992; Wissmann, Becker 1996) werden in dieser Arbeit eine ganze Reihe von perowskitähnlichen Materialien untersucht. Diese sind Systeme wie  $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$  und  $\text{LaFeO}_3$ , aber auch  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\Delta}$ ,  $\text{SrFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\Delta}$  sowie  $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co})\text{O}_{3-\Delta}$ . Weiterhin werden Materialien mit mullitähnlicher Struktur der Zusammensetzung  $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_9$  untersucht, die, zusätzlich zu ihrer potenziellen Anwendung als sauerstoffpermeable Membranen, auch aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften sehr interessant sind. Das wesentliche Augenmerk ist in der vorliegenden Arbeit auf das Verhalten dieser Materialien bei unterschiedlichen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken gerichtet, wie sie auch unter realen Bedingungen z.B. in SOFC's auftreten können.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von unterschiedlichen Eisennitriden ( $\text{Fe}_x\text{N}$ ) und deren Bildungskinetik. Eisennitride sind für die Stahlveredelung und weiterer Optimierung der Materialeigenschaften von stahlbasierten Materialien von hoher technischer Bedeutung (Härte, Haltbarkeit etc.). Ein wesentlicher Vorteil von stickstoffgehärtetem Stahl besteht darin, dass exzellente Oberflächeneigenschaften erhalten werden, die Werkstücke aber immer noch gut weiterzuverarbeiten sind (Schmieden, Schweißen etc.). Der Mechanismus und die Kinetik der Bildungsreaktion der hergestellten Eisennitride soll daher in-situ untersucht werden, um die ablaufenden Reaktionen an der Eisenoberfläche bei der Nitridierungsreaktion besser zu verstehen.

Die Mössbauer-Spektroskopie stellt für die Untersuchung der vorgestellten eisenhaltigen Materialien eine mächtige Untersuchungsmethode dar. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau ist es möglich, die Materialien in-situ unter den gewünschten Bedingungen (hohe Temperaturen, variabler Sauerstoffpartialdruck) zu untersuchen. Damit kann das Verhalten und die Eigenschaften der Materialien unter realen Einsatzbedingungen gut beobachtet werden (im Hinblick auf die thermische Belastbarkeit und Veränderung des Materials unter oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen). Im Fall der Eisennitride wurden, unter Verwendung einer neu konstruierten Messzelle für korrosive Gase, die Produkte sogar in-situ präpariert und die Bildungskinetik aufgezeichnet.

## 2 Grundlagen und Methoden

### 2.1 Übergangsmetalloxide

Übergangsmetalloxide besitzen faszinierende und hochinteressante Eigenschaften. Diese sind nur zu verstehen, wenn man über ein grundlegendes Wissen sowohl hinsichtlich der räumlichen Struktur, als auch hinsichtlich der Bindungs- und Fehlordnungseigenschaften verfügt.

Die Übergangsmetalloxide kristallisieren in einer breiten Palette von Strukturen. Dabei kann die Bindung eine beliebige Mischform der Extremfälle „ionisch“ (z.B.  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) und „metallisch“ (z.B.  $\text{ReO}_3$ ) annehmen (Rao, Raveau 1995). Die Natur der Bindungen bedingt die unterschiedlichen Eigenschaften der Materialien. Darüber hinaus spielt die lokale Struktur, die im Wesentlichen durch Defekte und/oder Änderung der Zusammensetzung beeinflusst werden kann, eine entscheidende Rolle. Auf Basis dieses Wissens ist es möglich, neue Materialien mit genau vorgegebenen Eigenschaften herzustellen, indem gezielt Veränderungen am Kristall vorgenommen werden.

In den folgenden Abschnitten soll speziell auf die Übergangsmetalloxide mit Perowskit-Struktur eingegangen werden, da sie eine Vielzahl von Möglichkeiten und Chancen für die praktische Anwendung bieten.

#### 2.1.1 Struktur der stöchiometrischen Perowskite

Stöchiometrische Perowskite der allgemeinen Formel  $\text{ABO}_3$  bilden eine große Gruppe von Oxiden. In Abbildung 2.1 ist die ideale Perowskit-Struktur  $\text{ABO}_3$  veranschaulicht, wie sie z.B. beim  $\text{SrTiO}_3$  vorkommt (Rao, Raveau 1995). Das A-Kation (grau) ist in der Mitte der Elementarzelle angeordnet, das B-Kation (rot) auf den Ecken. Die B-Kationen werden von sechs Sauerstoffatomen (blau) oktaedrisch koordiniert ( $\text{BO}_6$ ), die wiederum eckenverknüpft ein Netzwerk bilden, in dessen Lücken das Zentralatom A 12-fach koordiniert von Sauerstoff umgeben ist. Viele Mitglieder der  $\text{ABO}_3$ -Perowskite weisen

allerdings Verzerrungen der idealen kubischen Struktur auf: selbst im Mineral „Perowskit“,  $\text{CaTiO}_3$ , sind die  $\text{BO}_6$ -Oktaeder stark gegeneinander verkippt.

