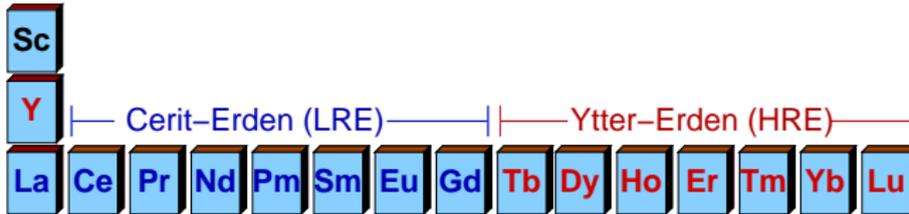


Lanthanoide – Seltene Erden

5. Oxide, Oxidhalogenide und Sulfide



Vorlesung WS 2021/2022



1. Einleitung ✓
2. Atomare physikalische Eigenschaften ✓
3. Chemische Eigenschaften ✓
4. Halogenide ✓
5. Oxide, Oxidhalogenide und Sulfide ▶▶
 - 5.1. Sesquioxide Ln_2O_3 (+III)
 - 5.2. CeO_2 (+ ZrO_2 - Ln -Oxid-Mischkristalle)
 - 5.3. $Ln(+II)$ -Chalkogenide
 - 5.4. Oxidhalogenide
6. Lumineszenz-Materialien
7. Weitere praktisch wichtige Salze mit Oxido-Anionen
8. Metalle und Legierungen
9. Komplexe
10. Weitere anwendungsrelevante Verbindungen

- ① Sesquioxide Ln_2O_3 (+III)
- ② CeO_2 (+ ZrO_2 - Ln -Oxid-Mischkristalle)
- ③ $Ln(+II)$ -Chalkogenide
- ④ Oxidhalogenide
- ⑤ Literatur und Links

Sesquioxide Ln_2O_3 (+III)

- ▶ wichtigste Basis-Verbindungen, gehandelt als 'REO'
- ▶ Rohstoff für die Herstellung praktisch aller weiteren Ln -Verbindungen
- ▶ Produkte ...
 - ... der Verbrennung der Ln -Elemente
 - ... der Calcinierung der Carbonate, Oxalate etc.
- ▶ Wasser-unlöslich
- ▶ in verdünnten Säuren löslich \mapsto basische Rkt.
- ▶ Farben entsprechen denen der freien Atome ($f \mapsto f$ -Übergänge)
- ▶ (sehr) hohe Schmelzpunkte ($\Delta_f H^0(\text{La}_2\text{O}_3) = -1900 \text{ kJ/mol}$)
- ▶ gute Dielektrika (relativ grosse Dielektrizitätskonstanten ϵ)
- ▶ hohe Brechungsindizes n
- ▶ La_2O_3 und Y_2O_3 für viele Massenanwendungen, da günstig
 - La_2O_3 : 1.4 USD/kg
 - Y_2O_3 : 9.6 USD/kg
 - dagegen Pr_2O_3 : 129 USD/kg



La_2O_3



Pr_2O_3



Sm_2O_3



Nd_2O_3

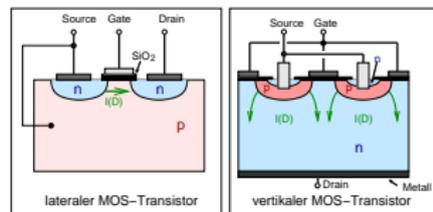
► La_2O_3 : einfache Anwendungen

- Bestandteil von Spezial-Gläsern (La-Flint-Glas)
 - höherer Brechungsindex n und höhere Härte
 - Zusatz von Nd_2O_3 , Pr_2O_3 etc. für farbige Gläser
 - Glasfasern, optische Gläser, Schmuck'steine' (z.B. Swarovski¹)
- Zusatz in W-Elektroden beim Lichtbogenschmelzen

