

**Synthese, Charakterisierung und
elektrochemische Eigenschaften nanostrukturierter,
perowskitischer Elektrodenmaterialien**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)**

vorgelegt

**der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden**

von

Dipl.-Chem. Daniela Franke

geboren am 06.11.1982 in Gera

eingereicht am 18.04.2012

Diese Dissertation wurde in der Zeit von Februar 2007 bis Juni 2011 an der
Professur für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Mess- und Sensortechnik
angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Guth

2. Gutachter: Prof. Dr. Hubert Langbein

Tag der Verteidigung: 30.11.2012

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis, Nomenklatur	6
1 Einleitung	8
2 Aufgabenstellung	13
3 Theoretischer Teil	15
3.1 Die Perowskitstruktur	15
3.2 Vorstellungen zur Orbitalbesetzung und Jahn-Teller-Verzerrung	16
3.3 Halbleiter und Defektstruktur	18
3.3.1 Halbleitermechanismen	18
3.3.2 Das Auftreten von Defekten im System $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnB}^{\text{O}_3}$ und Konzepte zur Erklärung	19
3.3.2.1 Elektrische Leitfähigkeit durch Sauerstoffaustausch	20
3.3.2.2 Substitution von Ionen auf den A- und B-Plätzen	21
3.3.2.3 Disproportionierung	23
3.3.2.4 Die Theorie des Doppelaustauschs im System $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	23
3.3.2.5 Erklärung mit Bandstrukturmodellen	24
3.3.2.6 Polaron-Hopping-Mechanismen	25
3.4 Prinzip und Beeinflussung des Mischpotentials	27
3.4.1 Die elektrochemische Doppelschicht	27
3.4.2 Die Begründung des Mischpotentials mit der Butler-Volmer-Gleichung	28
3.5 Synthese perowskitischer Nanomaterialien	34
3.5.1 Fällungssynthesen	35
3.5.2 Matrixbasierte Synthesemethoden	36
4 Experimentelles	39
4.1 Präparation der Pulver	39
4.1.1 Festkörperreaktion	39
4.1.2 Fällungssynthese	39
4.1.3 Aktivkohle-Methode	40
4.1.4 PVA/Sucrose-Methode	43
4.2 Probenpräparation für potentiometrische und impedanzspektroskopische Messungen	45

4.2.1	Volumenmaterialien	45
4.2.2	Beschichtung von YSZ-Substraten aus Dispersion	45
4.2.3	Beschichtung von YSZ-Substraten aus Suspension.....	46
4.2.4	Beschichtung von YSZ-Substraten durch Spin-Coating.....	48
4.3	Probenpräparation für Leitfähigkeitsmessungen	48
4.4	Charakterisierungs- und elektrochemische Messmethoden.....	49
4.4.1	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie	49
4.4.2	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) und Kristallstrukturanalyse	49
4.4.3	XANES-Spektroskopie	50
4.4.4	XPS.....	50
4.4.5	Physisorptionsmessungen nach Brunauer, Emmett und Teller.....	51
4.4.6	Potentiometrie	51
4.4.7	Leitfähigkeit, Sauerstofftitration und Sauerstoffdiffusion	52
4.4.8	Impedanzspektroskopie	55
5	Ergebnisse und Diskussion	56
5.1	Ergebnisse der Präparation und Charakterisierung	56
5.1.1	Festkörperreaktion	56
5.1.2	Fällungssynthese	59
5.1.3	Synthese nach der Aktivkohlemethode	65
5.1.4	Synthese nach der PVA/Sucrose-Methode	72
5.1.5	Charakterisierung der beschichteten Substrate und Presslinge.....	79
5.1.6	Zusammenfassung.....	81
5.2	Bestimmung von Oxidationszuständen anhand von XANES- und XPS-Messungen.....	82
5.2.1	Motivation.....	82
5.2.2	XANES-Spektroskopie – Messungen an Volumenmaterialien	83
5.2.3	XPS – Messungen an Nanomaterialien	85
5.2.4	Zusammenfassung.....	89
5.3	Potentiometrische Messungen zur Bestimmung der Sensitivität gegenüber Stickoxiden und Propylen	90
5.3.1	Motivation.....	90
5.3.2	Potentiometrische Messungen in NO an aus Dispersion beschichteten Substraten.....	92

5.3.3	Potentiometrische Messungen in NO an aus Suspension beschichteten Substraten.....	93
5.3.4	Potentiometrische Messungen in Propylen an aus Suspension beschichteten Substraten.....	97
5.3.5	Potentiometrische Messungen in NO ₂ an aus Suspension beschichteten Substraten.....	99
5.3.6	Zusammenfassung.....	101
5.4	Impedanzspektroskopie.....	105
5.4.1	Impedanzspektroskopie in Stickstoffmonoxid/Sauerstoff-Gemischen.....	105
5.4.2	Vorschlag eines Ersatzschaltbildes	108
5.4.3	Impedanzspektroskopie in Stickstoffdioxid/Sauerstoff- und Propylen/Sauerstoff-Gemischen.....	110
5.5	Leitfähigkeitsmessungen und Sauerstofftitration.....	111
5.5.1	Die Bedeutung von Leitfähigkeitsmessungen an ungesinterten Presslingen aus Nanomaterialien	111
5.5.2	Leitfähigkeit und Sauerstoffaustauschverhalten von La _{0,6} Ca _{0,4} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O _{3±δ} ⁻ , La _{0,6} Ca _{0,4} Mn _{0,8} Fe _{0,2} O _{3±δ} ⁻ und La _{0,75} Ca _{0,25} Mn _{0,5} Fe _{0,5} O _{3±δ} ⁻ -Volumenmaterialien im Hochtemperaturbereich.....	112
5.5.3	Leitfähigkeitsmessungen und Sauerstoffaustausch an Materialien aus der PVA/Sucrose-Methode und der Festkörperreaktion im Vergleich	121
5.5.3.1	La _{0,6} Ca _{0,4} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O _{3±δ}	121
5.5.3.2	La _{0,6} Ca _{0,4} Mn _{0,8} Fe _{0,2} O _{3±δ}	129
5.5.3.3	La _{0,75} Ca _{0,25} Mn _{0,5} Fe _{0,5} O _{3±δ}	138
5.5.4	Leitfähigkeitsmessungen und Sauerstoffaustausch an Materialien aus der Fällungssynthese und Aktivkohlemethode.....	144
5.5.4.1	Fällungssynthese.....	144
5.5.4.2	Aktivkohlemethode	144
5.5.5	Leitfähigkeitsmessung und Sauerstoffdiffusion an gasdichten Presslingen	146
5.5.6	Zusammenfassung.....	147
5.6	Vorstellungen zur Entstehung von Punktdefekten	149
5.6.1	Zuordnung der Ladungsträger.....	149
5.6.2	Besonderheiten der Leitfähigkeit von Nanomaterialien.....	150
5.6.3	Die Leitfähigkeit der Volumenmaterialien im Literaturvergleich.....	152
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	154

7 Anhang	158
7.1 Ergänzung zum Theoretischen Teil – Betrachtung der Erzeugung von Ladungsträgern in Halbleitern	158
7.2 Fotos und REM-Aufnahme	159
7.2.1 Fotos beschichteter YSZ-Substrate.....	159
7.2.2 REM-Aufnahme von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$	159
7.3 Ergänzungen zu den Messungen	160
7.3.1 Ergebnisse der Rietveld-Analysen der XRD von Volumenmaterialien	160
7.3.2 Ergebnisse der Rietveld-Analyse der XRD des $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Nanomaterials (RT bis 1173 K)	162
7.3.3 Ergänzung zur Auswertung der XANES-Spektroskopie – Stöchiometrie der Referenzverbindung $\text{SrFeO}_{3-\delta}$	162
7.3.4 Tabellarische Zusammenfassung der potentiometrischen Messungen in NO , NO_2 und Propylen	163
7.3.5 Leitfähigkeitsmessungen – Ergänzung zu Abschnitt 5.5.3.2	166
7.4 Chemikalienverzeichnis	167
7.5 Kooperationen	168
8 Literaturverzeichnis	169
Versicherung und Erklärung	175

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis, Nomenklatur

A	Fläche, m ²
BET	Brunauer, Emmett, Teller; Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche eines Materials durch Stickstoffadsorption/-desorption
c	Konzentration einer Substanz in Lösung, mol/l
CPE	<u>constant phase element</u> , theoretisches Bauteil zur Beschreibung von realen Elektrodenprozessen in einem Ersatzschaltbild
d	Durchmesser eines Partikels, nm
e	Elementarladung, $1.602 \cdot 10^{-19}$ C
E	Elektrodenpotential
E _A	Aktivierungsenergie, eV
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
F	Faraday-Konstante; $F = 96485.34$ C·mol ⁻¹
I	Stromstärke, A
ICP-OES	<u>inductively coupled plasma optical emission spectroscopy</u> , optische Emissionspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas
j	Stromdichte
j ₀	Austauschstromdichte
K	Gleichgewichtskonstante
k _B	Boltzmann-Konstante, $1.381 \cdot 10^{-23}$ J/K
l	Länge, m
m	Masse, g
n	Stoffmenge, mol
p	Porosität
p(O ₂)	Sauerstoffpartialdruck, Pa
PDF	Powder Diffraction Database
PVA	Polyvinylalkohol
Q	Joulewärme, W·s
R	universelle Gaskonstante; $R = 8.314472$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
REM	Rasterelektronenmikroskop
S _g	spezifische Oberfläche eines Materials, m ² /g
SOFC	<u>solid oxide fuel cell</u> , Brennstoffzelle
IT-SOFC	<u>intermediate-temperature-~</u> , Brennstoffzelle, die bei mittleren Temperaturen arbeitet
t	Zeit, min
T	Temperatur, K

Abkürzungsverzeichnis

U	Spannung, Potential, V
\dot{v}	Volumenstrom, ml/min
XANES	<u>X</u> -ray <u>a</u> bsorption <u>n</u> ear- <u>e</u> dge <u>s</u> tructure, Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie
XPS	<u>X</u> -ray <u>p</u> hotoelectron <u>s</u> pectroscopy, röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie
XRD	<u>X</u> -ray <u>d</u> iffraction, Röntgenbeugung
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid
θ	Beugungswinkel, Grad
μ	Beweglichkeit von Ladungsträgern, $V^{-1} \cdot s^{-1}$
ρ	Dichte, g/cm^3
σ	spezifische Leitfähigkeit, S/cm
φ	Konzentration einer Substanz im Gas, ppm

Nomenklatur

Die untersuchten Materialien wurden nach verschiedenen Methoden und bei unterschiedlichen Präparationsbedingungen dargestellt. Zur Vereinfachung der Beschreibung wurden Bezeichnungen von Verbindungen und Präparationsmethoden nach folgender Nomenklatur vereinfacht.

$La_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{0.8}Ni_{0.2}O_{3\pm\delta}$	LCMN82
$La_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_{3\pm\delta}$	LCMF82
$La_{0.75}Ca_{0.25}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3\pm\delta}$	LCMF55
SG	aus Fällungssynthese
PVA	aus PVA/Sucrose-Methode
C	aus Aktivkohlemethode

Beispiel LCMN82-PVA (600°C, 3h): $La_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{0.8}Ni_{0.2}O_{3\pm\delta}$ aus der PVA/Sucrose-Methode; Pulver bei 600°C für drei Stunden calciniert

1 Einleitung

Perovskite sind in ihren Eigenschaften stark variabel, da sie durch Substitution und Dotierung mit in ihrem Charakter verschiedenen Elementen die Stabilität ihrer Kristallstruktur bewahren. Daraus resultieren zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, die durch gezielte Veränderung der Zusammensetzung hervorgebracht werden können.

Abbildung 1.1 deutet die Einsetzbarkeit von Verbindungen dieses Strukturtyps auf Gebieten der Elektrochemie, der anorganischen und technischen Chemie sowie der Physik an.

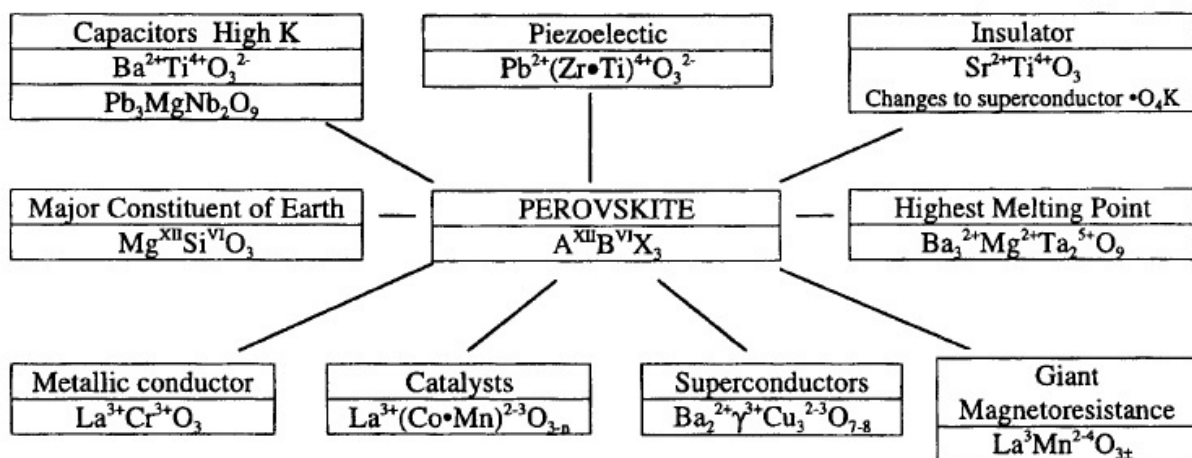


Abbildung 1.1: Technische Anwendungsbereiche und Forschungsgebiete für Perovskite [1]

Zu den vielfältigen akademischen und technischen Anwendungsbereichen gehören die Brennstoffzellen, die Gassensorik, die Katalyse und die Thermoelektrizität. Desweiteren spielen magnetische Eigenschaften, die Verwendung als Varistor, die Sauerstoffpermeabilität [2] und die Supraleitung [3] eine herausragende Rolle. In SOFC werden $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ und $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ aufgrund ihrer Langzeitstabilität bei hohen Temperaturen ($>800^\circ C$) unter oxidierenden Bedingungen, des geeigneten Betrags elektronischer Leitfähigkeit und des zum Elektrolyten YSZ passenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten als Katodenmaterialien genutzt [4]. Alternativ können bei mittleren Temperaturen ($600-800^\circ C$) $(La,Sr)(Fe)O_3$, $(La,Sr)CoO_3$ sowie weitere auf dem A- und dem B-Platz substituierte perowskitische Verbindungen in IT-SOFC eingesetzt werden [4]. Vorwiegend oxidionenleitende Perovskite finden als Elektrolyte Anwendung [4]. In der Gassensorik können perowskitische Oxide abhängig von ihrer Zusammensetzung als sensitive Elektrodenmaterialien für eine Vielzahl anorganischer und organischer Verbindungen wie NO_x , CO und Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden [5-8,98,102]. Thermoelektrische Eigenschaften wurden häufig mechanistisch im Zu-

sammenhang mit der Struktur und Defektchemie [9,52], aber auch für Anwendungen [10] untersucht. Perowskite (z.B. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$) eignen sich zudem als Materialien für Varistoren, da deren Schwellspannung unterhalb von 10 V liegt und sie somit für Anwendungen in der Halbleiterelektronik geeignet sind [11].

Nanomaterialien aller Strukturtypen und Verbindungen zeichnen sich durch das Auftreten neuartiger Eigenschaften aus. In Abbildung 1.2 sind einige Anwendungsgebiete dargestellt, die sich durch das Verwenden von Nanomaterialien bzw. Nanopartikeln zum Teil in neue Richtungen entwickelten.

Besonders erwähnenswert ist das Auftreten der Größenquantisierung bei Partikeln mit Durchmessern unterhalb von 20 nm [12,13]. Die Vergrößerung der Bandlücke bei Halbleitern führt zu neuen optischen Eigenschaften, die sich über die Partikelgröße steuern lassen. Mit reinen und oberflächenmodifizierten CdS-, CdSe-, CdTe- und ZnTe-Nanopartikeln konnte in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser Absorption elektromagnetischer Strahlung in unterschiedlichen Spektralbereichen nachgewiesen werden [14]. Neuartige magnetische Eigenschaften ergeben sich daraus, dass die Weißschen Bezirke die Größe der Nanopartikel annehmen. Daraus resultieren große Werte für die Koerzitivfeldstärke [15]. Die höhere Konzentration aktiver Zentren und Gitterdefekte durch die größere spezifische Oberfläche kann zu erhöhter katalytischer Aktivität führen [15].

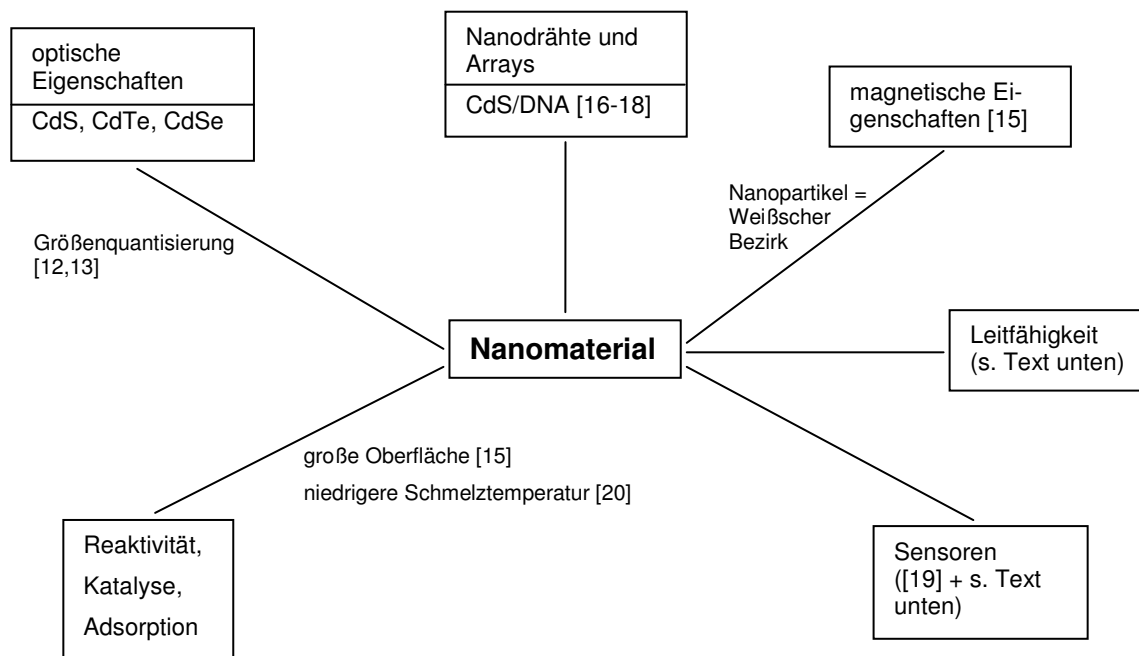


Abbildung 1.2: Übersicht über die Bedeutung von Nanomaterialien in Forschung und Technik

Die Kombination der Anpassung der Perowskitstruktur und -zusammensetzung an einen Anwendungsbereich mit den neuartigen Eigenschaften der Nanomaterialien ist einigen Autoren und Arbeitsgruppen bereits gelungen.

Zyryanov et al. erkannten, dass die Verkleinerung der Partikel zu besseren mechanischen Eigenschaften führt [21]. Sie konnten zeigen, dass nanostrukturierte Materialien bessere Sinterereigenschaften besitzen, d.h., reaktiver bei niedrigeren Temperaturen sind. Durch eine Optimierung des Sinterverfahrens soll eine hohe Mischleitung und die Verwendung der Perowskite in einer katalytischen Membran gewährleistet werden.

Im Bereich der SOFC ist neben der Stabilität in reduzierender Atmosphäre und der katalytischen Aktivität der Brennstoffumsetzung die Größe der elektronischen Leitfähigkeit entscheidend. Von einigen Arbeitsgruppen wurden Elektrodenmaterialien auf der Basis von Nanomaterialien getestet. Serra et al. ergänzten die Katode einer Brennstoffzelle um eine Schicht des nanostrukturierten Elektrodenmaterials $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ [22]. Dadurch werden eine höhere Stromdichte und damit ein geringerer spezifischer Widerstand erhalten. Andere Autoren entwickelten basierend auf Leitfähigkeitsmessungen an den Nanomaterialien $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ [23] und $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.0, \dots, 0.5$) [24] Modelle des Leitungsmechanismus. Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit an nanokristallinem $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ für SOFC-Anwendungen durch Subramania et al. ergibt höhere Leitfähigkeitswerte als vorher dokumentiert [25]. Da die üblichen Arbeitstemperaturen herkömmlicher Brennstoffzellen um 1000°C überwiegend zur Versinterung der Nanopartikel führen würden, sind Nanomaterialien nur für IT-SOFC (intermediate temperature) geeignet.

Untersuchungen nanostrukturierter Sensormaterialien erfolgten überwiegend an eisenhaltigen Perowskitverbindungen. Die Arbeitsgruppe um M. Jiang testete $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{FeO}_3$ ($x \leq 0.3$ bzw. $x \leq 0.5$) potentiometrisch auf Ethanol- und Acetonsensitivität sowie $\text{La}_{0.68}\text{Pb}_{0.32}\text{FeO}_3$ auf das Ansprechverhalten gegenüber Kohlenmonoxid [24,26,27]. Die Dotierung mit Bleiionen bewirkte eine Erhöhung der Sensitivität auf Ethanol und Kohlenmonoxid gegenüber dem undotierten LaFeO_3 -Elektrodenmaterial. Ob die Verwendung von nanostrukturierten Materialien im Vergleich zum Volumenmaterial zusätzlich zu einer Erhöhung der Sensitivität führt, wurde in den genannten Arbeiten nicht beschrieben.

Die Sensitivität nanostrukturierter Elektrodenmaterialien auf NO_x wurde hauptsächlich an LaFeO_3 mit oder ohne Dotierung untersucht. Es wurde nachgewiesen, dass sowohl bei LaFeO_3 - als auch bei $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ -Elektrodenmaterialien eine Verkleinerung der Partikelgröße in den zweistelligen Nanometerbereich zu einer Erhöhung der Sensitivität führt [28,29]. Spezielle NO-Sensoren auf Basis von nanostrukturierten perowskitischen Elektrodenmaterialien wurden bisher nicht beschrieben.

Martynczuk et al. haben für $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ herausgefunden, dass kleinere Partikelgrößen unvorteilhaft für Sauerstofftransportmembranen sind, da die höhere Korngrenzendichte den Sauerstoffdurchtritt, der über das Volumen stattfindet, behindert [30].

Mehrere Autoren weisen darauf hin, dass die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche die katalytische Aktivität steigern kann. Dem gegenüber stehen jedoch die hohen Betriebstemperaturen von Katalysatoren, bei denen insbesondere Nanopartikel agglomerisieren [31]. Zudem kann die Kristallisation bei den niedrigen Calciniertemperaturen zur Herstellung der Pulver unvollständig sein, und somit die Aktivität beeinträchtigen [32]. Für die Systeme $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) mit einer relativ großen spezifischen Oberfläche ($20 \text{ m}^2/\text{g}$) konnte nachgewiesen werden, dass diese Materialien thermisch genügend stabil sind, um für die katalytische Methanoxidation eingesetzt werden zu können [33].

Einige der zitierten Autoren beschreiben lediglich die Darstellung und Elektrochemie von perowskitischen Nanomaterialien ohne einen Vergleich mit den Ergebnissen des Volumenmaterials gleicher Zusammensetzung durchzuführen. Ob eine Verbesserung (z.B. höhere Sensitivität, Leitfähigkeit, katalytische Aktivität) im Vergleich zum Volumenmaterial erreicht wird und welche mechanistischen Unterschiede ggf. dahinter stehen, wird nicht herausgearbeitet. Di Bartolomeo et al. [29] vergleichen die Ergebnisse der Sensortests unter Verwendung nanostrukturierter Elektrodenmaterialien mit Literaturwerten mikrostrukturierter Materialien und stellten dabei eine Verbesserung des Sensorsignals durch Nanostrukturierung fest. Da die Sensortests am Nano- und Volumenmaterial nicht im gleichen Versuchsaufbau stattfanden, kann ein Vergleich der Sensitivitätswerte zu ungenauen Schlussfolgerungen führen. Neben dem Versuchsaufbau können weitere Parameter wie Geometrie und Sinterbedingungen der Substrate die Messergebnisse beeinflussen. Es ist zur Aussage der Auswirkung der Nanostrukturierung und zum Vergleich von absoluten Messwerten nötig, sowohl konventionelle Methoden zur Darstellung von Volumenmaterialien als auch neue Methoden zur Präparation von Nanomaterialien anzuwenden, um diese in demselben Versuchsaufbau untersuchen zu können. Nur auf diese Weise kann ein verlässlicher Vergleich der Messergebnisse und mechanistischen Interpretationen erfolgen.

Aus den oben beschriebenen Erkenntnissen ergeben sich folgende Ziele für die vorliegende Arbeit.

1. Ziel: Darstellung bereits erfolgreich auf ihre NO-Sensitivität untersuchter Verbindungen ($\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$) als Nanomaterialien, um das Anwendungspotential auf diese Weise ausschöpfen zu können

2. Ziel: Vergleichende Charakterisierung und elektrochemische Untersuchungen von Volumen- und Nanomaterialien mit den Schwerpunkten der potentiometrischen Messung in stickstoffmonoxidhaltiger Atmosphäre, Messung der Leitfähigkeit sowie Bestimmung des Sauerstoffaustauschs bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken und Temperaturen

3. Ziel: Goodenough beschreibt, dass Kristallstruktur, Leitfähigkeit und magnetische Ordnung durch Ladungsträgerübertragungsmechanismen über die Orbitale der Übergangsmetall- und Sauerstoffionen zusammenhängen [59]. Prozesse, bei denen Elektronenübergänge eine Rolle spielen, können durch die Kenntnis von (variablen) Oxidationszuständen der Übergangsmetallionen und deren Wechselwirkung mit den benachbarten Sauerstoffionen mechanistisch erklärt werden. Zudem wurde sowohl in eigenen Vorarbeiten als auch in der Literatur [34] ein bevorzugter Leitungstyp mit einer höheren Sensitivität eines perowskitischen Elektrodenmaterials in Verbindung gebracht. Ein weiterer wichtiger Aspekt dieser Arbeit ist es somit, Kenntnis über Oxidationszustände der Übergangsmetallionen zu erlangen, für Nano- und Volumenmaterialien zu vergleichen und bezüglich der Ergebnisse der elektrochemischen Messungen zu argumentieren.

2 Aufgabenstellung

Die Arbeit unterteilt sich in drei Schwerpunkte. Einerseits sollen die Elektrodenmaterialien $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$, die in Vorarbeiten eine hohe Sensitivität gegenüber Stickstoffmonoxid zeigten, als Nanomaterialien dargestellt werden. Ziel ist es, Partikel im Bereich bis 100 nm und die damit verbundenen hohen spezifischen Oberflächen zu erhalten. Die Pulver werden mit typischen Methoden der Materialcharakterisierung untersucht.

Die Materialien sollen auf YSZ-Substrate aufgebracht und in einem potentiometrischen Messaufbau auf ihre Sensitivität gegenüber Stickstoffmonoxid geprüft werden. Dabei wird ermittelt, ob eine Abhängigkeit der NO-Sensitivität von unterschiedlichen Parametern wie Partikelgröße und Schichtdicke besteht. Zum Auftragen der Elektrodenmaterialien auf die YSZ-Substrate werden verschiedene Beschichtungstechniken getestet. Zusätzlich wird die Querempfindlichkeit der Elektrodenmaterialien auf weitere mögliche Abgaskomponenten ermittelt. Dieselben Abhängigkeiten werden zudem impedanzspektroskopisch erfasst.

Der dritte Schwerpunkt umfasst die Messung der Leitfähigkeit und der gleichzeitigen Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie an Presslingen. Zusammen mit Erkenntnissen aus spektrometrischen Messungen zur Bestimmung der Oxidationsstufen sollen Leitfähigkeitsmechanismen und Defektstruktur der Perowskite abgeleitet werden. Idealerweise können Abhängigkeiten der NO-Sensitivität und der Leitfähigkeit mechanistisch mit der Defektstruktur in Verbindung gebracht werden.

Es wurden folgende Methoden und Techniken verwendet:

- Fällungssynthese, Matrix- und Adsorptionsmethoden zur Präparation der Nanomaterialien
- XRD zur Beurteilung der entstandenen Phasen und zur Aufklärung der Kristallstruktur
- REM zur Abbildung der Morphologie der Pulver, Beschichtungen und Presslinge sowie zur Partikelgrößenbestimmung
- EDX zur Ermittlung der Zusammensetzung der Pulver, Beschichtungen und Presslinge
- Physisorptionsmessungen (BET) zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Pulver
- XANES und XPS zur Aufklärung der Oxidationszustände der Übergangsmetallionen

- Beschichtung von YSZ-Substraten mit den Pulvern durch Spin-Coating, Dip-Coating und aus Dispersion
- Messung der Sensitivität gegenüber Stickstoffmonoxid, -dioxid und Propylen im potentiometrischen Messaufbau
- Impedanzspektroskopie in stickstoffmonoxid-, -dioxid- und propylenhaltiger Atmosphäre unterschiedlicher Zusammensetzung zur Untersuchung der Abhängigkeit des Zellwiderstands von der Gaszusammensetzung
- Gleichstromleitfähigkeitsmessungen (Vierpunktmethode) zur Untersuchung von Leitfähigkeitsmechanismen (n- / p-Leitung)
- Gasoulometrie zur Beurteilung des Sauerstoffaustauschs der Materialien bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken

Aus allen Untersuchungen soll ein umfassendes Bild über Morphologie, Kristallstruktur und elektrochemische Eigenschaften der Materialien gewonnen werden. Die Resultate der Messungen an den Nanomaterialien bzw. Materialien mit vergrößerter spezifischer Oberfläche werden mit denen aus Vorarbeiten und aktuellen Untersuchungen an Volumenmaterialien verglichen, um dann auf die Optimierung der Funktionalität schließen zu können.

3 Theoretischer Teil

3.1 Die Perowskitstruktur

Die Perowskitstruktur wurde zum ersten Mal für die Verbindung CaTiO_3 beschrieben, die daraufhin den Trivialnamen „Perowskit“ erhielt. Die allgemeine Summenformel lautet ABO_3 , wobei die A-Position von Kationen der Alkali- oder Erdalkaligruppe bzw. von dreiwertigen Lanthanoidkationen besetzt wird. Auf dem B-Platz befinden sich kleine Übergangsmetallionen. Bei Keramiken ist die Anionenposition mit Sauerstoffionen besetzt. Es gibt jedoch auch Verbindungen, die Sulfid- oder Fluoridionen enthalten [35]. Inzwischen ist bekannt, dass die CaTiO_3 -Struktur eine verzerrte Variante der Perowskitstruktur darstellt. Den idealen Zustand, der in Abbildung 3.1 gezeigt ist, findet man bei SrTiO_3 .

