

# Fokus Analytik

Newsletter der Product Line Analytik

JUNI 2016

## Röntgenpulverdiffraktometrie

# Temperaturabhängige Phasenumwandlung von Kristallen

Für Materialwissenschaftler und Verfahrenstechnikspezialisten, die neue Materialien entwickeln oder den zugehörigen Herstellprozess optimieren, sind genaue Informationen zu den Materialeigenschaften oftmals von entscheidender Bedeutung. Viele Eigenschaften hängen dabei von der kristallinen Struktur des Festkörpers ab. Da diese Parameter aber in vielen Fällen von der Temperatur beeinflusst werden, ist die genaue Kenntnis der kristallinen Struktur bezogen auf die Anwendungstemperatur des Materials bedeutsam.

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (X-ray powder diffractometry, XRPD) liefert in dieser Hinsicht viele Informationen, darunter auch die Kristallitgröße, die Anteile der einzelnen kristallinen Phasen sowie die amorphen Anteile der Materialien. Auch eine temperaturabhängige Charakterisierung der Kristallstruktur ist möglich, wenn Zusatzapparaturen eingesetzt werden.

Diese Temperaturabhängigkeit von Feststoffen zeigt sich klar bei der Untersuchung von Cristobalit. Dieses Mineral weist bei Raumtemperatur eine metastabile  $\alpha$ -Phase auf, die sich bei Temperaturen von ca. 240-275 °C in eine  $\beta$ -Phase umwandelt. Im Diffraktogramm (Röntgenbeugungsdiagramm, s. Abb. 1) erkennt man diese Phasenumwandlung durch den Vergleich der Messungen bei Raumtemperatur und bei 280 °C.

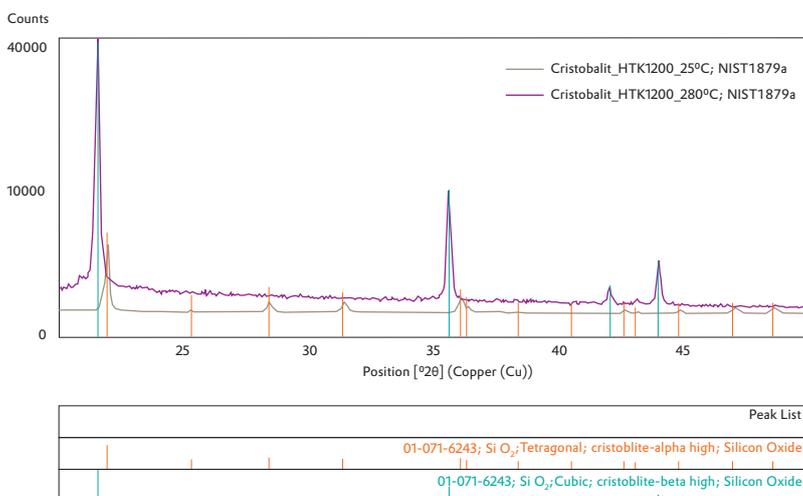


Abbildung 1: Röntgenbeugungsdiagramme eines Cristobalit-Referenzmaterials (SiO<sub>2</sub>), aufgenommen bei Raumtemperatur (graue Linie) und bei 280 °C (deep purple Linie). Cristobalit liegt bei Raumtemperatur als metastabile tetragonale  $\alpha$ -Phase vor; bei höheren Temperaturen wandelt sich diese in eine kubische  $\beta$ -Phase um.

## Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie ist eine etablierte zerstörungsfreie analytische Technik zur Charakterisierung der Kristallstruktur von anorganischen und organischen Stoffen. Die Röntgentechnik ist mehr als 100 Jahre alt. In Erinnerung an die mit dem Nobel-Preis ausgezeichnete wissenschaftliche Arbeit von Max von Laue, in der der dreidimensionale periodische Aufbau der Kristalle mithilfe der Röntgenbeugung bewiesen wurde, wurde 2014 das Internationale Jahr der Kristallographie ausgerufen.

