

# Chemischer Transport fester Lösungen V/Ru/O und V/Os/O

Jörg Arnold, Jörg Feller, Udo Steiner  
Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden (FH)  
Studiengang Chemieingenieurwesen



14. Vortragstagung FG Festkörperchemie und Materialforschung  
24.-26.09.2008 Bayreuth

## Ergebnisse

Untersuchungen zur Löslichkeit von  $\text{VO}_2$  in  $\text{RuO}_2$  und  $\text{OsO}_2$  durch Festkörperreaktionen weisen die Bildung vollständiger Mischkristallreihen  $\text{V}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$  und  $\text{V}_{1-x}\text{Os}_x\text{O}_2$  mit  $0 \leq x \leq 1$  nach [1].

Mittels Chemischer Transportreaktion (CTR) gelingt die Darstellung von Mischkristallen  $\text{V}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$  und  $\text{V}_{1-x}\text{Os}_x\text{O}_2$  mit Kantenlängen bis zu 5 mm in beiden Systemen [1].

## Experimentelles

Die Pulvergemenge wurden aus V und  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit  $\text{RuO}_2$  bzw.  $\text{OsO}_2$  in Abständen von  $\Delta x = 0,1$  hergestellt und in geschlossenen Quarzglasampullen 1 d bei  $400^\circ\text{C}$  und 4 d bei  $950^\circ\text{C}$  in Gegenwart von Jod als Mineralisator getempert.

Der Chemische Transport erfolgte in evakuierten Quarzglasampullen im Temperaturgefälle von  $950^\circ\text{C}$  nach  $850^\circ\text{C}$  für  $\text{V}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$  und von  $900^\circ\text{C}$  nach  $800^\circ\text{C}$  für  $\text{V}_{1-x}\text{Os}_x\text{O}_2$ . Als Transportmittel wurden 50 mg  $\text{HgCl}_2$  je Ampulle verwendet.

## System V/Ru/O

### Ergebnisse der Festkörperreaktion

Existenz einer lückenlosen Mischkristallreihe  $\text{V}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$ ,  $0 \leq x \leq 1$

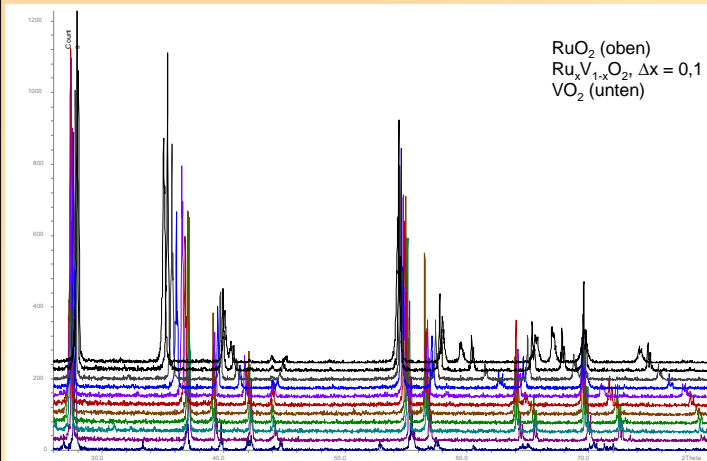


Abb. 1: Röntgenpulverdiffraktogramme

### Rietveld-Verfeinerung der Gitterparameter

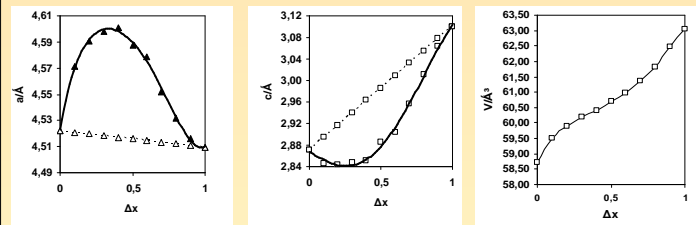


Abb. 2: Gitterparameter und Elementarzellvolumen  $\text{V}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung stimmen mit den Ergebnissen von Reichelt [2] sehr gut überein.

### Ergebnisse des Chemischen Transports

Darstellung von Mischkristallen  $\text{V}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$ ,  $0 \leq x \leq 1$  gelingt i. a. mit höheren Vanadiumgehalten in den abgeschiedenen Kristallen als der Zusammensetzung der Ausgangsbodenkörper entspricht. Die Farbe der Kristalle variiert von metallisch blau (rutheniumreich) nach silbergrau (vanadiumreich). Es werden bevorzugt nadelförmige Kristalle mit bis zu 5 mm Kantenlänge erhalten.