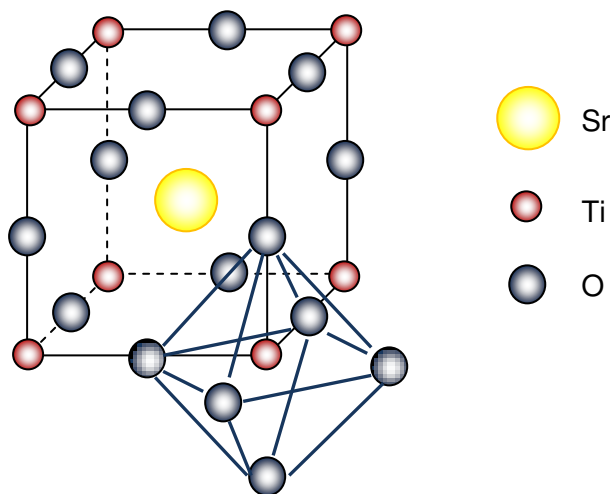


Abbildung 3.1: Die ideale Perowskitstruktur am Beispiel von SrTiO_3

In der Perowskitstruktur sind die B-Kationen oktaedrisch von sechs Sauerstoffionen umgeben. Die somit gebildeten Anionenoktaeder sind eckenverknüpft. Die A-Kationen sind zwischen den Oktaedern derart angeordnet, dass sie deren Dreiecksflächen gegenüberliegen. Verbindungen, die sich in der Perowskitstruktur ausbilden, können verschiedene Kristallstrukturen aufweisen. Dabei besteht eine Abhängigkeit von den Radien der Kationen, die von Goldschmidt in Form eines Toleranzfaktors beschrieben wurden. Dieser berechnet sich anhand der Gleichung (3.1):

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (3.1)$$

wobei r für die Radien der A- und B-Kationen bzw. der Sauerstoffionen steht [36].

Tabelle 3.1 ordnet den Toleranzbereich des Goldschmidt-Faktors den Kristallsystemen zu, die die Perowskitstruktur annehmen kann.

Tabelle 3.1: Zuordnung des Goldschmidtschen Toleranzfaktors zu Kristallsystemen [35,36]

Toleranzfaktor	Kristallsystem
$t > 1$	hexagonal
$0.89 < t \leq 1$	kubisch
$0.80 < t < 0.89$	tetragonal, orthorhombisch

Der Toleranzfaktor ist dabei nur ein Richtwert, da er stark abhängig ist von der Ladung und dem spin-Zustand der Übergangsmetallionen. Diese Abhängigkeit spiegelt sich im Ionenradius wieder, der von Shannon [37] für die meisten Elemente und Ionen sowie deren spin-Zustände tabellarisch aufgeführt wurde. In zahlreichen, insbesondere auf dem A- und B-Platz dotierten Verbindungen sind Oxidations- und Spinzustände der Übergangsmetallionen nicht bekannt, sodass hier nur eine Abschätzung des Toleranzfaktors erfolgen kann. Trotz dieser Einschränkung wurden seit dem systematischen Erfassen des Goldschmidtschen Toleranzfaktors im Zusammenhang mit verschiedenen strukturellen und physikochemischen Materialeigenschaften entsprechende Abhängigkeiten gefunden [1].

3.2 Vorstellungen zur Orbitalbesetzung und Jahn-Teller-Verzerrung

Die Verzerrung der Perowskitstruktur wurde für verschiedene Verbindungen untersucht. Im Folgenden werden strukturelle Erkenntnisse von LaMnO_3 und CaMnO_3 beschrieben, da die auftretenden Effekte Grenzwerte darstellen und verallgemeinert auf andere Perowskite angewendet werden können.

Das Mangan in CaMnO_3 weist d^3 -Konfiguration auf. Das oktaedrische Kristallfeld, das durch die sechs umgebenden Sauerstoffionen erzeugt wird, bewirkt die Aufhebung der Entartung der d-Orbitale in drei energetisch unterhalb des Energieschwerpunktes liegende t_{2g} -Orbitale und zwei energetisch oberhalb liegende e_g -Orbitale. Die Valenzelektronen des Mn^{4+} besetzen die t_{2g} -Orbitale entsprechend Abbildung 3.2 (rot). Auf diese wirken die p-Orbitale der in der planaren Ebene des Oktaeders liegenden Sauerstoffionen gleichmäßig, sodass eine

geringere Jahn-Teller-Verzerrung der Oktaeder resultiert. Im Gegensatz dazu besitzen die Mn^{3+} -Ionen des $LaMnO_3$ ein weiteres Elektron, das eins der beiden e_g -Orbitale besetzt. Da das besetzte Orbital eine andere Wechselwirkung mit den Elektronen der Sauerstoff-p-Orbitale ausübt als das unbesetzte, geht das System durch die Jahn-Teller-Verzerrung in einen energetisch günstigeren Zustand über. Die Sauerstoffoktaeder in $LaMnO_3$ unterliegen einer starken Jahn-Teller-Verzerrung (Abbildung 3.2 (blau)) [38,39].

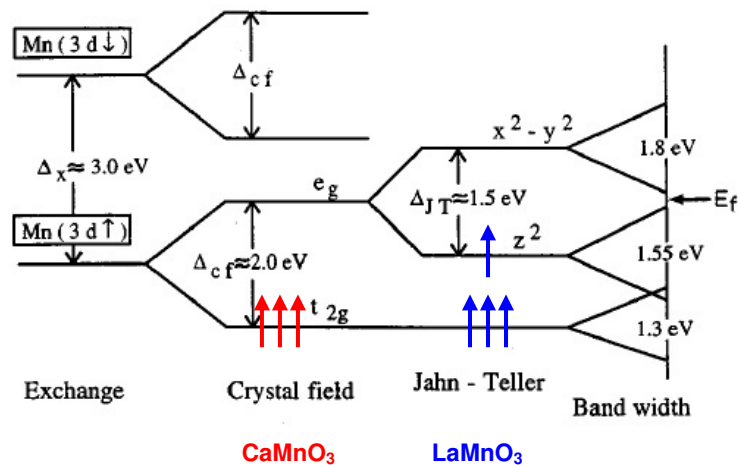


Abbildung 3.2: Entstehung und Begründung der Jahn-Teller-Verzerrung manganhaltiger Perowskite [39]

Die Jahn-Teller-Verzerrung drückt sich in drei Verzerrungsmodi aus, die in Kombination vorliegen. Dadurch ergeben sich drei verschiedene Mn-O-Bindungslängen in $LaMnO_3$ (1.91 Å, 2.19 Å, 1.96 Å). Neben dem Q_1 -Modus ("breathing mode") gibt es den Q_2 -Modus ("basal-plane distortion mode"), bei dem zwei diagonal gegenüberliegende Sauerstoffionen nach außen und die beiden anderen nach innen bewegt werden, und den Q_3 -Modus ("octahedral stretching mode"), bei dem die vier Sauerstoffionen der Oktaedergrundfläche nach innen und die beiden der Oktaederspitzen nach außen verzerrt sind. Die Amplituden dieser Schwingungen betragen 0.08 Å, 0.20 Å und 0.11 Å und führen zu den oben genannten Mn-O-Bindungslängen. Die Q_2 -Schwingung spaltet das e_g -Band am effektivsten, während die anderen beiden Modi kaum einen Beitrag zur Erweiterung der Bandlücke leisten. Die t_{2g} -Bänder werden von den Schwingungen kaum beeinflusst. Die Q_2 -Schwingung muss das Sauerstoffion um mindestens 0.1 Å verschieben, damit in $LaMnO_3$ eine Bandlücke entsteht. [40]

Durch Dotierung von $LaMnO_3$ mit Ca^{2+} -Ionen und der damit verbundenen teilweisen Oxidation des Mn^{3+} zu Mn^{4+} ist das e_g -Band der Verbindung weniger gefüllt. Die lokalisierten Spins

der t_{2g} -Elektronen werden über diese Defekte im partiell besetzten e_g -Band ferromagnetisch gekoppelt. Das bedeutet, dass das partiell besetzte e_g -Band sowohl für Ferromagnetismus als auch für die Leitfähigkeit verantwortlich ist. Die höchste Leitfähigkeit wird bei den ferromagnetischen Materialien $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ mit $0.2 \leq x \leq 0.4$ experimentell festgestellt. [39]

3.3 Halbleiter und Defektstruktur

3.3.1 Halbleitermechanismen

Abbildung 3.3 zeigt die vereinfachte physikalische Erklärung der elektrischen Leitfähigkeit von Halbleitern.

Halbleiter besitzen eine Bandlücke zwischen dem Valenzband, das die Bindungselektronen enthält, und dem Leitungsband, in dem Elektronen nach der Promotion transportiert werden. Die Bandlücke ist typischerweise zwischen 0.5 eV und 3.0 eV groß [41].

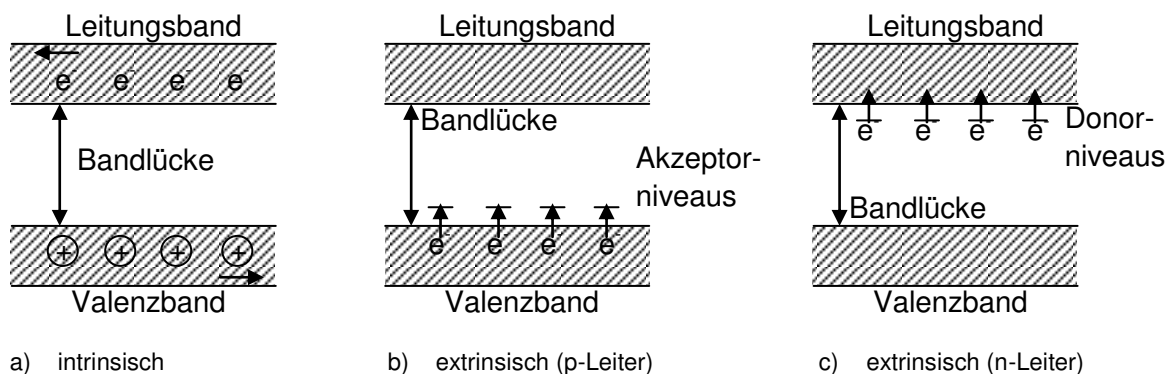


Abbildung 3.3: Bändermodelle intrinsischer und extrinsischer Halbleiter (nach [41])

Es werden intrinsische und extrinsische Halbleiter unterschieden. Die Leitfähigkeit intrinsischer Halbleiter (Abbildung 3.3 a)) ist deutlich temperaturabhängig. Durch die thermische Anregung können die Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband übergehen, womit die Leitfähigkeit, besonders bei höheren Temperaturen gegeben ist. Ein typisches Beispiel für intrinsische Halbleiter ist reines Silicium.

Extrinsische Halbleiter entstehen durch geeignete Dotierung intrinsischer Halbleiter mit Elementen, die Elektronenlücken oder -überschuss in die Struktur einbringen. Dadurch entstehen p- bzw. n-Leiter. Erstere verfügen über diskrete Orbitale, die energetisch geringfügig oberhalb des Valenzbandes liegen (Abbildung 3.3 b)). In mit Gallium dotiertem Silicium können durch Energiezufuhr Elektronen des Siliciums in die Akzeptorniveaus des Galliums über-

tragen werden, wodurch vierfach gebundenes Gallium entsteht [123]. Die zusätzlichen Orbitale können temperaturabhängig bis zur Sättigung weitere Elektronen aufnehmen. Dadurch bleiben Elektronenlücken (Defektelektronen) am Silicium zurück, die die positiven Ladungsträger in p-Leitern darstellen. Im Bindungsmodell kann man sich vorstellen, dass Elektronenpaare aus kovalenten Bindungen „umklappen“ zu Bindungen, die eine Elektronenlücke enthalten, wobei an der Stelle der ursprünglichen Zweielektronenbindungen Elektronenlücken zurück bleiben [42]. Beim Anlegen einer Spannung wandern somit die Defektelektronen in Richtung der negativen Elektrode. Im Gegensatz dazu sind bei n-Leitern Elektronen die negativen Ladungsträger und stehen in Form von Überschusselektronen zur Verfügung. Diese werden durch Dotierung eines Halbleiters mit einem höhervalenten Element (z.B. Dotierung von Si mit As) erhalten. Die zusätzlichen Elektronen halten sich in diskreten Orbitalen, die energetisch unterhalb des Leitungsbandes liegen, auf (Abbildung 3.3 c)). Aufgrund des geringen Abstandes dieser können Elektronen temperaturabhängig bis zur Sättigung in das Leitungsband übertreten und als Ladungsträger zur Leitfähigkeit beitragen. [41]

Bei Perowskiten wird die Variabilität der Oxidationsstufen der Übergangsmetallionen auf dem B-Platz zur Erzeugung von Defekten genutzt. Diese können durch Dotierung auf dem A- und B-Platz sowie durch Sauerstoffein- und -ausbau verändert werden.

3.3.2 Das Auftreten von Defekten im System $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnB}''\text{O}_3$ und Konzepte zur Erklärung

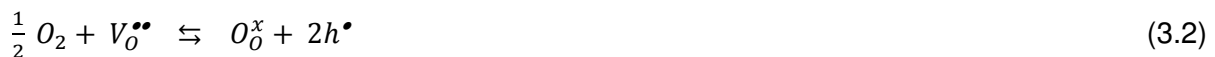
Kristalline Strukturen sind für die Fernordnung von Atomen oder Molekülen und das daraus resultierende Symmetrieverhalten bekannt. In Kristallen können aufgrund der Wechselwirkung von Enthalpie und Entropie Defekte, sogenannte Fehlordnungen von Atomen oder Unterstrukturen, in unterschiedlichem Ausmaß auftreten [43]. Bei Perowskiten können Sauerstofflücken durch das Dotieren mit geeigneten Übergangsmetallionen gezielt erzeugt werden. Aufgrund dessen können Perowskite ionische und elektronische Leitfähigkeit in von der Zusammensetzung abhängiger Präferenz aufweisen. Die Oxidationsstufen der Übergangsmetallionen hängen stark vom Dotierungsverhältnis und den Valenzen der übrigen Elemente ab und haben einen Einfluss auf die physikochemischen Eigenschaften des Materials.

Das System $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ wird seit Jahrzehnten von verschiedenen Arbeitsgruppen mechanistisch untersucht. Zur Erklärung physikochemischer Eigenschaften und Phänomene wurden in dieser Zeit unterschiedliche Modelle entwickelt. Im Folgenden sollen die Erkenntnisse dieser Arbeiten, insbesondere von H.U. Anderson und J.B. Goodenough, aufgeführt werden.

Die beschriebenen Vorstellungen können zu einem gewissen Grad auf die Materialien aus der vorliegenden Arbeit angewendet werden.

3.3.2.1 Elektrische Leitfähigkeit durch Sauerstoffaustausch

Erste mechanistische Beschreibungen undotierter Perowskite, die Lanthan- oder Strontiumionen auf dem A-Platz und Übergangsmetalle der dritten Periode auf dem B-Platz enthalten, stammen aus den fünfziger Jahren des 20. Jahrhunderts. Für $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ wurde ermittelt, dass Sauerstoffionen im Vergleich zur allgemeinen Perowskitstruktur ABO_3 im Überschuss vorliegen. Um die Elektroneutralität zu erhalten, müssen strukturelle Veränderungen erfolgen. Mehrere Autoren haben aufgrund von Röntgen- und Neutronenstreuungsuntersuchungen deshalb die Summenformel $\text{LaMn}_{1-2\delta}^{3+}\text{Mn}_{2\delta}^{4+}\text{O}_{3+\delta}$ vorgeschlagen [44-47]. $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ist prinzipiell ein p-Leiter, d.h., mit steigendem Sauerstoffpartialdruck im Messgas steigt die Leitfähigkeit nach Gleichung (3.2), da Sauerstoffionen in die Struktur eingebaut und damit die positiven Ladungsträger (Defektelektronen h^\bullet) generiert werden.



Zur Gewährleistung der Ladungsneutralität werden dabei Mn^{3+} -Ionen zu Mn^{4+} -Ionen oxidiert. In der überstöchiometrischen Verbindung sind zusätzlich Kationenlücken vorhanden. Sauerstofflücken werden nicht erwartet [48]. Die oben angegebene Summenformel kann als $\frac{3+\delta}{3} \text{La}_{3/(3+\delta)} \square_{\delta/(3+\delta)} \text{Mn}_{(3-6\delta)/(3+\delta)}^{3+} \text{Mn}_{6\delta/(3+\delta)}^{4+} \text{O}_{3.00}$ formuliert werden [44]. Die Mn^{4+} -Ionen tragen die Defektelektronen.

Als n-Leiter weist SrFeO_3 , ebenso wie andere Perowskite der prinzipiellen Summenformel $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ bevorzugt und abhängig von den Präparationsbedingungen Sauerstofflücken auf. Sinkt der Sauerstoffpartialdruck in der Umgebung, so steigt die Leitfähigkeit, da nach Gleichung (3.3)



bei Ausbau von Sauerstoffionen aus dem Kristallgitter Sauerstofflücken zurückbleiben. Zur Ladungskompensation werden geeignete Kationen unter Aufnahme der dabei freiwerdenden

Elektronen reduziert. Diese negativen Ladungsträger begünstigen die Leitfähigkeit, wenn die Bandstruktur dies zulässt (siehe Abschnitt 3.3.2.5). Als Besonderheit tritt bei $\text{SrFeO}_{3-1/n}$ Einphasigkeit nur bei bestimmten Sauerstoffindizes mit $n = 2, 4, 8$ und ∞ auf. Zur Erhaltung der Elektroneutralität werden Fe^{4+} -Ionen anteilig zu Fe^{3+} -Ionen reduziert [49,50].

3.3.2.2 Substitution von Ionen auf den A- und B-Plätzen

Um die Leitfähigkeit zu erhöhen, müssen durch geeignete Dotierung Defekte (Defektelektronen, Überschusselektronen, Kationen- und Sauerstoffleerstellen) erzeugt werden. Dabei können die Ionen des A-Platzes und/oder des B-Platzes substituiert werden. Seltenerdelemente auf dem A-Platz werden meist durch Alkali- bzw. Erdalkalimetalle anteilig ersetzt. Auf dem B-Platz werden überwiegend ein weiteres Übergangsmetall, aber auch zweiwertige Metallionen mit kleinem Ionenradius dotiert. Die resultierenden physikalisch-chemischen Eigenschaften und damit die Anwendungsgebiete (p-/n-Halbleiter, Katalyse, Sauerstoffaustauschmembran, Sensorik usw.) sind abhängig von der Charakteristik der zudotierten Elemente und deren prozentualem Anteil.

Es gibt zahlreiche thermogravimetrische, elektrochemische und röntgenographische Untersuchungen des Oxidations-Reduktionsverhaltens Sr-substituierter Lanthanmanganite bzw. -chromite (p-Leiter) bzw. La-substituierter Strontium-Übergangsmetall-Verbindungen (n-Leiter). In Tabelle 3.2 werden die Mechanismen der Ladungsträger- und Sauerstoffleerstellenbildung sowie die Herleitung der Gleichgewichtskonstanten der Defektbildung gegenübergestellt [51,52].

Aus der postulierten Reaktionsgleichung der Substitution auf dem A-Platz kann über die durch Molenbrüche ersetzten Aktivitäten der Gitterionen und Fehlstellen die Gleichgewichtskonstante der Defektbildung ermittelt werden. Über den Parameter x , der die Veränderung des Sauerstoffindex durch Ein- bzw. Ausbau von Sauerstoffionen beschreibt und vom Sauerstoffpartialdruck und von der Substitutionsreaktion (Gleichgewichtskonstante) abhängig ist, kann auf die Ladungsträgerkonzentration geschlossen werden. Die Kombination der allgemeinen Leitfähigkeitsgleichung ($\sigma = ne\mu$) mit diesen Erkenntnissen ergibt die Gleichungen für die elektrische Leitfähigkeit für p- bzw. n-Leiter.

Aus der letzten Zeile von Tabelle 3.2 ist ersichtlich, dass bei hohem (p-Leiter) bzw. bei niedrigem (n-Leiter) Sauerstoffpartialdruck nur die durch die Substitution hervorgerufene Ladungsträgerkonzentration entscheidend für die Leitfähigkeit ist. Umgekehrt hat der Sauerstoffpartialdruck zusätzlich einen Einfluss. Das Logarithmieren der Leitfähigkeitsgleichung (letzte Zeile der Tabelle 3.2) ergibt eine lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauer-

stoffpartialdruck mit den Anstiegen +1/4 oder -1/4. Diese Werte werden zur Beurteilung der Leitfähigkeitsänderung beim Übergang von 21000 Pa zu einem niedrigeren Sauerstoffpartialdruck herangezogen.

Eine vereinfachte Herleitung der Zusammenhänge ist im Anhang im Abschnitt 7.1 für den Anstieg -1/6 aufgeführt.

Tabelle 3.2: Vergleich der Defektbildung, Gleichgewichtskonstanten und Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck für Sr-dotiertes LaMnO ₃ (p-Leiter) und La-dotiertes SrTiO ₃ (n-Leiter) [51,52] (<i>p/n</i> ... Anzahl der Ladungsträger, <i>e</i> ... Elementarladung, <i>μ</i> ... Beweglichkeit der Ladungsträger, <i>p(O₂)</i> ... Sauerstoffpartialdruck)	
p-Leiter	n-Leiter
<i>Reaktionsgleichung für die Defektbildung</i>	
$La_{1-x}Sr'_yMn^x_{1-y}Mn^{\bullet}_yO_3 \rightleftharpoons$ $La_{1-x}Sr'_yMn^x_{1-y+2x}Mn^{\bullet}_{y-2x}V_{O_x}^{\bullet\bullet}O_{3-x} + \frac{x}{2}O_2$ $2 Mn^{\bullet}_{Mn} + O_0^x \rightleftharpoons 2 Mn^x_{Mn} + V_{O_x}^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2} O_2$	$Sr_{1-y-x}La_yV_{Sr_x}''Ti'_{y-2x}Ti'_{1-y+2x}O_3 + x "SrO" \rightleftharpoons$ $Sr_{1-y}La_yTi'_yTi'_{1-y}O_3 + \frac{x}{2}O_2$ $"SrO" + 2 Ti + V_{Sr}'' \rightleftharpoons Sr + 2 Ti' + \frac{1}{2} O_2$
<i>Gleichgewichtskonstante K der Defektbildung</i>	
$K = \frac{[Mn^x_{Mn}]^2 [V_{O_x}^{\bullet\bullet}]}{[Mn^{\bullet}_{Mn}]^2 [O_0^x]} p(O_2)^{1/2}$ $K \approx \frac{x p(O_2)^{1/2}}{(y - 2x)^2}$	$K = \frac{[Sr] [Ti']^2}{[SrO] [Ti]^2 [V_{Sr}']^2} p(O_2)^{1/2}$ $K \approx \frac{(y - 2x)^2}{x^2} p(O_2)^{1/2}$
<i>Ladungsträgerkonzentration (p und n aus Reaktionsgleichungen)</i>	
$p = y - 2x$	$n = y - 2x$ <p>mit</p> $x = \frac{y p(O_2)^{1/4}}{K^{1/2} + 2 p(O_2)^{1/4}}$
<i>Berechnung der Leitfähigkeit ($\sigma = pe\mu$ bzw. $ne\mu$)</i>	
$\sigma = \left(\frac{e\mu}{4K}\right) p(O_2)^{1/2} \left[\left(8yKp(O_2)^{-1/2} + 1\right)^{1/2} - 1 \right]$ <p>Näherung bei hohem $p(O_2)$: $\sigma = ye\mu$</p> <p>Näherung bei niedrigem $p(O_2)$:</p> $\sigma = e\mu \left(\frac{y}{2K}\right)^{1/2} p(O_2)^{1/4}$	$\sigma = \frac{e\mu y K^{1/2}}{K^{1/2} + 2 p(O_2)^{1/4}}$ <p>Näherung bei hohem $p(O_2)$:</p> $\sigma = \frac{e\mu y}{2} K^{1/2} p(O_2)^{-1/4}$ <p>Näherung bei niedrigem $p(O_2)$: $\sigma = ye\mu$</p>

Analog können dem Material durch Dotierung auf dem B-Platz sowie auf A- und B-Plätzen neue Eigenschaften gegeben bzw. günstige Eigenschaften kombiniert werden. Mittels Substitution durch ein weiteres Übergangsmetallion auf dem B-Platz können weitere Kationen- bzw. Anionenlücken und damit zusätzliche Ladungsträger erzeugt werden. Die Kombination geeigneter Eigenschaften spielt unter anderem bei der Untersuchung geeigneter Elektrodenmaterialien für die SOFC-Anode eine Rolle. So weist beispielsweise $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ eine hohe katalytische Aktivität für die Oxidation von Kraftstoffen auf, ist jedoch unter den reduzierenden Bedingungen auf der Anodenseite thermodynamisch instabil. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3\pm\delta}$ dagegen ist in dieser Gasatmosphäre stabil, weist aber einen großen Polarisationswiderstand auf. Die Kombination beider Materialien zu $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ ergibt einen Kompromiss der negativen Eigenschaften mit dem Optimum der positiven [53].

In ähnlicher Weise kann für die Suche nach geeigneten Katalysatoren und Elektrodenmaterialien für Sensoren in ihrer jeweiligen Atmosphäre sowie für Sauerstoffaustauschmembranen argumentiert werden.

3.3.2.3 Disproportionierung

Das Auftreten von Ladungsträgern kann neben dem Auftreten von Sauerstoffvakanzten auch mit der Disproportionierung von dazu befähigten Kationen erklärt werden.

Besonders deutlich wird dies bei der stöchiometrischen Verbindung LaMnO_3 . Formal dürften hier nur Mn^{3+} -Ionen und damit keine Defektelektronen vorhanden sein. Dennoch wird eine relativ große elektronische Leitfähigkeit von 115 S/cm bei 1220 K festgestellt, die zudem in einem gewissen Bereich unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck, d.h. vom Sauerstoffindex ist. Die partielle Disproportionierung von Mn^{3+} zu Mn^{4+} und Mn^{2+} erklärt das Auftreten von Defektelektronen. Werden beim Erhöhen des Sauerstoffpartialdrucks Sauerstoffionen in die Struktur eingebaut, so werden die Mn^{2+} -Ionen zu Mn^{3+} oxidiert. Die Konzentration der Mn^{4+} -Ionen und damit der Defektelektronen bleibt konstant. [54]

Ähnliches wurde auch zusätzlich zu den in Abschnitt 3.3.2.2 vorgestellten Mechanismen für das System $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{MnO}_{3\pm\delta}$ beschrieben [55].

3.3.2.4 Die Theorie des Doppelaustauschs im System $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Leitfähigkeitsmechanismen perowskitischer Verbindungen können mit Hilfe der Theorie des Doppelaustauschs erklärt werden [39]. Die Chronologie der mechanistischen Modelle wurde von Pickett und Singh in [38] zusammengefasst und soll im Folgenden wiedergegeben wer-

den. Der Doppelaustausch wurde von Zener [56] als Erweiterung der Interpretation von Jonker und van Santen [57,58] beschrieben. Nach Zeners Erklärung geschieht das Elektronen-Hopping über ein zwischen den Manganionen liegendes Sauerstoffion. Dabei geht ein Elektron eines Sauerstoffions auf ein vierwertiges Manganion über, während simultan ein Elektron eines dreiwertigen Manganions auf das benachbarte Sauerstoffion übertragen wird [38].

Zuvor erklärten Jonker und van Santen das Leitfähigkeits- und magnetische Verhalten mit einem sogenannten positiven indirekten Austausch ("positive indirect exchange interaction"), der in diesem System erstmals diskutiert wurde. Dabei soll eine direkte Übertragung der Ladungsträger von Manganion zu Manganion stattfinden, wobei das dazwischenliegende Sauerstoffion unbeteiligt ist [38]. Beide Elektronen müssen den gleichen Spin aufweisen, nämlich den des Orbitals des Sauerstoffions, über den das Hopping verläuft. Die Hundsche Regel besagt ebenfalls, dass die Hopping-Elektronen in den Mn^{3+} - und Mn^{4+} -Ionen parallele Spins aufweisen müssen, damit das Hopping stattfinden kann.

Goodenough beschreibt mit seiner Theorie des „semikovalenten Austausches“ und der Hybridisierung der Mn(d)- und O(p)-Orbitale, dass ein Zusammenhang zwischen magnetischer Ordnung, Kristallstruktur, elektrischer Leitfähigkeit und Curie-Temperatur besteht [59]. Auch Zhang et al. berichten von einer deutlich beobachtbaren Hybridisierung dieser Orbitale. Es treten σ - und π -Bindungen zwischen geeigneten O(2p)- und Mn(3d)-Orbitalen auf. Die σ -Überlappung der O(p)- und Mn(e_g)-Orbitale ergibt bindende und antibindende Zustände, die energetisch weit auseinanderliegen. Die π -Überlappung kann bindend oder nichtbindend sein. Daraus ergibt sich zwischen den O(p_π)- und den Mn(t_{2g})-Orbitalen ein Komplex weiterer Valenzzustände [60,122 Fig.15]. Aufgrund dessen ist der Doppelaustausch über ein vollbesetztes Sauerstoffatom mechanistisch nicht trivial beschreibbar und kann nicht generell die Leitfähigkeit, besonders sehr hohe Werte, begründen [38].

Für den Ablauf des Doppelaustauschs ist ein Mn – O – Mn-Bindungswinkel von 180° erforderlich. Strukturelle Veränderungen, die den Bindungswinkel und die Bindungslänge ändern, beeinflussen den Doppelaustausch [61].

3.3.2.5 Erklärung mit Bandstrukturmodellen

Eine theoretische Abhandlung zur Erklärung der Abnahme der Leitfähigkeit mit der Dotierung von $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ auf dem B-Platz, die auch in Vorarbeiten dieser Arbeit für ähnliche Systeme (Substitution mit Ni, Fe und Co) gefunden wurde, existiert für Verbindungen des Systems $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Fe_yO_3$ ($x = 0.37, 0.53$; $y < 0.2$). Wird $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ mit Eisen auf dem B-Platz

dotiert, so sollte dieses zum Erhalt der Ladungsneutralität dieselbe Oxidationsstufe annehmen wie Mangan. Nach Ahn werden Mn^{3+} - durch Fe^{3+} -Ionen ausgetauscht [61]. Jonker beobachtete ähnliches im System $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ im Bereich $0 < x < 0.85$ [62]. Manganionen liegen hauptsächlich mit der Oxidationsstufe +4 vor. Entsprechend sollte die Leitfähigkeit mindestens genauso groß sein wie die der undotierten Verbindung. Beobachtet wird jedoch eine deutliche Verringerung dieser. Das Bändermodell der Ergebnisse von Banks und Tashima, das von Ahn et al. entwickelt wurde, zeigt, dass die $e_{g\uparrow}$ -Bänder der Mangan- (fast leeres $e_{g\uparrow}$ -Band) und Eisenionen (gefülltes $e_{g\uparrow}$ -Band) kaum überlappen (zu ca. 3 %), da das $e_{g\uparrow}$ -Band des Mangans energetisch höher liegt (Abbildung 3.4, links) [61,63]. Der Doppelaustausch ist somit eingeschränkt.