Wenn ein Röntgenstrahl auf ein Atom trifft, wird er an dessen Elektronen gestreut. Liegen die Atome, wie in kristallinen Materialien, periodisch angeordnet vor, so tritt unter einem bestimmten Winkel ( $2\theta$ ) zwischen der Ausfalls- und Einfallrichtung des Röntgenstrahls Interferenz ein (s. Abb. 2). Diese Interferenzbedingung wird durch die Bragg'sche Gleichung beschrieben:

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Üblicherweise wird die gemessene Intensität als Funktion des  $2\theta$ -Winkels im Diffraktogramm dargestellt. Aufgrund der regelmäßigen Anordnung der Atome auf Netzebenen in Kristallen werden in kristallinem Material diskrete Reflexe bei charakteristischen  $2\theta$ -Winkellagen detektiert.

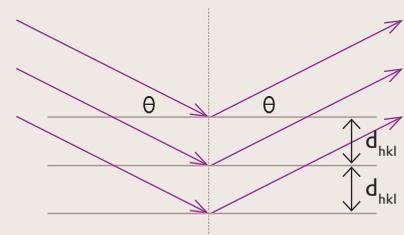


Abbildung 2: Beugung der Röntgenstrahlen auf Netzebenen im Kristall.



Abbildung 3: Röntgenpulverdiffraktometer X'Pert MPD Pro mit angebauter Niedrigtemperaturkammer: geschlossen (links) und Blick hinein mit Probenträger und Probenmaterial (rechts).

▶▶ In den Laboren der Analytik von Evonik stehen unseren Kunden zwei Röntgenpulverdiffraktometer der Firma PANalytical zur Verfügung: CubiX<sup>3</sup> Pharma und X'Pert MPD Pro. Das CubiX<sup>3</sup> Pharma-Gerät ist prädestiniert für routinemäßige XRPD-Analysen von nicht nur pharmazeutischen Proben, während das X'Pert-Gerät sich mit seinem modularen System für komplexere Fragestellungen eignet. Es kann durch die Erweiterung mit zwei unterschiedlichen Temperaturkammern derart umgebaut werden, dass Proben im Temperaturbereich von ca. -10 °C bis +1200 °C analysiert werden können.

Mit der Niedrigtemperaturkammer (s. Abb. 3) können Messungen im Temperaturbereich von -10 °C bis +300 °C an Luft

bzw. bis +450 °C unter Vakuum durchgeführt werden. Das Probenmaterial wird auf einen metallischen Träger aufgebracht und die Heizung bzw. Kühlung erfolgt von unten über einen Heizungs-/Kühlungsblock.

Die Hochtemperaturkammer umfasst den Temperaturbereich von Raumtemperatur bis +1200 °C sowohl an Luft als auch unter Vakuum. Das Probenmaterial, auf einen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger aufgebracht, wird gleichmäßig mittels eines Strahlers aufgeheizt. Die Geräte-Software beider Kammer steuert und protokolliert dabei die Temperatur über ein im Probenhalter eingebautes Thermoelement.

Die Kristallstruktur oder auch der Kristallinitätsgrad (das Verhältnis zwi-

schen kristallinen und amorphen Anteilen) verändert sich bei vielen Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur. Temperaturabhängige XRPD-Untersuchungen können dabei Informationen über Phasenumwandlungen bei erhöhten Temperaturen liefern, wie sie beispielsweise beim Trocknen oder anderen Prozessen in der Produktion vorkommen. Ebenfalls können Umwandlungstemperaturen bzw. Stabilitätsbereiche von Hochtemperatur-Modifikationen neu entwickelter Materialien ermittelt werden. Nicht zuletzt kann man untersuchen, bis zu welchen Temperaturbereichen ein Produkt seine gewünschten Eigenschaften (wie z. B. Katalysatoraktivität) noch behält. ▶▶

