

Verteilung und Valenz der Kationen in Spinellsystemen mit Eisen und Vanadium, IV

Röntgenographische und Mößbauer-spektroskopische Untersuchung des Spinellsystems $\text{FeV}_2\text{O}_4\text{-ZnV}_2\text{O}_4$

Distribution and Valence of the Cations in Spinel Systems with Iron and Vanadium, IV
X-Ray and Mössbauer Investigation of the Spinel System $\text{FeV}_2\text{O}_4\text{-ZnV}_2\text{O}_4$

Erwin Riedel* und Hümeýra Anik

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **38b**, 1630–1634 (1983); eingegangen am 14. Juli 1983

Zinc-Iron-Vanadium-Spinels, Mössbauer Spectroscopy, Cation Distribution

In the spinel system $\text{FeV}_2\text{O}_4\text{-ZnV}_2\text{O}_4$ pure Fe(II)-spinels could not be prepared. Mössbauer spectra show that the solid solution has the composition $\text{Fe}_x^{2+}\text{Zn}_{1-x}[\text{Fe}_y^{3+}\text{V}_{2-y}]_2\text{O}_4$, y depending on the partial pressure of oxygen during preparation. The reaction of $1/3 \text{Fe} + 1/3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_3$ in a closed tube was also studied by X-ray and Mössbauer investigation.

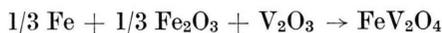
1. Einleitung

FeV_2O_4 wurde in der Literatur häufig beschrieben [1–8], aber nur wenige Autoren [2–5] erwähnen, daß bei der Präparation neben dem Spinell eine Fremdphase mit Korundstruktur entsteht. Unsere röntgenographischen und Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen an FeV_2O_4 [9] – über die in einer späteren Mitteilung ausführlich berichtet werden soll – ergaben:

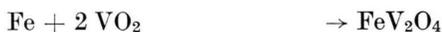
In polykristalliner Form ist ein reiner Fe(II)-Spinell nicht darstellbar. Es bildet sich stets ein Fe(III)-haltiger Spinell der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{V}_{2-y})_2\text{O}_4$ mit $y \approx 0,03\text{--}0,15$.

Neben dem Spinell wird V_2O_3 gefunden.

Diese Beobachtungen gelten für die Darstellung nach den Reaktionen



und



sowohl im abgeschlossenen System unter Ölpumpenvakuum als auch unter Sauerstoffpartialdrücken von $10^{-12}\text{--}10^{-17}$ bar.

Der Fe(III)-Gehalt und der V_2O_3 -Anteil nehmen mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck ab und erreichen bei $p_{\text{O}_2} = 10^{-16}$ bar ein Mini-

um. Bei Unterschreiten dieses Partialdrucks zersetzt sich der Spinell unter Bildung von Fe und V_2O_3 .

In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, ob bei teilweiser Substitution von Fe^{2+} - durch Zn^{2+} -Ionen reine Fe(II)-V(III)-Spinelle herstellbar sind.

Über die verwendeten Untersuchungsmethoden wurde bereits berichtet [10].

2. Präparation

Zunächst wurden die Substanzen der Reihe $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ aus Fe, Fe_2O_3 , V_2O_3 und ZnO bei Temperaturen von 900–1000 °C unter Ölpumpenvakuum hergestellt. Die Reaktionszeit betrug dreimal 24 h. Danach wurden die polykristallinen Proben bei 900–1000 °C unter einer CO-CO₂-Atmosphäre bei Sauerstoffpartialdrücken zwischen 10^{-11} bar und 10^{-17} bar ca. 24 h getempert. Die Sauerstoffpartialdrücke wurden mit einer ZrO₂(CaO)-Festelektrolyt-Meßzelle überprüft.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Röntgenographische Untersuchung der Spinellreihe $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$

Die Mischkristallreihe konnte lückenlos, aber nicht phasenrein dargestellt werden. Die Fremdreflexe können auf Grund der d-Werte der Diffrak-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Riedel.
0340-5087/83/1200-1630/\$ 01.00/0

tometeraufnahmen V_2O_3 zugeordnet werden. Die Intensitäten der V_2O_3 -Reflexe sind vom Sauerstoffpartialdruck abhängig, bei dem die Proben hergestellt wurden. Allgemein wurde beobachtet, daß der V_2O_3 -Anteil bei Partialdrücken zwischen 10^{-14} und 10^{-16} bar ein Minimum aufweist.