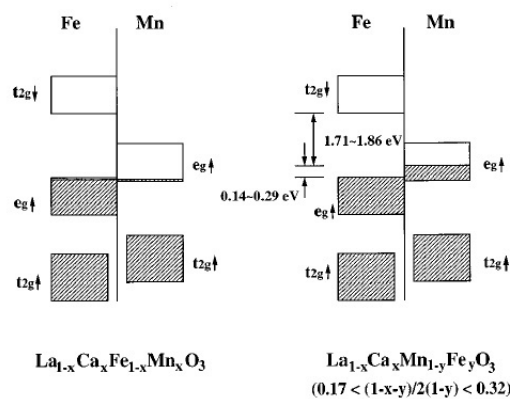


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Bändermodells für eisenhaltige Manganite [61]

(links: 97% Mn^{4+} , hps. Fe^{3+} , <3% Mn^{3+} und Fe^{4+} [63]; rechts: Fe^{3+} und $(1-x-y) \text{ Mn}^{3+}$ in

$\text{La}^{3+}_{1-x}\text{Ca}^{2+}_x(\text{Mn}^{4+}_x\text{Mn}^{3+}_{1-x-y})\text{Fe}^{3+}_y\text{O}^{2-}_3$ [61])

Ahn et al. beobachteten bei den Zusammensetzungen $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x = 0.37$ und 0.53 , $y < 0.2$) das Auffüllen des $\text{Mn-}e_{g\uparrow}$ -Bandes wegen des zusätzlichen Vorliegens von Mn^{3+} -Ionen (Abbildung 3.4 rechts). Aufgrund der vollständig gefüllten Bänder des Eisens fehlen jedoch Akzeptoren für den Doppelaustausch, der somit nur in $-\text{O}-\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}-\text{O}$ -Kettenelementen stattfinden kann [61].

3.3.2.6 Polaron-Hopping-Mechanismen

Sind die Elektronen lokalisiert, wie in überwiegend ionischen Verbindungen, so können durch die Kopplung von Elektronen und Phononen zu Polaronen in realen Kristallen verschiedene Leitungsmechanismen auftreten, die von den im Abschnitt 3.3.1 beschriebenen abweichen. Im Kristall wirken die Ionen auf die Elektronenbeweglichkeit. Der Einfluss des Kristallgitters

ist abhängig von den Elementen, deren Ladung, der Zusammensetzung und dem ionischen Anteil der Verbindung. Es werden der Small-Polaron- und Large-Polaron-Hopping-Mechanismus sowie weitere Formen der Polaronbildung unterschieden. Polarone können mit positiven als auch negativen Ladungsträgern gebildet werden [64]. Eine kurze Abhandlung mit Vergleich findet sich in [64]. Experimentelle und theoretische Untersuchungen werden in [65] am Beispiel des Systems $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ aufgezeigt. Für perowskitische Verbindungen kann bei Vorliegen von Polaronen der Small-Polaron-Hopping-Mechanismus erwartet werden.

Die Kopplung zu Polaronen kann sich über verschieden große Bereiche im Kristall ausdehnen und wird deshalb mathematisch unterschiedlich beschrieben. Die Auswertung der Leitfähigkeit über der reziproken Temperatur erfolgt normalerweise über die Arrhenius-Gleichung (3.4)

$$\log \sigma = -\frac{E_A}{k_B} \cdot \frac{1}{T} + \log \sigma_0 \quad (3.4)$$

Dabei ist E_A die Aktivierungsenergie, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur in Kelvin und σ die Leitfähigkeit.

Zur Einbeziehung des Small-Polaron-Hopping-Mechanismus wird diese entsprechend Gleichung (3.5) verändert, um die gekrümmte Kurve wieder zu linearisieren.

$$\log(\sigma \cdot T^n) = -\frac{E_A}{k_B} \cdot \frac{1}{T} + \log \sigma_0 \quad (3.5)$$

Der Exponent n wird meist als 1 angenommen, kann aber auch beliebig aus $\mathbb{R} > 0$ gewählt werden, um die Messkurve zu linearisieren.

Bei realen Systemen mit einer komplexen Zusammensetzung mit bis zu fünf beteiligten Elementen müssen die beschriebenen Konzepte berücksichtigt werden, um Leitfähigkeitsmessungen auszuwerten und unerwartete Messergebnisse erklären zu können. Infolgedessen ist es nicht trivial, die Defektstruktur einer perowskitischen Verbindung zu bestimmen. Es sind zunächst experimentelle Daten aus der Elektrochemie (elektronische / ionische Leitfähigkeit), Thermogravimetrie sowie Röntgen- und Neutronenspektroskopie nötig. Diese können dann meist in verschiedenen mathematischen Modellen erfasst werden, wie von Poulsen u.a. am System $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{MnO}_{3\pm\delta}$ [55] gezeigt wurde. Berechnungen zu Bändermodellen von

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ wurden von mehreren Arbeitsgruppen durchgeführt [38,60,66].

Im Gegensatz zum gut untersuchten System $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ gibt es wenige experimentell bzw. theoretisch untersuchte, sowohl auf dem A- und B-Platz substituierte Perowskite mit ähnlicher Zusammensetzung wie in dieser Arbeit. Praktisch untersucht wurde die Leitfähigkeit im System $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_{3-\delta}$ [67].

3.4 Prinzip und Beeinflussung des Mischpotentials

3.4.1 Die elektrochemische Doppelschicht

Abbildung 3.5 a) zeigt die elektrochemische Doppelschicht, die sich an der Elektrodenoberfläche in der Umgebung eines Elektrolyten oder des Messmediums ausbildet. Hier ist die Vorstellung des Helmholtz-Modells abgebildet, das von der Ausbildung einer starren, kondensatorartigen Ladungstrennung ausgeht. Weitere Modelle sind das Gouy-Chapman-Modell, das auf der Debye-Hückel-Theorie basiert und das Stern-Modell, das die beiden genannten Modelle zusammenfasst, um eine realistischere Interpretation der Vorgänge an der Elektrode darzustellen.

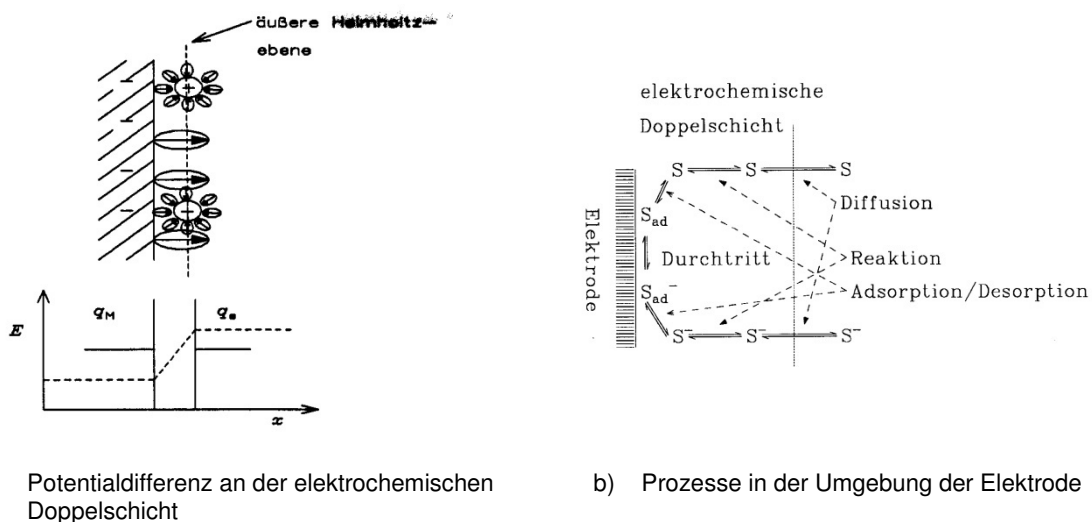


Abbildung 3.5: Potentialbildung und Prozesse an der elektrochemischen Doppelschicht (Helmholtz-Modell) [68]

Wie Abbildung 3.5 b) zeigt, finden an der elektrochemischen Doppelschicht mehrere Prozesse statt, die zu einem elektrisch erfassbaren Signal führen. Der Reaktand muss zunächst zur

Doppelschicht diffundieren und durch diese hindurchtreten. Letzteres ist verbunden mit dem Abstreifen der Solvathülle, die sich in Lösungen um ein Ion oder Molekül ausbildet [69]. Im Anschluss erfolgt nach der Adsorption des Reaktanden an der Elektrodenoberfläche die Reaktion meist durch den Übergang von Elektronen, aber auch durch Einbau von Ionen oder Molekülen in die Kristallstruktur des Elektrodenmaterials [69]. Nach der Reaktion desorbiert das Produkt und diffundiert von der Doppelschicht.

Ähnliche Vorgänge laufen auch an Festelektrolytelektroden unter Beteiligung von Gasen ab. Hierbei unterscheidet man zwischen Elektroden, bei denen sich Gase (meist Sauerstoff) im Elektronenleiter lösen, sodass die Durchtrittsreaktion an der Zweiphasengrenze Festelektrolyt/Elektronenleiter stattfindet und den Elektroden, bei denen keine ausgesprochene Gaslöslichkeit vorhanden ist. Bei ersteren kann sich Sauerstoff physikalisch (z.B. in Silber) oder infolge der gemischten Leitfähigkeit (z.B. Manganite) im Elektrodenmaterial lösen. Bei letzteren findet die Durchtrittsreaktion an der Dreiphasengrenze Festelektrolyt/Elektronenleiter/Gas statt. Dabei kann die Oberflächendiffusion eine Rolle spielen, wie es bei Platin der Fall ist.

3.4.2 Die Begründung des Mischpotentials mit der Butler-Volmer-Gleichung

Die Butler-Volmer-Gleichung beschreibt die Vorgänge an der elektrochemischen Doppelschicht, indem sie das durch die Reaktion entstehende Elektrodenpotential E mit der dabei auftretenden Stromdichte j verbindet. Sie lautet

$$j = j_0 \cdot \left[e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT} \eta} - e^{-\alpha \frac{F}{RT} \eta} \right], \quad (3.6)$$

wobei j_0 die Austauschstromdichte, α der Durchtrittsfaktor und η die Überspannung bezeichnen. F ist die Faraday-Konstante, R die universelle Gaskonstante (Zahlenwerte siehe Abkürzungsverzeichnis) und T die Temperatur.

Die Schlussfolgerungen aus der Butler-Volmer-Gleichung für die Ausbildung des Mischpotentials sind für die gleichzeitige Umsetzung von Kohlenmonoxid und Sauerstoff an einer Dreiphasengrenze Gas/Metalloxid/Festelektrolyt (YSZ) ausführlich untersucht und theoretisch beschrieben worden.

Anstelle der Gleichgewichtseinstellung der Reaktion (3.7)



in der Gasphase findet eine Interaktion an der Dreiphasengrenze Gas/Elektrode/Elektrolyt statt. Dort wird molekularer Sauerstoff aus der Gasphase unter Aufnahme von Elektronen reduziert (Gleichung (3.8)) und in den sauerstoffionenleitenden Elektrolyten (z.B. YSZ) eingebaut. Gleichzeitig findet die Oxidation von CO zu CO₂ an dieser Grenzfläche statt, wobei Sauerstoffionen unter Abgabe von Elektronen aus dem Elektrolyten ausgebaut werden (Gleichung (3.9)). [70]



Miura beschreibt die Entstehung des gemessenen Potentials an CdO- und SnO₂-Elektrodenmaterialien auf einem YSZ-Festelektrolyten mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung für den Fall, dass lediglich der Ladungsdurchtritt innerhalb der elektrochemischen Doppelschicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt [71]. Es gilt dann prinzipiell Gleichung (3.6). Genauer werden für die Teilreaktionen der Sauerstoffreduktion und der Kohlenmonoxidoxidation die Stromdichten

$$j_{\text{O}_2} = j_{0,\text{O}_2} \cdot e^{-\frac{4\alpha_1 F(E-E_{0,\text{O}_2})}{RT}} \quad (3.10)$$

und

$$j_{\text{CO}} = j_{0,\text{CO}} \cdot e^{\frac{2\alpha_2 F(E-E_{0,\text{CO}})}{RT}} \quad (3.11)$$

formuliert. Dabei sind die Austauschstromdichten j_0 beschrieben als

$$j_{0,\text{O}_2} = -B_1 \cdot c_{\text{O}_2}^n \quad (3.12)$$

und

$$j_{0,\text{CO}} = B_2 \cdot c_{\text{CO}}^m \quad (3.13)$$

B_1 und B_2 sind Konstanten, die die Anzahl der ausgetauschten Elektronen, die Faraday-Konstante und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante enthalten [68,69]. Mit n und m werden die Reaktionsordnungen angegeben. Die Konzentrationen der Edukte werden mit c bezeichnet.

Das Mischpotential E_M ergibt sich additiv aus dem Gleichgewichtspotential E_0 ohne Stromfluss und den Beiträgen (Überspannung) der beiden Elektrodenreaktionen (Gleichung (3.14)).

$$E_M = E_0 + m A \ln c_{O_2} - n A \ln c_{CO} . \quad (3.14)$$

Dabei sind

$$E_0 = \frac{RT}{(4\alpha_1 + 2\alpha_2)F} \ln \frac{B_1}{B_2} + \frac{2\alpha_1 E_{0,O_2} + \alpha_2 E_{0,CO}}{2\alpha_1 + \alpha_2} \quad (3.15)$$

und

$$A = \frac{RT}{(4\alpha_1 + 2\alpha_2)F} . \quad (3.16)$$

Die Beträge der Austauschstromdichten der Reduktions- und Oxidationsreaktion sind dabei gleich. Polarisationsmessungen ergaben Übereinstimmungen mit dem Modell, wobei die Sauerstoffkonzentration konstant gehalten und die CO-Konzentration variiert wurde. [71]

Aus dieser Betrachtung der Butler-Volmer-Gleichung unter Annahme des Ladungsdurchtritts als geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes ergibt sich eine logarithmische Beziehung des Mischpotentials zur Konzentration des Analyten.

Garzon et al. fügen diesem Ansatz in [72] ergänzend weitere Modelle unter Annahme anderer geschwindigkeitsbestimmender Prozesse hinzu. Einerseits wird gelegentlich beobachtet, dass das Mischpotential in der Nähe des Gleichgewichtspotentials des Sauerstoffs liegt. Das heißt, dass die Oxidation des Analyten CO mit einer größeren Überspannung abläuft als der von Miura et al. in [71] gefundenen (Fall a)). Andererseits kann der bei den Sensoruntersuchungen häufig verwendete große Sauerstoffüberschuss den Transport des Analyten zur Dreiphasengrenze beeinträchtigen, sodass der Massentransport zur elektrochemischen Doppelschicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (Fall b)). Außerdem kann die mögliche hohe katalytische Aktivität bezüglich der Oxidation des Analyten in Konkurrenz zur

Elektrodenreaktion treten. Dadurch steht eine geringere Analytkonzentration an der Dreiphasengrenze zur Verfügung.

Für den Fall a) wird eine geringe Überspannung bei der Reduktion von Sauerstoff an der Dreiphasengrenze angenommen. Deshalb kann die lineare Näherung der Butler-Volmer-Gleichung zur Beschreibung des Elektrodenpotentials der Sauerstoffreduktion über der Stromdichte genutzt werden. Für diesen Fall wird für den Term in Gleichung (3.6)

$$\frac{F \cdot \eta}{R \cdot T} \ll 1 \quad (3.17)$$

angenommen. Damit können die Exponentialfunktionen als Potenzreihe entwickelt werden. Dem liegt die Festlegung $e^x = 1 + \frac{1}{1!}x + \frac{1}{2!}x^2 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}x^n$ zugrunde. Es ergibt sich durch Vernachlässigen der Terme ab dem 2. Glied

$$j = j_0 \cdot \left[1 + (1 - \alpha) \frac{F \cdot \eta}{RT} + \dots - \left(1 - \alpha \frac{F \cdot \eta}{RT} + \dots \right) \right] \approx j_0 \cdot \frac{F \cdot \eta}{RT}, \quad (3.18)$$

und damit ein linearer Zusammenhang zwischen der Überspannung η und der Stromdichte des Elektrodenvorgangs [69].

Zur Beschreibung der Sauerstoffreaktion kann dann

$$j_{O_2} = j_{0, O_2} \frac{4 F (E - E_{0, O_2})}{RT} \quad (3.19)$$

formuliert werden.

Wird zudem Tafel-typisches Verhalten der CO-Oxidation beobachtet, d.h., liegt das Gleichgewicht der Reaktion (3.9) weit auf der Seite der Produkte, dann kann der Exponentialterm für die Reduktion in Gleichung (3.6) vernachlässigt werden [69]. Der Unterschied zwischen dem Gleichgewichtspotential und dem gemessenen Mischpotential kann in diesem Fall sehr gering sein. Das Einsetzen der Gleichungen (3.12) und (3.13) in die Gleichungen (3.10) bzw. (3.11) ergibt einen logarithmischen Zusammenhang zwischen dem Mischpotential und der CO-Konzentration (Gleichung (3.20)), der häufig beobachtet wird.

$$E_M = E_{0, CO} + \frac{RT}{2\alpha_2 F} \left[\ln \frac{B_1}{B_2} + \ln \frac{4F}{RT} (E_M - E_{0, O_2}) + m \ln c_{O_2} - n \ln c_{CO} \right] \quad (3.20)$$

Im Falle der diffusionsbestimmten Oxidationsreaktion von CO (Fall b)) wird anstelle von Gleichung (3.11) die Gleichung (3.21) benutzt.

$$i_{CO} = 2FAD_{CO} \frac{c_{CO}}{\delta} \quad (3.21)$$

Dabei beschreibt D_{CO} den Diffusionskoeffizienten von CO und δ die Dicke der Diffusionsschicht.

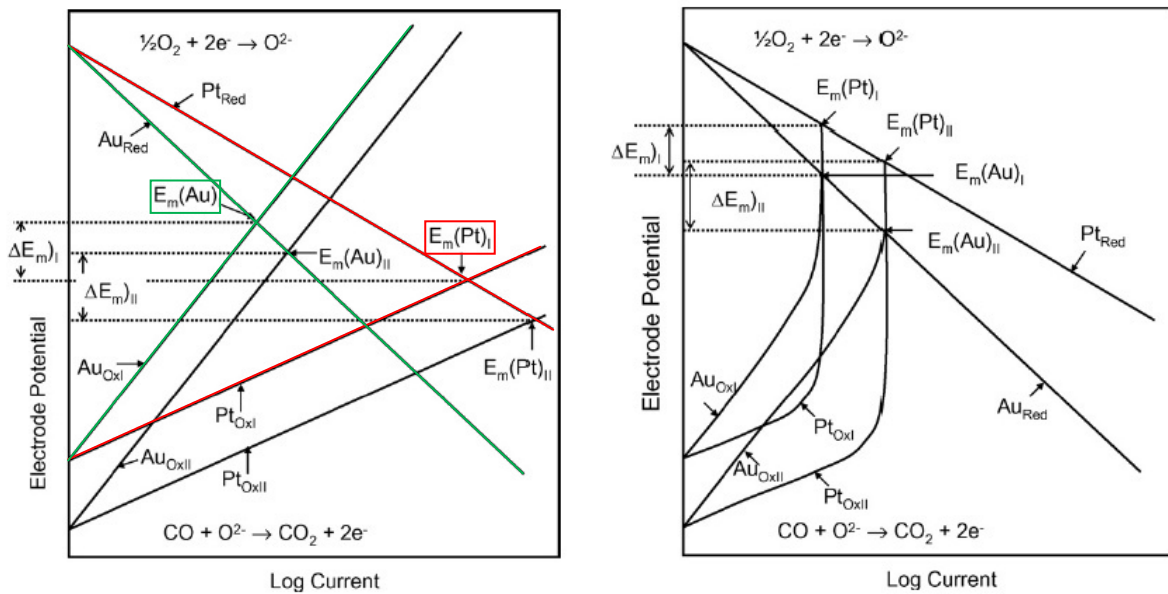
Kombiniert man den linearen Ansatz der Butler-Volmer-Gleichung für die Sauerstoffreduktion mit Gleichung (3.21), ergibt sich

$$E_M = E_{0,O_2} - RT \frac{AD_{CO}c_{CO}}{2B_1\delta c_{O_2}^m} \quad (3.22)$$

Wie in Gleichung (3.22) zu erkennen ist, ergibt sich in diesem Fall ein linearer Zusammenhang des Mischpotentials mit der CO-Konzentration, der von Garzon et al. in [72] für das System Pt/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}/Au für geringe CO-Konzentrationen gefunden wurde und der auch in dieser Arbeit eine Rolle spielt.

Fergus beschreibt in seinem Review von 2007 [70] die Entstehung des Mischpotentials an Elektrodenmaterialien auf Festelektrolyten in CO/O₂-haltiger Atmosphäre unterschiedlicher Konzentrationen. Dabei werden die beiden Grenzfälle der Butler-Volmer-Betrachtung, nämlich das Verhalten der Mischpotential-Stromdichte-Kurven bei kleiner und bei großer Überspannung, betrachtet.

Die Abbildungen 3.6 a) und b) zeigen die Verläufe der Polarisationskurven der Metalle Gold und Platin bezüglich der Sauerstoffreduktion und der Kohlenmonoxidoxidation. In Abbildung 3.6 a) sind die Kurvenverläufe unter Annahme der Gültigkeit der Butler-Volmer-Gleichung (3.6) für die beiden Reaktionen (3.8) und (3.9) dargestellt. Bei der Reduktionsreaktion sinkt die Überspannung mit steigender Stromdichte linear. Bei der Oxidationsreaktion wird das umgekehrte Verhalten beobachtet. Da die Elektronen der Reduktionsreaktion durch die Oxidationsreaktion verbraucht werden, finden die Prozesse bei der gleichen Stromdichte statt. Dort sind im Polarisationsdiagramm Schnittpunkte der Polarisationskurven zu finden. Die rot gekennzeichneten Kurven stellen dieses Verhalten bei der Verwendung einer Platinelektrode dar.



- a) Kurvenverlauf nach Butler-Volmer unter Berücksichtigung des Ladungsdurchtritts als geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes
- b) Kurvenverlauf nach Butler-Volmer mit zusätzlichen Überspannungseffekten der CO-Oxidation an der Elektrode

Abbildung 3.6: Polarisationskurven der O₂-Reduktion und der CO-Oxidation nach Fergus [70] (OxI ... Oxidation bei niedriger CO-Konzentration; OxII ... Oxidation bei höherer CO-Konzentration; Red ... Reduktion; E_m ... Mischpotential)

Die Überspannung am Schnittpunkt der Polarisationskurven wird als Mischpotential E_M bezeichnet. Da sich die Polarisationskurven verschiedener Elektrodenmaterialien und somit auch die Mischpotentiale in der gleichen Gasatmosphäre unterscheiden, kann die Kombination zweier Materialien in Form von Elektroden im symmetrischen Messaufbau genutzt werden. Verwendet man Gold (grün) und Platin (rot) als Elektrodenmaterialien, so finden sich die Mischpotentiale bei gleicher Gaskonzentration in der schematischen Darstellung von Fergus in Abbildung 3.6 a) bei unterschiedlichen Werten. Die dabei entstehende Mischpotentialdifferenz ΔE_M wird über der Konzentration des Analyten ausgewertet.

Fergus weist darauf hin, dass anstelle der Stromdichten eher die Stromstärke für den Wert des Mischpotentials entscheidend ist. Entsprechend sind die x-Achsen der Diagramme in Abbildung 3.6 mit der logarithmierten Stromstärke bezeichnet.

Ein Sonderfall ist in Abbildung 3.6 b) dargestellt. Bei einer oder beiden Elektrodenreaktionen (3.8) und (3.9) können höhere Überspannungen auftreten als nach Gleichung (3.6) erwartet wird. Im abgebildeten Polarisationsdiagramm wird dies für die CO-Oxidation betrachtet. Besonders bei geringen CO-Konzentrationen kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusionsprozesse des Analyten zur Dreiphasengrenze begrenzt werden. Für die CO-Oxidation ergibt sich der in Abbildung 3.6 b) dargestellte Verlauf der Polarisationskurve. Die Kurven der

Oxidation und Reduktion schneiden sich dann bei niedrigeren Stromstärken bzw. Stromdichten, sodass das Mischpotential in der Nähe des Gleichgewichtspotentials des Sauerstoffein-/ausbaus liegt. Die Mischpotentialdifferenz entsteht analog zur oben für Abbildung 3.6 a) beschriebenen, ist im Vorzeichen jedoch verschieden. Der Grenzstrom ist in der Abbildung für beide Metalle bei gleicher CO-Konzentration gleich. Es können jedoch auch verschiedene Grenzströme bei den genannten Bedingungen auftreten. Zudem kann auch die Reduktionsreaktion bei geringer Sauerstoffkonzentration im Messgas diffusionsabhängig sein. In beiden Fällen ändern sich das Mischpotential und die Mischpotentialdifferenz.

Der Verlauf der Polarisationskurven bezüglich der anodischen und katodischen Reaktion sowie die Symmetrie/Asymmetrie um den Punkt $I = 0$ ist generell abhängig von den Werten der Austauschstromdichte j_0 und des Durchtrittsfaktors α [68].

Die hier beschriebenen mathematischen Ausführungen können erfahrungsgemäß auch auf die Reaktion mit NO und Sauerstoff an der Elektrode angewendet werden.

Ein weiteres Konzept zur Erfassung eines konzentrationsabhängigen Potentials stellt die Gleichgewichtselektrode dar. Das Konzept wurde ausführlich u.a. von Lu et al. [73] hergeleitet und in [74] vergleichend mit der Mischpotentialbildung dargestellt. An dieser Stelle soll aus Gründen der Relevanz auf eine detaillierte Darstellung der Zusammenhänge verzichtet werden.

3.5 Synthese perowskitischer Nanomaterialien

Eine konventionelle Methode zur Darstellung von Perowskiten ist die Festkörpersynthese. Dazu werden entsprechende binäre Oxide bzw. Carbonate vermischt und bei höheren Temperaturen (meist $>1000^\circ\text{C}$) behandelt. Aufgrund der geringen Kontrollierbarkeit der Partikelgrößen der Ausgangsstoffe und der mechanisch begrenzten Homogenisierbarkeit der Eduktgemische können die resultierenden Materialien Partikelgrößen im Mikrometerbereich sowie sehr breite Partikelgrößenverteilungen aufweisen [75-77].

Bei nasschemischen Methoden werden die Edukte zunächst in einem Medium gelöst. Damit besteht hier die Möglichkeit der Vermischung im molekularen Bereich [75,77]. Daraus kann geschlossen werden, dass die benötigten Reaktionstemperaturen niedriger gehalten werden können als bei einer Festkörperreaktion, da die Diffusionswege der Ionen bzw. Moleküle kürzer sind. Bei der Festkörperreaktion sind diese länger. Die Mobilität der Ionen ist dann erst bei höheren Temperaturen ($>1000^\circ\text{C}$) ausreichend, um einen Stoffaustausch über Korngren-

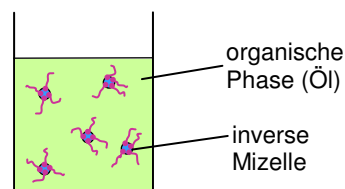
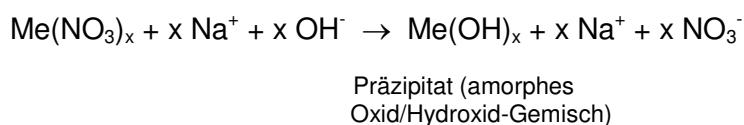
zen stattfinden zu lassen. Bei diesen Temperaturen versintern Kristallite mit Durchmessern im Nanometerbereich zu größeren Partikeln.

In der Literatur werden verschiedene Ansätze beschrieben, um perowskitische Materialien mit kleinen Partikelgrößen darzustellen. Dabei unterscheiden sich die Varianten der Synthese über Präzipitate von den matrixbasierten Methoden.

Gemeinsam ist den Methoden, dass die Calcinierung von Zwischenprodukten bei niedrigeren Temperaturen stattfindet als bei der entsprechenden Festkörperreaktion, um die Agglomeration von Kristallkeimen gering zu halten und somit möglichst kleine Partikel zu erhalten.

3.5.1 Fällungssynthesen

Abbildung 3.7 zeigt die Prinzipien der Fällungssynthesen und der Mikroemulsion. Bei erstem wird zunächst aus einer Metallsalzlösung mit Hilfe eines basischen oder sauren Fällungsmittels ein Hydroxid gefällt. Die Kristallisation findet bei Calcinierung oberhalb von 500°C statt. Diese Reaktion ist ebenfalls die Grundlage der Synthese in der Mikroemulsion. Dort werden inverse Mizellen als Mikroreaktoren genutzt, um die Bildung des Hydroxids auf einen kleinen Raum einzuschränken. Durch die Verwendung des Tensids werden die Kristallkeime während der Calcinierung bei >500°C bis zu dessen Verbrennung auf Abstand und somit klein gehalten.



a) Reaktion bei der Fällungssynthese

b) Schematische Darstellung einer Mikroemulsion

Abbildung 3.7: Prinzip der Fällungssynthese und Schema einer Mikroemulsion

Es sind einige Fällungssynthesevarianten für die Präparation von perowskitischen Nanomaterialien beschrieben. Siemons et al. nutzten die Polyol-Methode zur Darstellung einer Reihe von ternären Perowskiten wie CaTiO_3 , SrTiO_3 und LaMnO_3 [75]. Dazu wurde ein Polyalkohol (hier: Diethylenglycol) verwendet, dessen Siedepunkt bei relativ hohen Temperaturen liegt und das in der Lage ist anorganische Salze zu lösen. Es wird davon ausgegangen, dass der Polyalkohol als Komplexbildner wirkt und somit die Ionen bzw. Kristallkeime räumlich vonei-

inander getrennt werden, um eine Agglomeration zu verhindern. Poul et al. konnten die Chelatbildung in Lösungen von Zink- bzw. Cobaltacetat mit Diethylenglycol nachweisen [78]. In [75] resultierten Materialien mit Partikelgrößen im Bereich von 20 nm bis 200 nm.

Vasseur et al. haben $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ mit Hilfe der Peccini-Methode dargestellt [79]. Dazu wurden die stöchiometrisch eingewogenen Eduktooxide bzw. -carbonate in Salpetersäure gelöst, im Verhältnis Edukte : Citronensäure : Ethylenglycol = 1 : 1.5 : 2.25 gemischt und in mehreren Temperaturschritten bis zur Calcinierung des amorphen Zwischenproduktes weiterbehandelt. Calciniertemperaturen zwischen 570°C und 900°C ergaben kristalline Materialien mit 20 nm bis 180 nm großen Partikeln.