Die  $\text{ABO}_3$ -Perowskite können in Abhängigkeit von den Valenzen der Elemente A und B klassifiziert werden:  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_3$  (A = Na, Ag, K; B = Nb, Ta, I),  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$  (A = Ba, Sr, Ca; B = Ti, Fe, Mn, Zr) und  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_3$  (A = La, Bi; B = Fe, Cr, Co, Ti, Ga). Viele ferroelektrische Oxide gehören zu den beiden ersten Gruppen. Sie besitzen oft nur geringe Verzerrungen der kubischen Struktur, wie z.B. Bariumtitanat mit seinen vielfältigen technischen Anwendungen. Andere Vertreter dieser Gruppen weisen Verzerrungen und Überstrukturen aufgrund von kleinen Versetzungen der Atome auf und sind nicht ferroelektrisch. Der überwiegende Teil der Perowskite aus der dritten Gruppe weist die gleiche Art von Verzerrung auf und liegt in orthorhombischer Form vor. Neben den ternären Oxiden mit Perowskit-Struktur existieren weitere komplexe Verbindungen, bei denen zwei oder mehr metallische Elemente auf dem A- bzw. B-Platz vorhanden sein können.

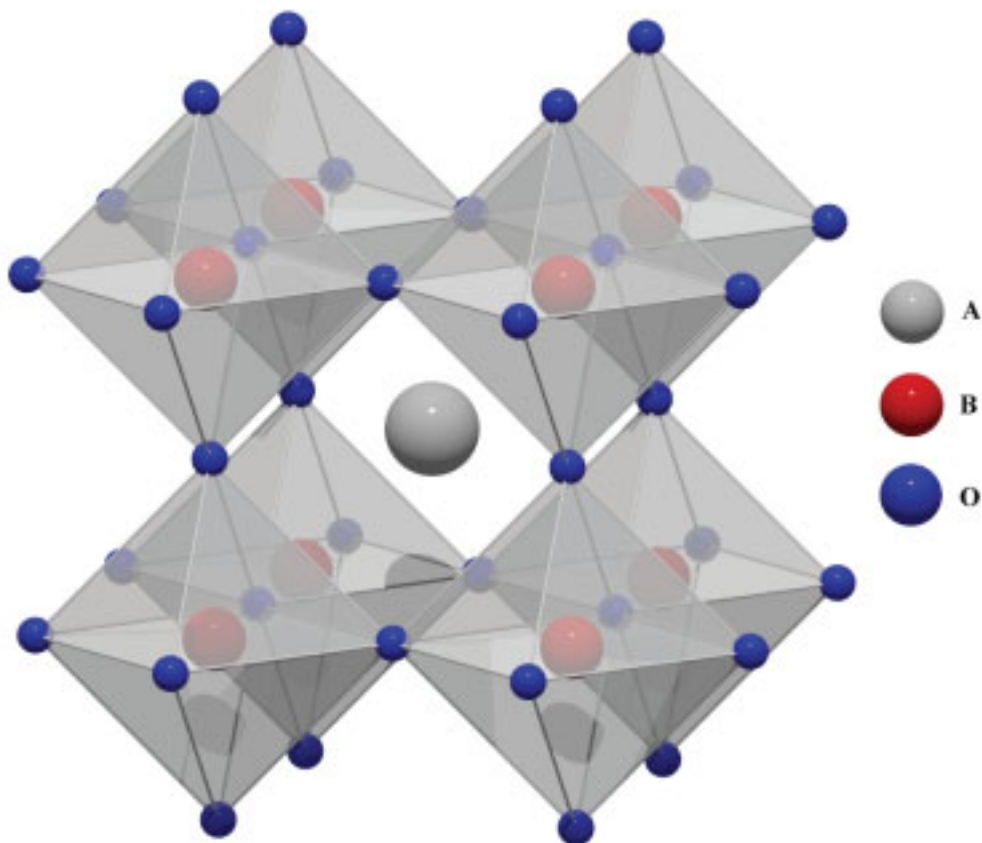


Abbildung 2.1: Perowskit-Struktur  $\text{ABO}_3$ <sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Diese sowie die folgenden Strukturen wurden mit der Software „Crystal Diamond 3.0“ erstellt.