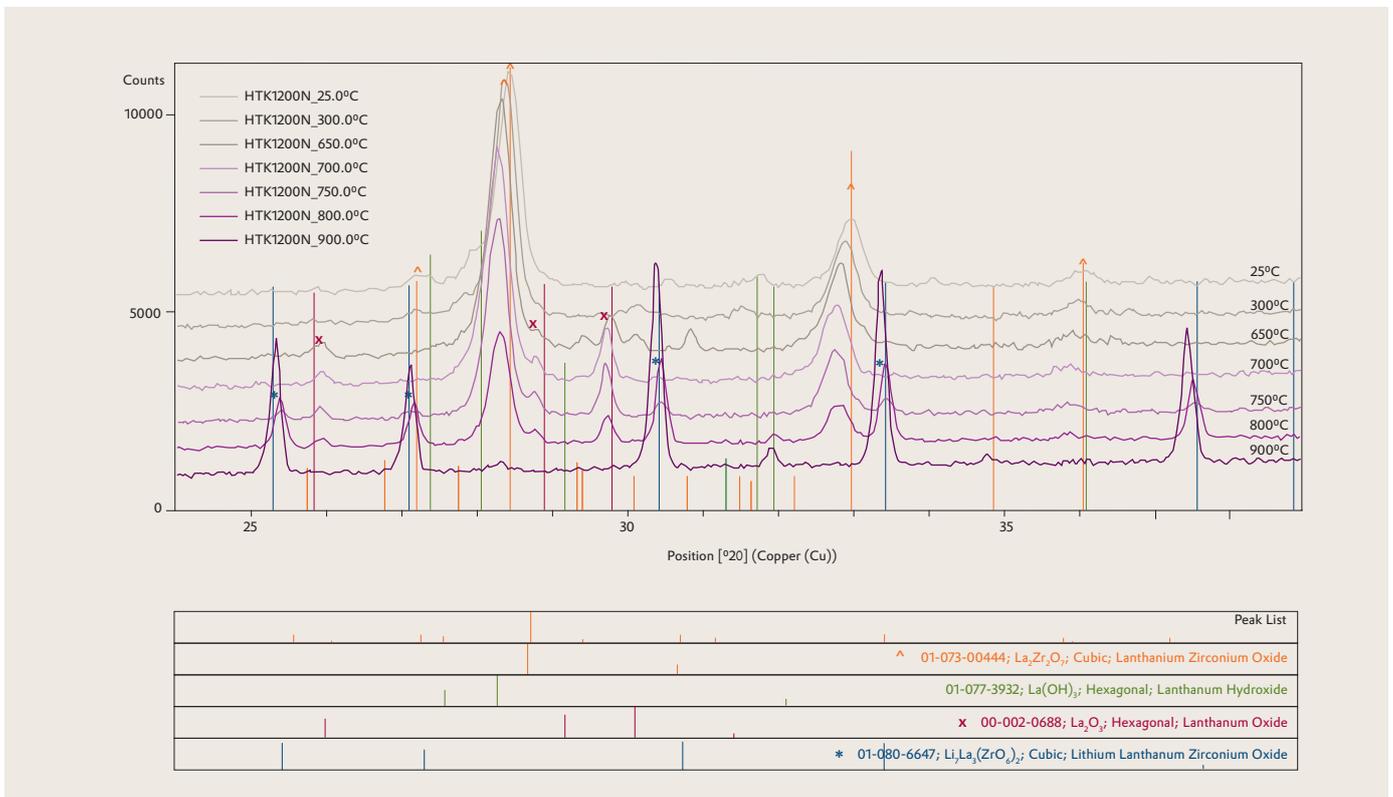


Abbildung 4: Überlagerte Röntgenbeugungsdiagramme von Li<sub>1</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (LLZO), aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen, mit entsprechender Phasenzuordnung. Im Ausgangszustand (hellgraue Linie, 25 °C) wurde eine kubische La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Phase (^) mit Spuren von La(OH)<sub>3</sub> beobachtet. Mit steigender Temperatur ist die La(OH)<sub>3</sub>-Phase umgesetzt und beim weiteren Heizen auf ca. 650 °C ist zusätzlich eine La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase (x) entstanden. Die gewünschte kubische LLZO-Struktur (\*) bildet sich ab etwa 750 °C, während die restlichen kristallinen Phasen allmählich verschwinden.

