

# Verteilung und Valenz der Kationen in Spinellsystemen mit Eisen und Vanadium, VII

## Die Nichtstöchiometrie des Spinells $\text{FeV}_2\text{O}_4$

Distribution and Valence of the Cations in Spinel Systems with Iron and Vanadium, VII

The Nonstoichiometric Spinel  $\text{FeV}_2\text{O}_4$

Erwin Riedel\* und Jörg Kähler

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

Z. Naturforsch. **44b**, 875–878 (1989); eingegangen am 14. März 1989

Iron-Vanadium-Spinel, Mössbauer Spectroscopy

$\text{FeV}_2\text{O}_4$  has been prepared under oxygen with pressures between  $10^{-16.4}$  and  $10^{-9.9}$  bar. X-ray and Mössbauer investigations show that  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  is not stoichiometric but contains Fe(III), and that an additional phase of corund type has been formed. At 1000 °C and  $p_{\text{O}_2} = 10^{-16.2}$  bar the spinel with the lowest Fe(III) content,  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}_{0.03}^{3+}\text{V}_{1.97}^{3+})\text{O}_4$ , has been prepared.

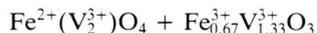
### 1. Einleitung

Bei der Darstellung des Spinells  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  wurden röntgenographisch neben den Spinellreflexen auch Korundreflexe gefunden [1–3]. Im Mößbauerspektrum tritt neben der von  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen herrührenden Hauptabsorption auch eine schwache Absorption auf, die von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen stammt [4]. In einer früheren Arbeit [5] wurde darauf hingewiesen, daß die Bildung von Korund und Fe(III) korreliert ist, und der Anteil der Korundphase mit zunehmendem Sauerstoffdruck, bei dem die Darstellung des Spinells erfolgt, größer wird.

Entsteht als Korundphase reines  $\text{V}_2\text{O}_3$ , so bildet sich bei konstantem Kationenverhältnis  $\text{Fe}/\text{V} = 1/2$  ein Spinell der Mischkristallreihe  $\text{FeV}_2\text{O}_4\text{--Fe}_3\text{O}_4$ :



Ist das Kationenverhältnis  $\text{Fe}/\text{V}$  auch in der Korundphase  $1/2$ , so entsteht durch die Oxidation neben dem stöchiometrischen Spinell ein Glied der Mischkristallreihe  $\text{Fe}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_3$ , das alle  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen enthält:



In der vorliegenden Arbeit soll geklärt werden, welche Korundphase entsteht und woher die Fe(III)-Absorption im Mößbauerspektrum stammt. Außerdem soll festgestellt werden, bei welchen Sauerstoffpartialdrücken der Fremdphasenanteil minimal wird.

### 2. Präparation

Polykristallines  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  wurde aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Fe und  $\text{V}_2\text{O}_3$  bei 1000 °C zunächst durch drei Temperungen von je 24 h Dauer unter Ölpumpenvakuum hergestellt. Danach wurden die Proben bei 1000 °C unter  $\text{CO--CO}_2$ -Atmosphäre dreimal je 6 h getempert und zum Abbruch der Reaktion abgeschreckt. Zwischen den Temperungen wurde die Substanz zermörsert, homogenisiert und zu Tabletten gepreßt. Das Mischungsverhältnis  $\text{CO--CO}_2$  wurde mit Gaspumpen eingestellt. Die Sauerstoffpartialdrücke wurden mit einer  $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ -Festelektrolyt-Meßzelle überprüft. Über die verwendeten Untersuchungsmethoden wurde bereits berichtet [6].