Die Gitterkonstanten (Tab. I) nehmen linear mit x zu.

Tab. I. Gitterkonstanten und Seebeck-Koeffizienten im System $Fe_xZn_{1-x}V_2O_4$.

x	a [pm]	$[\mu VK^{-1}]$
0,00	841,3	+ 580
0,10	841,7	+ 260
0,25	842,6	+ 230
0,50	843,3	+ 20
0,75	844,8	+ 170
0,90	845,0	+ 411
1,00	845,6	+ 360

3.2. Thermokraft im System $Fe_xZn_{1-x}V_2O_4$

Alle Substanzen sind p-Halbleiter. Die Thermokraft ist von den Präparationsbedingungen abhängig. Die Seebeck-Koeffizienten der Tab. I sind Werte für Proben mit den kleinsten Fremdphasenteilen.

3.3. Mößbauerspektren der Spinelle $Fe_xZn_{1-x}V_2O_4$

Die Raumtemperatur-Mößbauer-Spektren (Abb. 1, Tab. II) enthalten im gesamten System zwei

Tab. II. Mößbauerparameter im System $Fe_xZn_{1-x}V_2O_4$.

x	δ [mms ⁻¹]	Δ [mms ⁻¹]	Γ [mms ⁻¹]	FA [%]
0,1	0,95	—	0,28	57
	0,59	0,31	0,30	43
0,25	0,92	0,16	0,30	86
	0,51	0,16	0,28	14
0,50	0,92	0,21	0,36	84
	0,50f	0,13	0,32	16
0,75	0,92	0,16	0,46	90
	0,51f	0,13	0,28	4
0,9	0,59	1,25	0,52	6
	0,93	0,05	0,40	96
1,0	0,51	—	0,30	4
	0,93	0,16	0,40	88
	0,50f	0,15	0,36	7
	0,62	1,34	0,40	5

δ Isomerieverschiebung (relativ zu Eisen), Δ Quadrupolaufspaltung, Γ Halbwertsbreite, FA relativer Flächenanteil, f festgehalten.