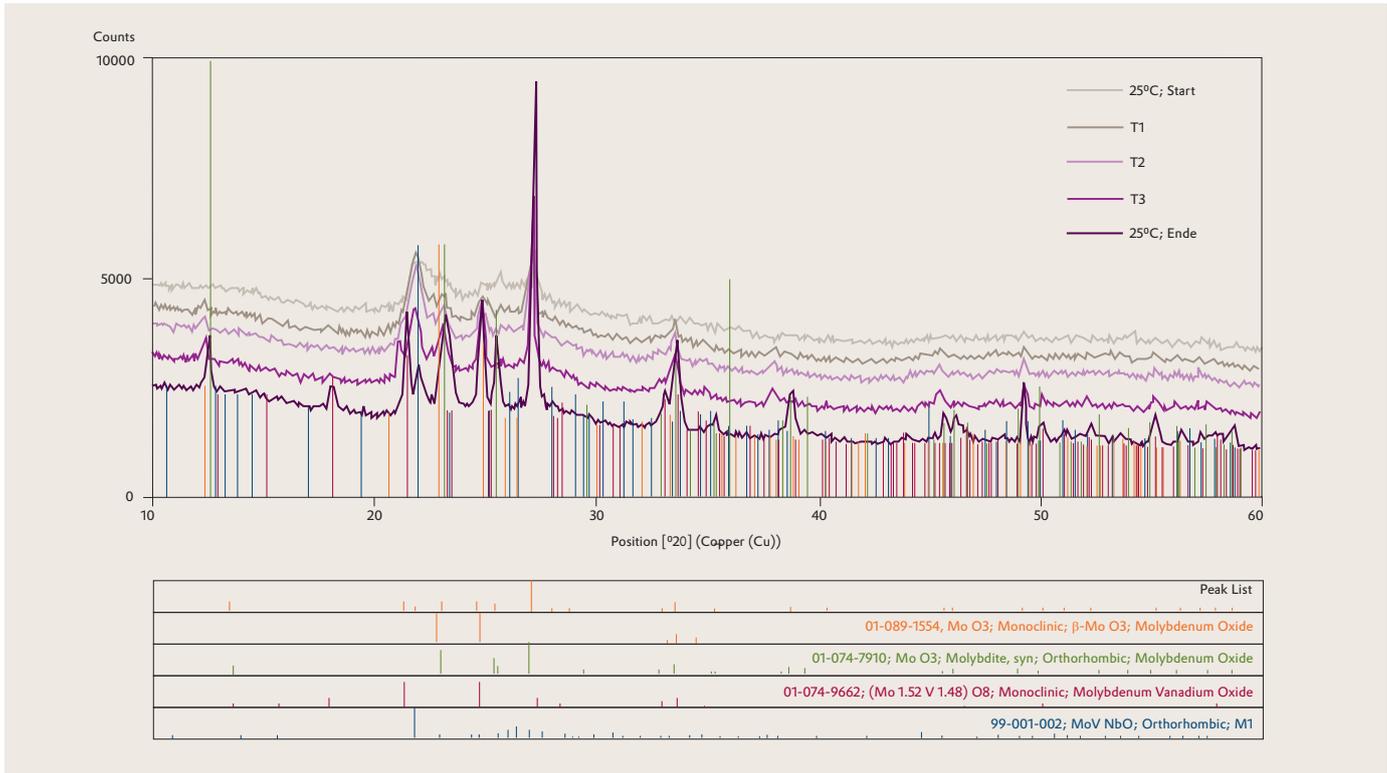


Abbildung 5: Überlagerte Röntgenbeugungsdiagramme eines MoV-Katalysators, aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen. Im Ausgangszustand sind nur sehr schwache Reflexe sichtbar, d.h. das Material ist sehr wenig kristallin (beinahe röntgenamorph). Bei höheren Temperaturen (von T1 bis T3) zeigen die deutlich wachsenden Röntgenreflexe an, dass das Material zu kristallisieren beginnt.