► La_2O_3 (Nd_2O_3 , Sm_2O_3) als Dielektrika

- schwere, aber gut polarisierbare Ionen
- \mapsto relativ grosse Permittivität [$\epsilon_r(La_2O_3) = 30$]
- konstant, auch bei hohen Spannungen/Frequenzen
- gute Stabilität, kleiner T -Drift
- Zusatz in Dielektrika von Kondensatoren (MLCC, multilayer ceramic capacitors) der Klasse
 - 1 mit einfachen Dielektrika wie $TiO_2/Nb/Ta$ -Oxide (niedrige Kapazitäten, z.B. C0G)
 - 2 mit Ferroelektrika wie $BaTiO_3$ (hohe Kapazitäten, z.B. X7R)
- 'high- κ '² Gate Dielektrikum in MOSFETs (bei III-V- und Ge-Halbleitern, auch HfO_2)

Material	Brechungsindex n
Quarz-Glas	1.46
Fensterglas	1.52
La-Flint (N-LAF33)	1.78
CZ (kub. ZrO_2)	2.15
Diamant	2.42
GaN	2.429
Moissanit (SiC)	2.65



- La/Lu-Oxid Interface
- Basics HL-Fertigung

¹ 'Advanced Crystal', ab 2012 Pb-frei, vorher 30 % Pb; ² $\kappa = \epsilon_r$; high relativ zu $\epsilon_r(SiO_2) = 3.9$

► Anwendungen in der heterogenen Katalyse

- als 'Dotierstoff' in Trägern von heterogenen Kats (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2)
- Erhöhung der thermischen Stabilität
- \mapsto Modifizierung der Oberfläche
 - Basizität
 - Hydrophobierung
- \mapsto günstig für Reaktionen organischer Moleküle
- bei metallischen Kats aber auch als aktive Phase \mapsto intermediäre Bildung intermetallischer Phasen ($Ln-Ni$, $Ln-Pt$ etc.)
- gemischte Erdalkali/Typ-C Oxide in Redox-Prozessen (z.B. NO-Zersetzung) (nur bei sehr hohen Temperaturen, s.u. bei CeO_2)

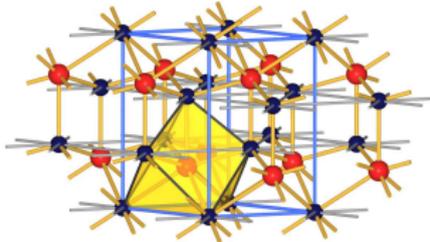
► Y_2O_3 als keramisches Material

- hohe Gitterenergie; Mp: 2325 °C
- Struktur: C-Typ (Bixbyit, Strukturverwandtschaft mit Fluorit/ ZrO_2)
- mit ZrO_2 (Y CZ: Y-stabilized cubic zirconia):
 - Dentalkeramik
 - Brennstoffzellen (SOFC, Kap. 5.2. \Downarrow) und Sauerstoff-Sensoren
 - ...

- Y_2O_3
 - ▶ Struktur: C-Typ (Bixbyit, 2 Y-Lagen)
 - ▶ Wirtsmaterial für Laser
 - $Y_2O_3:Yb^{3+}$ -Laser ($\lambda = 1078$ nm)
 - Einkristalle, aber auch als transparente Keramik
 - ▶ Eu^{3+} -Leuchtstoffe
 - $Y_2O_3:Eu^{3+}$: erster roter Leuchtstoff in CRT/Farbfernsehern
 - 'hypersensitiver' Übergang $^5D_0 \Rightarrow ^7F_2$; $\lambda = 611$ nm (bei $\lambda_{ex} = 263$ nm)
 - $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ analog
- Y_2O_2S
 - ▶ Struktur: A-Typ (nur eine azentrische Y-Lage, PG $3m$)
 - ▶ $^5D_0 \Rightarrow ^7F_2$ intensiver bei niedriger Lagesymmetrie der Eu-Ionen
 - ▶ $Y_2O_2S:Eu^{3+}$: aktueller roter Eu^{3+} -Leuchtstoff; $\lambda = 627$ nm
 - ▶ $Y_2O_2S:Tb^{3+}$: grüner Leuchtstoff (Radarbildschirme); $\lambda = 545$ nm