Die Verbindungen LaMnO_3 , $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ wurden von Ahmad et al. in einer Mikroemulsion mit inversen Mizellen dargestellt [80]. Je 3 ml von 0.1 M Lösungen der Nitrate bzw. Acetate und Natronlauge (wässrige Phase) wurden mit 60 ml Cyclohexan (Ölphase) vermischt und mit 7 ml des Tensids Tergitol NP-9 versetzt. Zudem wurden 5.2 ml des Co-Tensids n-Octanol hinzugegeben. Das entstehende Präzipitat wurde bei 500°C bis 800°C calciniert. Es entstanden Materialien mit 50 nm- bis 80 nm-großen Partikeln.

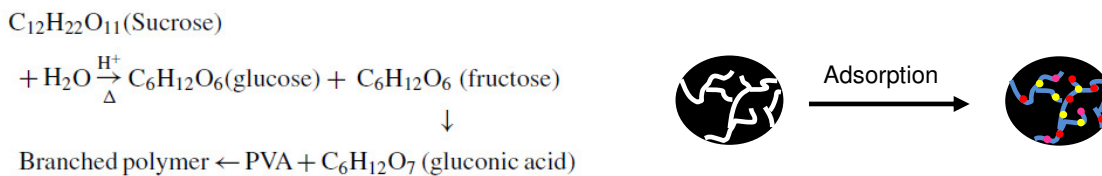
Die Mikroemulsionen nach Uskoković et al. zur Darstellung von $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3+\delta}$ setzten sich aus CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid = Tensid), 1-Hexanol und Wasser im Gewichtsverhältnis 29.7 : 55.1 : 15.2 zusammen [81]. Einer dieser Ansätze enthielt die Edukte in der wässrigen Lösung, der andere Oxalsäure als Agenz zur Präzipitation. Nach dem Vermischen der beiden Mikroemulsionen und Gewinnung des amorphen Präzipitats wurde dieses bei Temperaturen zwischen 500°C und 1100°C calciniert. Mit Hilfe der Scherrer-Auswertung der Röntgenpulverdiffraktogramme wurden Partikelgrößen zwischen 11 nm und 27 nm gefunden.

3.5.2 Matrixbasierte Synthesemethoden

Bei den matrixbasierten Synthesemethoden werden die in Wasser gelösten Edukte über einen oder mehrere Schritte in ein organisches, verzweigtes Gerüst eingelagert, das bei der Calcinierung bei Temperaturen oberhalb von 500°C verbrannt wird. Die Einlagerung in eine Matrix entspricht einer Verdünnung der reaktiven Teilchen. Dadurch sind die Reaktion der Ionen und die Agglomeration der Kristallkeime auf die nähere Umgebung beschränkt. Die resultierenden Partikeldurchmesser sollen aufgrund dieser Eigenschaften und mit Hilfe niedriger Reaktionstemperaturen im Nanometerbereich erhalten werden.

Im Folgenden werden die PVA/Sucrose- und die Aktivkohlemethode beschrieben.

Panda et al. beschreiben die Vernetzung des organischen Polymers, das aus Polyvinylalkohol und Sucrose besteht (Abbildung 3.8 a)) [77]. Dabei wird zunächst Sucrose hydrolytisch zu Glucose und Fructose gespalten. Glucose wird dann durch elektrophile Addition von Wasser zu Gluconsäure oxidiert, die sich mit PVA zu einem verzweigten Polymer vernetzt. Aktivkohle besitzt eine sehr hohe spezifische Oberfläche, die auf ein weitverzweigtes Porensystem mit geringem Porendurchmesser in den Partikeln bzw. Pellets beruht. Bei der Aktivkohlemethode wird dieses genutzt, um die Ionen der Edukte weitläufig zu verteilen. Dazu wird eine wässrige Metallsalzlösung mit der Aktivkohle in Pulver- oder Pelletform in Kontakt gebracht, wobei die Ionen aus der Lösung an den Porenwänden adsorbiert werden sollen (Abbildung 3.8 b)). Durch den geringen Porendurchmesser und die feine Verteilung der Ionen soll das Wachstum der Kristallkeime bei der Calcinierung oberhalb von 500°C eingeschränkt werden.



a) Bildung der organischen Matrix für die PVA/Sucrose-Methode [77]

b) Prinzip der Aktivkohlemethode

Abbildung 3.8: Prinzipien matrixbasierter Synthesemethoden

Pramanik nutzte das Lösen von Polyvinylalkohol in Metallnitratlösungen und anschließendes Trocknen bei 130°C bis 150°C unter anderem zur Darstellung von einigen Spinellen und Perowskiten (GdFeO_3 , SmFeO_3 , LaAlO_3 , NdGaO_3). Dabei entstand zunächst ein voluminöses organisches Precursor-Pulver, das bei 400°C bis 500°C verbrannt wurde, wobei sich das kristalline Produkt bildete [76]. Die Partikelgrößen lagen zwischen 30 nm und 300 nm (nach TEM-Auswertung). Der Lösung von Metallsalzen und Polyvinylalkohol wurde zur Herstellung von $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ von Panda et al. zusätzlich Sucrose hinzugefügt [77]. Nach mehreren Temperaturschritten entstand eine voluminöse Precursormasse, die bei 750°C verbrannt wurde. Das kristalline Pulver wies Partikel mit einem Durchmesser von 35 nm auf. Nach einer ähnlichen Methode, aber unterschiedlicher Zusammensetzung der Ausgangslösung wurden von Wohlrab et al. die Niobate MNbO_3 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) dargestellt [82]. Die Partikelgrößen (nach Scherrer) werden mit 31 nm bis 68 nm angegeben.

Ebenfalls in [82] wurde die Aktivkohlemethode zur Darstellung der genannten Alkaliniobate genutzt. Dazu wurden 20 g einer Aktivkohlesorte (Norit A) mit 5 ml Salzlösung versetzt, ge-

trocknet und bei 600°C verbrannt. Dabei ergaben sich Partikelgrößen zwischen 20 nm und 54 nm (Scherrer). KNbO_3 konnte mit dieser Methode nicht präpariert werden. Schwickardi et al. stellten in [83] eine Reihe von Oxiden unter Verwendung verschiedener Aktivkohlesorten (Fluka 03866, 05120 und Darco KB-B) dar. Für LaFeO_3 wurde eine spezifische Oberfläche von 49 m^2/g ermittelt.

In der Literatur sind zahlreiche weitere nasschemische Methoden zur Darstellung von Oxiden mit Partikelgrößen im Nanometerbereich beschrieben. Unter anderem finden sich die Methode der Gefriertrocknung [35,84], Hydrothermal-/Solvothermalsynthese [80], Co-Präzipitation und Flammenpyrolyse [85].

In den beschriebenen Literaturstellen wurden hauptsächlich ternäre und quaternäre Perowskite hergestellt. In der vorliegenden Arbeit sollen einige der beschriebenen Synthesemethoden für die Präparation der quintären Perowskite $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$ angewendet werden. Dazu wurden drei Methoden ausgewählt. Einerseits sollten bei der Aktivkohlemethode Metallionen in eine bereits vorhandene Matrix eingebracht werden. Zum Anderen wurde mit der PVA/Sucrose-Methode die organische Matrix mit eingelagerten Metallionen bzw. -salzen selbst hergestellt. In beiden Fällen sollte die Verbrennung der organischen Matrix bei Temperaturen oberhalb von 500°C zum kristallinen Produkt führen.

Von den Fällungsmethoden wurde zunächst der Mikroemulsionsansatz nach Ahmad et al. [80] durchgeführt und gleichzeitig das dort beschriebene Ausfällen der Metallhydroxide aus der wässrigen Lösung mit Natronlauge ohne Verwendung einer Mikroemulsion auf Vollständigkeit geprüft. Da diese „Blindproben“ nach der Calcinierung bei Temperaturen zwischen 500°C und 700°C kleinere Partikel aufwiesen, wurde auf Ansätze weiterer Mikroemulsionen verzichtet. Es erfolgte generell die Fällung aus einer wässrigen Metallsalzlösung mit Hilfe eines geringen Überschusses an Natronlauge.

4 Experimentelles

4.1 Präparation der Pulver

Die Materialien $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ wurden durch Festkörperreaktion, Fällungssynthese, Aktivkohle-Methode und PVA/Sucrose-Methode als Volumen- bzw. Nanomaterialien dargestellt.

4.1.1 Festkörperreaktion

Lanthanoxid, Mangan(III)-oxid, Nickel- bzw. Eisenoxid und Calciumcarbonat werden stöchiometrisch eingewogen und für 24 Stunden in Achatbechern mit Achatkugeln mit 10 ml Ethanol versetzt und in einer Planetenmühle gemahlen. Danach wird das Eduktgemisch in Aluminiumoxidtiegel überführt und bei 1100°C (Eisenmanganite) bzw. 1200°C (Nickelmanganit) für 17 Stunden getempert.

4.1.2 Fällungssynthese

Lanthannitratsexahydrat, Calciumnitratettrahydrat, Manganacetattetrahydrat und Nickelnitratsexahydrat bzw. Eisennitratnonahydrat werden stöchiometrisch eingewogen und in ention. Wasser gelöst. Unter Rühren wird eine 3 M Natriumhydroxid-Lösung in geringem Überschuss zugegeben, wobei die Metallhydroxide sofort ausfallen. Nach 12-stündigem Rühren wird das erhaltene Metall-Oxid/Hydroxid-Präzipitat über einer Fritte filtriert, getrocknet und danach mehrfach mit ention. Wasser gewaschen. Die Calcinierung des nochmals getrockneten Präzipitats erfolgt bei Temperaturen zwischen 500°C und 700°C für drei bis fünf Stunden.

Tabelle 4.1: Ansatz für die Fällungssynthese (Beispiel für 5 g Produkt)

Substanz	LCMN82	LCMF82	LCMF55
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	6.397 g (14.77 mmol)	6.414 g (14.81 mmol)	7.462 g (17.23 mmol)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	2.326 g (9.85 mmol)	2.334 g (9.88 mmol)	1.356 g (5.74 mmol)
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	4.828 g (19.70 mmol)	4.840 g (19.75 mmol)	2.815 g (11.49 mmol)
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	1.432 g (4.92 mmol)	1.997 g (4.94 mmol)	4.642 g (11.49 mmol)
3 M NaOH-Lösung	54 ml	52 ml	52 ml
Wasser	80 / 160 / 240 ml	240 ml	240 ml

4.1.3 Aktivkohle-Methode

Um die Materialien mit der Aktivkohle-Methode darzustellen, wurden verschiedene Ansätze ausprobiert. Variiert wurden dabei das Massenverhältnis von Aktivkohle und Metallsalzlösung, die Konzentration der Metallsalzlösung und die Sorte der Aktivkohle. Die zur Präparation verwendeten Aktivkohlepulver Fluka 05120 und Darco KB-G weisen laut Datenblatt spezifische Oberflächen von 1110 g/m^2 [83] bzw. 1700 g/m^2 [86] auf. Im Folgenden werden die einzelnen Ansätze getrennt für $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ vorgestellt.

$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$

a) Adsorption an Aktivkohle aus einem Überschuss einer konzentrierten Metallsalzlösung

Unter Verwendung der Fluka 05120-Aktivkohle werden Metallionen aus einer konzentrierten Lösung adsorbiert. Dazu werden Lanthannitrat hexahydrat, Calciumnitrat tetrahydrat, Manganacetat tetrahydrat und Nickelnitrat hexahydrat stöchiometrisch eingewogen (Tabelle 4.2) und in einem Becherglas in 15 ml ention. Wasser gelöst. Diese Lösung wird unter Rühren auf 2.4 g Aktivkohle gegeben. Nach 20 Minuten wird die Aktivkohle über Filterpapier abgetrennt und über Nacht im Trockenschrank bei 70°C getrocknet. Das so vorbereitete Aktivkohlepulver wird aufgeteilt und bei 600°C bis 700°C für 20 Minuten bis drei Stunden calciniert. Die Heiz- und Abkühlrate beträgt jeweils 5 K/min .

Die Methode ist angelehnt an die von Schwickardi et al. in [83] beschriebene.

Substanz	m / g	n / mmol
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	2.559	5.91
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	0.930	3.94
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	1.921	7.84
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	0.573	1.97
Wasser	15 ml	
Fluka 05120	2.4	

b) Vollständige Adsorption einer konzentrierten Metallsalzlösung

Aufgrund der weiter unten aufgeführten, unvollständigen Adsorption der Metallionen an der Aktivkohle wurde mit der folgenden Variante versucht, die gesamte Lösung einschließlich der Wassermoleküle an der Aktivkohle zu adsorbieren. Die Aktivkohlesorte Fluka 05210 wurde zudem aufgrund der größeren Reinheit durch Darco KB-G ersetzt.

Dazu wurde eine konzentrierte Lösung aus stöchiometrisch eingewogenen Metallsalzen hergestellt, indem Wasser zugesetzt wurde bis die Feststoffe vollständig gelöst waren. Zu dieser wurde unter Rühren bzw. Verkneten Aktivkohlepulver zugesetzt bis die Lösung vollständig aufgenommen war. Ein Zeichen für die vollständige Adsorption aller Ionen und Moleküle wäre das anschließende Vorliegen eines getrockneten Aktivkohlepulvers. Dieser Zustand wurde nicht erreicht, da Aktivkohle generell hydrophob ist und deshalb die Zugabe weiteren Pulvers nicht zum Aufsaugen noch überstehender Lösung führt. Deshalb wurde das noch feuchte Aktivkohlepulver im Trockenschrank über Nacht bei 70°C getrocknet. Das Pulver wurde bei 600°C für eine Stunde verbrannt.

Hinzuzufügen ist, dass im beschriebenen Fall keine Adsorption vorliegt, sondern eher eine Imprägnierung. Letzteres bedeutet, dass zum Ende der Aktivkohlezugabe noch Wasser bzw. Metallsalzlösung in den Poren der Aktivkohle steht. Das Verdampfen des Wassers bewirkt, dass Salze (hauptsächlich Nitrate) in den Poren ausfallen. Bei der folgenden Calcinierung schmelzen diese, sodass das Produkt eher aus der Schmelze heraus entsteht und nicht als Resultat der Zusammenführung vereinzelt vorliegender Ionen durch das Verbrennen des Trägermaterials. Bei einer Adsorption wird erwartet, dass sich Kationen und Anionen an den Porenwänden der Aktivkohle anlagern, ohne dass Salze im trockenen Aktivkohlepulver vorliegen. Die Behandlung bei Temperaturen ab 500°C bewirkt, dass das Trägermaterial verbrennt und die Ionen zum Produkt reagieren. Durch die Verteilung der Ionen in der Aktivkohle und deren Verbrennung bei mittleren Temperaturen soll ein Produkt mit kleinen Partikelgrößen erhalten werden. Letzteres kann im Falle der Imprägnierung der Aktivkohle nicht angenommen werden, da die Ionenkonzentration stellenweise sehr hoch ist.

Da die Zugabe der Aktivkohle schnell durchgeführt werden muss und die Einwaage nach Sicherheitsaspekten nicht einfach durchzuführen ist, konnte die Masse der Aktivkohle nur grob abgeschätzt werden.

Tabelle 4.3: Ansatz für die Aktivkohlemethode zur Darstellung von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$

Substanz	m / g	n / mmol
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	8.956	20.68
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	3.256	13.79
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	6.759	27.58
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	2.013	6.92
Wasser	90 ml	
Darco KB-G	~11	



Bei unvollständiger Adsorption der Ionen aus einem Überschuss von Metallsalzlösung kann davon ausgegangen werden, dass sich nicht alle Ionen in gleichem Maße an der Aktivkohle anlagern. Deshalb muss die Lösung stöchiometrisch so angepasst werden, dass die Wahrscheinlichkeit der stöchiometrisch gewünschten Anlagerung der Ionen groß ist.

Um dies zu ermitteln, muss zunächst eine Lösung hergestellt werden, deren Kationenzusammensetzung der im Produkt entspricht. Um eine konzentrierte Lösung zu erhalten, wird den Metallsalzen ention. Wasser schrittweise zugesetzt bis die Substanzen vollständig gelöst sind. Zu dieser Lösung wird Aktivkohlepulver (Darco KB-G) unter Rühren zugesetzt und die Suspension für 20 Minuten gerührt. Die so präparierte Aktivkohle wird über einer Glasfritte (G4) filtriert und das noch leicht feuchte Pulver über Nacht im Trockenschrank bei 50°C getrocknet. Nach Aufteilung des Pulvers wird die Kohle bei 600°C bis 700°C für 20 Minuten bis drei Stunden verbrannt.

Tabelle 4.4: Stöchiometrischer Ansatz für die Aktivkohlemethode zur Darstellung von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$

Substanz	m / g	n / mmol
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	6.414	14.81
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	2.334	9.88
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	4.840	19.75
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	1.997	4.94
Wasser	50 ml	
Darco KB-G	12	

Das Filtrat wird mittels ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectroscopy; optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas) analysiert.

Anhand der Daten aus der Emissionsspektroskopie wird die Zusammensetzung eines neuen, stöchiometrisch angepassten Ansatzes ermittelt (Tabelle 4.5). Die Metallsalze werden in entionisiertem Wasser gelöst und mit Hilfe zweier Varianten mit dem Aktivkohlepulver (Darco KB-G) in Kontakt gebracht. Einerseits wird einer verdünnten Lösung ein großes Volumen an

Aktivkohle zugesetzt, sodass von einer 100%-igen Adsorption der Kationen (unter Berücksichtigung von Wasser) ausgegangen werden kann (Variante 1). Unter Rühren wird der Lösung Aktivkohle zugeführt und letztere nach 15-minütigem Rühren über einer Glasfritte filtriert. Nach dem Trocknen des Aktivkohlepulvers wird dieses aufgeteilt und für 30 Minuten bzw. drei Stunden bei 600°C behandelt.

Ein weiterer Ansatz gleicher Zusammensetzung (Variante 2) wird über einen Überschuss an Aktivkohlepulver, das in einer Glasfritte vorgelegt wurde, gegeben und gleichzeitig mittels Vakuumpumpe abgezogen, um den Kontakt der Aktivkohle mit der Lösung gering zu halten und damit möglichst nur Ionen zu adsorbieren. Das getrocknete Aktivkohlepulver wird zu gleichen Teilen für 30 Minuten und drei Stunden bei 600°C behandelt.

Tabelle 4.5: Stöchiometrisch angepasster Ansatz für die Aktivkohlemethode zur Darstellung von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$

Substanz	m / g	n / mmol
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1.685	3.89
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	0.695	2.94
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	1.462	5.97
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	0.401	0.99
Wasser	50 ml	
Darco KB-G	6.5 (Variante 1) 10 (Variante 2)	

4.1.4 PVA/Sucrose-Methode

Für die PVA/Sucrose-Methode wurden verschiedene Varianten bezüglich der Zusammensetzung der Matrixbestandteile ausprobiert. Variiert wurden das molare und das Massenverhältnis von PVA zu Sucrose zur Lösung bzw. zu Bestandteilen der Lösung. Zudem wurden Polyvinylalkohole mit verschiedenen molaren Massen verwendet (PVA 60000 mit 60000 Monomereinheiten und PVA 145000 mit 145000 Monomereinheiten).

a) Ansatz 1

Die Metallsalze werden im Massenverhältnis 1 : 32 mit der PVA/Sucrose-Mischung gemischt. PVA und Sucrose werden bezüglich ihrer Masse im Verhältnis 1 : 10 vorgelegt. Die Feststoffe werden in 20 ml ention. Wasser pro 1 g Metallsalzmischung gelöst.

Die Lösung bzw. Suspension wird in einem Becherglas vorbereitet, das zunächst mit einem Uhrglas abgedeckt wird. Um die festen Bestandteile zu lösen, wird sie bei 270°C unter Rühren erhitzt. Nach dem Erhalten einer Lösung wird das Uhrglas entfernt, und das Wasser un-

ter langsamem Verringern der Temperatur auf 200°C verdampft bis eine zähflüssige Masse entsteht. Diese wird in Porzellanschalen verteilt und im Ofen für 30 Minuten bei 250°C wärmebehandelt. Die dabei entstandene Polymermatrix enthält die beigemischten Salze in feinverteilter Form. Die Reaktion zum perowskitischen Endprodukt findet bei 600°C bis 700°C im Verlauf von 20 Minuten bis drei Stunden statt.

Tabelle 4.6: Ansatz 1 der PVA/Sucrose-Methode (Beispiel für 3 g Produkt)

Substanz	LCMN82	LCMF82
La(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	3.838 g (8.86 mmol)	3.848 g (8.89 mmol)
Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	1.396 g (5.91 mmol)	1.400 g (5.93 mmol)
Mn(CH ₃ CO ₂) ₂ · 4 H ₂ O	2.897 g (11.82 mmol)	2.904 g (11.85 mmol)
Ni(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O bzw. Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	0.859 g (2.95 mmol)	1.198 g (2.97 mmol)
PVA	30.5 g (89.10 mmol)	27.2 g (79.46 mmol)
Sucrose	305 g (6.92 mol)	272 g (6.17 mol)
Wasser	235 ml	200 ml

Der Ansatz wurde auf der Basis des von Wohlrab et al. in [87] verwendeten hergestellt.

b) Ansatz 2

Polyvinylalkohol und Sucrose werden in molarer Abhängigkeit zur Summe der Stoffmenge der A-Kationen (La und Ca) gewählt. Dabei werden die dreifache Stoffmenge an Polyvinylalkohol (ausgehend von einer Monomereinheit) und die zehnfache Stoffmenge an Sucrose vorgelegt. Die Feststoffe werden in der doppelten Masse ention. Wassers gelöst. Der Lösungs- und Verdampfungsprozess sowie die Herstellung der Polymermatrix und die Calciniierung werden analog zu den in a) beschriebenen durchgeführt.

Tabelle 4.7: Ansatz 2 der PVA/Sucrose-Methode (Beispiel für 3 g Produkt)

Substanz	LCMN82	LCMF82	LCMF55
La(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	3.838 g (8.86 mmol)	3.848 g (8.89 mmol)	4.477 g (10.34 mmol)
Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	1.396 g (5.91 mmol)	1.400 g (5.93 mmol)	0.813 g (3.44 mmol)
Mn(CH ₃ CO ₂) ₂ · 4 H ₂ O	2.897 g (11.82 mmol)	2.904 g (11.85 mmol)	1.689 g (6.89 mmol)
Ni(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O bzw. Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	0.859 g (2.95 mmol)	1.198 g (2.97 mmol)	2.785 g (6.89 mmol)
PVA	2.0g (5.84 mmol)	2.0g (5.84 mmol)	1.8 g (5.25 mmol)
Sucrose	51g (1.16 mol)	51g (1.16 mol)	47 g (1.07 mol)
Wasser	120 ml	125 ml	120 ml

4.2 Probenpräparation für potentiometrische und impedanzspektroskopische Messungen

4.2.1 Volumenmaterialien

Die Volumenmaterialien wurden nach der Festkörperreaktion für acht Stunden gemahlen und mit einem organischen Binder zu einer Paste vermischt, welche mit Hilfe eines Siebdruckhalbautomaten mittels Dickschichttechnik einseitig auf YSZ-Substrate aufgebracht wurde. Das Bindemittel wurde danach bei 1000°C für 60 Minuten verbrannt, wobei zusätzlich eine Versinterung bzw. Befestigung des Elektrodenmaterials am YSZ-Substrat erreicht werden sollte.

Diese Methode konnte zur Herstellung von nanostrukturierten Elektroden nicht verwendet werden, da Temperaturen $\geq 1000^\circ\text{C}$ zur Agglomeration der Nanopartikel führen. Die durch „soft chemistry“ erzielte Nanostruktur der Materialien würde bei diesen Temperaturen weitgehend zerstört werden. Sie sollte zumindest vorerst erhalten bleiben, um Einflüsse der Partikelgröße bzw. der spezifischen Oberfläche auf die Sensitivität gegenüber verschiedenen Testgasen zu ermitteln. Dazu wurden Beschichtungsmethoden genutzt, bei denen das Behandeln bei Temperaturen um 600°C zu beschichteten Substraten führt.

Die Herstellung einer Paste, bestehend aus Pulver, Duosan-Leim und Aceton und das Bestreichen per Hand und Tempern des Substrats bei 600°C führten zum Abplatzen der Pulverschicht vom YSZ-Substrat während des Brennvorgangs. Sintertemperaturen bis 1000°C ergaben dasselbe. Die geringe Adhäsion der Mischoxide an der Oberfläche des YSZ-Substrates wurde bei weiteren Beschichtungsversuchen ebenfalls beobachtet und konnte durch experimentelle Anpassung umgangen werden.

4.2.2 Beschichtung von YSZ-Substraten aus Dispersion

Um möglichst definierte Schichtdicken zu erhalten, wurde versucht, die präparierten Nanopulver zu dispergieren. Eine Dispersion ist zumindest für einen gewissen Zeitraum (mehrere Tage, Wochen oder Monate) stabil und lässt sich anhand bestimmter Parameter charakterisieren. Diese sind beispielsweise die Partikelgrößenverteilung und die Konzentration der dispergierten Partikel in Abhängigkeit von der Temperatur. Letzteres kann genutzt werden, um reproduzierbare und definiert variable Schichtdicken zu erhalten.

Dispersionen konnten nur mit den Materialien hergestellt werden, die bei der Präparation

annähernd runde, überwiegend vereinzelt vorliegende Partikel ausbilden. Das sind vergleichsweise wenige der durch verschiedene Synthesemethoden präparierten Materialien, nämlich $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$, die bei 600°C und 700°C durch Fällungssynthese dargestellt wurden.

20 mg Pulver werden mit 80 mg Duosan-Leim in einem 15 ml-Rollrandglas verknetet. Dieses wird mit Aceton vollständig aufgefüllt und durch Rühren eine Suspension aus Pulver, Leim und Aceton hergestellt. Nach zwei Tagen des Sedimentierens überschüssigen Pulvers entsteht eine über mehrere Monate stabile, dunkelbraune, transparente Dispersion. Die Konzentration der dispergierten Partikel ist deutlich temperaturabhängig. Um die Konzentration der Dispersionen während der Beschichtung konstant zu halten und somit eine reproduzierbare Schichtdicke zu erhalten, wird die Dispersion im Wasserbad temperiert. Ein optimaler Wert wurde bei 28°C gefunden. Bei höheren Temperaturen ist die Dispersion zu konzentriert, sodass auf dem Substrat ungleichmäßig dichte Schichten erhalten werden.

Zur Beschichtung der YSZ-Substrate wird ein Metallring (\varnothing 12 mm x 10 mm) auf eine YSZ-Tablette gleichen Durchmessers gesetzt und mit Parafilm befestigt und abgedichtet. Dieser Aufbau wird bis zum Rand des Metallrings mit 1 ml Dispersion gefüllt und das Aceton bei Raumtemperatur verdampft. Anschließend wird der Leim für 10 min bei 400°C verbrannt. Die 10- bis 20-malige Wiederholung dieser beiden Schritte führt zu optisch vollständig bedeckten Substraten. Diese werden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 600°C und 1200°C für zwei bis 24 Stunden gesintert, um das Pulver fest mit der Oberfläche des Substrats zu verbinden und um konstante Partikelgrößen einzustellen. Niedrigere Temperaturen werden zum Erhalt kleiner Partikelgrößen verwendet. Mit dem Sintern bei Temperaturen oberhalb von 1000°C sollen größere Partikelgrößen erhalten werden.

4.2.3 Beschichtung von YSZ-Substraten aus Suspension

Die Beschichtung der YSZ-Substrate aus Suspension konnte mit allen Pulvern, unabhängig von deren Morphologie, durchgeführt werden.

Zur Herstellung der Suspension werden zunächst Pulver und Leim im Verhältnis 1 : 4 auf einem Uhrglas eingewogen und mit einem Glasstab vermischt. Die noch feuchte oder getrocknete Mischung wird mit 1 bis 5 ml Aceton versetzt, wobei sich durch Rühren zunächst der Leim löst und dann eine Suspension mit fein verteiltem Pulver bildet. Die Pulver aus der

PVA/Sucrose-Methode, die sehr kleine Partikelgrößen aufweisen, nehmen mehr Leim auf, sodass hier ein Verhältnis Pulver zu Leim von 1 : 10 gewählt wird.

Weitere Versuche zeigten, dass die Verwendung von mehr als der angegebenen Menge an Leim dazu führt, dass nach dem Verdampfen des Acetons vom YSZ-Substrat eine Haut aus Leim und Pulver ausgebildet wird, die schon vor oder während des Verbrennens des Leims bei 400°C vom Substrat vollständig abplatzt. Zu wenig Leim lässt das Pulver nach Bildung der Suspension schneller Sedimentieren, weshalb eine Beschichtung unter konstanten Bedingungen schwieriger ist. Zudem ist das Pulver in der Suspension weniger fein verteilt. Beim verwendeten Mischungsverhältnis von Leim und Pulver ist die Geschwindigkeit der Sedimentation des Pulvers geringer, sodass die Zeit für alle notwendigen Beschichtungsschritte gegeben ist. Trotz aller Versuche, konstante Rahmenbedingungen für jeden Beschichtungsschritt zu schaffen, sind die Ergebnisse der Beschichtung von YSZ-Substraten aus Suspension weniger reproduzierbar als bei Verwendung einer Dispersion. Da eine Suspension ein instabiles System ist, kann der systematische Fehler durch Präparation per Hand so groß sein, dass er als grob einzustufen ist. Ergebnisse wie Schichtdicken oder gleichmäßige Verteilung der Partikel und Schichten über dem gesamten Substrat können nicht gewährleistet werden.

Die Beschichtung der YSZ-Substrate gestaltete sich schwierig, da die perowskitischen Materialien nur eine geringe Adhäsion an der Oberfläche des YSZ-Substrates besitzen. Dies kann überwunden werden, indem man eine stark verdünnte Suspension herstellt, d.h., Pulver und Leim in viel Aceton aufschlämmt. Diese verdünnte Suspension wird durch Dip-Coating zunächst dünn auf das Substrat aufgebracht. Überschüssiger Leim, der sich beim Verdampfen des Acetons am Rand des Substrates ansammelt, muss vorsichtig entfernt werden, da von diesen Stellen das Abblättern der Leim-Pulver-Haut vor und während des Verbrennens des Leims ausgeht. Diese Schritte müssen je nach Eigenschaften der verwendeten Suspension fünf- bis siebenmal wiederholt werden. Wenn die ersten dünnen Schichten nach der Leimverbrennung am Substrat haften, kann weiteres Material einfacher angelagert werden. Offenbar überwiegen dann die adhäsiven Kräfte der Partikel untereinander, was zu einem besseren Haften der weiteren Schichten an den vorhergehenden führt. Im weiteren Verlauf der Beschichtung kann eine konzentriertere Suspension verwendet und dickere Suspensionschichten aufgetragen werden. Die Beschichtungsschritte vom Dip-Coating bis zum Verbrennen des Leims bei 400°C müssen abhängig vom verwendeten Elektrodenmaterial sieben- bis zwanzigmal wiederholt werden, um eine optisch vollständige und dichte Bedeckung des YSZ-Substrats mit Elektrodenmaterial zu erhalten.