►► Ein Beispiel für eine temperaturabhängige Kristallstrukturcharakterisierung ist in Abb. 4 in Form eines Überlagerungsdiagrammes dargestellt. Hier wurde eine  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -Probe (LLZO) mit Hilfe der Hochtemperaturkammer bei Temperaturen von 25 °C bis 900 °C an Luft gemessen. LLZO ist ein vielversprechendes Material, das als Elektrolyt in Dünnschichtfeststoff-Li-Ionen-Batterien mit bis zu zehnfach höherer Kapazität im Vergleich zu herkömmlichen Li-Ionen-Batterien eingesetzt werden könnte. Man erkennt, dass es sich bei der LLZO-Zielstruktur, die über die gewünschten elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften verfügt, um eine kubische Hochtemperaturphase handelt. Die temperaturabhängige Kristallstrukturcharakterisierung lieferte einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung des Materials.

Ein weiteres Anwendungsbeispiel betrifft die Untersuchung eines MoV-basierten Katalysators an Luft bei unterschiedlichen Temperaturen (s. Abb. 5). Da die Prozesstemperatur jedoch deutlich über Raumtemperatur liegt, sind Kenntnisse über das Verhalten dieses Materials bei erhöhter Temperatur enorm wichtig. In den temperaturabhängigen Kristallstrukturunter-

suchungen wurde nun festgestellt, dass dieses Material zunächst über eine beinahe röntgenamorphe Struktur verfügt. Erst nach starker Erhitzung beginnt das Material zu kristallisieren und die Reflexe im Diffraktogramm werden schärfer. Gleichzeitig verändert sich auch die Phasenzusammensetzung. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bleibt das Material in dem für die katalytische Aktivität unerwünschten kristallinen Zustand.

#### Fazit

Die Analytik von Evonik hat das Einsatzspektrum der Röntgenpulverdiffraktometrie in den letzten Jahren erheblich erweitert, um die vielfältigen Fragestellungen der Kunden noch detaillierter und flexibler beantworten zu können. Zu den neuen Möglichkeiten der XRPD gehören temperaturabhängige Strukturcharakterisierungen im Niedrig- sowie Hochtemperaturbereich. Dadurch können Phasenumwandlungen untersucht und Hochtemperatur-Kristallmodifikationen charakterisiert werden. Unsere Spezialisten ermitteln dabei für Sie die entscheidenden Kenngrößen, wie z.B. die qualitative Zusammensetzung der kristallinen Phasen, quantitative Informationen über

die kristallinen sowie amorphen Phasenteile, Kristallitgrößen und Gitterparameter. Ein hohes Qualitätsniveau aller Untersuchungen ist dabei selbstverständlich.

**Gerne erstellen wir Ihnen für Ihre speziellen Fragen ein individuelles Angebot. Bitte sprechen Sie uns an!**

#### Impressum

**Evonik Technology & Infrastructure GmbH**  
Product Line Analytik

Standort Darmstadt  
Kirschenallee, 64293 Darmstadt

Standort Hanau  
Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau

Standort Marl  
Paul-Baumann-Str. 1, 45772 Marl  
[www.evonik.de/analytik](http://www.evonik.de/analytik)

Kontakt: [analytik@evonik.com](mailto:analytik@evonik.com)

Verantwortlicher: Dr. Matthias Janik

Bilder: Evonik

Stand der Information: Juni 2016