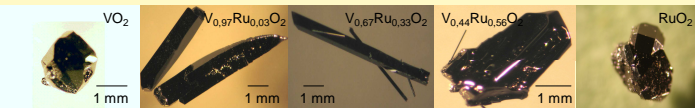
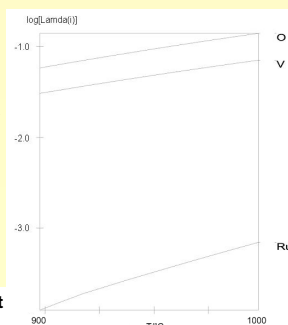


Abb. 3: Mischkristalle  $\text{V}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$

### Modellierung des Transports für $\text{V}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2$

Mit dem Programm TRAGMIN [3] kann auf der Basis thermodynamischer Stoffdaten das Transportverhalten modelliert werden. Das Abreicherungsverhalten von Ruthenium in den Mischkristallen ist eine Folge der geringeren Gasphasenlöslichkeit von Ruthenium im Vergleich zu Vanadium.

Abb. 4: Gasphasenlöslichkeit über  $\text{Ru}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_2$



## System V/Os/O

### Ergebnisse der Festkörperreaktion

• Existenz einer lückenlosen Mischkristallreihe  $\text{V}_{1-x}\text{Os}_x\text{O}_2$ ,  $0 \leq x \leq 1$

• Rietveld-Verfeinerung der Gitterparameter

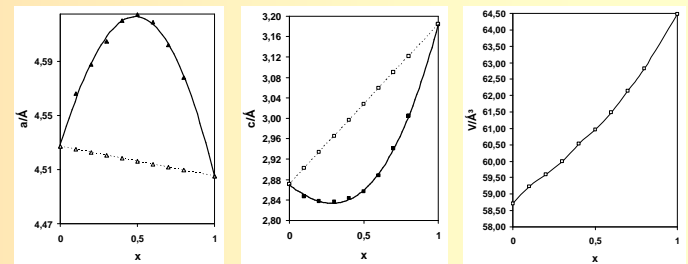


Abb. 5: Gitterparameter und Elementarzellvolumen  $\text{V}_{1-x}\text{Os}_x\text{O}_2$

### Ergebnisse des Chemischen Transports

Die Zusammensetzung der abgeschiedenen Mischkristalle entspricht der Zusammensetzung des Ausgangsbodenkörpers. Die Farbe der Kristalle variiert mit der Zusammensetzung von bronzefarben (osmiumreich) nach silbergrau (vanadiumreich). Es sind Kristalle mit Kantenlängen bis zu 2 mm erhältlich.

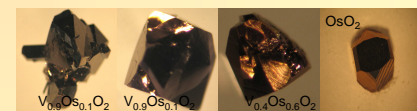


Abb. 6: Mischkristalle  $\text{V}_{1-x}\text{Os}_x\text{O}_2$

### Modellierung des Transports für $\text{V}_{0,5}\text{Os}_{0,5}\text{O}_2$

Aufgrund desselben Betrags der Gasphasenlöslichkeit von Osmium und Vanadium ist die Abscheidung von Mischkristallen mit der Ausgangszusammensetzung zu erwarten.

Aus der Transportwirksamkeit kann die formale Gleichung für die Transportreaktion abgeleitet werden:

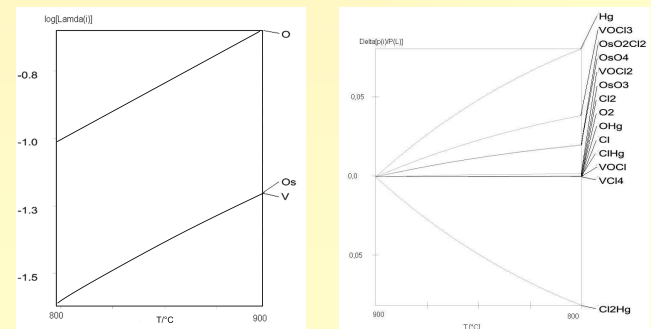
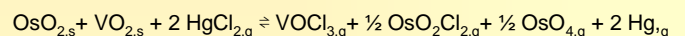


Abb. 7: Gasphasenlöslichkeit (links) und Transportwirksamkeit (rechts) über  $\text{V}_{0,5}\text{Os}_{0,5}\text{O}_2$

## Literatur

- [1] J. Arnold; Diplomarbeit HTW Dresden (2007)
- [2] W. Reichelt; Habilitationsschrift TU Dresden (1991)
- [3] TRAGMIN 4.01; G. Krabbes, W. Bieger, K.-H. Sommer, T. Söhnel IFW Dresden und TU Dresden (1993-95)