Nach dem letztmaligen Verbrennen des Leims werden die beschichteten Substrate bei verschiedenen Temperaturen von 600°C bis 1000°C für zwei bis 24 Stunden getempert, um die Haftung der Schichten am Substrat zu verbessern und um bestimmte Partikelgrößen einzustellen, die bei den potentiometrischen und impedanzspektroskopischen Messungen bei 600°C konstant bleiben.

Die beidseitig beschichteten Substrate für impedanzspektroskopische Messungen werden durch das Eintauchen der gesamten YSZ-Tablette in die Suspension hergestellt. Nach dem Sinterschritt wird der Rand der Tablette abgeschliffen, um die beiden Elektroden voneinander zu trennen.

4.2.4 Beschichtung von YSZ-Substraten durch Spin-Coating

Um eine definierte Schicht mit einheitlicher Schichtdicke zu erhalten, wurde versucht, das Pulver mittels Spin-Coating auf dem Substrat zu verteilen. Dazu wurde das Substrat in einen Spin-Coater eingebaut, 60 µl Dispersion aufgebracht und mit 1500 rpm (Beschleunigung: 1500 rpm/s) für 10 s rotiert, um den Feststoff zu verteilen und das Lösungsmittel zu entfernen.

Da die Partikel bei Testversuchen während des Rotierens vollständig vom Substrat entfernt wurden, konnte diese Beschichtungsmethode nicht genutzt werden.

4.3 Probenpräparation für Leitfähigkeitsmessungen

Für die kombinierten Leitfähigkeits- und Sauerstoffaustauschmessungen werden mit Platindrähten verpresste Blöcke hergestellt. Dazu werden die Pulver im Mörser mit 2 bis 5 Tropfen einer zweiprozentigen wässrigen PVA-Lösung vermischt und getrocknet. Nach dem Einbringen des Pulvers in ein mit vier Platindrähten bestücktes Presswerkzeug und dem Pressen werden die Grünkörper bei 1000°C bis 1100°C für 17 Stunden (Volumenmaterialien) bzw. 600°C für 14 bis 24 Stunden gesintert. Einige Presslinge von Pulvern aus der PVA/Sucrose-Methode werden ohne Sinterung verwendet.

Die Sinterung gasdichter Blöcke erfolgt für das $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Volumenmaterial bei 1350°C für 10 Stunden und für das Nanomaterial derselben Zusammensetzung aus der PVA/Sucrose-Methode in mehreren Schritten bei 650°C (24 Stunden), 1000°C (5 Stunden) und 1100°C (5 Stunden).

4.4 Charakterisierungs- und elektrochemische Messmethoden

4.4.1 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurden an einem Zeiss DMS 982 Gemini mit Noran Voyager EDX-System durchgeführt. Die mikroskopischen Aufnahmen wurden mit einer Spannung von 2 kV bis 6 kV erhalten. Aussagen über Morphologie und Partikelgrößen konnten bei 1000 bis 100000facher Vergrößerung getroffen werden. EDX-Analysen wurden hauptsächlich als Flächenanalyse, gegebenenfalls auch als Punktanalyse, mit einer Spannung von 20 kV durchgeführt. Das daraus resultierende Spektrum wurde hinsichtlich der Peakintensitäten der Elemente in Atomprozent ausgewertet. Zum Vergleich mit der nominellen Zusammensetzung wurden die Verhältnisse der A-Kationen, der B-Kationen sowie des Sauerstoffs zu den Kationen in Atomprozent gebildet.

4.4.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) und Kristallstrukturanalyse

Die Röntgenpulverdiffraktogramme, die zur Untersuchung der Reinheit der Pulver und zur Strukturanalyse dienen, wurden an einem Huber Image Plate Guinier-Diffraktometer G670 durchgeführt. Die Aufnahmen der Diffraktogramme erfolgte im Winkelbereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ mit einer Schrittweite von 0.005° (2θ) und Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$). Die Rietveld-Methode zur Kristallstrukturbestimmung der Volumenmaterialien wurde mit dem Programm WinCSD durchgeführt. Die Bestimmung der Kristallsysteme der Nanomaterialien erfolgte anhand ähnlicher Zellparameter mit dem Werner-Algorithmus im Programm WinXPOW. Zur Auswertung der Partikelgrößen einiger Materialien mit Hilfe der Scherrer-Formel (Gleichung (4.1); L ... mittlerer Korndurchmesser, $\Delta H(2\theta)$... Halbwertsbreite, K ... Formfaktor, λ ... Wellenlänge) wurden Pulverdiffraktogramme am Fraunhofer Institut für zerstörungsfreie Prüfverfahren (FhZFP, AG Schreiber) erstellt. Die Berechnung der Partikelgrößen erfolgte gegen ein Standardmaterial.

$$L = \frac{K \lambda}{\Delta H(2\theta) \cos \theta} \quad (4.1)$$

XRD-Untersuchungen des Nanomaterials $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ aus der PVA/Sucrose-Methode und des entsprechenden Volumenmaterials in einer Wärmekammer wurden im HASYLAB im DESY, Hamburg (Beamline E2) im Temperaturbereich von RT bis 900°C in

100°C-Schritten untersucht [88]. Die Messungen erfolgten in der Debye-Scherrer-Kapillaren-Anordnung in Quarzkapillaren. Die Beugungsreflexe wurden von einem Image-Plate-Detektor OBI [89] erfasst. Die Kalibrierung der Wellenlänge von 0.68807 Å erfolgte gegen einen LaB₆-Standard (NIST SRM 660 a). Für die Rietveld-Auswertung wurde das Programm FULLPROF [90] verwendet. Größenfaktor, Zelldimensionen, Atomkoordinaten, Parameter der isotropischen Atomverschiebung und Profilparameter wurden anhand der Pulverdaten verfeinert. Parameter der isotropischen Atomverschiebung des Sauerstoffs wurden so beschränkt, dass $B_{O1} = B_{O2}$.

4.4.3 XANES-Spektroskopie

Die XANES-Spektroskopie (X-Ray Absorption Near-Edge Structure, Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie) wurde genutzt, um die Oxidationszustände der Übergangsmetallionen abzuschätzen. Dazu wurden einfache Verbindungen mit bekannten Wertigkeiten und Elementfolien als Referenzmaterialien verwendet. 12 mg Pulver wurden mit der dreifachen Menge Borcarbid und verflüssigtem Paraffin vermischt und in einen Träger gestrichen. Die Messungen erfolgten im mit Si(111) monochromatisierten Röntgenstrahl mit einer Energieauflösung von 1.5 eV im HASYLAB am DESY, Hamburg an der Beamline E4.

4.4.4 XPS

Photoelektronenspektroskopie (XPS, X-Ray photo electron spectroscopy) wurde ebenfalls zur Beurteilung der Wertigkeiten der Übergangsmetallionen herangezogen, da die XANES-Spektroskopie für die Nanomaterialien nicht zur Verfügung stand. Zum Vergleich wurden sowohl an Nanomaterialien aus der PVA/Sucrose-Methode als auch an dem LCMF82-Volumenmaterial Messungen durchgeführt. Die Messungen erfolgten in einem ESCA-System SAGE HR 100 Compact High Resolution der Firma SPECS GmbH, Berlin. Die zu Presslingen versinterten Proben (Sintertemperaturen: 600°C (Nanomaterialien), 1000°C (Volumenmaterial LCMF82)) wurden auf Kohlepads aufgeklebt und in die Messkammer des Geräts eingesetzt. Die Kammer wurde bis zu einem Druck von ca. $10 \cdot 10^{-9}$ hPa evakuiert. Mit einer Mg-Röntgenquelle (Mg-K α -Strahlung, 251 W) wurde ein Übersichtsdiagramm aufgenommen, das alle vermuteten Peaks zeigte. Im nächsten Schritt erfolgte die Aufnahme einzelner Peakregionen, die die höchste Empfindlichkeit der Elemente aufwiesen, mit höherer Auflösung. Die Analysenfläche betrug 5 x 5 mm. Die Analyse erfolgte an einem hemisphäri-

schen Analysator PHOIBOS mit $E_{\text{Pass}} = 30 \text{ eV}$ (Übersichtsdiagramm) und $E_{\text{Pass}} = 15 \text{ eV}$ (Regionen größter Empfindlichkeit).

Die Auswertung erfolgte mit der CasaXPS-Software von Acolyte Science. Die Spektren mussten zunächst anhand des C 1s-Peaks bei 284 eV normiert werden. Die Berechnung der Peakaufspaltung und Bindungsenergien erfolgte an den Mn 2p_{3/2}-, Ni 2s-, Ni 2p_{1/2}- und Fe 2p_{3/2}-Peaks.

Die mit der XANES-Spektroskopie ermittelten Oxidationsstufen von Mangan und Eisen des Volumenmaterials LCMF82 wurden den Bandenlagen der XPS-Messungen zugeordnet. Aus Einträgen in der NIST-Datenbank zu Energiebanden einfacher Verbindungen sowie der relativen Lage zu Banden des Volumenmaterials wurden die Wertigkeiten der Übergangsmetallionen der Nanomaterialien abgeschätzt.

4.4.5 Physisorptionsmessungen nach Brunauer, Emmett und Teller

Physisorptionsmessungen nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) wurden in einem Sorptomatic 1990 durchgeführt. Zum Ausheizen wurden die Pulver zunächst in ein U-Rohr gefüllt und für 8 Stunden bei 250°C (1 K/min) behandelt. Die Gasadsorption erfolgte mit Stickstoff.

Die spezifischen Oberflächen wurden im Druckbereich $0.05 \leq p/p_0 \leq 0.25$ mit der Gerätesoftware berechnet.

4.4.6 Potentiometrie

Abbildung 4.1 zeigt eine Skizze des potentiometrischen Messaufbaus. In einem einseitig geschlossenen YSZ-Rohr ist Platin eingebracht und mit einem Platindraht kontaktiert (Platin/Luft-Elektrode). Mittels einer Pumpe erfolgt die Luftzufuhr.

An der Außenseite wird am geschlossenen Ende des Rohrs ein beschichtetes YSZ-Substrat aufgelegt und mit einer Klemme befestigt. Das Elektrodenmaterial wird mit einem Golddraht kontaktiert. Die Gaszufuhr erfolgt über eine Kapillare, die auf die Elektrode gerichtet ist. Die Drähte sind über ein Fluke-Multimeter verbunden, das die Potentialdifferenz erfasst. Zudem wird über ein K-Thermoelement die Temperatur in der Nähe der Arbeitselektrode ermittelt.

Bei 550°C wurden Gasgemische NO/O₂/N₂, NO₂/O₂/N₂ und C₃H₆/O₂/N₂ mit einem Volumenstrom von 50 ml/min zugeführt. Die Konzentrationen der Analysengase wurden zwischen 0 und 800 ppm eingestellt und die Sauerstoffkonzentration konstant bei 1.5 % gehalten.

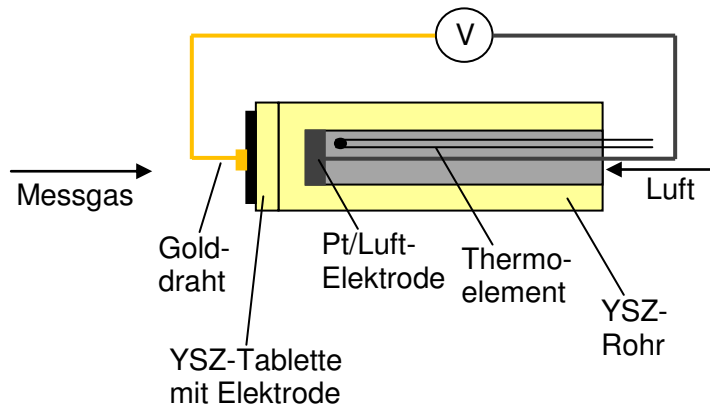


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der potentiometrischen Messzelle

4.4.7 Leitfähigkeit, Sauerstofftitration und Sauerstoffdiffusion

Die elektrische Leitfähigkeit wurde an porösen Presslingen mit in den Grünkörper eingebrachten Platindrähten gemessen (Abbildung 4.2 a) Mitte). Das Messprinzip ist die Vierpunktmethod. Aufgezeichnet werden dabei Strom und Spannung, wobei eine dieser Größen zwischen den äußeren Elektroden konstant gehalten wird. Die Änderung der anderen Größe wird zwischen den inneren Elektroden erfasst. Der Pressling wird an einer Messhalterung angebracht und in einem Quarzglasreaktor positioniert. Im Rohrofen werden die Messungen an Volumenmaterialien bei Temperaturen von 300°C bis 950°C, die an den Nanomaterialien bis maximal 600°C durchgeführt. Anhand der Geometrie des Presslings (Querschnitt A , Abstand zwischen den beiden inneren Drähten l) wird die spezifische Leitfähigkeit aus der Gleichung

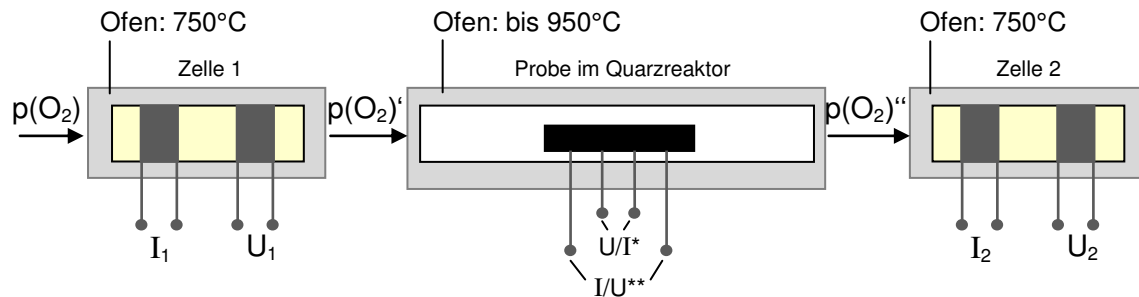
$$\sigma = \frac{I \cdot l}{U \cdot A} \quad (4.2)$$

berechnet.

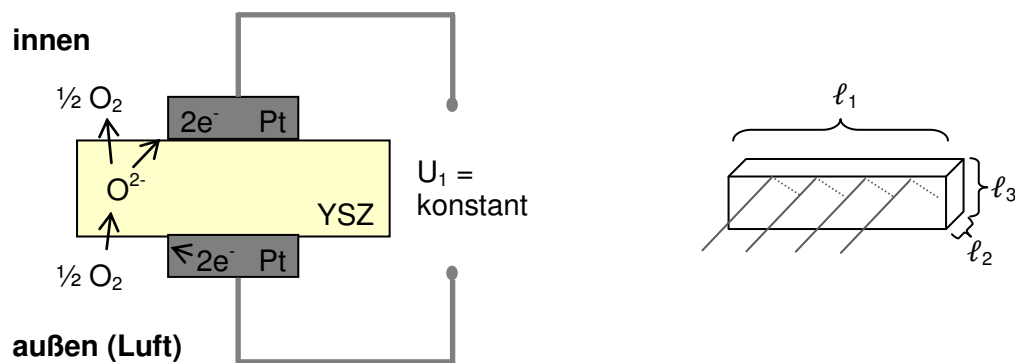
Beim überwiegenden Teil der Messungen wurde eine konstante Spannung von 0.5 V an die äußeren Elektroden angelegt. Eine konstante Stromstärke kann zum Aufheizen der Probe führen, das besonders bei niedrigen Reaktortemperaturen die aufgezeichneten Daten beeinflusst. Wenn die Reaktortemperatur niedriger ist als die Temperatur der Probe, so wird ein zu hoher Leitfähigkeitswert ermittelt, der zu einer (ggf. stärkeren) Krümmung der $\lg \sigma$ - $1/T$ -Kurve führen kann. Für das Material $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ aus der Festkörpersynthese wurde

Experimentelles

dieses Verhalten untersucht, wobei die Spannung zwischen 0.05 V und 0.5 V und die Stromstärke zwischen 0.005 mA und 1 mA variiert wurden.



- a) Schematischer Aufbau des OXYLYT-Systems mit Probenreaktor und Pressling mit vier Elektroden zur Leitfähigkeitsmessung (*gemessen/aufgezeichnet, **angelegt/nicht aufgezeichnet)



- b) Reaktionen an den Dreiphasengrenzen der OXYLYT-Zellen

- c) Geometrie des Presslings
($l_1 \times l_2 \times l_3 = 10 \times 3 \times \sim 2$ mm)

Abbildung 4.2: Prinzip der kombinierten Leitfähigkeitsmessungen und Sauerstofftitration

Gleichzeitig kann der Sauerstoffpartialdruck des Gasflusses im Reaktor variiert und die Reaktion der Probe in Form von Sauerstoffaustausch erfasst werden (Abbildung 4.2 a) rechts und links). Dieses OXYLYT-System wurde von Bode, Teske und Ullmann entwickelt [91]. An Zelle 1, die dem Reaktor vorgeschaltet ist, wird ein bestimmter Sauerstoffpartialdruck erzeugt, indem eine konstante Spannung U_1 an das von außen und innen mit Platinelektroden beschichtete YSZ-Rohr angelegt wird. Dabei wird dem durch das YSZ-Rohr strömenden Argon Sauerstoff beigemischt (Abbildung 4.2 b)). Das Konstanthalten der Sauerstoffkonzentration wird durch den Strom I_1 überwacht. Das auf diese Weise erhaltene Gasgemisch mit dem Sauerstoffpartialdruck $p(O_2)'$ wird in den Reaktor eingeleitet. Bei geeigneter Temperatur erfolgt ein Sauerstoffaustausch (Einbau/Ausbau) der Probe mit dem Gasstrom. Daraus resul-

tiert ein Gasgemisch mit dem Sauerstoffpartialdruck $p(O_2)$ “, das der Zelle 2 des OXYLYT-Systems zugeführt wird. An dieser ist eine konstante Spannung U_2 zwischen den aufgebrauchten Platinelektroden angelegt. Um diese bei variierendem Sauerstoffpartialdruck konstant zu halten, muss der Strom I_2 angepasst werden. Dieser wird als Titrationsstrom aufgezeichnet und zur Auswertung der Änderung des Sauerstoffindex der Verbindung genutzt. Zur Einstellung eines Sauerstoffpartialdrucks $p(O_2)$ von 6 Pa wird an Zelle 1 eine Spannung von 180 mV angelegt. In stärker reduzierender Atmosphäre, d.h. bei der Verwendung von Wasserstoff zur $p(O_2)$ -Einstellung, zersetzen sich die untersuchten Verbindungen, deshalb fanden keine Untersuchungen bei diesen Bedingungen statt.

An einigen Materialien wurde die Leitfähigkeit an Luft in einem vereinfachten Versuchsaufbau ermittelt. Dazu wurde der Pressling ebenfalls an vier Platindrähten kontaktiert. An den äußeren Elektroden wurden konstante Stromstärken zwischen 0.02 und 0.1 mA angelegt. Die Aufzeichnung der Spannung erfolgte zwischen den inneren Elektroden mittels eines Voltmeters.

Messungen zur Ermittlung der Sauerstoffdiffusion wurden ebenfalls mit Hilfe des OXYLYT-Systems durchgeführt. Dazu wurden gasdichte Presslinge in die Apparatur eingesetzt. Zur Bewertung der Sauerstoffbeweglichkeit und des chemischen Diffusionskoeffizienten wurden bei dem $La_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_{3\pm\delta}$ -Volumenmaterial in Luft Temperatursprünge zwischen 800°C und 850°C genutzt. Am $La_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_{3\pm\delta}$ -Nanomaterial wurde der Sauerstoffpartialdruck bei einer konstanten Temperatur von 850°C schlagartig geändert (von 6 Pa zu 0.01 Pa zu 21000 Pa). An beide Presslinge wurde ein konstanter Strom von 100 mA angelegt.

Die Leitfähigkeitskurve wird vom Punkt des Temperatur- bzw. $p(O_2)$ -Sprungs zum Zeitpunkt t_0 bis zur Konstanz der Leitfähigkeit bei t_{end} mit der Gleichung (4.3) normiert (σ_0 ... Leitfähigkeit zum Zeitpunkt t_0 , σ_t zur Zeit t , σ_{end} zum Zeitpunkt t_{end}).

$$\sigma_{norm}(t) = 1 - \frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_{end}} \quad (4.3)$$

Durch Einsetzen geeigneter Werte für den chemischen Diffusionskoeffizienten und die Sauerstoffbeweglichkeit in eine empirisch ermittelte Gleichung wird die daraus resultierende Kurve numerisch an die experimentelle Kurve angepasst.

4.4.8 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie wurde im gassymmetrischen Messaufbau durchgeführt. Das doppelseitig beschichtete Substrat wird zwischen zwei Goldkontakten eingespannt (Abbildung 4.3).

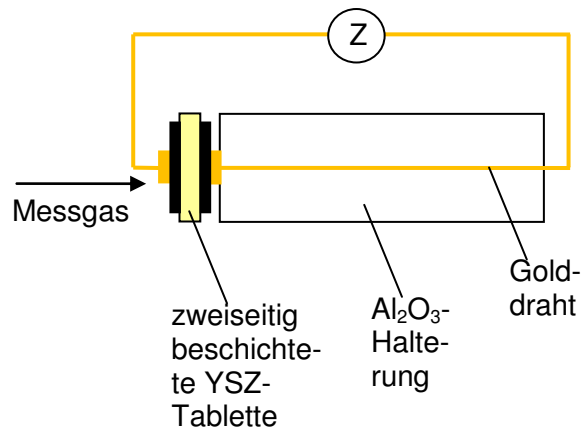


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau der Messzelle für die Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektren wurden im Bereich von 1 MHz bis 1 Hz (bzw. bis zu 10 mHz) bei verschiedenen Konzentrationen (0 bis 500 ppm) von Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid sowie Propylen im Stickstoffträgergas mit einer konstanten Sauerstoffkonzentration von 1.5 Vol.-% bei 550°C aufgenommen. Die Wechselspannungsamplitude betrug jeweils 10 mV. Die Messungen erfolgten in einem Im6 von Zahner elektrik und wurden mit der zugehörigen Software Thales ausgewertet.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Ergebnisse der Präparation und Charakterisierung

Die Pulver $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ wurden mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) auf ihre Kristallstruktur, Phasenreinheit und Zusammensetzung untersucht. Zur Partikelgrößenbestimmung und Abbildung der Morphologie wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM) verwendet. Mit Stickstoffadsorptions-/desorptionsmessungen konnten nach der Auswertung mittels Brunauer, Emmett und Teller (BET) die spezifischen Oberflächen bestimmt werden.

5.1.1 Festkörperreaktion

XRD

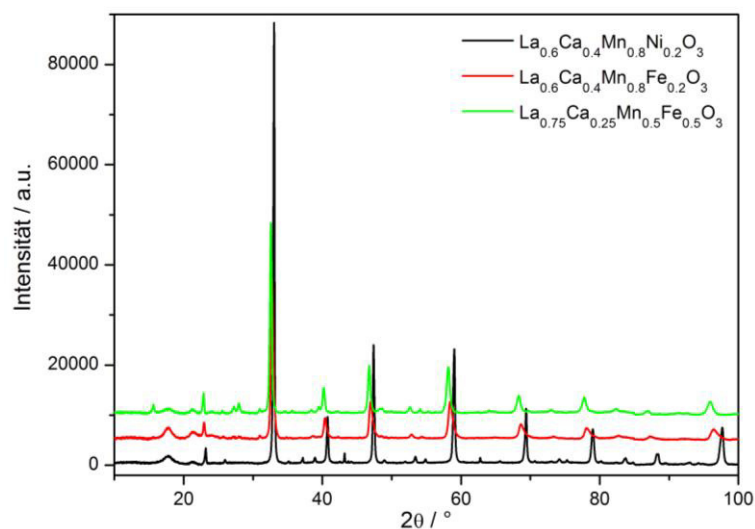


Abbildung 5.1: XRD der Materialien aus der Festkörpersynthese

$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ kristallisiert in der Raumgruppe $Pnma$ im orthorhombischen Kristallsystem. Das Volumen der Elementarzelle beträgt 225.3 \AA^3 und ergibt sich aus den Parametern $a = 5.42 \text{ \AA}$, $b = 7.65 \text{ \AA}$ und $c = 5.44 \text{ \AA}$. Das XRD zeigt die Reflexe der perowskitische Hauptphase und geringen Verunreinigungen von ca. einem Massenprozent. Dies wurde mit Hilfe einer Kalibrierung mit den Mischungen $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta} + y$ Massenprozent NiO (mit $y = 5, 10, 20$ und 30) ermittelt. Die Reflexe der Verunreinigungen sind anhand der 2θ -Werte

nicht reinem NiO zuzuordnen. Verglichen mit Literaturdaten liegen sie zwischen den 2θ-Lagen von NiO (PDF 78-429) und $(\text{NiO})_{0.75}(\text{MnO})_{0.25}$ (PDF 78-425).

$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ bildet sich ebenfalls in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* ($a = 5.46 \text{ \AA}$, $b = 7.73 \text{ \AA}$, $c = 5.47 \text{ \AA}$, $V = 230.5 \text{ \AA}^3$). Es wurden 3-5 % Verunreinigungen festgestellt. Die Auswertung der Verbreiterung und Asymmetrie der Reflexe (Abbildung 7.4 a) im Anhang) lässt erkennen, dass sich unter einem Reflex zwei Maxima befinden, die gerätebedingt nicht aufgelöst werden können. Die Rietveld-Auswertung unter Berücksichtigung zweier Phasen ergibt eine Phase mit orthorhombischer und eine weitere mit rhomboedrischer Kristallstruktur. Erklärt werden kann dieser Effekt damit, dass die Verbindung, keine echte feste Lösung darstellt, in der alle Ionen statistisch auf ihren Plätzen verteilt sind. Es konkurrieren zwei Kristallstrukturen zur räumlichen Anordnung der Ionen bei der verwendeten Präparationstemperatur und -zeit. Weiteres Tempern bei höheren Temperaturen (1250°C bis ca. 1450°C (Schmelze)) ergibt möglicherweise eine bevorzugte Kristallstruktur, ebenso wie ein wiederholter Mahlen-Tempere-Prozess.

$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ kristallisiert ebenfalls im orthorhombischen Kristallsystem und zeigt einen geringen Anteil an Verunreinigungen.

Die Ergebnistabellen der Rietveld-Analysen sowie Diagramme sind im Anhang aufgeführt (Tabellen 7.1, 7.2 und Abbildung 7.3)

EDX

Die EDX-Analyse hat sich bezüglich der Kationen als Methode erwiesen, die prinzipiell anwendbar ist, um die Zusammensetzung der Produkte (als Verhältnisse La/Ca und Mn/X ($X = \text{Ni}, \text{Fe}$)) zu ermitteln. Grobe Fehler bei der Einwaage oder unvollständige Fällung der Kationen bei der Präparation wurden erkannt. Um die genaue Zusammensetzung der Produkte zu ermitteln, ist die Methode jedoch zu ungenau. Bezüglich des Sauerstoffgehalts kann keine Aussage getroffen werden. Dieser variiert stark bei wiederholter Messung an derselben und unterschiedlichen Stellen einer Probe. Zum Teil kann kein Sauerstoff detektiert werden. Eine Begründung dafür wäre, dass die für die EDX-Analyse eingestellten 20 kV zu hoch sind, um ein leichtes Element wie Sauerstoff zu detektieren.

Die erwarteten und ermittelten Verhältnisse von Lanthan zu Calcium sowie von Mangan zu Nickel bzw. Eisen ausgehend von Atomprozent sind in Tabelle 5.1 angegeben. Es ergaben sich Übereinstimmungen der Verhältnisse, sodass man davon ausgehen kann, dass bei der Präparation Verbindungen mit der nominellen Zusammensetzung erhalten wurden. Der Sauerstoffgehalt (im Verhältnis Sauerstoff/Summe (Atomprozent) der Kationen) konnte mit die-

ser Methode nicht ermittelt werden. Der in den Materialien enthaltene Sauerstoff wird prozentual zu gering erfasst.

Tabelle 5.1: Ergebnisse der EDX-Analysen in Verhältnissen von Atomprozent (hellgrau unterlegte Zahlenwerte: Sollwerte)

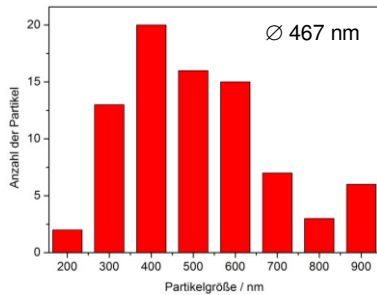
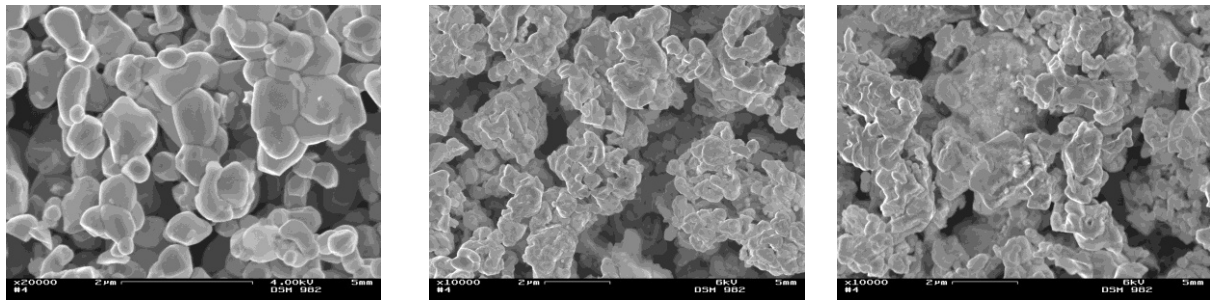
Ionenverhältnis	$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$	$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$	$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$
La/Ca	1.5	1.4	3
Mn/Ni bzw. Mn/Fe	4	4.1	1
O/Rest	1.5	0.3	0.7

REM

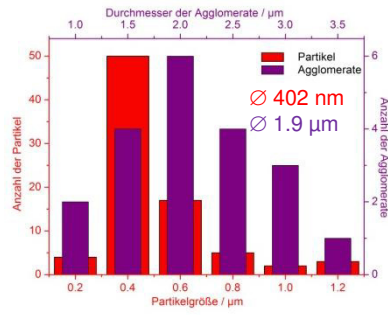
Die REM-Aufnahmen und die daraus ermittelten Partikelgrößenverteilungen der Verbindungen $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ sind, soweit feststellbar, in Abbildung 5.2 dargestellt.