Die Stabilität der Perowskit-Struktur ist abhängig von der relativen Größe der Elemente A und B sowie von der elektronischen Konfiguration der B-Kationen. Den Einfluss der Kationengröße beschreibt der Toleranzfaktor  $t$ , der von einer dichtesten Packung von A-Kationen und O-Anionen ausgeht und diese in Verhältnis zu den B-Kationen setzt. Es gilt (Rao, Raveau 1995):

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{R_A + R_O}{R_B + R_O} \quad (2-1)$$

Hier sind  $R_A$ ,  $R_B$  und  $R_O$  die entsprechenden Ionenradien. Eine ideal dichteste Packung liefert einen Wert von  $t = 1$ . Die Perowskit-Struktur weist für  $t$  generell einen Bereich von etwa 0,8 bis 1,1 aus. Für  $t > 1$  wird der Platz für das B-Kation im  $\text{BO}_6$ -Oktaeder so groß, dass es zu Auslenkungen kommen kann (z.B.  $\text{BaTiO}_3$ ,  $t = 1,07$ ; Shannon 1976). Für  $t < 0,8$  ist das Verhältnis der Größe von A- und B-Kationen annähernd gleich, was zu dichteren Packungen führen kann.

### 2.1.2 Struktur von Perowskiten mit Sauerstoffdefizit

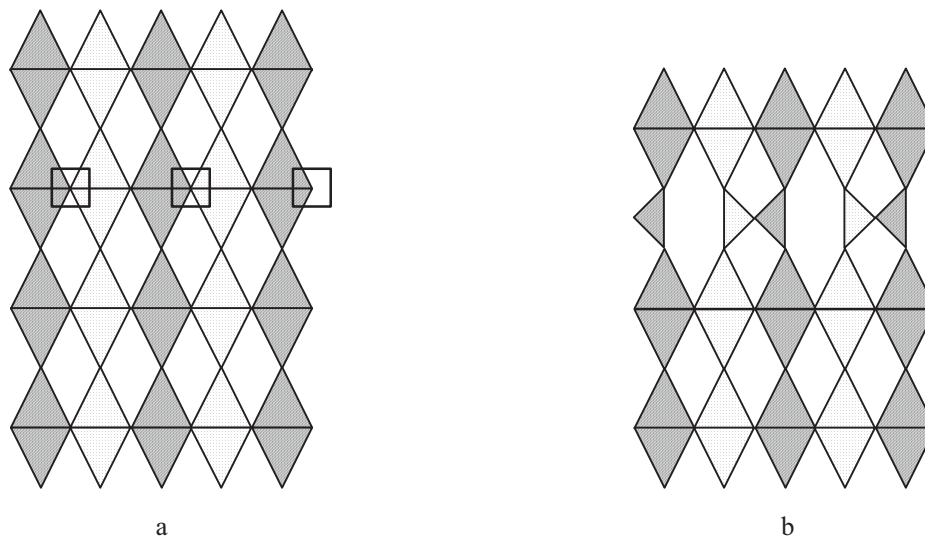
Perowskite sind auch mit einem Unterschuss von Sauerstoff stabil. Die damit einhergehende erhöhte Leerstellenkonzentration führt zur Bildung von Überstrukturen, in denen nicht nur  $\text{BO}_6$ -Oktaeder existieren, sondern auch Polyeder mit weniger Ecken (z.B. Pyramiden und Tetraeder). Einige ternäre Oxide (mit Eisen, Cobalt, Mangan) haben eine starke Tendenz, diese Art der Koordination auszubilden, da die B-Kationen die Fähigkeit besitzen, neben der oktaedrischen Koordination, weitere Koordinationen einzunehmen, sowie gemischt valente Verbindungen zu bilden.