### 3. Röntgenuntersuchung

$\text{FeV}_2\text{O}_4$  wurde bei 1000 °C unter Sauerstoffpartialdrücken von  $10^{-16.6}$  bis  $10^{-9.9}$  bar präpariert. Die röntgenographischen Ergebnisse (Tab. I) zeigen, daß neben dem Spinell immer eine Korundphase entsteht. Das Minimum der Korundkonzentration wurde bei  $p_{\text{O}_2} = 10^{-16.2}$  bar gefunden (Abb. 1). Bei  $p_{\text{O}_2} = 10^{-16.4}$  bar existiert ein Gleichgewicht zwischen Spinell, Korund und metallischem Eisen. Bei  $p_{\text{O}_2} = 10^{-16.6}$  bar wird die Spinellphase vollständig zu Eisen und Korund reduziert. Da Mößbauer-spektroskopisch (vgl. Abschn. 4) keine Eisenionen nachweisbar sind, besteht die Korundphase aus reinem  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Oberhalb von  $p_{\text{O}_2} = 10^{-16.2}$  bar nimmt die Korundkonzentration mit zunehmendem Sauerstoffdruck

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Riedel.

zu; bei  $p_{O_2} = 10^{-9,9}$  bar ist der Anteil der Spinellphase nur noch gering.

Für die Reaktion  $FeV_2O_4 \rightleftharpoons Fe + V_2O_3 + 1/2 O_2$  wurden von Kunmann *et al.* [7]  $\Delta G^\circ$ -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Daraus erhält man für 1000 °C einen Sauerstoffgleichgewichtsdruck von  $10^{-16,7}$  bar in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert  $10^{-16,4}$  bar der Tab. I.

Tab. I. Röntgenergebnisse von sauerstoffdruckabhängig präpariertem  $FeV_2O_4$ .

lg $p_{O_2}$	Anzahl der Linien Spinell	Korund	Eisen	$\frac{I(116), \text{Korund}}{I(311), \text{Spinell}}$ [%]
-16,6	–	9	2	–
-16,4	9	9	2	23,5
-16,2	9	5	–	0,5
-16,0	9	5	–	0,9
-15,5	9	6	–	0,8
-14,7	10	7	–	2,4
-13,4	10	9	–	6,3
-12,0	10	9	–	15,6
- 9,9	6	13	–	770,0

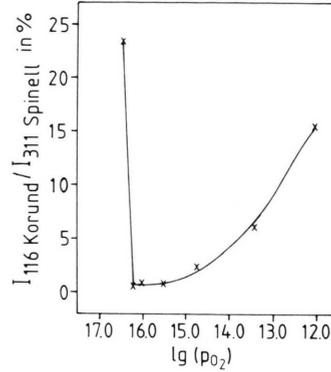


Abb. 1. Die relative Korundkonzentration von sauerstoffdruckabhängig präpariertem  $FeV_2O_4$ .

Auch mit den Ergebnissen von Cros [8] besteht Übereinstimmung. Er fand beim Kationenverhältnis  $Fe/V = 1/2$  bis zu einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-9,5}$  bar die Spinell- und Korundphase nebeneinander, zwischen  $10^{-9,5}$  und  $10^{-8,6}$  bar den Korund  $FeV_2O_{4,5}$  ( $= Fe_{0,67}V_{1,33}O_3$ ).

lg $p_{O_2}$	$\delta$ [mm/s]	$\Delta E$ [mm/s]	$B_{int}$ [T]	FA [%]
-16,6	0,001	–	33,08	72
	0,187	–	20,68	28
-16,4	0,005	–	33,05	37
	0,187	–	20,52	10
	0,925	–	–	53
-16,2	0,928	0,09 <sub>6</sub>	–	85
	0,478	–	–	2
	0,945	0,68	–	13
-16,0	0,929	–	–	97
	0,479	–	–	3
-15,5	0,916	0,02 <sub>9</sub>	–	96
	0,475	–	–	4
-14,7	0,928	0,04 <sub>7</sub>	–	91
	0,469	0,10	–	9
-13,4	0,924	0,08 <sub>7</sub>	–	84
	0,479	0,13	–	16
-12,0	0,923	0,13 <sub>8</sub>	–	69
	0,512	0,13 <sub>5</sub>	–	31
- 9,9	0,930	0,24	–	7
	0,621	–	–	5
	0,455	0,23 <sub>8</sub>	–	88
$Fe_{1,04}V_{1,96}O_4$ [9]	0,921	0,119	–	87
	0,458	0,135	–	13
$Fe_{1,12}V_{1,88}O_4$ [9]	0,919	0,124	–	84
	0,455	0,140	–	16
$Fe_{0,1}V_{1,9}O_3$ [5]	0,630	0,135	–	–
$Fe_{0,2}V_{1,8}O_3$ [5]	0,599	0,130	–	–
$Fe_{0,6}V_{1,4}O_3$ [10]	0,51	0,20	–	–
$FeVO_3$ [10]	0,42	0,44	43	–
$Fe_3C$ [11]	0,18	0,0 <sub>1</sub>	20,8	–