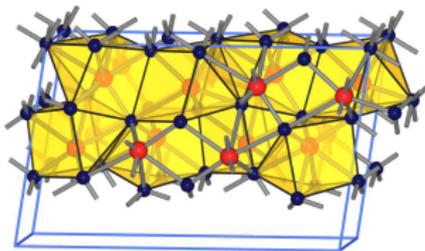
A-Typ ($CaAl_2Si_2$)

- ▶ größere Ln^{3+} -Ionen
- ▶ $Ln = La - Pm$
- ▶ trigonal, $P\bar{3}m1$
- ▶ $CN(Ln)=7$
- ▶ KKP: Oktaeder, einfach überkappt
- ▶ f.c.c. von O^{2-} , stark gestaucht
- ▶ Ln in aufgeweiteten OL
- ▶ S^{2-} in Ln_2O_2S auf 0,0,0



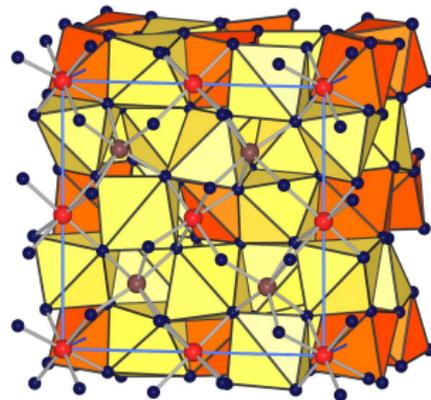
B-Typ

- ▶ mittelgrosse Ln^{3+} -Ionen
- ▶ $Ln = Pm - Lu$
- ▶ monoklin, $C2/m$
- ▶ $CN(Ln)=7$
- ▶ KKP: Oktaeder und trigonale Prismen, jeweils einfach überkappt



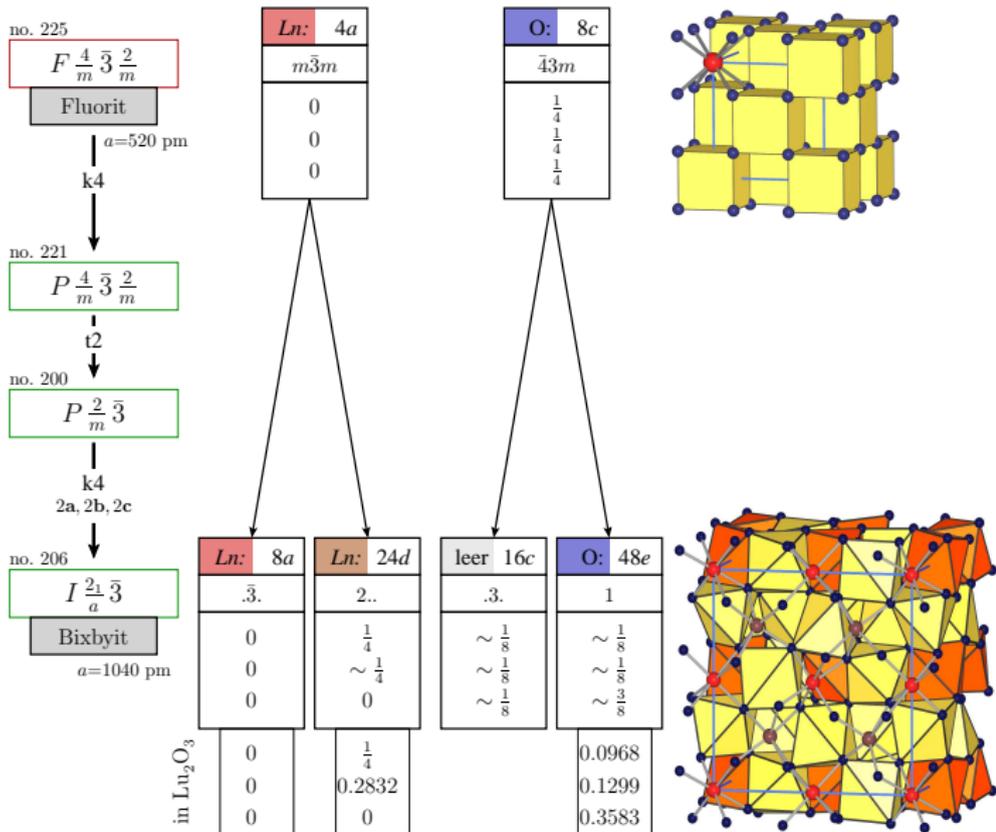
C-Typ (Bixbyit)