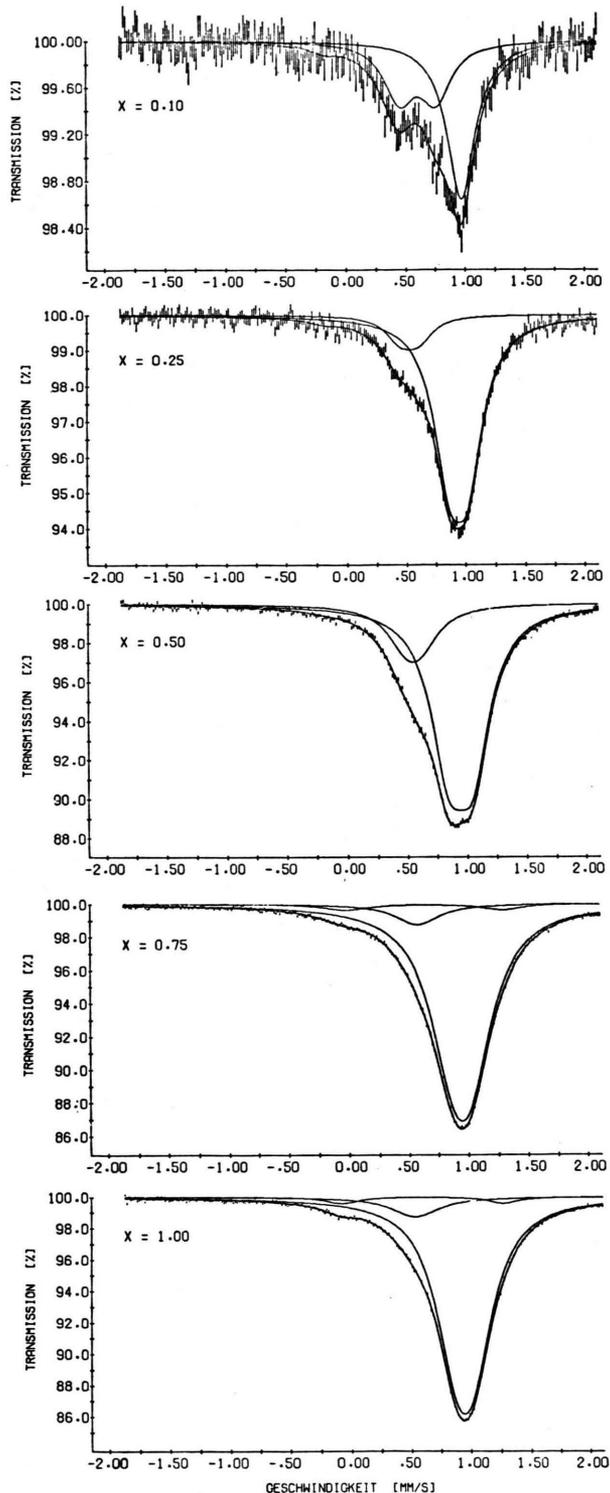


Abb. 1. Raumtemperatur-Mößbauer-Spektren der Spinelle $Fe_xZn_{1-x}V_2O_4$.

analoge Linien. Die Hauptlinie mit $\bar{\delta} = 0,9 \text{ mms}^{-1}$ stammt sowohl auf Grund der Isomerieverschiebung als auch der kleinen Quadrupolaufspaltung von Fe^{2+} -Ionen in tetraedrischer Koordination. Die zweite Linie mit der Isomerieverschiebung $\bar{\delta} = 0,5 \text{ mms}^{-1}$ stammt von Fe^{3+} -Ionen. Aus den folgenden Gründen müssen die Fe^{3+} -Ionen die Oktaederplätze des Spinellgitters besetzen.

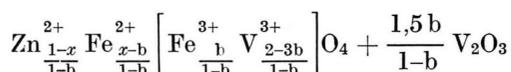
Für kugelsymmetrische Fe^{3+} -Ionen auf Tetraederplätzen wären wesentlich kleinere Quadrupolaufspaltungen zu erwarten als für Fe^{2+} -Ionen.

Die inhomogene Besetzung der Oktaederplätze mit V^{3+} - und Fe^{3+} -Ionen erklärt den auf die Fe^{2+} -Ionen wirkenden Feldgradienten.

Nur wenn die Fe^{2+} - und die Fe^{3+} -Ionen verschiedene kristallographische Plätze besetzen, sind große positive Thermokraftwerte verständlich.

Mischkristallbildung von Fe_2O_3 mit der Fremdphase V_2O_3 kann ausgeschlossen werden. An Mischkristallen $\text{V}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ mit $y = 0,1$ und $y = 0,2$ wurden die Mößbauerparameter $\delta = 0,61 \text{ mms}^{-1}$ und $\Delta = 0,13 \text{ mms}^{-1}$ ermittelt.

Es gelingt bei keinem O_2 -Partialdruck, Mischkristalle $\text{FeV}_2\text{O}_4\text{-ZnV}_2\text{O}_4$ in polykristalliner Form herzustellen, die nur Fe^{2+} -Ionen enthalten. Ein Teil der Oktaederplätze ist stets durch Fe^{3+} -Ionen besetzt, das überschüssige V_2O_3 tritt als Fremdphase auf. Das System kann mit der Beziehung



beschrieben werden. Die b -Werte können aus den Flächenanteilen der Mößbauerabsorptionen Fe_T und Fe_O berechnet werden. In Tab. III sind die b -Werte für die Proben mit den kleinsten Fe^{3+} -Gehalten angegeben. Auch bei geringen Gesamteisengehalten sind hohe Fe^{3+} -Anteile vorhanden,

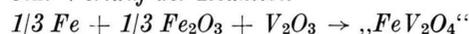
Tab. III. Eisengehalt auf Oktaederplätzen und berechneter V_2O_3 -Fremdphasenanteil.

x	b	Fe_O	V_2O_3
0,1	0,04	0,04	0,07
0,25	0,04	0,04	0,05
0,5	0,08	0,09	0,13
0,75	0,03	0,03	0,05
0,9	0,04	0,04	0,06
1,0	0,07	0,08	0,12

so daß für $x = 0,1$ der relative Fe^{3+} -Anteil 40% beträgt. Die berechneten V_2O_3 -Anteile liegen zwischen 5% und 13%. Die beobachtete Intensität des stärksten V_2O_3 -Reflexes relativ zur Intensität des stärksten Spinellreflexes liegt zwischen 3% und 15%.