#### *Brownmillerit* ( $\text{ABO}_3$ ) $\text{ABO}_2$

Die sogenannte Brownmillerit-Struktur ( $\text{ABO}_3$ ) $\text{ABO}_2$  ist aus Lagen von stöchiometrischen  $\text{BO}_6$ -Oktaedern aufgebaut, die mit einzelnen Lagen von  $\text{BO}_4$ -Tetraedern über Ecken verknüpft sind. Diese tetraedrischen Lagen entstehen dadurch, dass in der Perowskit-Grundstruktur, aufgrund des Sauerstoffdefizits, Leerstellen im Sauerstoffgitter entlang der (110)-Ebene entstehen (Kästchen in Abbildung 2.2a). Das führt dazu, dass sich die Struktur entlang dieser Ebene verändert. Es bilden sich alternierende Lagen von  $\text{BO}_4$ -Tetraedern (Sauerstoffdefizit) und  $\text{BO}_6$ -Oktaedern (vollständig mit Sauerstoff gesättigt),

wie in Abbildung 2.2b zu erkennen ist. Die Zellparameter verändern sich dahingehend, dass aus der kubischen Perowskit-Struktur eine orthorhombische Brownmillerit-Struktur mit einem deutlich vergrößerten Zellparameter  $c$  entsteht; beispielsweise das Namen gebende Mineral Brownmillerit  $\text{Ca}_2(\text{Fe,Al})_2\text{O}_5$  selbst.

Als gutes Beispiel für gemischte Valenzen von Eisen steht das System  $\text{SrFeO}_3/\text{SrFeO}_{2,5}$ . Diese beiden Verbindungen beschreiben die Extremfälle, mit Eisenvalenzen von  $\text{Fe}^{4+}$  ( $\text{SrFeO}_3$ ) bzw.  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{SrFeO}_{2,5}$ ). Im Fall des  $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$  liegen  $\text{Fe}^{\text{III}}$  und  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  nebeneinander in einer Struktur vor. Noch komplexere Strukturen können bei „Intergrowth“-Strukturen auftreten, beispielsweise das  $\text{Ca}_5\text{Fe}_4\text{O}_{13}$ , in denen sich einfache Tetraederlagen mit mehreren Oktaederlagen unterschiedlicher Dicken abwechseln.



**Abbildung 2.2:** a) Leerstellenbildung im Perowskit, b) Bildung von  $\text{BO}_4$ -Tetraedern, z.B. in der Brownmillerit-Struktur (Rao, Raveau 1995)

### 2.1.3 Elektronische Eigenschaften der Übergangsmetalloxide

Um den Zusammenhang von Struktur und physikalischen Eigenschaften der Übergangsmetalloxide zu beschreiben, ist es notwendig, mehr über die Valenzelektronen zu wissen, die die Bindungen der Atome im Kristallgitter ausbilden. Zur Beschreibung der Verhältnisse im Festkörper ist es ausreichend, die elektronischen Zustände im Bereich der Fermi-Energie zu betrachten, im Falle der Übergangsmetalloxide also im Wesentlichen die Beschreibung der Zustände bzw. die Lage und Besetzung der d-Orbitale. Die Kationen auf den A-Plätzen bestehen in dieser Arbeit im Wesentlichen aus Erdalkalimetallen, die

bekanntermaßen sehr leicht ionisieren. Es ist davon auszugehen, dass diese ausschließlich in ihrer stabilsten Ionisierungsstufe, z.B.  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  etc. anzutreffen sind.

Es existieren im Wesentlichen zwei theoretische (Extrem-) Beschreibungen der äußeren Atomhülle: die Ligandenfeldtheorie (lokalisierte Elektronen) und das Band-Modell. Die Theorie der lokalisierten Elektronen ist dann zutreffend, wenn die interatomaren Wechselwirkungen schwach und die Elektronen stark an den Kern gebunden sind. Die Energie  $U$ , die benötigt wird, ein Valenzelektron von seinem Platz in ein besetztes Orbital mit einem äquivalenten Platz zu transferieren, ist hierbei charakteristischerweise sehr hoch, sowie die Bandbreite  $W$  klein ( $U \gg W$ ). Wenn die Überlappung zwischen Orbitalen von Nachbaratomen ausreichend groß ist, dann findet das Band-Modell seine Anwendung. Dabei wird angenommen, dass die Valenzelektronen gleichmäßig über alle gleichen Atome im Festkörper verteilt sind. Die d-Elektronen sind in Übergangsmetallen sehr beweglich. Grund ist das Vorhandensein eines schmalen d-Bandes, das leicht mit den breiten s-p-Banden überlappen kann. Deshalb treten bei den Übergangsmetalloxiden sowohl lokalisierte als auch itinerante Elektronen auf. Die grundlegenden Theorien werden im Folgenden kurz vorgestellt.