- ▶ kleine Ln^{3+} -Ionen
- ▶ $Ln = Eu - Lu, Y, Mn^{3+}$
- ▶ kubisch, $Ia\bar{3}$
- ▶ $CN(Ln)=6$
- ▶ KKP: verzerrte Oktaeder
- ▶ CaF_2 -Defekt-Variante



Strukturverwandtschaft: C-Typ-Sesquioxid/Bixbyit – Fluorit

- ▶ Gruppe-Untergruppe Beziehung ⇒
- ▶ erklärt Oxid-Ionenleitung von CeO_2 (s.u.)
- ▶ erklärt Stabilisierung von CZ durch Y etc. (s.u.)



- ① Sesquioxide Ln_2O_3 (+III)
- ② CeO_2 (+ ZrO_2 - Ln -Oxid-Mischkristalle)
- ③ $Ln(+II)$ -Chalkogenide
- ④ Oxidhalogenide
- ⑤ Literatur und Links

▶ generelle Eigenschaften

- hohe Gitterenergie ($\Delta_f H^0 = -1088$ kJ/mol)
- Mp: 2600 °C (Korund: 2040 °C; ZrO₂: 2715 °C)
- mittlere Mohs-Härte von 'nur' 6.0 (< SiO₂/Quarz, 7)

▶ einfache Anwendungen

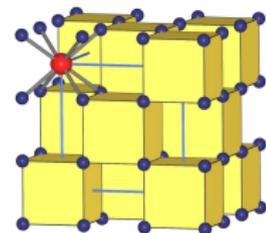
- Zusatz bei Glas-Herstellung/-Recycling
 - ↳ Oxidation von grünem Fe²⁺ zu farblosem Fe³⁺
- Glaspolitur (z.B. bei Linsen oder IR-Filtern)
- als Politur bei 'CMP'-Prozessen in der HL-Herstellung (CMP = chemical-mechanical planarization)
- in W-Elektroden beim Lichtbogenschweißen
- in 'Glühstrümpfen' (mit/statt ThO₂)
- Materialien auf Basis ZrO₂ (Ce-CZ etc.)

▶ elektrische/katalytische HT-Eigenschaften/Anwendungen

- bei höheren Temperaturen ausgedehnte Defektchemie
- ↳ gemischte Ionen/e⁻-Leitfähigkeit
- Anwendungen:
 - Sauerstoff-'Speicher' in Dreiwege-Katalysatoren ↓
 - Komponente in vielen Katalysatoren der industriellen Chemie
 - Elektrodenmaterial in SOFC (solid oxide fuel cells) ↓
 - umfangreiche Forschungsarbeiten in der Elektrokatalyse etc.