Im Bereich $0,75 \leq x \leq 1$ tritt eine dritte schwache Mößbauerabsorption mit $\bar{\delta} = 0,6 \text{ mms}^{-1}$ und $\Delta = 1,3 \text{ mms}^{-1}$ auf, deren Herkunft unklar ist. Sie wurde bei der Berechnung der Werte der Tab. III nicht berücksichtigt.

3.4. Verlauf der Reaktion



Die Reaktion lief unter Ölpumpenvakuum bei 1000°C ab. Nach den Reaktionszeiten von 1, 2, 3, 8, 30 min und 1, 24, 55 h wurde die Reaktion unterbrochen und das Reaktionsprodukt röntgenographisch und mößbauerspektroskopisch (Abb. 2) untersucht.

Bereits nach einer min. sind auf der Röntgenaufnahme neben V_2O_3 und Fe, FeO- und Spinellreflexe zu erkennen. Das Mößbauerspektrum besteht aus drei Sextetts und einem Dublett. Das Sextett mit $\delta = 0,0 \text{ mms}^{-1}$ und $B_{\text{int}} = 33 \text{ T}$ stammt von metallischem Eisen [11]. Die beiden Sextetts mit $\delta = 0,27 \text{ mms}^{-1}$, $B_{\text{int}} = 49 \text{ T}$ sowie $\delta = 0,66 \text{ mms}^{-1}$, $B_{\text{int}} = 46 \text{ T}$ und dem Flächenverhältnis 1:2 stammen von Fe_3O_4 [12]. Damit in Übereinstimmung ist die aus den Spinellreflexen bestimmte Gitterkonstante $a = 840,7 \text{ pm}$. Das Dublett mit $\delta = 0,94 \text{ mms}^{-1}$ und $\Delta = 0,61 \text{ mms}^{-1}$ muß FeO zugeordnet werden [11]. Fe_2O_3 hat sich also bereits vollständig umgesetzt. Die folgenden Reaktionen erklären die experimentellen Befunde



Nach 2 min ist Fe_3O_4 nicht mehr nachweisbar. Die aus den Spinellreflexen bestimmte Gitterkonstante zeigt, daß sich bereits Eisen-Vanadium-Spinell gebildet hat. Auf den Röntgenaufnahmen ist außerdem Fe, FeO und V_2O_3 zu erkennen. Das Mößbauerspektrum ist komplex. Eindeutig zuzuordnen ist nur das Sextett, das von metallischem Eisen stammt, nicht aber die anderen Mößbauerabsorptionen. Sie zeigen eine mittlere Isomerieverschiebung von $\bar{\delta} = 0,9 \text{ mms}^{-1}$. Die Proben nach 3, 8 und 30 min Reaktionszeit zeigen ein ähnliches Bild.