Tab. II. Mößbauerparameter von sauerstoffdruckabhängig präpariertem  $FeV_2O_4$  und von einigen Gliedern der Mischkristallreihen  $Fe_{1+x}V_{2-x}O_4$  und  $Fe_xV_{2-x}O_3$  sowie von  $Fe_3C$ .

$\delta$  Isomerieverschiebung (relativ zu Eisen),  $\Delta E$  Quadrupolaufspaltung,  $B_{int}$  interne magnetische Aufspaltung, FA relativer Flächenanteil.

Tab. III. Gitterkonstanten der Korundphase.

lg p <sub>O<sub>2</sub></sub>	a [pm]	c [pm]
-16,6	496	1401
-16,4	496	1400
-16,2	496	1399
-16,0	496	1397
-14,7	496	1399
-13,4	497	1397
-12,0	498	1393
- 9,9	502	1387
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [8]	495	1400
Fe <sub>0,2</sub> V <sub>1,8</sub> O <sub>3</sub> [8]	497	1393
Fe <sub>0,4</sub> V <sub>1,6</sub> O <sub>3</sub> [8]	499	1386
Fe <sub>0,67</sub> V <sub>1,33</sub> O <sub>3</sub> [8]	501	1381

Die durchschnittlichen Fehler der eigenen Messungen betragen  $\pm 0,5$  pm für  $a$  und  $\pm 1,5$  pm für  $c$ .

Tab. III enthält die Gitterkonstanten der Korundphase zusammen mit Werten der Mischkristallreihe Fe<sub>x</sub>V<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub>. Sie zeigen, daß bis zu einem Sauerstoffpartialdruck von etwa  $10^{-14}$  bar als Korundphase V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsteht und erst bei größeren Partialdrücken Fe<sup>3+</sup>-Ionen in die Korundphase eingebaut werden und sich die Gitterkonstanten denen von Fe<sub>0,67</sub>V<sub>1,33</sub>O<sub>3</sub> nähern.

Die Gitterkonstanten der Spinelle hängen nicht vom Sauerstoffpartialdruck ab. Sie liegen zwischen 845,3 und 845,8 pm (vgl. Abschn. 4).

#### 4. Mößbauerspektren

Die Mößbauerspektren sind in der Abb. 2 dargestellt, ihre Parameter enthält Tab. II. Außerdem sind zum Vergleich die Mößbauerparameter einiger Glieder der Mischkristallreihen Fe<sub>1+x</sub>V<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> und Fe<sub>x</sub>V<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub> angegeben.

Die Hauptabsorption mit einer Isomerieverschiebung von etwa 0,92 mm/s in den Spektren der unter p<sub>O<sub>2</sub></sub>-Drücken von  $10^{-16,2}$  bis  $10^{-12}$  bar hergestellten Proben stammen von tetraedrisch koordiniertem Fe(II) des Spinells. Die Absorption bei etwa 0,48 mm/s stammt von Fe(III); ihr Anteil nimmt mit steigendem Sauerstoffdruck zu (Abb. 3).