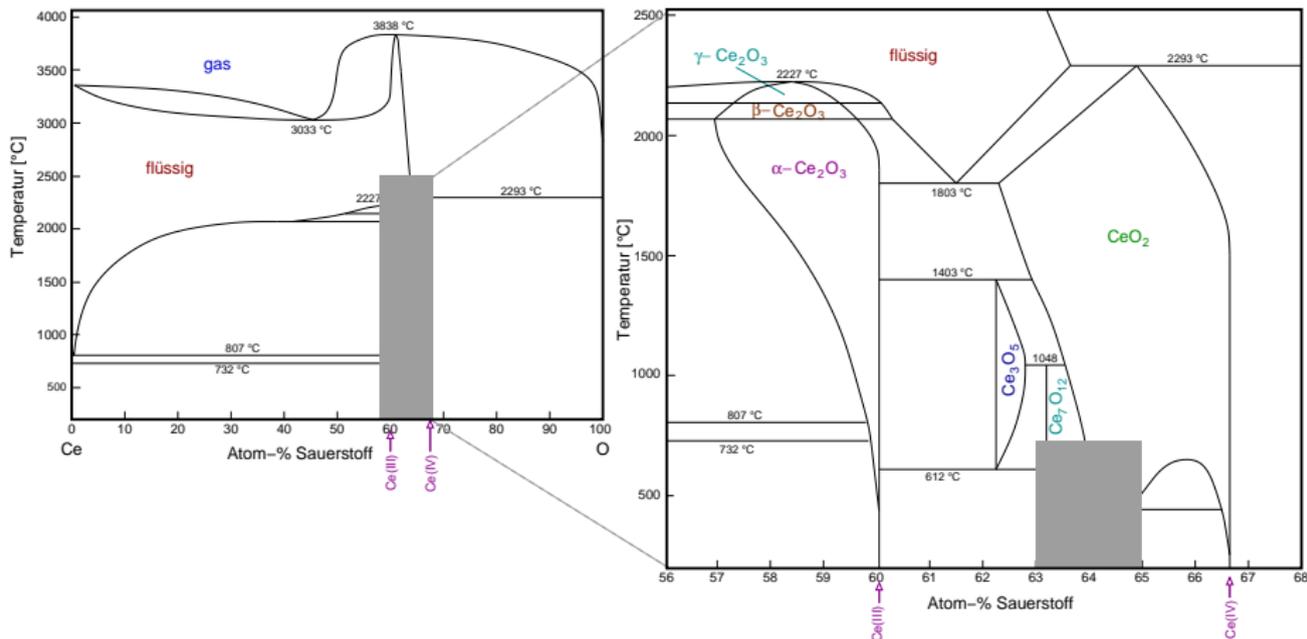


Ampulle mit CeO₂

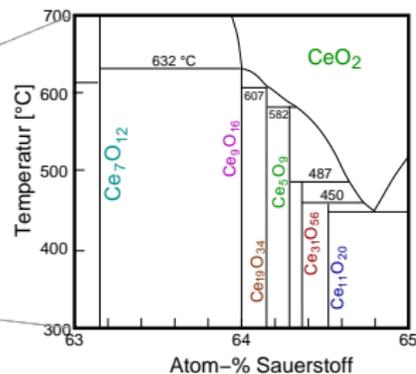
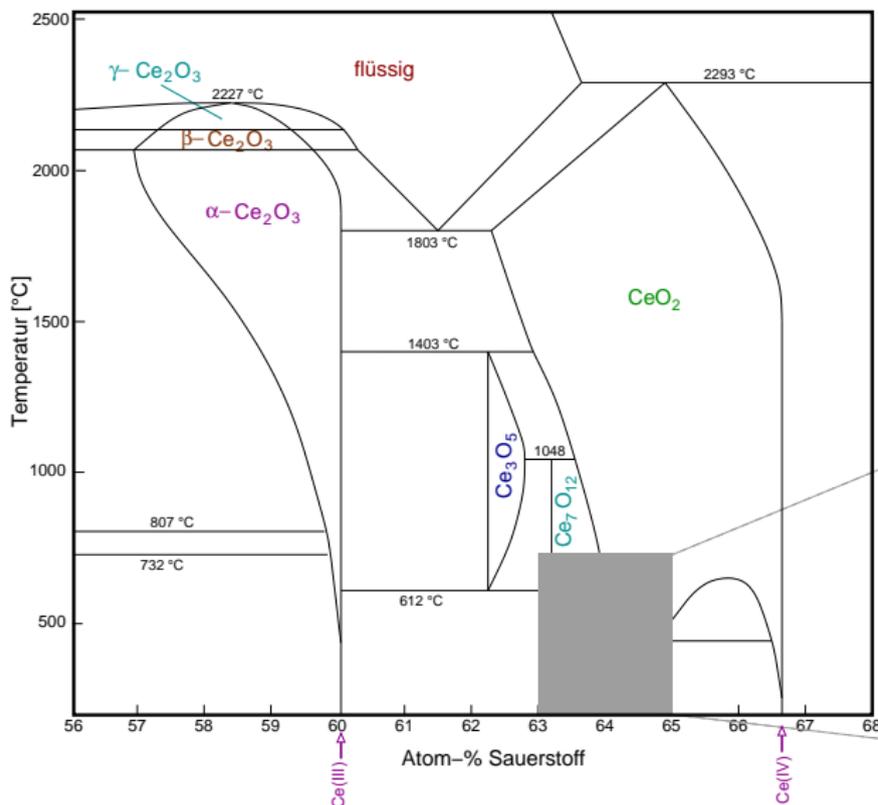