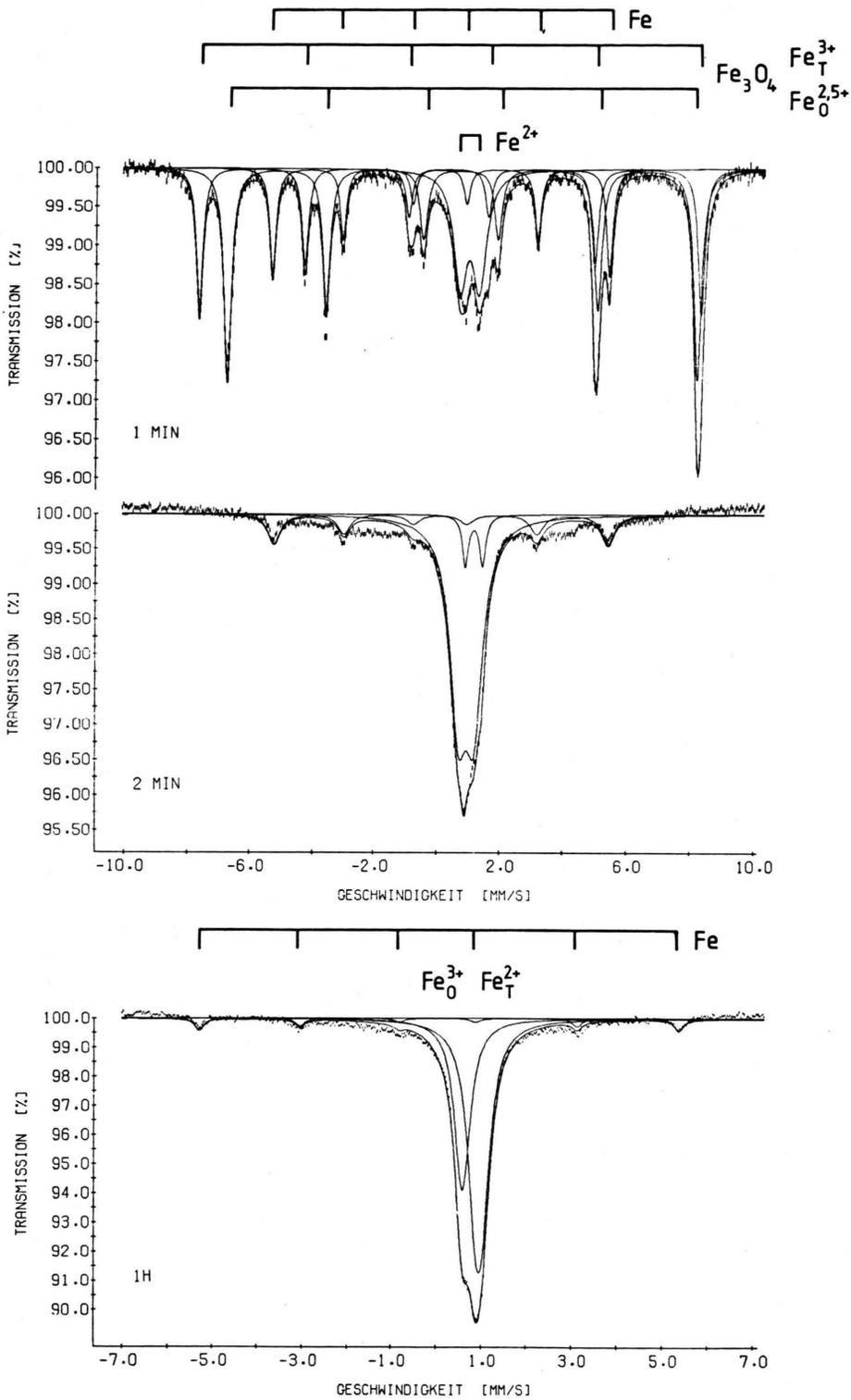


Abb. 2. Mößbauerspektren der Reaktionsprodukte beim Ablauf der Reaktion $1/3 \text{ Fe} + 1/3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_3$.

Nach 1 h ist das Mößbauerspektrum wieder gut zu interpretieren. Es enthält die Absorptionen von Fe(II)_{T} , $\text{Fe(III)}_{\text{O}}$ und Fe. Der Anteil an $\text{Fe(III)}_{\text{O}}$ beträgt 34%, der von Fe 6%. Nach 24 h ist metallisches Eisen nicht mehr nachweisbar, es sind nur noch die Absorptionen von Fe(II)_{T} und $\text{Fe(III)}_{\text{O}}$ vorhanden, der Fe(III)-Anteil beträgt 25%.

Nach 55 h ist der Endzustand erreicht. Die Fe^{3+} -Ionen auf den Oktaederplätzen des Spinells haben sich nicht mit dem überschüssigen Eisen zu einem reinen Fe(II)-Spinell umgesetzt, ihr Anteil wurde nur noch wenig, nämlich auf 20%, reduziert. Eine weitere Verringerung der Fe^{3+} -Konzentration ist nur bei anschließendem Tempern in einer CO-CO₂-Atmosphäre möglich.

-
- [1] M. P. Gupta und H. B. Mathur, *J. Phys.* **C 8**, 370 (1975).
[2] D. B. Rogers, R. J. Arnott, A. Wold und J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 347 (1963).
[3] M. J. Rossiter, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 775 (1965).
[4] N. Pfeil, Dissertation, TU Berlin 1978.
[5] J. Kähler, Diplomarbeit, TU Berlin 1977.
[6] M. Wakihara, Y. Shumizu und T. Katsura, *J. Solid State Chem.* **3**, 478 (1971).
[7] M. Abe, M. Kawachi und S. Nomura, *J. Solid State Chem.* **10**, 351 (1974).
[8] J. D. Lee und D. Schroer, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 739 (1976).
[9] E. Riedel und J. Kähler, Veröffentlichung in Vorbereitung.
[10] E. Riedel, T. Dützmänn und N. Pfeil, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1257 (1980).
[11] N. N. Greenwood und T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy* Chapman and Hall, Ltd. London 1971.
[12] E. Riedel, H. Anik und T. Dützmänn, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1228 (1981).