Das Spektrum der bei p<sub>O<sub>2</sub></sub> =  $10^{-16,4}$  hergestellten Probe zeigt übereinstimmend mit den röntgenographischen Ergebnissen neben der Fe(II)-Linie das Sextett des elementaren Eisens (interne Magnetisierung 33,05 T), außerdem ein weiteres Sextett (interne Magnetisierung 20,6 T), das von Eisencarbid Fe<sub>3</sub>C stammt. Bei hohen CO-Anteilen des CO–CO<sub>2</sub>-Gemisches, das zur Sauerstoffdruckein-

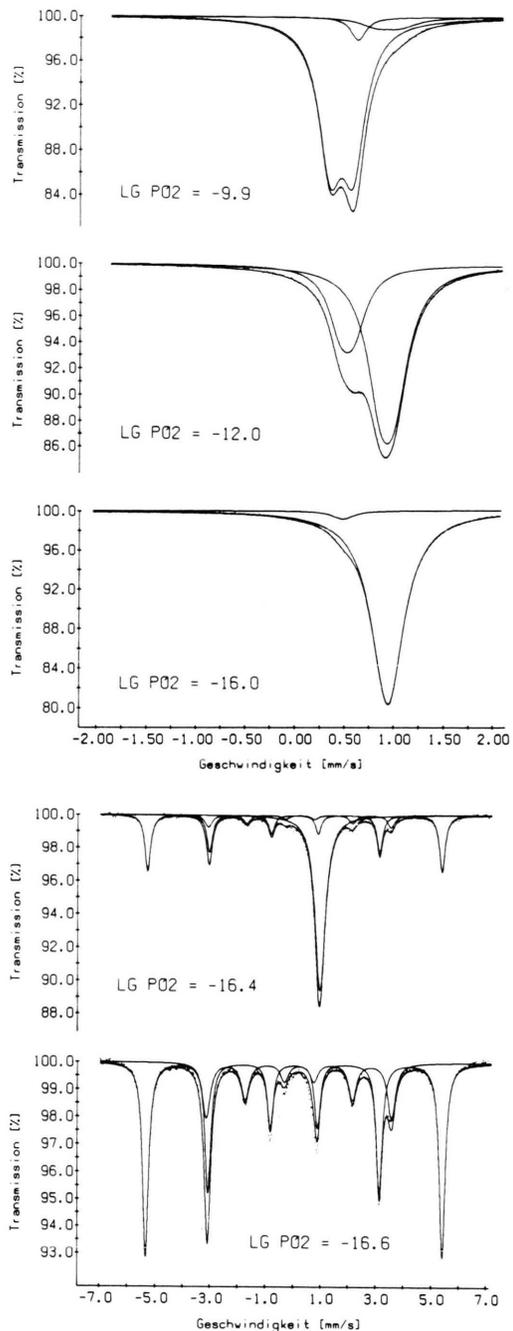


Abb. 2. Raumtemperatur-Mößbauerspektren von sauerstoffdruckabhängig präpariertem FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

stellung verwendet wird, bildet sich nach dem Boudouard-Gleichgewicht Kohlenstoff, der zur Carbidbildung führt. Das Mößbauerspektrum der bei p<sub>O<sub>2</sub></sub> =  $10^{-16,6}$  bar präparierten Probe besteht nur aus den

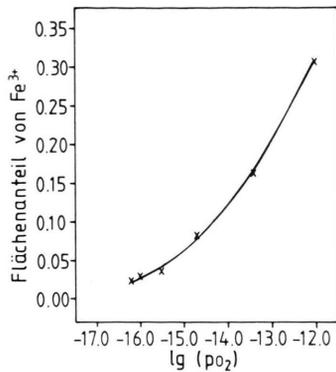


Abb. 3 Flächenanteil von Mößbauer-spektroskopisch gefundenem Fe(III).

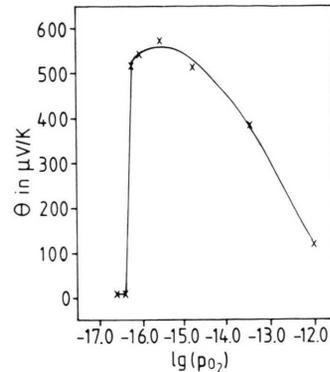


Abb. 4. Thermokraft von sauerstoffdruckabhängig präpariertem FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

zwei Sextetts des metallischen Eisens und des Eisen-carbids.