CeO₂ (CaF₂-Typ)

Phasendiagramm Ce-O bzw. CeO₂-Ce₂O₃



Das Phasendiagramm Ce-O (Forts.)



▶ PD Ce–O: > 600 °C ⇔ Oxid-Defekte in CeO₂

▶ ⇔ partielle Reduktion Ce^{IV} → Ce^{III}

▶ 'Freisetzung' von Sauerstoff nach



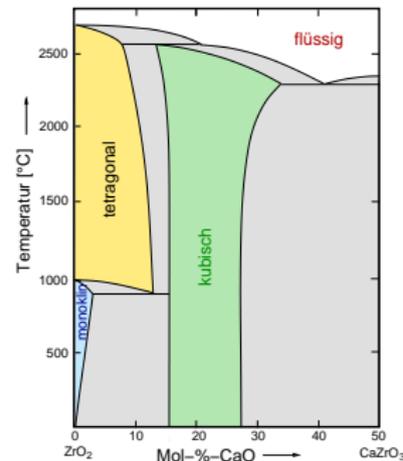
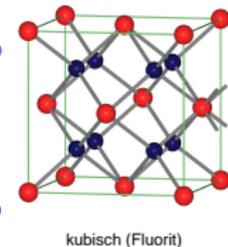
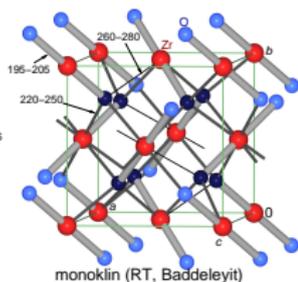
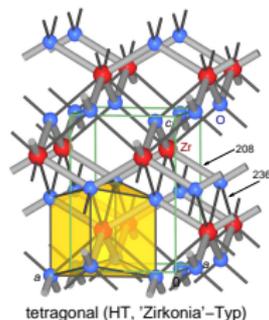
▶ OSC = oxygen storage capacity

Fehlstelle	auf Nichtmetallplatz auf Metallplatz	V_X V_M
Zwischengitter-	-Nichtmetall-Atom -Metall-Atom	X_i M_i
Fremdatom	Y (Nichtmetall) auf Nichtmetall-Platz A (Metall) auf Metall-Platz	Y_X A_M
Ladung der Fehlstelle	neutral positiv, Nichtmetall negativ, Metall	V_X^x bzw. V_M^x V_X^+ V_M^-
geladenes Zwischengitter-	Metall-Atom Nichtmetall-Atom	M_i^+ bzw. M_i^- X_i^+ bzw. X_i^-
freie	Elektronen Löcher	e' h'