Wie Abbildung 5.2 zeigt, sind bei $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ am eindeutigsten Partikel mit annähernd runder Form zu erkennen. Die Partikelgrößenverteilung ist relativ breit mit einem Maximum für Partikel mit einem Durchmesser um 470 nm. Zudem sind Korngrenzen bzw. Verschmelzung einzelner Partikel mit benachbarten erkennbar. Aus diesem Grund werden bei der Größenbestimmung mit einem Partikelgrößenanalysator (Prinzip: DLS – dynamic light scattering) Durchmesser um 1-3 μm gefunden.

Bei $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ konnten stärker verschmolzene Agglomerate festgestellt werden. Im eisenärmeren Manganit zeigen diese Agglomerate (Durchmesser ca. 1.9 μm) eine Aufteilung in kleinere Partikel. Deren Abgrenzung voneinander durch Korngrenzen ist deutlich erkennbar. Die Körner haben Partikelgrößen um 400 nm, wobei die Partikelgrößenverteilung relativ eng ist. Eine ähnliche Bildung von Agglomeraten wurde bei der Präparation eisenhaltiger Perowskite mit unterschiedlichen Synthesemethoden von einigen anderen Autoren ebenfalls beobachtet [28,29,34]. Im eisenreicheren Manganit sind die Agglomerate schwer voneinander zu unterscheiden. Auch eine Unterteilung dieser in kleinere Partikel ist nicht zu erkennen. $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ zeigt die Morphologie einer Schmelze mit wenigen unterscheidbaren Korngrenzen in den Agglomeraten. Aufgrund dessen wurde hier auf die Angabe von Partikelgrößen verzichtet.



a) La_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{0.8}Ni_{0.2}O_{3±δ}



b) La_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_{3±δ}

c) La_{0.75}Ca_{0.25}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3±δ}

Abbildung 5.2: REM-Bilder und Partikelgrößenverteilung von La_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{0.8}Ni_{0.2}O_{3±δ}, La_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_{3±δ} und La_{0.75}Ca_{0.25}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3±δ} aus der Festkörperreaktion (Die Beschriftungen der x-Achsen sind als Intervalle zu verstehen: z.B. 5.2 a) Intervall = 100 nm ⇒ x = 400 nm erfasst Partikelgrößen 300 nm < x ≤ 400 nm usw., Anfangswert x = 200 nm erfasst Partikelgrößen x ≤ 200 nm, Endwert x = 900 nm erfasst Partikelgrößen x > 800 nm)

BET

Die spezifischen Oberflächen der Pulver aus der Festkörperreaktion betragen 2 bis 3 m²/g. Genauer kann der Wert aufgrund des großen systematischen Messfehlers des Gerätes, der bei kleinen spezifischen Oberflächen zu erwarten ist, nicht angegeben werden.

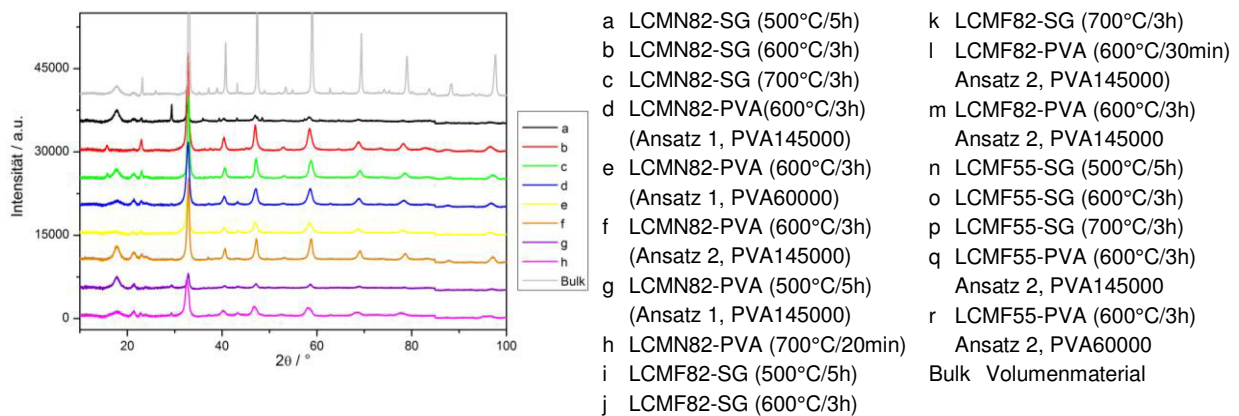
5.1.2 Fällungssynthese

XRD

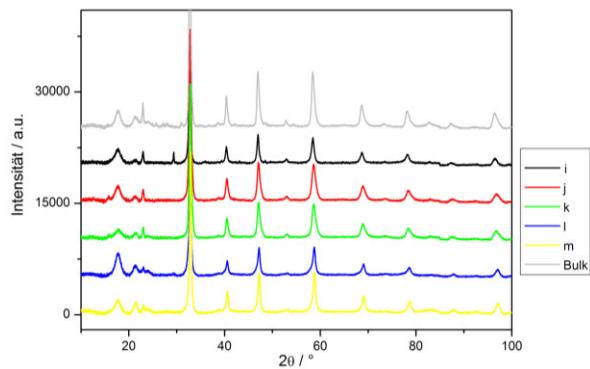
Die Diffraktogramme aller dargestellten Materialien zeigen die typischen Reflexe der Perowskit-Struktur. Im Vergleich zu den Materialien, die durch Festkörperreaktion erhalten wurden, ist eine deutliche Verbreiterung der Reflexe erkennbar (Abbildung 5.3 a)), was auf die Bildung von Kristalliten im Nanometerbereich schließen lässt. LCMN82 (b, c) weist nach der Präparation bei 600°C und 700°C Kristallinität auf. Zudem sind nur geringfügige kristalline Verunreinigungen erkennbar. Das bei 500°C calcinierte Produkt (a) zeigt nur geringe Reflexintensitäten. Das Material ist somit nicht vollständig kristallin. Es deutet sich jedoch das Ent-

stehen der perowskitischen Kristallstruktur an. LCMF82 (i, j, k) zeigt nach allen Calciniertemperaturen Kristallinität. Bei 500°C ist ein geringer Anteil an Verunreinigungen vorhanden. Die Anwendung der Fällungsmethode führt bei LCMF55 (o, p) nicht zu einem kristallinen Produkt. Hier müssen höhere Calciniertemperaturen gewählt werden.

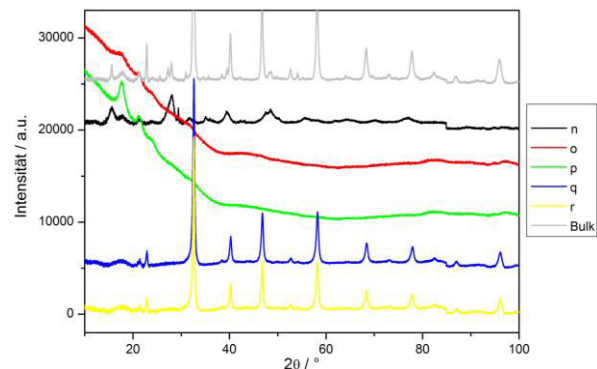
Mit Hilfe der Strukturauswertung in WinXPow (Werner-Algorithmus) wurde bei kristallinen Verbindungen das orthorhombische Kristallsystem mit den Gitterparametern $a \approx b \approx 4.5 \text{ \AA}$, $c \approx 7.7 \text{ \AA}$ und $V \approx 230 \text{ \AA}^3$ gefunden. Es ist somit anzunehmen, dass bei den Nanomaterialien aus der Fällungssynthese dieselbe Kristallstruktur vorliegt wie bei den Volumenmaterialien.



a) Diffraktogramme von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$



b) Diffraktogramme von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$



c) Diffraktogramme von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$

Abbildung 5.3: Zusammenfassung der Pulverdiffraktogramme der Materialien $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ aus verschiedenen Präparationsmethoden

Die Ermittlung der Partikelgrößen aus den Diffraktogrammen anhand der Scherrer-Methode ist in Tabelle 5.2 aufgeführt. Diese sind im Vergleich zu den realen (REM-Aufnahmen) zu klein.

Es gibt mehrere Begründungen dafür, dass mit der Scherrer-Gleichung kleinere Partikelgrößen berechnet werden, als real vorliegen. Zum einen werden bei allen hier durchgeführten Präparationen Partikelgrößenverteilungen erhalten. Da die größte Verbreiterung der Reflexe mit den kleinsten Partikeln verbunden ist, sind diese auch für den abgebildeten Reflex verantwortlich. Die Reflexbreiten, die von größeren Partikeln verursacht werden, werden von den breiteren Reflexen der kleineren Partikel überlagert. Zudem werden mit der Scherrer-Gleichung Kristallitgrößen, nicht Partikelgrößen berechnet. Ein Partikel muss kein Einkristall, sondern kann polykristallin sein.

Tabelle 5.2: Partikelgrößen aus der XRD anhand der Scherrer-Methode (*Diffraktogramm zeigt amorphen Untergrund)

Calcinierungsbedingungen	LCMN82	LCMF82	LCMF55
500°C, 5 h	17.5 nm*	19.5 nm	12.6 nm*
600°C, 3 h	10.4 nm	11.3 nm	10.9 nm
700°C, 3h	13.6 nm	11.2 nm	29.2 nm

Eine weitere Erklärung kann aus den Erkenntnissen der Diffraktogramme der Volumenmaterialien abgeleitet werden. Dort wurde festgestellt, dass unter den abgebildeten Reflexen jeweils zwei Peaks liegen könnten, die zwei verschiedenen Kristallstrukturen zugeordnet werden können. Die Reflexe der Nanomaterialien sind ebenfalls asymmetrisch, womit die Möglichkeit der Entstehung zweier Phasen besteht (Abbildung 7.4 b) im Anhang).

EDX

Die aus den EDX-Spektren berechneten Zusammensetzungen stimmen mit der gewünschten Zusammensetzung weitgehend überein. Zudem wurden in allen Materialien Verunreinigungen mit Natrium gefunden. Diese betragen vier bis acht Atomprozent. Durch mehrmaliges Waschen mit einem großen Überschuss an ention. Wasser konnte der Natriumgehalt nicht verringert werden.

REM



Die XRD-Auswertung für LCMN82-SG (500°C/5h) ergab, dass das Material teilweise kristallin ist, aber auch amorphe Bestandteile enthält. Das REM-Bild (Abbildung 5.4 a)) stimmt mit dieser Feststellung überein. Es sind andeutungsweise Partikel zu erkennen, die jedoch von

den umgebenden Partikeln nicht eindeutig zu differenzieren sind. Bei den Materialien, die bei 600°C und 700°C dargestellt wurden, sind überwiegend runde Partikel erkennbar. Die Partikelgrößenverteilungen für beide Materialien sind in Abbildung 5.4 b) und c) dargestellt. Die Calciniierung bei 600°C ergibt Partikel, deren Durchmesser zwischen 40 nm und 120 nm liegt. Die meisten Partikel weisen Durchmesser um 45 nm auf. Ein weiterer großer Anteil an Partikeln zeigt Durchmesser von 20 nm bis 40 nm und von 60 nm bis 80 nm. Das deutet im Vergleich zu LCMN82-SG (700°C/3h) eine relativ breite Partikelgrößenverteilung an. Bei diesem wurden Partikelgrößen zwischen 45 nm und 75 nm mit einem Maximum um 65 nm ermittelt.

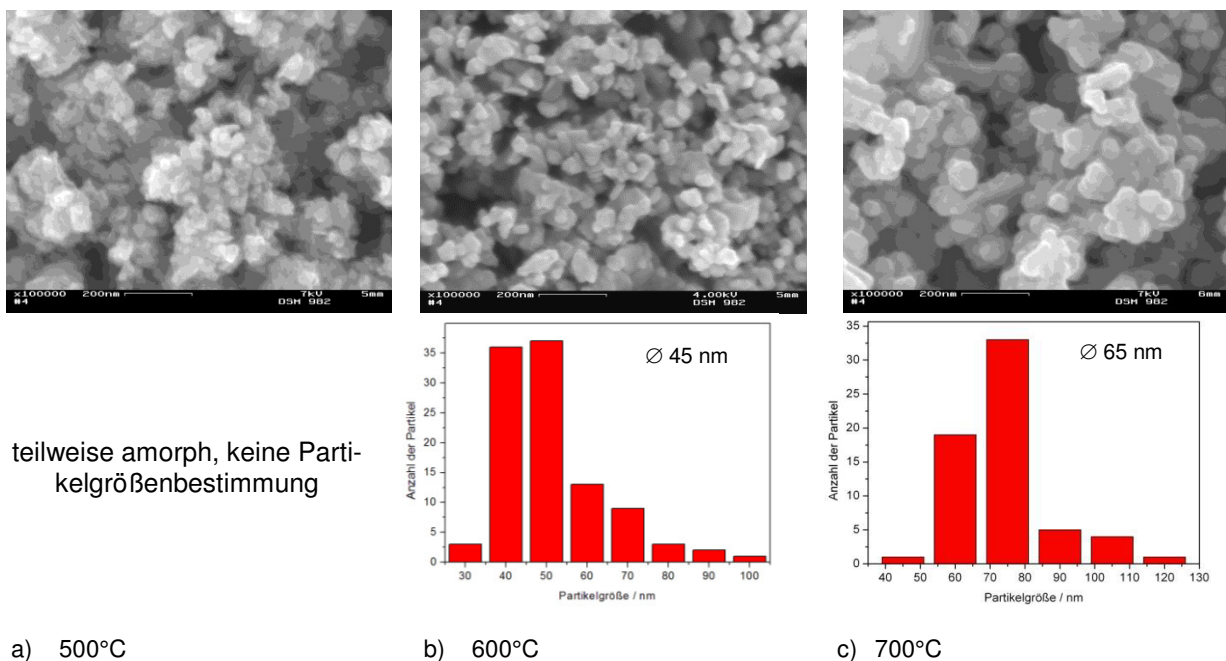


Abbildung 5.4: REM-Bilder und Partikelgrößenverteilungen von $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$ aus der Fällungssynthese bei verschiedenen Calciniierungstemperaturen

In den REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass Partikel sowohl vereinzelt als auch zu Ketten und dreidimensionalen Agglomeraten verschmolzen vorliegen.



Bei dem Eisenmanganit, das bei 500°C für fünf Stunden calciniert wurde, ist im XRD vollständige Kristallinität zu erkennen. Im Rasterelektronenmikroskop sind jedoch keine Partikel zu unterscheiden. Die Calciniierungen bei 600°C und 700°C für jeweils drei Stunden ergeben unterscheidbare Partikel mit Durchmessern zwischen 40 nm und 100 nm mit einem Maxi-

mum bei 74 nm (600°C) bzw. zwischen 50 nm und 125 nm mit einem Maximum um 93 nm (700°C). Die Partikelgrößenverteilungen sind bei beiden Calciniertemperaturen breiter als die der Nickelmanganite aus der Fällungssynthese. Eine teilweise Agglomeration ist hier ebenfalls erkennbar.

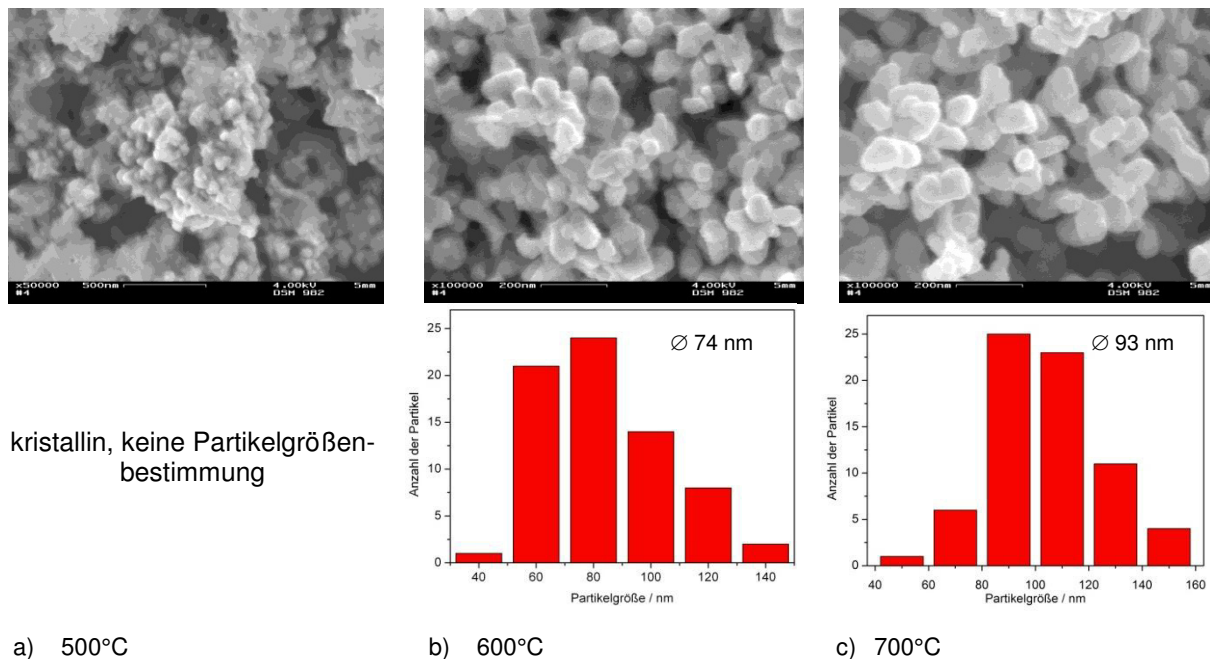
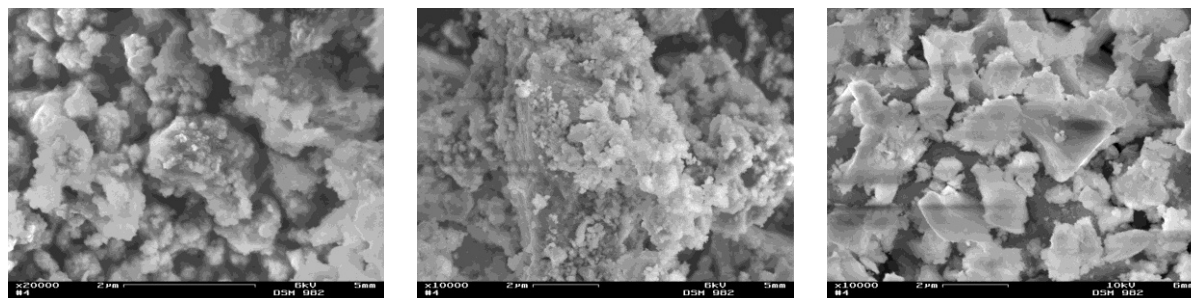
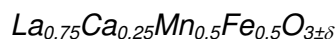


Abbildung 5.5: REM-Bilder und Partikelgrößenverteilungen von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ aus der Fällungssynthese bei verschiedenen Calciniertemperaturen

Im Vergleich zum Volumenmaterial sind hier, besonders nach der Calciniertemperatur ab 600°C, definierte Partikel zu erkennen. In der Literatur wird auch bei der Verwendung nasschemischer Synthesemethoden zur Darstellung von eisenhaltigen Nanomaterialien mit Perowskitstruktur die Bildung von Agglomeraten mit erkennbaren Korngrenzen ähnlich Abbildung 5.2 b) beschrieben [28,29,34]. Es wurde somit ein Schritt zur Optimierung der Morphologie in Richtung der Ausbildung definierter Partikel durch die Verwendung einer nasschemischen Präparationsmethode gefunden. Dies kann ein Vorteil bei der Bewertung von elektrochemischen Messungen sein, da man hier nicht zwischen Korngrenzen (im Volumenmaterial und in [28,29,34] deutlich versintert) und Agglomeraten (lose verbunden) unterscheiden muss, die beide unterschiedliche Einflüsse auf die Messergebnisse der Leitfähigkeit, Sensitivität bzw. Katalyse haben können. Es steht somit eine definiertere Morphologie zur Interpretation von Messergebnissen zur Verfügung.



a) 500°C

b) 600°C

c) 700°C

Abbildung 5.6: REM-Bilder von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ aus der Fällungssynthese bei verschiedenen Calcinationstemperaturen

$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ aus der Fällungssynthese zeigt eine andere Morphologie als $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$. Nach der Calcinierung bei unterschiedlichen Temperaturen sind vergleichsweise große zusammenhängende Blöcke und Strukturen zu erkennen, die sich bei 50000 bzw. 100000facher Vergrößerung im Rasterelektronenmikroskop nicht mehr auflösen lassen. Da die Pulver keine Kristallinität aufweisen (Abbildung 5.3 c), Legenden n,o,p), sind keine Partikel zu erkennen.

BET

Stickstoffphysisorptionsmessungen zeigen, dass die durch Fällungssynthese dargestellten Materialien eine größere spezifische Oberfläche aufweisen als die Volumenmaterialien gleicher Zusammensetzung. Die Oberflächen von LCMN82 und LCMF82 sind dabei 10 bis 40 Mal größer (Tabelle 5.3). Die der LCMF55-Materialien sind um zwei Größenordnungen größer. Für Eisenmanganite unterschiedlicher Zusammensetzung mit Nanostruktur werden in der Literatur spezifische Oberflächen zwischen $20 \text{ m}^2/\text{g}$ und $35 \text{ m}^2/\text{g}$ angegeben [22,34]. Die für LCMN82 und LCMF82 ermittelten liegen überwiegend darunter.

Deutlich erkennbar ist die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Calcinationstemperatur. Je höher diese gewählt wurde, d.h. (im Falle von LCMN82 und LCMF82), je größer die entstandenen Partikel sind, desto kleiner ist die spezifische Oberfläche. Vom LCMF55-Pulver wurden weitere REM-Bilder bei größerer Vergrößerung aufgenommen. Diese zeigen deutlich ein Porensystem, das mindestens für Mesoporesität spricht und für die großen spezifischen Oberflächen verantwortlich sein kann (Abbildung 7.2 im Anhang).

Tabelle 5.3: Spezifische Oberflächen der Materialien aus der Fällungssynthese (in m²/g)

Material	500°C	600°C	700°C
La _{0,6} Ca _{0,4} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O _{3±δ}		18 ± 1 (aus 4 Proben)	11
La _{0,6} Ca _{0,4} Mn _{0,8} Fe _{0,2} O _{3±δ}	42	12	10
La _{0,75} Ca _{0,25} Mn _{0,5} Fe _{0,5} O _{3±δ}		168	251

Rouquerol et al. [93] haben eine Formel entwickelt, in der ein Zusammenhang zwischen der spezifischen Oberfläche und der Partikelgröße hergestellt wird. Diese lautet

$$d = \frac{6}{\rho \cdot S_g} \quad (5.1)$$

Dabei ist d die Partikelgröße, ρ die theoretische Dichte und S_g die spezifische Oberfläche des Materials. Tabelle 5.4 zeigt die aus den spezifischen Oberflächen berechneten Partikelgrößen für LCMN82 und LCMF82. Im Vergleich dazu sind die aus den REM-Bildern ermittelten durchschnittlichen Partikelgrößen angegeben.

Tabelle 5.4: Vergleich der Partikelgrößen (in nm) anhand der Auswertung der REM-Aufnahmen und der Berechnung aus den Stickstoffadsorptionsmessungen (n.e. = nicht ermittelt)

Calciniertemperatur, ~zeit	LCMN82		LCMF82	
	BET	REM	BET	REM
500°C, 5 Stunden	n.e.	n.e.	25	n.e.
600°C, 3 Stunden	56 ± 3 (aus 4 Proben)	45 ± 14	85	74 ± 22
700°C, 3 Stunden	94	65 ± 15	104	93 ± 24

Es zeigt sich, dass Theorie und tatsächliche Daten in Größenordnung und Betrag gut übereinstimmen.

5.1.3 Synthese nach der Aktivkohlemethode

Die Präparation der Elektrodenmaterialien durch Adsorption der Edukte an Aktivkohle zeigte sich als nicht trivial. Zum einen scheint die Konzentration der Metallsalzlösung in Kombination mit dem Volumen an zugesetzter Aktivkohle entscheidend für den Reaktionsverlauf und entsprechend für die Kristallisation und Zusammensetzung des Produkts zu sein. Zum anderen ist die unterschiedliche Affinität der Metallkationen zur Adsorption an den Porenwänden der Aktivkohle entscheidend. Ein weiteres Problem ist der Verunreinigungsgrad der verschiedenen Aktivkohlearten, der je nach Sorte und vorgesehenem Anwendungsbereich von >0.3% bis 5% variiert.



a) *Adsorption an Aktivkohle (Fluka 05120) aus einem Überschuss einer konzentrierten Metallsalzlösung*

Das Ergebnis dieser Variante nach verschiedenen Calcinierungszeiten ist jeweils ein braunschwarzes bis schwarzes Pulver. Im XRD ist zu erkennen, dass eine perowskitische Phase ohne kristalline Nebenprodukte entsteht (Abbildung 5.7). Die Reflexe sind im Vergleich zum Volumenmaterial zu kleineren 2θ -Werten verschoben. Diese Verschiebung deutet darauf hin, dass sich die Zusammensetzung des Materials von der stöchiometrisch eingewogenen unterscheidet. Es ist zudem eine Peakverbreiterung erkennbar, die auf das Entstehen von Nanopartikeln schließen lässt.

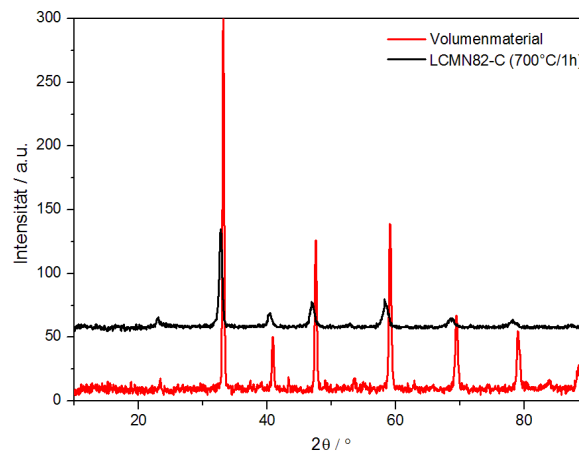


Abbildung 5.7: Röntgenpulverdiffraktogramme von LCMN82 aus der Aktivkohlemethode mit Fluka 05120 im Vergleich zum Volumenmaterial aus der Festkörpersynthese

Durch EDX-Analyse konnte dies bestätigt werden. Das Verhältnis La/Ca weicht stärker vom Sollwert 1.5 ab. Möglicherweise ist die Adsorption von Calciumionen an die Porenwände der Aktivkohle gehemmt. Das Verhältnis von Mangan zu Nickel entspricht dem erwarteten.

Das EDX-Spektrum zeigt zudem weitere Peaks hoher Intensität. Diese können den Elementen Aluminium, Silicium und Schwefel zugeordnet und sind auf Verbindungen dieser als Verunreinigung in der Aktivkohle Fluka 05120 zurück zu führen. Die Verbrennung einer bestimmten Menge der unbeladenen Aktivkohle bei 600°C für 30 Minuten ergibt einen weißgrauen Rückstand von ca. 5 % der eingewogenen Kohle. In diesem Rückstand wurden die Elemente Al, Si, P, Fe, Na, Mg, Ca, K und Ti gefunden. Die REM-Aufnahme des Produktes

(Abbildung 5.8) zeigt entsprechend keine Partikel, sondern undefinierte Strukturen, die dem Gemisch des Perowskits mit den Verbrennungsrückständen zugeordnet werden können.

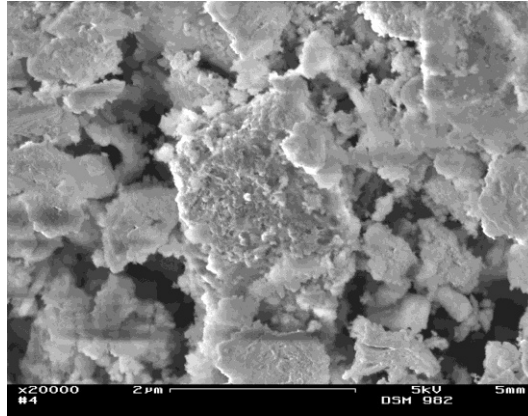


Abbildung 5.8: REM-Aufnahme von LCMN82 aus der Aktivkohlemethode mit Fluka 05120 nach Calcinierung bei 600°C für 30 Minuten

Im Vergleich dazu wurde die zweite, in [83] getestete Aktivkohlesorte, Darco KB-G, auf Verbrennungsrückstände untersucht. Es konnten ca. 0.3 % der eingewogenen Aktivkohle festgestellt werden. Entsprechend eignet sich diese Kohle, auch aufgrund ihrer größeren spezifischen Oberfläche von 1700 g/m² [86], besser für die Präparation von Nanomaterialien.

Um die durch unterschiedliche Affinität der Ionen zur Adsorption verursachte Stöchiometrieänderung des Produkts auszugleichen, muss die Einwaage der Edukte entsprechend angepasst werden. Dazu wird das gesammelte Filtrat zunächst auf die Konzentrationen der nicht adsorbierten Ionen mittels ICP-OES untersucht und prozentual zueinander verglichen. Dies wurde für das Material $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$ durchgeführt und wird im nächsten Abschnitt beschrieben. Zur Präparation von $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$ wurde diese Variante aus unten aufgeführten Gründen bisher nicht angewendet.

b) Vollständige Adsorption einer konzentrierten Metallsalzlösung (mit Darco KB-G)

Die vollständige Adsorption der Metallsalzlösung ist schwierig, da dies bedeutet, dass sowohl Kationen als auch Anionen vollständig an den Porenwänden der Aktivkohle physisorbiert werden müssen. Praktisch ist dies nicht umsetzbar, da in der Metallsalzlösung ein Überschuss an Wassermolekülen vorhanden ist. Prinzipiell können diese ebenfalls adsorbiert werden und somit die Kationen der Lösung verdrängen. Da nicht bekannt ist, in welchem Maße dies geschieht, kann die benötigte Menge an Aktivkohle nicht exakt berechnet werden. Zudem bleibt durch Kapillareffekte das eingebrachte Wasser auch nach dem Filtrieren

ren und Absaugen der Restlösung in den Poren stehen. Die darin gelösten Metallsalze bleiben gelöst und fallen beim Trocknen aus. Der durch die Verwendung von Aktivkohle gewünschte Verdünnungseffekt ist dementsprechend nicht gewährleistet. Zudem findet dann nicht die gewünschte Reaktion der Verbindung der Ionen aufgrund der Verbrennung der Aktivkohle statt, sondern eine Reaktion aus der Nitratschmelze, bei der andere Reaktionsparameter zu Grunde liegen können.

Es wurde versucht, eine verdünnte Metallsalzlösung vollständig in einem Überschuss von Aktivkohle aufzunehmen. Ziel war dabei die vollständige Adsorption aller Bestandteile der Lösung und somit ein optisch trockenes Aktivkohlepulver. Letzteres konnte nicht erreicht werden. Deshalb wurde das Wasser im feuchten Aktivkohlepulver über einer Fritte abgesaugt. Nach weiterer Trocknung bei 100°C wurde das Pulver bei 600°C für eine Stunde calciniert, wobei gleichzeitig die Verbrennung der Kohle stattfand. Daraus resultierte ein schwarzbraunes Pulver, das auf die Bildung amorpher, einfacher Oxide schließen lässt, da im XRD keine Reflexe abgebildet werden.