Die Fe(III)-Linien der Mößbauerspektren der im pO<sub>2</sub>-Bereich 10<sup>-16,2</sup> bis 10<sup>-14</sup> bar hergestellten Proben stammen von Fe<sup>3+</sup>-Ionen auf den Oktaederplätzen des Spinellgitters. Dafür sprechen folgende Gründe:

Nach den Röntgendaten besteht die Korundphase aus V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Bildung von Mischkristallen Fe<sub>x</sub>V<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub> mit x ≤ 0,2, also mit einem Teil der Fe<sup>3+</sup>-Ionen, ist auch auf Grund der Mößbauerparameter auszuschließen. Die Isomerieverschiebung sollte δ = 0,62 mm/s, die Quadrupolaufspaltung ΔE = 0,13 mm/s betragen, wenn Fe<sup>3+</sup>-Ionen der Korundphase Ursache der Fe(III)-Absorption wären (vgl. Tab. II). Eine Absorption mit diesen Daten ist nicht nachweisbar.

Die Mößbauerdaten stimmen mit denen der Mischkristallreihe Fe<sub>1+x</sub>V<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> im Bereich x ≤ 0,12 überein (vgl. Tab. II). Diese Spinelle sind Normal-spinelle, die Fe<sup>3+</sup>-Ionen befinden sich also auf Oktaederplätzen; die Gitterkonstanten sind nahezu konstant [9].

Für kugelsymmetrische Fe<sup>3+</sup>-Ionen auf Tetraederplätzen des Spinellgitters wären sehr viel kleinere

Quadrupolaufspaltungen zu erwarten als für Fe<sup>2+</sup>-Ionen.

Die inhomogene Besetzung der Oktaederplätze des Spinells mit V<sup>3+</sup>- und Fe<sup>3+</sup>-Ionen erklärt den auf die Fe<sup>2+</sup>-Ionen wirkenden Feldgradienten. Die Zunahme der Quadrupolaufspaltung sowohl der Fe<sup>2+</sup>- als auch der Fe<sup>3+</sup>-Ionen mit wachsendem O<sub>2</sub>-Partialdruck ist ebenfalls durch die zunehmende Inhomogenität der Oktaederplätze verständlich.

Die Hauptabsorption des Spektrums der bei pO<sub>2</sub> = 10<sup>-9,9</sup> bar hergestellten Probe entsteht durch Fe(III) eines Gliedes der Mischkristallreihe Fe<sub>x</sub>V<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub> mit x nahe 0,67. Die beiden schwachen Absorptionen werden durch noch vorhandenen Spinell verursacht.

## 5. Thermokraft

Alle Proben der bei Sauerstoffpartialdrücken pO<sub>2</sub> > 10<sup>-16,4</sup> bar hergestellten Proben zeigen p-Halbleitung, der Seebeck-Koeffizient ändert sich systematisch mit dem Sauerstoffpartialdruck. Die bei pO<sub>2</sub> ≤ 10<sup>-16,4</sup> bar hergestellten Proben zeigen auf Grund des entstandenen elementaren Eisens metallische Leitung (Abb. 4).

- [1] M. Wakihara und T. Katsura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 3043 (1971).
- [2] M. J. Rossiter, J. Phys. Chem. Solids **26**, 775 (1965).
- [3] A. Wold, D. B. Rogers, R. J. Arnott und N. Menyuk, J. Appl. Phys. **33**, 262 (1966).
- [4] J. D. Lee und D. Schroerer, J. Phys. Chem. Solids **37**, 739 (1976).
- [5] E. Riedel und H. Anik, Z. Naturforsch. **38b**, 1630 (1983).
- [6] E. Riedel, T. Dützmann und N. Pfeil, Z. Naturforsch. **35b**, 1257 (1980).

- [7] W. Kunmann, D. B. Rogers und A. Wold, J. Phys. Chem. Solids **24**, 1535 (1963).
- [8] B. Cros, Bull. Soc. Chim. **5**, 1381 (1976).
- [9] E. Riedel, J. Kähler und N. Pfeil, VIII. Mitt. in Vorbereitung.
- [10] G. Shirane und D. E. Cox, Phys. Rev. **125**, 1158 (1961).
- [11] H. Ino, T. Moriya, F. E. Fujita und Y. Maeda, J. Phys. Soc. Jpn. **22**, 346 (1967).