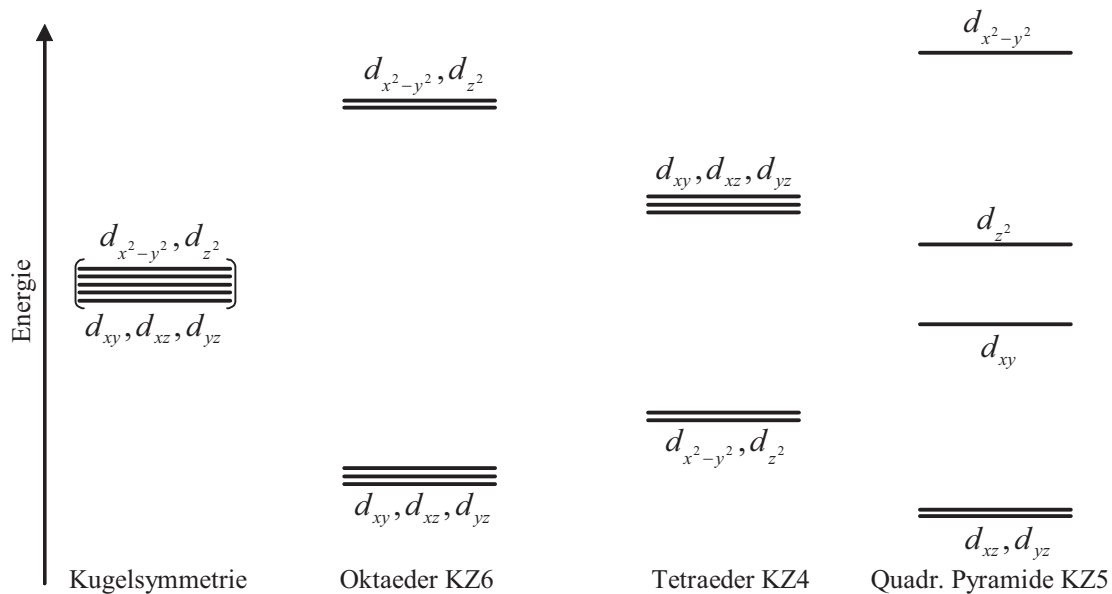
### *Ligandenfeldtheorie (lokalisierte Elektronen)*

Im einfachsten Fall wird angenommen, dass die Übergangsmetalloxide als reine Ionenkristalle vorliegen. Dabei tragen die einzelnen Atome ganzzahlige Ladungen, die formal ihrem Oxidationszustand zuzuordnen sind. Bei den hier betrachteten Systemen ist davon auszugehen, dass die A-Kationen feste Valenzen (z.B.  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{La}^{3+}$ ) haben, sowie die Sauerstoffanionen als  $\text{O}^{2-}$  beschrieben werden können. Um die Elektroneutralität bei den Verbindungen mit weiteren Dotierungen und/oder Sauerstoffdefizit auszugleichen, müssen die entsprechenden B-Kationen (z.B. Eisen) durch ein variables Verhältnis von gemischt valenten Übergangsmetallionen beschrieben werden. Daher ist nur die Aufspaltung bzw. Besetzung der d-Orbitale für die weitere Diskussion interessant.

Die Ligandenfeldtheorie beschreibt die Wechselwirkungen der Übergangsmetallionen mit der chemischen Umgebung, in unserem Fall speziell die Wechselwirkungen mit den Sauerstoffliganden. Dabei kommt es zur Überlappung der d-Orbitale mit den Ligandenorbitalen, was zu einer Aufhebung der energetischen Entartung führt (siehe Abbildung 2.3).



In der idealen Perowskit-Struktur mit  $O_h$ -Symmetrie findet eine Aufspaltung der fünf vollständig entarten d-Orbitale in zwei Gruppen ähnlicher Symmetrie statt, die als  $e_g$  (Orbitale mit maximaler Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf den Achsen) und  $t_{2g}$  (Orbitale mit maximaler Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den x,y,z-Achsen) definiert sind. Die daraus resultierende Energiedifferenz wird als Kristallfeldaufspaltung  $\Delta_{KF}$  oder im oktaedrischen Fall als  $\Delta_{(Okt)}$  bzw. als  $10Dq$  bezeichnet. Abbildung 2.3 veranschaulicht die Orbital-Entartung in Abhängigkeit von der Art der Koordination.