Aus diesem Grund wurde diese Variante nicht weiter verbessert.

Bisher wurde mit dieser Synthesevariante eher eine „Imprägnierung“ erzielt. Das heißt, die Metallsalzlösung steht in Porenstruktur anstatt an Porenwände zu adsorbieren. Bei der Trocknung fallen Nitratsalze aus. Nach vollständiger Adsorption sollte das Aktivkohlepulver trocken sein, da theoretisch alle Moleküle an den Porenwänden (Ionen und Wassermoleküle) physisorbiert werden. Dies wurde nicht erreicht und kann mit den gegebenen Substanzen wahrscheinlich nur näherungsweise erhalten werden. Möglicherweise können mit Aktivkohle-Pellets bessere Ergebnisse erzielt werden.

Weitere Ansätze und Varianten wurden für die Synthese von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ getestet und im nächsten Abschnitt beschrieben.

$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$

Zur Darstellung von LCMF82 wurden verschiedene Strategien probiert. Einerseits wurde versucht, die Ionen einer konzentrierten Metallsalzlösung an einer unterstöchiometrischen Menge Aktivkohle zu adsorbieren. Zum anderen sollte die Ausbeute erhöht werden, indem die Menge an Aktivkohle berechnet wurde, die benötigt wird, um alle Ionen (unter Berücksichtigung von Wassermolekülen) zu adsorbieren. Da die dafür eingewogene Aktivkohle ein großes Volumen aufweist, muss die konzentrierte Lösung verdünnt werden, um eine voll-

ständige Benetzung des Kohlepulvers und damit optimale Oberflächenausnutzung der Aktivkohle zu gewährleisten.

a) Adsorption an Aktivkohle mit Überschuss einer stöchiometrisch angepassten, konzentrierten Metallsalz-Lösung (mit Darco KB-G)

Wie im vorhergehenden Abschnitt für $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ gezeigt wurde, entsteht bei dieser Präparationsvariante ein Mischoxid in Perowskitstruktur. Außerdem werden durch die Verwendung der Aktivkohle Darco KB-G nur geringfügige Verunreinigungen erwartet. Die Verschiebung der 2θ -Werte im Vergleich zum Oxid aus Festkörperreaktion deutet jedoch auf eine andere als die nominelle Zusammensetzung hin.

Zur Darstellung von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ wurden die Edukte zunächst stöchiometrisch eingewogen, in Wasser gelöst, durch Bildung einer Suspension mit Aktivkohlepulver gemischt und für 20 Minuten verrührt. Die überstehende Lösung wurde über einer Fritte abgesaugt und das Filtrat mittels optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES) auf die Konzentration der Kationen untersucht. Tabelle 5.5 zeigt die Ergebnisse der Analyse mit den Ionenkonzentrationen des Filtrats im Vergleich mit den Ausgangskonzentrationen.

Aus Tabelle 5.5 ist ersichtlich, dass außer Eisen keines der Kationen vollständig adsorbiert wird. Lanthan-Ionen werden zu etwa 2/3 und Calcium- und Mangan-Ionen zu jeweils ca. 50% adsorbiert. Um der unterschiedlichen Affinität der verschiedenen Kationen zu den Wänden der Aktivkohleporen Rechnung zu tragen, wurden neue Ansätze mit prozentual entsprechend größerer Edukteinwaage berechnet.

Tabelle 5.5: Berechnete und spektroskopisch bestimmte Ionenkonzentrationen der Metallsalzlösung und des Filtrats zur Präparation von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$

Kation	Konzentration in Ausgangslösung / mol/l	Konzentration im Filtrat mol/l	adsorbierte Kationen %
Lanthan	0.297	0.091	69
Calcium	0.198	0.096	51
Mangan	0.395	0.207	48
Eisen	0.099	0.0008	≈ 100

Um die Ausbeute der Adsorption zu erhöhen, wurden verschiedene Varianten getestet.

b) Adsorption an einer großen Menge Aktivkohle aus einer stöchiometrisch angepassten Metallsalz-Lösung (mit Darco KB-G)

Verdünnte Metallsalz-Lösung, Adsorption über Fritte

Um das Volumen des Aktivkohlepulvers möglichst vollständig zur Adsorption nutzen zu können, musste die Metallsalzlösung verdünnt werden. Die Aktivkohle wurde in eine Glasfritte gefüllt und mit der Metallsalzlösung übergossen, während die nicht adsorbierte Metallsalzlösung gleichzeitig abgesaugt wurde. Das Filtrat ist dunkelrot gefärbt und nur etwas heller als die Ausgangslösung. Es wurden im Vergleich zum Versuch unter a) weniger Ionen adsorbiert. Nach der Trocknung des beladenen Aktivkohlepulvers bei 100°C wurde bei 600°C für 30 Minuten und für drei Stunden calciniert. In beiden Fällen erhält man eine Mischung aus weißen, grauen und roten Pulvern, die auf die Bildung der einfachen Oxide La_2O_3 , CaO , Mn_xO_y und Fe_2O_3 hinweisen. Das XRD zeigt, dass keine kristallinen Produkte entstehen. Es sind nur einige undefinierbare Reflexe geringer Intensität erkennbar. Eine teilweise Bildung anderer amorpher Substanzen kann somit nicht ausgeschlossen werden.

Verdünnte Metallsalzlösung, Adsorption in Suspension

Die Bildung einer Suspension und 20-minütiges Rühren führen nach dem Filtrieren über einer Fritte zu einem klaren, farblosen Filtrat. Daraus folgt, dass zumindest die Eisenionen anscheinend vollständig adsorbiert wurden. Nach der Calcinierung bei 600°C für 30 Minuten bzw. drei Stunden entsteht wiederum ein Gemisch aus mehreren verschiedenfarbigen Pulvern, die auf das Entstehen von einfachen Oxiden hinweisen. Das XRD zeigt keine Reflexe.

Zur Untersuchung der Vollständigkeit der Adsorption und des Verhältnisses der Kationen zueinander müssten in beiden Fällen die Filtrate durch Emissionsspektroskopie analysiert werden. Aus Zeitgründen und wegen des geringen Erfolges beider Varianten musste darauf verzichtet werden.



Die Aktivkohlemethode wurde nicht zur Darstellung von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ verwendet.

Generelle Resultate der Aktivkohlemethode

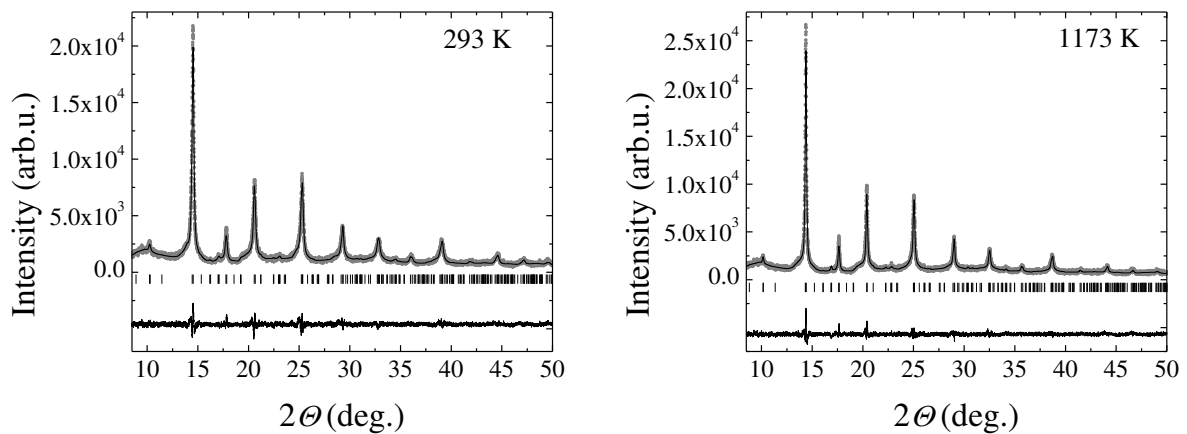
Aus den verschiedenen Versuchen mit unterschiedlichen Parametern ergibt sich, dass die Präparation von Perowskiten aus konzentrierter Metallsalzlösung unter Zusatz eines Überschusses an Aktivkohle am besten gelingt. Dies wurde auch von Schwickardi et al. in [83] in ähnlicher Weise beschrieben. Dabei sollte eine rührbare Suspension entstehen, die nach wenigen Minuten über einer Fritte filtriert und dabei getrocknet wird. Die Korrektur der Metallsalzeinwaage ergab bisher nicht die nominelle Zusammensetzung, da die korrekten Reaktionsbedingungen noch nicht eingestellt wurden. Bezüglich der Partikelgrößen werden, verglichen mit den beiden anderen Synthesemethoden, keine signifikant unterschiedlichen Werte bzw. Morphologien erwartet, sodass die Aktivkohlemethode für diese Arbeit nicht weiter verwendet wurde. Generell wären weitere Syntheseversuche von Interesse, um das Adsorptionsverhalten der Ionen aus wässriger Lösung und die Wechselwirkungen dieser untereinander näher bestimmen zu können. Von Bedeutung wären dabei auch weitere Reaktionsparameter wie die Konzentration und Zusammensetzung der Metallsalzlösung und die Masse an zugesetzter Aktivkohle sowie deren Form (Pellets oder Pulver).

Dieser Syntheseweg sollte weiter untersucht werden, um herauszufinden, ob er eine geeignete Methode darstellt, um Nanomaterialien in der stöchiometrisch gewünschten Zusammensetzung reproduzierbar darzustellen. Aufgrund eigener Erkenntnisse konnte dies für ein Oxid mit mehr als einem Kation im Gegensatz zu [83] nicht bestätigt werden.

5.1.4 Synthese nach der PVA/Sucrose-Methode

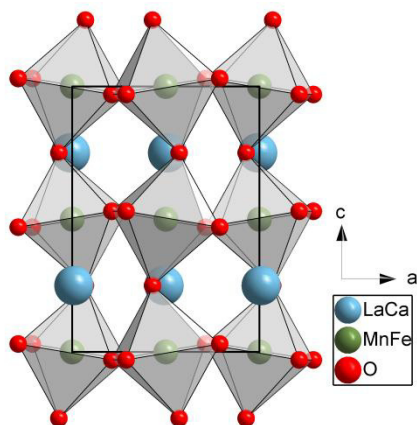
XRD

Die Pulverdiffraktogramme einer $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Probe, die bei Raumtemperatur und 1173 K aufgenommen wurden, zeigen, dass LCMF82 bei der PVA/Sucrose-Methode in Perowskitstruktur entsteht. Diese bleibt bei Temperaturen bis 1173 K erhalten. Das Volumen der Elementarzelle ändert sich mit der Temperatur reversibel. Es sind geringe Anteile kristalliner Verunreinigungen festzustellen, worauf die Reflexe bei $2\theta = 17^\circ$, 23° und 34° hinweisen.

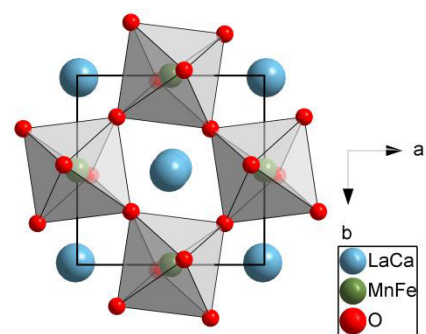


a) Diffraktogramm bei 293 K

b) Diffraktogramm bei 1173 K



c) Kristallstruktur bei RT (*ac*-Ebene)



d) Kristallstruktur bei RT (*ab*-Ebene)

Abbildung 5.9: Pulverdiffraktogramme, Rietveld-Auswertung und Darstellung der Kristallstruktur des $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Nanomaterials aus der PVA/Sucrose-Methode

Abbildung 5.9 fasst die Röntgenaufnahmen, Rietveld-Auswertungen und die daraus resultierende graphische Darstellung der Kristallstruktur des LCMF82-Pulvers aus der PVA/Sucrose-Methode zusammen. Die Sauerstoffoktaeder sind über Ecken verknüpft. Die Oktaeder in den Strängen entlang der c-Achse sind zu dieser verkippt (Abbildung 5.9 c)). Die Abbildung der *ab*-Ebene zeigt zudem, dass die Oktaeder im Vergleich zur idealen Lage in SrTiO_3 verdreht vorliegen (Abbildung 5.9 d)). Entsprechend ergibt sich die im Vergleich zur idealen Perowskitstruktur verzerrte GdFeO_3 -Struktur. Die Rietveld-Analyse zeigt, dass das LCMF82-Nanomaterial (600°C/3h) in der Raumgruppe *Pbnm*, kristallisiert. Die vollständige Ergebnistabelle ist im Anhang in Tabelle 7.3 aufgeführt. Es erfolgen keine Phasenumwandlungen im untersuchten Temperaturbereich.

Die in Abbildung 5.3 dargestellten Diffraktogramme der LCMN82- (d, e, f, g, h) und LCMF55-Materialien (q, r) aus verschiedenen Ansätzen der PVA/Sucrose-Methode zeigen analoge Ergebnisse. Die Pulver weisen, abgesehen von dem Material, das bei 500°C calciniert wurde (g), Kristallinität und Einphasigkeit auf. Es deutet sich anhand der Auswertung mit WinXPOW die Kristallisation im orthorhombischen Kristallsystem mit den bereits genannten Gitterparametern an.

EDX

Die EDX-Analyse der Zusammensetzung der Materialien ergibt Übereinstimmungen mit den nominellen Zusammensetzungen. Im Spektrum sind keine Verunreinigungen durch andere Elemente zu erkennen. Damit sind die mit dieser Synthesemethode dargestellten Materialien die einzigen, die mit einer nasschemischen Methode rein dargestellt werden konnten.

REM

Im Folgenden werden die getesteten Varianten und Calciniierungsbedingungen anhand der Morphologie der Pulver miteinander verglichen. Bezüglich LCMN82 wurden mehrere Varianten des Ansatzes und verschiedene Calciniierungstemperaturen und -zeiten probiert. Für die Synthese von LCMF82 und LCMF55 wurde anhand der Erkenntnisse aus der Präparation von LCMN82 die günstigste Variante und die optimalsten Calciniierungsbedingungen herausgesucht.

Die mit Hilfe der PVA/Sucrose-Methode dargestellten Materialien zeigen im REM eine grobkörnige, poröse Morphologie. Die Pulver bestehen aus größeren Verbänden (Ausdehnung im

Mikrometerbereich), die schwamm- bzw. netzartige Untereinheiten aufweisen. Abbildung 5.10 zeigt drei typische Morphologien, die in allen Pulvern anteilig vorkommen bei 20000facher bis 50000facher Vergrößerung. In den meisten Pulvern liegen vorwiegend Schollen mit erkennbaren Bruchkanten wie in Abbildung 5.10 a) vor, wobei die Porosität an verschiedenen Stellen unterschiedlich ist. Zudem können ausgedehntere zusammenhängende Bruchstücke vorkommen, die eine geringere Porosität aufweisen (Abbildung 5.10 b)). Zum Teil sind grobe Netzstrukturen mit größeren Poren vorhanden (Abbildung 5.10 c)).

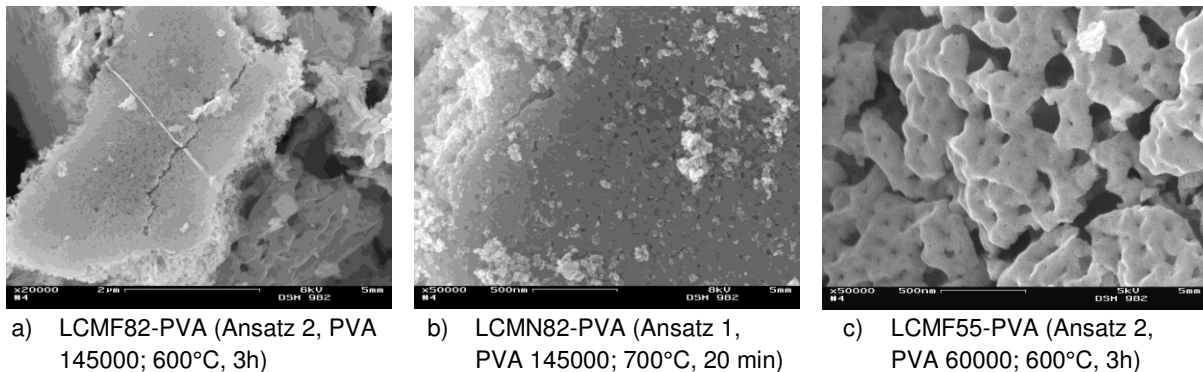


Abbildung 5.10: Übersicht über die Morphologien der Materialien aus der PVA/Sucrose-Methode

Aufgrund dieser unterschiedlichen Morphologien innerhalb eines Pulvers ist eine Aussage zu Partikelgrößen ungenau. Es wurden an mehreren Stellen jedes Pulvers REM-Bilder mit 100000facher Vergrößerung aufgenommen und die Bilder ausgewertet, auf denen Partikel erkennbar waren.



In Abbildung 5.11 sind die REM-Bilder zum Vergleich der in Abschnitt 4.1.4 beschriebenen Syntheseverarianten dargestellt. Die Bilder wurden ausschließlich auf den in Abbildung 5.10 a) gezeigten porösen Schollen durch stärkere Vergrößerung aufgenommen. Die Pulver in a) und b) zeigen eine ähnliche Morphologie. Es ist ein Geflecht aus zusammenhängenden Kristalliten, deren Ausdehnung im Nanometerbereich liegt, zu erkennen. Die Materialien stammen aus Ansätzen mit dem jeweils gleichen Verhältnis von Metallsalzen, Sucrose und Polyvinylalkohol. Lediglich die Anzahl der Monomereinheiten im Polyvinylalkohol unterschieden sich voneinander.

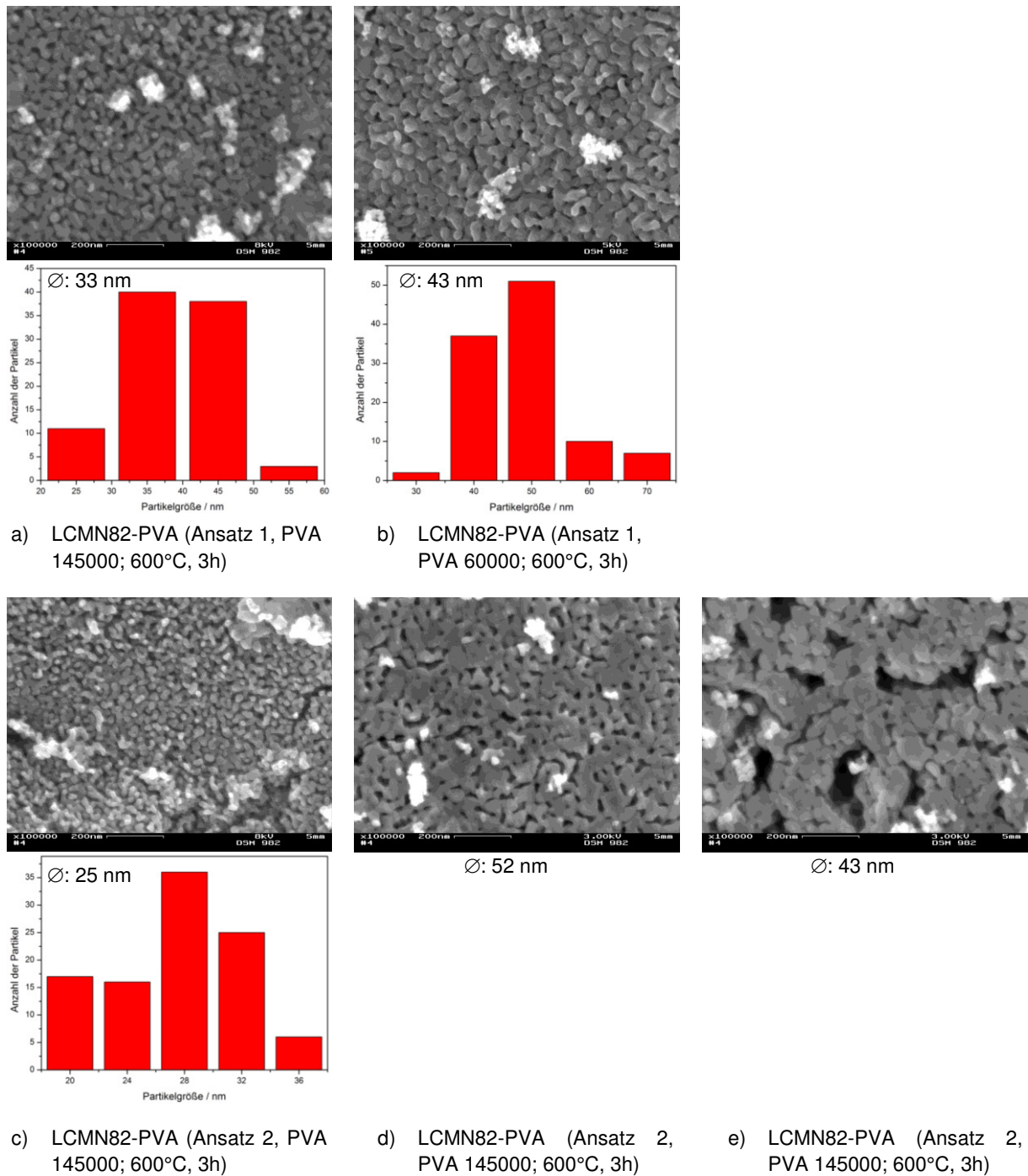


Abbildung 5.11: REM-Bilder von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ aus der PVA/Sucrose-Methode – Vergleich der Synthesevarianten

Für das Pulver in a) wurde PVA aus 145000 Monomereinheiten verwendet, für b) PVA mit 60000 Monomereinheiten. Die durchschnittlichen Partikelgrößen unterscheiden sich abhängig von der daraus resultierenden Konsistenz des PVA in der erhitzten Lösung. Bei der Verwendung des höhermolekularen PVA bilden sich etwas kleinere Partikel aus. Der mittlere

Partikeldurchmesser liegt bei 33 nm. Beim Übergang zu niedermolekularem PVA resultieren etwas größere Partikel mit Durchmessern um 43 nm.

Die Abbildungen 5.11 c) bis e) sind an unterschiedlichen Stellen der gleichen Probe aufgenommen worden. Die poröse Struktur ist in verschiedenen Bereichen des Materials unterschiedlich stark ausgeprägt. Die Struktur in c) ähnelt denen in a) und b). In d) sind größere Poren und eine geringere Differenzierung der Kristallite zu sehen. In e) sind sich formierende Partikel deutlicher zu erkennen. Die Durchmesser der nicht eindeutig unterscheidbaren Kristallite in d) und e) sind etwa doppelt so groß wie in c).

Die Abbildungen 5.11 c) bis e) sind beispielhaft für alle mit dieser Synthesemethode gewonnenen Pulver. Die ungleichmäßige Morphologie, die bereits bei 20000facher Vergrößerung erkennbar ist, setzt sich im Vergrößerungsbereich erkennbarer Kristallite fort. Die Größenverteilung der Kristallite ist relativ groß, wobei Partikel ausschließlich im Verbund vorliegen.

Vergleicht man verschiedene Calcinationsbedingungen der Polymermatrix, so lassen sich ebenfalls einige Unterschiede in der Morphologie feststellen. In Abbildung 5.12 ist dies am Beispiel von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ für die Calcination bei 500°C, 600°C und 700°C dargestellt.

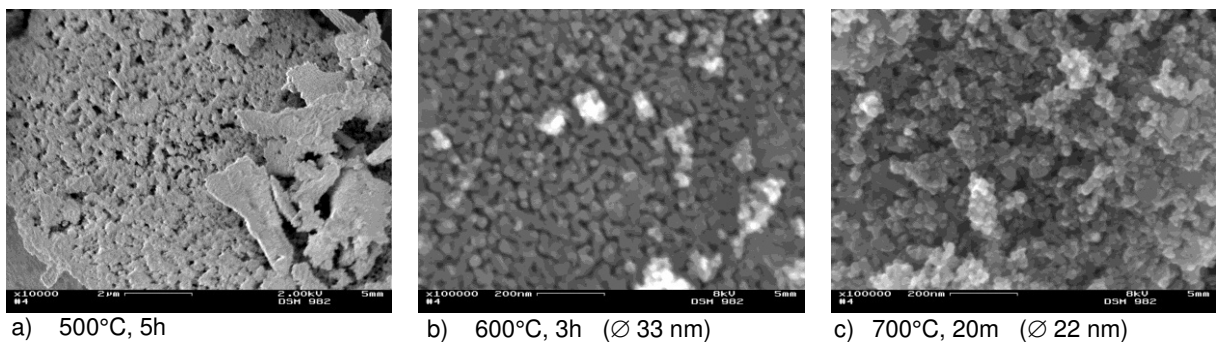


Abbildung 5.12: REM-Bilder von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ aus der PVA/Sucrose-Methode (Ansatz 1, PVA 145000) bei verschiedenen Calcinationsbedingungen

Abbildung 5.12 a) zeigt ein Pulver in dem die Ausbildung von Kristalliten nicht erkennbar ist. Das Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 5.3 a), Legende g) lässt auf das Vorhandensein amorpher Anteile schließen, da die erwarteten Reflexe sehr geringe Intensitäten aufweisen. Die Morphologie, die sich während der Calcination bei 600°C ergibt, wurde weiter oben bereits beschrieben. Es bilden sich zusammenhängende Strukturen, in denen einzelne Kristallite (Ø 33 nm) differenziert erkennbar sind. Bei 700°C setzt sich die Ausbildung von differenzierten Partikeln zum Teil durch (Abbildung 5.12 c)). Zusätzlich sind größere poröse

Verbünde aus kleinen Kristalliten vorhanden, die stärker verbunden sind (Abbildung 5.10 b)). Der Partikeldurchmesser beträgt 22 nm.

Insgesamt konnte ermittelt werden, dass die poröse Morphologie unter Ausbildung von nanokristallinen Bereichen generell unabhängig von der Zusammensetzung des Ansatzes bezüglich PVA und Sucrose und unabhängig von der Anzahl der Monomereinheiten des Polyvinylalkohols entsteht. Die Partikelgrößen sind überwiegend deutlich kleiner als 50 nm. Da in einem Pulver mehrere Morphologien auftreten, können an verschiedenen Stellen einer Probe unterschiedliche Partikeldurchmesser vorhanden sein. Der Einfluss der Präparationsbedingungen (Calciniertemperatur/-zeit, Aufheizrate) muss weiter untersucht werden. Um ein kristallines Produkt mit kleiner Partikelgröße zu erhalten, muss mindestens bei 600°C calciniert werden. Partikel mit ähnlichem Durchmesser entstehen bei 700°C und einer kürzeren Calciniierungszeit (< 1 h).

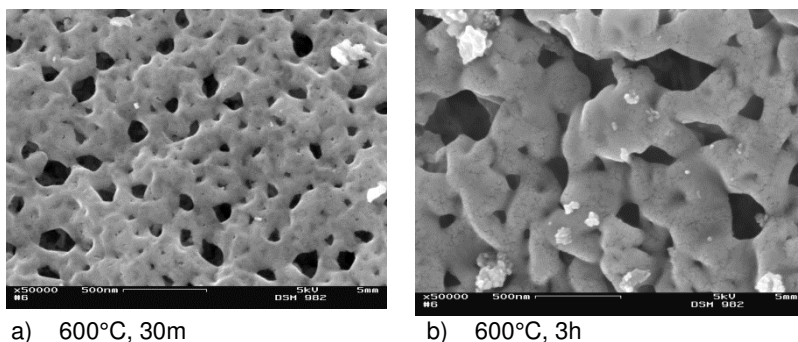
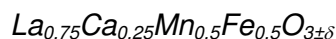


Abbildung 5.13: REM-Bilder von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ aus der PVA/Sucrose-Methode (Ansatz 2, PVA 145000) nach verschiedenen Calciniierungszeiten

Die LCMF82-Materialien aus der PVA/Sucrose-Methode (Ansatz 2, PVA 145000) zeigen die in Abbildung 5.10 dargestellte netzartige Morphologie sowie weitere undefinierte Strukturen. Bei dem Pulver, das für drei Stunden bei 600°C calciniert wurde (Abbildung 5.13 b)), deutet sich in der Netzstruktur die Ausbildung von Partikeln im Nanometerbereich an. Diese sind nach 30-minütigem Calcinieren bei 600°C noch nicht ausgebildet (Abbildung 5.13 a)). Da die Pulver zwar laut XRD kristallin sind, jedoch keine eindeutigen Partikel ausbilden, müssen die Materialien anhand ihrer spezifischen Oberfläche mit den Volumenmaterialien verglichen werden (siehe BET-Ergebnisse).



Bei der Präparation von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ nach der PVA/Sucrose-Methode entstehen, ähnlich wie bei den anderen Methoden, keine definierten Strukturen. Prinzipiell ist die Ausbildung derselben netzartigen porösen Struktur erkennbar wie bei den beiden anderen Materialien. Kristallite sind hier wie bei $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ nicht zu unterscheiden. Das Pulver in Abbildung 5.14 a) wurde nach dem 2. Ansatz mit dem höhermolekularen PVA 145000 dargestellt. Die resultierenden Strukturen sind dabei etwas feiner ausgebildet. Einzelne Strukturen, die möglicherweise Kristalliten entsprechen sind im Vergleich zum Pulver, das nach dem 2. Ansatz mit PVA 60000 dargestellt wurde (Abbildung 5.14 b)), kleiner. Letzteres weist eine gröbere, aber definiertere Netzstruktur auf. Partikelgrößen sind in beiden Fällen nicht auswertbar.

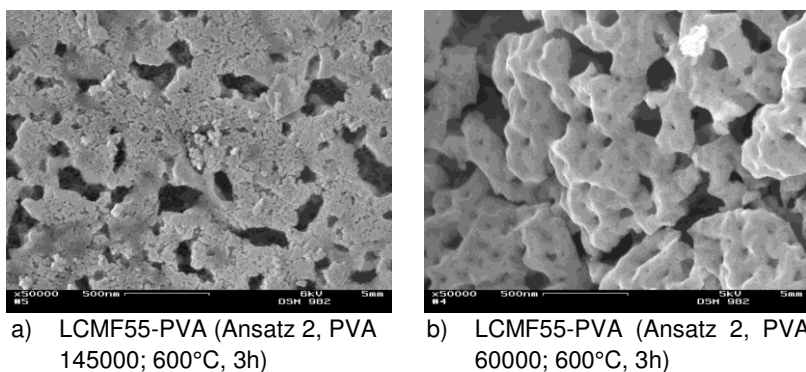


Abbildung 5.14: REM-Bilder von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ aus der PVA/Sucrose-Methode nach der Calciniierung bei 600°C für drei Stunden – Vergleich der Synthesevarianten

BET

In Tabelle 5.6 sind die spezifischen Oberflächen, die aus Stickstoffadsorptions-/desorptionsmessungen und deren Auswertung nach Brunauer, Emmett und Teller, ermittelt wurden, aufgeführt.