KRÖGER-FINK-Notation für Punktdefekte in Metallsalzen MX

- ▶ Dreiwege Katalysator, da 3 Reaktionen bei abweichendem λ nötig
 - ❶ $2\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2$
 - ❷ $\text{C}_m\text{H}_n + (m + \frac{n}{4})\text{O}_2 \longrightarrow m\text{CO}_2 + \frac{n}{2}\text{H}_2\text{O}$
 - ❸ $2\text{NO} + 2\text{CO} \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$
- ▶ bei ❶ und ❷ ($\lambda < 1$, zu fettes Gemisch) \mapsto CeO₂ als 'Sauerstoffspeicher':
 - $\text{CeO}_2 + 2\text{CO} \longrightarrow 2\text{Ce}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2$
- ▶ bei $\lambda > 1$ (mageres Gemisch) \mapsto CeO₂ Rückgewinnung, formal:
 - $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow 4\text{CeO}_2$
- ▶ Ausgleich der periodischen Schwankungen von λ durch CeO₂ (OSC)
- ▶ Betriebstemperatur: 400-900 °C
- ▶ katalytische und Kat-stabilisierende Eigenschaften von gebildeten Ce-Silicaten/Aluminaten und intermetallischen Ce-Verbindungen diskutiert
- ▶ Aufbau
 - Cordierit-Wabenkörper (extrudiert)
 - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Imprägnierung ('Washcoat') \mapsto Erhöhung der Oberfläche
 - + CeO₂-Partikel (meist ebenfalls im 'Washcoat')
 - Imprägnierung mit Pt:Rh (5:1) Salzen

- ▶ Problem für die Anwendung von ZrO₂, z.B. als Oxid-Ionenleiter (Sensoren, Brennstoffzelle etc.)
- ▶ ↦ Polymorphie
 - bis 1440 °C: monokliner Baddeleyit-Typ
 - 1440 bis 2640 °C: tetragonale 'Zirkonia'-Struktur
 - erst > 2640 - 2750 °C: Fluorit-Typ (?)



Phasendiagramm ZrO₂-CaO
(Ausschnitt, schematisch)

- ▶ 'Mischkristalle' mit CaO, CeO₂, Y₂O₃ oder Sc₂O₃
- ▶ ↦ Stabilisierung der kubischen Form (CaF₂-Typ)
- ▶ ↦ gute Oxid-Ionenleiter:
z.B. 8YSZ: 0.01 S/cm; ScSZ: 0.1 S/cm (bei 800 °C)

CeO₂, ZrO₂, Y₂O₃ etc.: Anwendung in Brennstoffzellen/SOFC

- ▶ H₂, aber auch CH₄ etc. als Brennstoff
 - ▶ T ca. 800 °C; U ≈ 1 – 1.5 V
 - ▶ Elektrolyt
 - Redox-inert, guter Oxid-Ionenleiter, elektrischer Isolator, gasdicht
- Mat.: 8YSZ mit 8 % Y₂O₃ stabilisiertes ZrO₂, 9ScSZ, GDC (Gd-dotiertes CeO₂) oder LSGM (LaSrMgGa-Oxid)

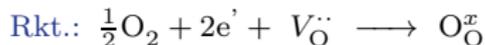
▶ Anode (Brennstoff-Seite)



- guter elektrischer Leiter
- porös (meist Träger/Substrat, bis 1 mm dick)

Mat.: Ni+8YSZ-'Cerment'

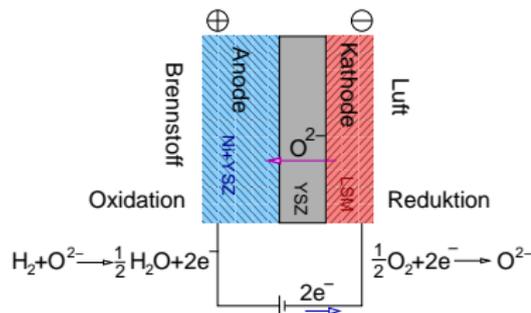
▶ Kathode (Luft-Seite)



- guter elektrischer Leiter
- porös, meist dünn (ca. 10-50 μm)

Mat.: (La,Sr)MnO₃ (LSM) oder LSCF
((La_{0.58}Sr_{0.4})[Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}])

- ▶ verschiedene Bauformen: planar/Filme, Rohre,



Funktionsprinzip der SOFC
(Solid oxide fuel cell)