**Abbildung 2.3:** Ligandenfeldaufspaltung bei unterschiedlicher Symmetrie (nach Schläfer, Gliemann 1980)

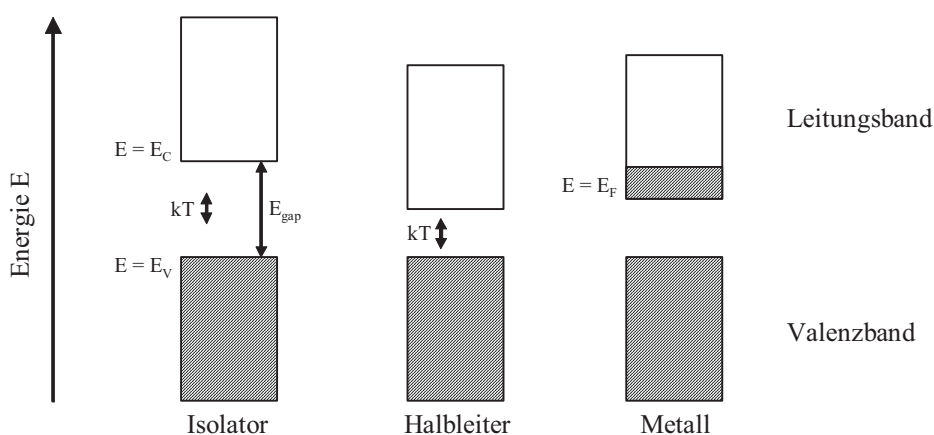
Die Besetzung der Orbitale ist abhängig von der Größe der Kristallfeldaufspaltung. Ist die Kristallfeldaufspaltung groß (größer als die Spin-Paarungsenergie), dann entstehen low-spin-Komplexe, bei geringer Kristallfeldaufspaltung (kleiner als die Spin-Paarungsenergie) high-spin-Komplexe. Abweichungen von der idealen  $O_h$ -Symmetrie können auch durch weitere Effekte, z.B. den Jahn-Teller-Effekt, hervorgerufen werden. Hierbei werden die Oktaeder gestaucht bzw. gestreckt, was wiederum zu unterschiedlicher Aufspaltung der Energieniveaus führen kann.

### Band-Model

Das Band-Modell geht davon aus, dass sich die Elektronen im Festkörper in erlaubten, stationären Zuständen aufhalten. Im freien Elektronenmodell ist die Abhängigkeit der

Elektronenenergie von der Wellenzahl  $k$  kontinuierlich. Im Band-Modell hingegen ist ihre Abhängigkeit von  $k$  nicht kontinuierlich (resultierend aus dem periodischen Kristall-Potenzial), was dazu führt, dass erlaubte (Energiebänder) und verbotene (Bandlücken) Zonen entstehen. Zur Beschreibung der Bänder in Übergangsmetalloxiden können Linearkombinationen der d-Metallatomorbitale und der Sauerstoff-p-Orbitale verwendet werden, vorausgesetzt, dass die Bänder nicht zu breit sind (tight-binding scheme). Da sich diese translationsinvarianten Wellenfunktionen über den gesamten Kristall erstrecken, folgt daraus, dass Elektronen in diesen Orbitalen itinerant sind.

Abbildung 2.4 zeigt ein einfaches Schema der Energiebänder. Bei Isolatoren ist der Abstand  $E_{\text{gap}}$  („band gap“) zwischen Valenzband und Leitungsband so groß ( $kT \ll E_{\text{gap}}$ ), dass keine thermische Anregung von Elektronen möglich ist. Bei Halbleitern hingegen ist der Abstand so gering, dass durch thermische Anregung ein Elektronentransfer zwischen beiden Niveaus möglich ist ( $kT \approx E_{\text{gap}}$ ). Der Unterschied zwischen Isolatoren und Halbleitern besteht daher im Wesentlichen in der Größe der Bandlücke. Weiterhin ist es möglich, metallische Leiter, Halbleiter sowie Isolatoren mit Donoren oder Akzeptoren zu dotieren, um Materialien mit speziellen Eigenschaften herzustellen. Bei Metallen überlappen Valenz- und Leitungsband, was dazu führt, dass das Leitungsband teilweise mit Elektronen besetzt ist. Dadurch entstehen ausreichend unbesetzte Plätze, die einen Ladungsträgertransport ermöglichen.



**Abbildung 2.4:** Lage und Besetzung von Valenzband und Leitungsband in Isolatoren, Halbleitern und Metallen

### Cluster

Zwischen dem Ionenkristall-Modell und dem Band-Modell sind die sog. Cluster-Modelle angeordnet. Diese berücksichtigen die Wechselwirkungen zwischen dem