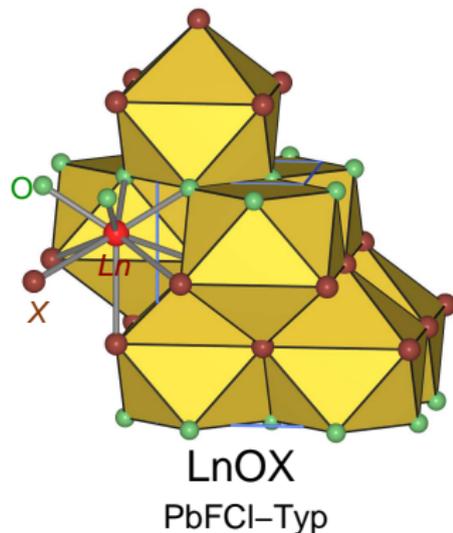
- ▶ SEM-Bild 1
- ▶ SEM-Bild 2
- ▶ Film zu SOFC (Fa. Kyocera)

- ① Sesquioxide Ln_2O_3 (+III)
- ② CeO_2 (+ ZrO_2 - Ln -Oxid-Mischkristalle)
- ③ $Ln(+II)$ -Chalkogenide
- ④ Oxidhalogenide
- ⑤ Literatur und Links

- ▶ bekannt für Eu und Yb sowie Nd und Sm
- ▶ Herstellung: Reduktion der Sesquioxide mit elementarem Lanthanoid
- ▶ alle: NaCl-Typ
- ▶ NdO und SmO: Metalle, DOS ähnlich der Dihalogenide (s. Kap. 4)
- ▶ alle ohne praktische Verwendung

- ① Sesquioxide Ln_2O_3 (+III)
- ② CeO_2 (+ ZrO_2 - Ln -Oxid-Mischkristalle)
- ③ $Ln(+II)$ -Chalkogenide
- ④ Oxidhalogenide
- ⑤ Literatur und Links

- ▶ Oxidhalogenide $LnOX$ für alle Ln und für $X=Cl, Br, I$ bekannt
- ▶ häufige Nebenprodukte bei Arbeiten mit Ln -Halogeniden (Teilhydrolyse der Trihalogenide)
- ▶ Chloride, Bromide und Iodide: alle isotyp \mapsto **PbFCl-Typ**
 - tetragonale 'Schicht'struktur
 - quadratische 4^4 -Netze aus O (kleine Maschenweite, 1 Netz/Elementarzelle bzw. c -Richtung)
 - quadratische 4^4 -Netze aus X (große Maschenweite, 2 Netze/EZ bzw. c)
 - Ln -KKP: einfach überkappte quadratische Antiprismen (CN=7)
- ▶ Anwendung: $LaOCl:Tb^{3+}$ als grüner Leuchtstoff in Bildschirmen
- ▶ dagegen: YOF (CaF_2 -Typ), $YOF:Pr^{3+}$ als Leuchtstoff (cyan)



- ① Sesquioxide Ln_2O_3 (+III)
- ② CeO_2 (+ ZrO_2 - Ln -Oxid-Mischkristalle)
- ③ $Ln(+II)$ -Chalkogenide
- ④ Oxidhalogenide
- ⑤ Literatur und Links

► Web-Links

- Seite zur HL-Technologie, Chipfertigung
- Falstad zu Transistoren etc.
- Kyocera, Film zu SOFC

► weiterführende Literatur

- Review zu CeO_2
- S. Scire, L. Palmisano: Cerium Oxide CeO_2 : Synthesis, Properties and Applications Metal Oxide Series, Elsevier, 2020.

1. Einleitung ✓
2. Atomare physikalische Eigenschaften ✓
3. Chemische Eigenschaften ✓
4. Halogenide ✓
5. Oxide, Oxidhalogenide und Sulfide ✓
 - 5.1. Sesquioxide Ln_2O_3 (+III)
 - 5.2. CeO_2 (+ ZrO_2 - Ln -Oxid-Mischkristalle)
 - 5.3. $Ln(+II)$ -Chalkogenide
 - 5.4. Oxidhalogenide
6. Lumineszenz-Materialien
7. Weitere praktisch wichtige Salze mit Oxido-Anionen
8. Metalle und Legierungen
9. Komplexe
10. Weitere anwendungsrelevante Verbindungen