Die spezifischen Oberflächen der Materialien aus der PVA/Sucrose-Methode sind erwartungsgemäß größer als die bei den anderen Methoden ermittelten und liegen überwiegend im Bereich der in der Literatur für einige eisenhaltige Perowskite angegebenen Werte von $20 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $35 \text{ m}^2/\text{g}$ [22,34].

Dabei zeigt sich für $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ eine zum Teil deutliche Abhängigkeit von der Synthesevariante. Allerdings weisen hier die Pulver, die im REM größere Partikel zeigen, auch größere Oberflächen auf. Das kann damit erklärt werden, dass neben den Strukturen, die

eindeutig Kristallite aufweisen und zur Partikelgrößenbestimmung herangezogen wurden, auch weitere weniger definierte Strukturen zur Oberflächenvergrößerung beitragen. In welchem Maße dies geschieht, kann mit den vorhandenen Untersuchungsmethoden nicht eindeutig ermittelt werden.

Tabelle 5.6: Spezifische Oberflächen der Materialien aus der PVA/Sucrose-Methode in Abhängigkeit von der Synthesevariante (in m²/g)

Material	1.Ansatz PVA 145000	1.Ansatz PVA 60000	2.Ansatz PVA 145000	2.Ansatz PVA 60000
LCMN82	33	21	-	18
LCMF82	-	-	-	33* / 15**
LCMF55	-	-	22	12

*Calciniert bei 600°C für 30 Minuten / ** bei 600°C für drei Stunden

Für $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ wurden die spezifischen Oberflächen nach unterschiedlichen Calciniierungszeiten bei 600°C verglichen. Die Oberfläche des Pulvers, das 30 Minuten calciniert wurde, ist dabei doppelt so groß wie die des Pulvers, das für drei Stunden calciniert wurde. Das kann mit dem Fortschritt der Sinterung und damit des Kristallitwachstums erklärt werden, wobei die spezifische Oberfläche des Pulvers kleiner wird.

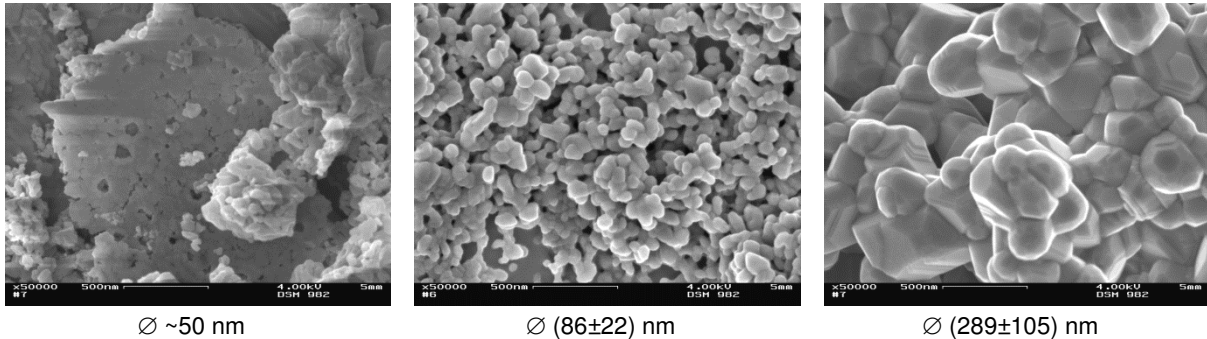
Die spezifischen Oberflächen von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ liegen im Bereich der Oberflächen der beiden anderen Materialien, sind aber im Vergleich zum Produkt aus der Fällungssynthese eine Größenordnung kleiner. Dies ist ein Hinweis auf Unterschiede in der Porosität. Bei allen Materialien, die durch die PVA/Sucrose-Methode erhalten wurden, handelt es sich um mesoporöse Pulver. Der Verlauf der Desorptionsisotherme zeigt im Vergleich zur Adsorptionsisotherme eine Hysterese. Diese Erkenntnis stimmt mit den Beobachtungen in den REM-Aufnahmen überein.

5.1.5 Charakterisierung der beschichteten Substrate und Presslinge

YSZ-Substrate

Abbildung 5.15 zeigt exemplarisch einige REM-Aufnahmen beschichteter Substrate. Nach dem Sintern der Substrate bei 600°C ähnelt die Morphologie der Beschichtung den Pulvern. Die Partikelgrößen der Pulver und Beschichtungen unterscheiden sich geringfügig (Abbildung 5.15 a)). Das Behandeln bei 1000°C und 1100°C mit kurzer Sinterzeit führt generell zu überwiegend runden, zum Teil zusammenhängenden Partikeln, deren Durchmesser von der Sinterzeit abhängt (Abbildung 5.15 b)). Werden die Substrate bei 1100°C und längerer Sin-

terzeit (10 Stunden) bzw. 1200°C gesintert, dann sind Partikel erkennbar, die die Gestalt der aus der Schmelze stattgefundenen Rekristallisation in bevorzugten Netzebenen zeigen.



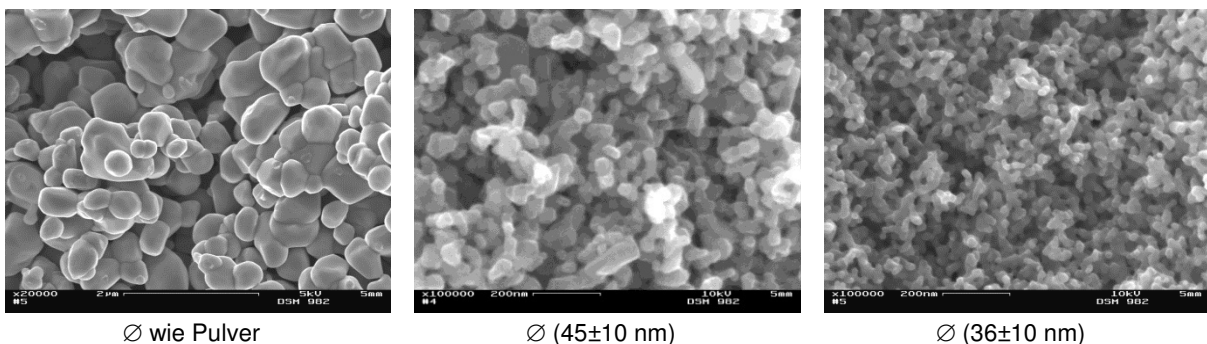
- a) Pulver: LCMF-PVA (Ansatz 2, PVA145000; 600°C, 3h); Substrat: gesintert bei 600°C für 24h
- b) **Nr. 5** im Anhang, Tabelle 7.4
- c) **Nr. 18** im Anhang, Tabelle 7.4

Abbildung 5.15: REM-Aufnahmen ausgewählter Beschichtungen auf YSZ-Substraten

Im Anhang sind in den Tabellen 7.4 bis 7.8 die Partikelgrößen aller Beschichtungen neben Sinterbedingungen und Sensitivität gegenüber verschiedenen Gasen angegeben.

Presslinge

Abbildung 5.16 zeigt Beispiele für die Morphologie an Bruchflächen von Presslingen aus Pulvern der Festkörper- und Fällungssynthesen sowie der PVA/Sucrose-Methode.



- a) Pressling vom Pulver aus der Festkörperreaktion (Sinterung bei 1000°C für 17h)
- b) Pressling vom Pulver aus der Fällungssynthese (Sinterung bei 600°C für 22h)
- c) Pressling vom Pulver aus der PVA/Sucrose-Methode (Sinterung bei 600°C für 14h)

Abbildung 5.16: REM-Aufnahmen von Pressling-Bruchflächen am Beispiel von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ aus verschiedenen Synthesemethoden

Die Partikelgrößen des Materials aus der Festkörpersynthese ändern sich nach dem Pressen und Sintern bei 1000°C für 17 Stunden nicht. Aus der REM-Aufnahme in Abbildung 5.16 a) wird ebenfalls die Porosität des Presslings deutlich. Die Partikel der Pulver aus der Fällungssynthese und der PVA/Sucrose-Methode vergrößern sich nach dem Sintern bei 600°C nur geringfügig (Abbildungen 5.16 b) und c)). Die Partikeldurchmesser bleiben im Nanometerbereich erhalten.

Die temperaturabhängige Veränderung der Partikelgrößen in den Presslingen wird im Kapitel 5.5 bei den Leitfähigkeitsmessungen genauer dargestellt.

5.1.6 Zusammenfassung

Mit allen angewendeten Methoden können die Materialien $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ bei Temperaturen um 600°C in Perowskitstruktur dargestellt werden.

Unterschiede ergeben sich in der Zusammensetzung und Reinheit des Produkts. Durch das Verwenden von Natronlauge zur Fällung amorpher Hydroxide bleiben Natriumionen im Produkt zurück. Diese können beim Erhitzen während der elektrochemischen Messungen verdampfen und dabei Quarzreaktoren und Messgerätebestandteile korrodieren. Außerdem können sie Reaktions- bzw. Leitfähigkeitsmechanismen durch Bindung in relevanten Strukturteilen der Materialien beeinflussen.

Aktivkohlen weisen je nach Verwendungszweck einen bestimmten Anteil an Verunreinigungen auf. Diese können elektrochemische Messergebnisse ebenfalls beeinflussen. Es ist nicht gelungen, zuverlässig Materialien unter Verwendung der Aktivkohlemethode darzustellen. Die unterschiedliche Affinität verschiedener Ionen auf der Aktivkohleoberfläche spielt eine wichtige Rolle bei der Präparation. Weitere Experimente sind nötig, um Materialien mit der gewünschten nominellen Zusammensetzung darzustellen.

Die PVA/Sucrose-Synthese ergibt methodenbedingt Materialien, die nicht von Fremdionen verunreinigt sind und ist damit zur Synthese von Elektrodenmaterialien für verschiedene Anwendungen am besten geeignet. Zudem ergeben sich Partikeldurchmesser <50 nm bzw. vergleichsweise große spezifische Oberflächen. Wie weitere Untersuchungen (Leitfähigkeitsmessungen an ungesinterten Presslingen) zeigen, ändern sich diese Parameter bei Temperaturen bis 700°C kaum.

5.2 Bestimmung von Oxidationszuständen anhand von XANES- und XPS-Messungen

5.2.1 Motivation

Die XANES-Spektroskopie wurde an den Volumenmaterialien durchgeführt, um Aussagen über die Oxidationsstufen der Übergangsmetallionen zu treffen. Perowskite, die mit verschiedenen Methoden und bei unterschiedlichen Calcinationsbedingungen präpariert wurden, können unterschiedliche Kristallstrukturen aufweisen und sich folglich auch in ihrer Defektstruktur und der chemischen Umgebung der Ionen unterscheiden. Entsprechend muss angenommen werden, dass sich die Oxidationsstufen im Nanomaterial von denen im Volumenmaterial unterscheiden. Da die Ionenstruktur und die leicht variierbaren Oxidationszahlen der Übergangsmetallionen einen wesentlichen Beitrag zu physikochemischen Prozessen an der Oberfläche und im Volumen der Materialien leisten, müssen Unterschiede dieser beim Vergleich der Leitungsmechanismen und der potentiometrisch ermittelten Sensitivität gegenüber bestimmter Gase berücksichtigt werden.

Da das XANES-Messsystem nur für die Materialien aus der Festkörpersynthese zur Verfügung stand, musste versucht werden, ähnliche Ergebnisse mit Hilfe einer leichter zugänglichen Apparatur zu bekommen. Dazu wurde das Prinzip der XPS-Messungen gewählt, da hier Bindungsenergien unter Berücksichtigung unterschiedlicher chemischer Umgebungen einzelner Elemente aufgezeichnet werden. Zudem gibt es hinreichend umfangreiche Referenzwerte zu ähnlichen Verbindungen in der Literatur.

Die Photoelektronenspektroskopie kann methodenbedingt besonders bei Nanomaterialien nicht an Pulvern durchgeführt werden, da die dabei ermittelten Intensitäten der Peaks zu gering wären. Deshalb wurden aus den Nanomaterialien quaderförmige Presslinge hergestellt, die bei 600°C für 24 Stunden gesintert wurden. Damit behält man die Partikelgrößen der Materialien im unteren Nanometerbereich, die Intensitäten der gemessenen Peaks sind aber noch auswertbar. Zudem kann durch die kompakte Form der Probe eine Justierung des Röntgenstrahls auf diese eindeutiger erfolgen. Die Partikeldurchmesser in den Presslingen sind denen der verarbeiteten Pulver auf YSZ-Substraten und in Presslingen für die Leitfähigkeitsmessungen ähnlicher, sodass der Bezug der Ergebnisse zu verschiedenen elektrochemischen Messmethoden vorhanden ist.

Die Ergebnisse der XPS-Messungen und der Vergleich mit den XANES-Resultaten müssen im Rahmen der Möglichkeiten der Methoden gesehen werden. So werden bei den XPS-Messungen Zustände an der Oberfläche von Sinterkörpern gemessen. Die chemische Um-

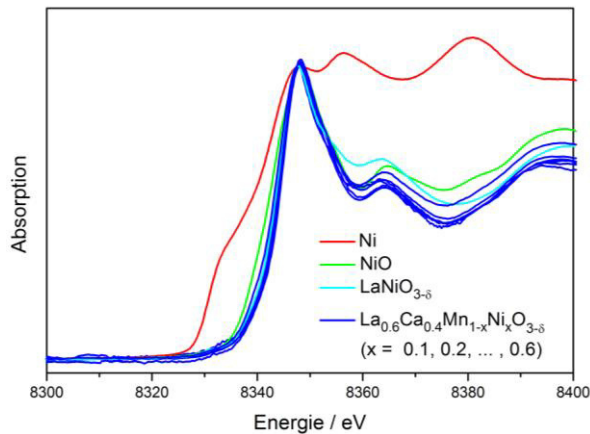
gebung der einzelnen Ionen kann sich von der im Inneren des Presslings unterscheiden. Bei beiden Methoden liegt die Auflösung bei 1.5 eV (XANES) bzw. 0.7 eV (XPS). Diese Werte sind für die vorliegenden Verbindungen zum Teil zu groß, um signifikante Unterschiede der Zahlenwerte und entsprechend eindeutige Interpretationen zu liefern. Um die Genauigkeit zu erhöhen müsste z.B. ein XPS-Gerät mit einer höheren Auflösung, möglichst mit Hilfe eines Monochromators, verwendet werden.

5.2.2 XANES-Spektroskopie – Messungen an Volumenmaterialien

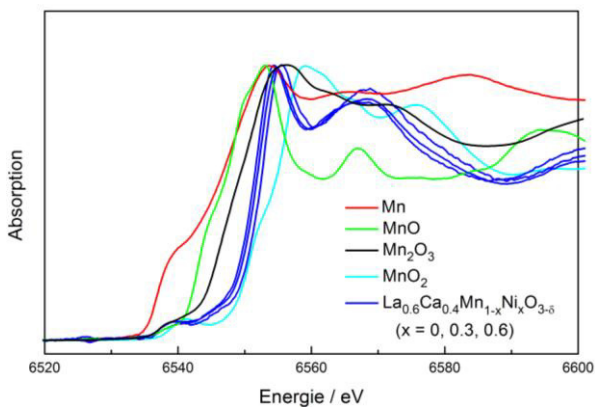
Zur Ermittlung der Oxidationsstufen der Übergangsmetallionen wurden die K-Kanten der XANES-Spektren mehrerer Nickel- bzw. Eisenmanganite unterschiedlicher Zusammensetzung mit einfachen Referenzverbindungen verglichen. Der Vergleich der präparierten Verbindungen mit einfachen Oxiden mit bekannten Oxidationsstufen diente dazu, eine Kalibrierkurve (Oxidationsstufe über der Energie) zu erstellen. Die Valenzen der Übergangsmetallionen mit unbekannter Oxidationsstufe werden durch Interpolation aus der Kalibrierkurve ermittelt.



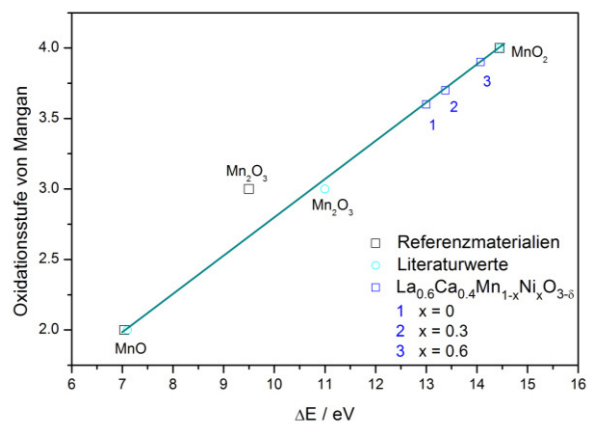
Abbildung 5.17 zeigt die Spektren der Mangan- und Nickelabsorptionskanten. Die Energien der Nickelabsorptionskanten der verschiedenen Nickelverbindungen unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Insbesondere liegen die Kanten von LaNiO_3 und der präparierten Manganite übereinander. Dies ist gleichbedeutend mit der Oxidationsstufe +3 für Nickel. Für Mangan kann eine geringe Abhängigkeit der Oxidationsstufe von der Zusammensetzung der Verbindungen gefunden werden. Die Verschiebung der Kanten liegt leicht außerhalb der Auflösung des Messgerätes. Für $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$ wurde für Mangan die Oxidationsstufe +3.7 festgestellt. Für $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ kann anhand der Interpolation derselbe Wert angenommen werden.



a) Ni-Kanten



b) Mn-Kanten



c) Kalibrierung der Oxidationsstufen von Mangan

Abbildung 5.17: Ergebnisse der XANES-Messungen an Nickelmanganiten unterschiedlicher Zusammensetzung und Referenzmaterialien in Spektren und Kalibrierung der Oxidationsstufen verschiedener manganhaltiger Oxide bezüglich der Bindungsenergie (Literaturwerte: [94])

La_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_{3±δ} und La_{0.75}Ca_{0.25}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3±δ}

Für $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und eisenreichere Eisenmanganite kann ähnliches festgestellt werden wie bei den Nickelmanganiten. Die Oxidationsstufe des Eisens ist unabhängig von der Zusammensetzung der Verbindungen und stimmt mit der der Referenzverbindung $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ überein. Daraus folgt für Eisen die Oxidationsstufe +3.7 (Anhang Abschnitt 7.3.3). Die K-Kante von Mangan weist eine geringe Verschiebung abhängig von der Zusammensetzung der Verbindungen auf. Für $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$ wurden $\text{Mn}^{+3.6}$ -Ionen ermittelt. Ähnliches kann für $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ vermutet werden.

Um aus den vorhandenen Messungen die Oxidationsstufen der Übergangsmetallionen von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ abschätzen zu können, wurde die gemessene Verbindung $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ herangezogen. Dort wurden $\text{Mn}^{+3.7}$ - und $\text{Fe}^{3.7}$ -Ionen festgestellt. Auf-

grund der ähnlichen Zusammensetzung der beiden Verbindungen werden dieselben Valenzen angenommen.

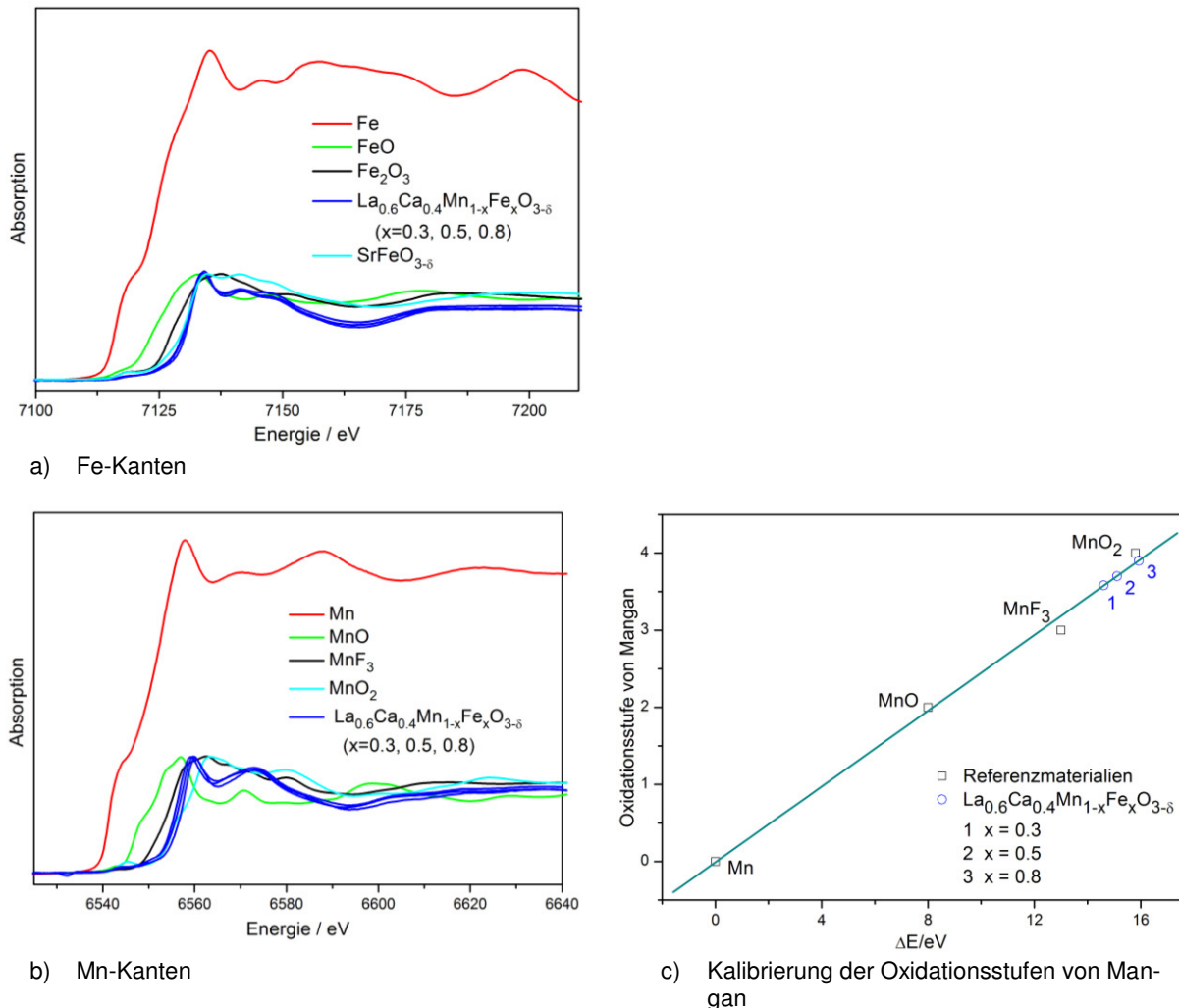
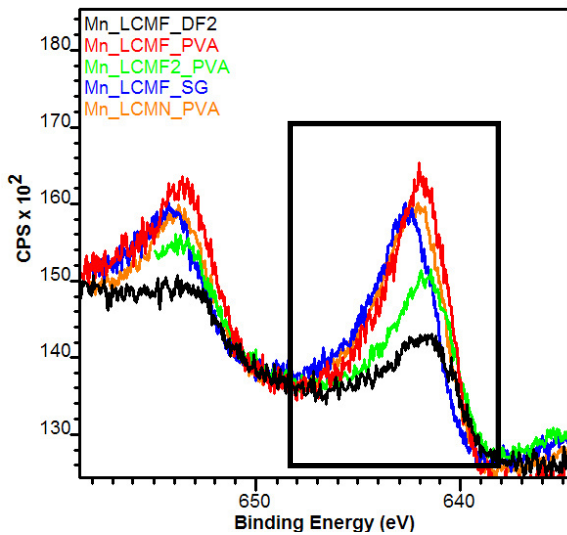


Abbildung 5.18: Ergebnisse der XANES-Spektroskopie an Eisenmanganiten unterschiedlicher Zusammensetzung und Referenzmaterialien in Spektren und Kalibrierung der Oxidationsstufen verschiedener manganhaltiger Oxide bezüglich der Bindungsenergie

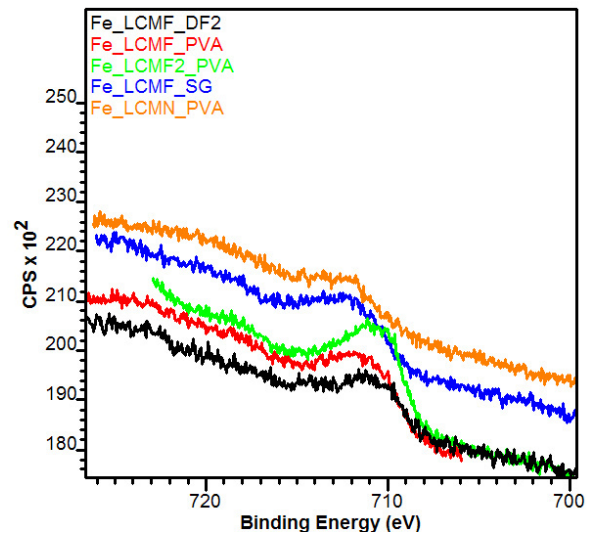
5.2.3 XPS – Messungen an Nanomaterialien

Abbildung 5.19 a) zeigt einen Vergleich der Mn(2p_{3/2})-Linien aller Verbindungen. Es sind anhand dieser Abbildung geringe Unterschiede in den Peaklagen zu erkennen, wobei die Unterschiede der Bindungsenergie in den Peakmaxima innerhalb der Auflösung des Gerätes von 0.7 eV liegen. Diese Differenzen verringern sich zum Teil weiter, wenn man die Peaks mittels Fitting auswertet. Dabei ist zu erkennen, dass die Auswertung der Peaks als Einzelpeaks zu schlechten Gütewerten führt. Die halbe Peakbreite ist größer als 3 (Soll: ≤ 1.5).

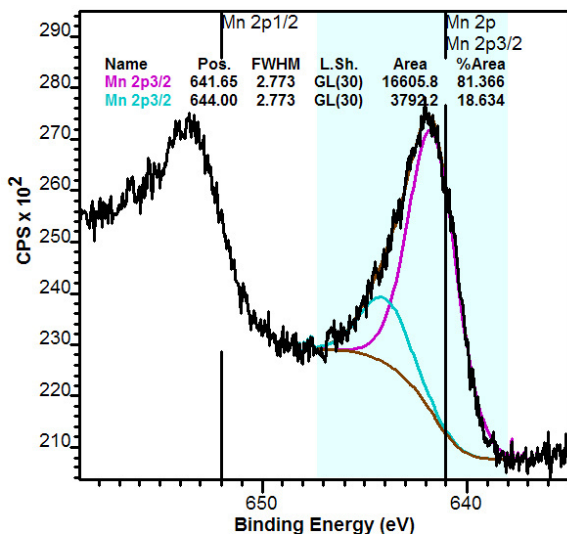
Entsprechend schlägt das Programm vor, dass zwei Peaks unter einem liegen. Die Güterwerte dieser Variante sind dann etwas besser (um 2.7). Diese Peakaufspaltung lässt darauf schließen, dass das Mangan in den Verbindungen in zwei Modifikationen mit unterschiedlicher Oxidationsstufe bzw. chemischer Umgebung vorliegt. Abbildung 5.19 c) zeigt diese Peakaufspaltung am Beispiel der Messung an $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ aus der PVA/Sucrose-Methode.



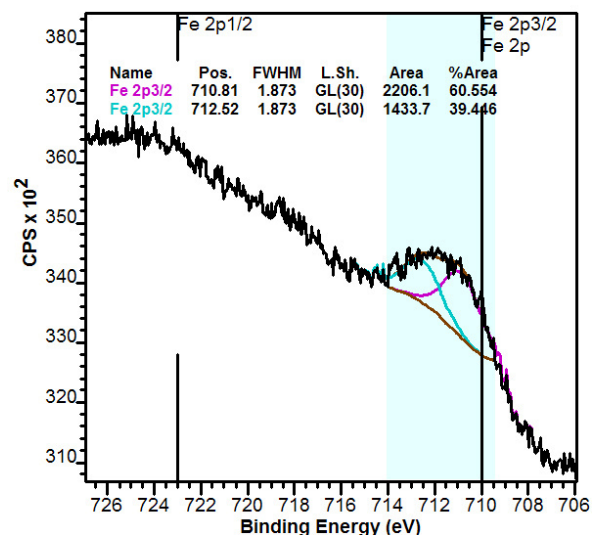
a) Mn(2p3/2)-Peaks (ausgewerteter Peak markiert)



b) Fe(2p3/2)-Peaks



c) Mn(2p3/2)-Peak – Auswertung am Beispiel von LCMF82-PVA



d) Fe(2p3/2)-Peak – Auswertung am Beispiel von LCMF82-PVA

Abbildung 5.19: Ergebnisse der XPS-Messungen am Beispiel der Mn(2p3/2)- und Fe(2p3/2)-Peaks im Vergleich (Achsenbeschriftung: CPS = counts per second; Legenden: LCMN = LCMN82, LCMF = LCMF82, LCMF2 = LCMF55, DF2 = Volumenmaterial)

In Tabelle 5.7 sind die zugehörigen Bindungsenergien der Mn(2p_{3/2})-Linien für alle Verbindungen und beide Peaks angegeben. Es ist zu erkennen, dass bezüglich der ersten Peaks nur die von LCMF82-SG und LCMF55-PVA stark voneinander abweichen. Die zweiten Peaks zeigen, abgesehen von LCMF55-PVA, ähnliche Werte. Die ermittelten Bindungsenergien für Mn(2p_{3/2}) wurden mit Literaturwerten, die aus Messungen an Manganoxiden mit unterschiedlichen Oxidationsstufen stammen, verglichen [95]. Daraus kann keine konkrete Aussage über die Oxidationsstufe von Mangan in den Verbindungen abgeleitet werden, da für alle gefundenen Manganoxide ein größerer Bereich für die Bindungsenergie der Mn(2p_{3/2})-Linie von verschiedenen Arbeitsgruppen ermittelt wurde. Beispielsweise wurden für Mangan(II)-oxid Bindungsenergien im Bereich 640.4 eV bis 642.5 eV gefunden, für Mangan(IV)-oxid bei 641.1 eV bis 643.4 eV. Alle Bindungsenergien, von metallischem Mangan bis Mangan(IV)-oxid, überschneiden den bei den vorliegenden Verbindungen gefundenen Bereich der Bindungsenergie. Die Unterschiede innerhalb dieses Bereichs können wie folgt interpretiert werden. Unter Betrachtung jeweils beider Peaks kann man schlussfolgern, dass die Mn-Linien aller Verbindungen außer LCMF55-PVA dieselbe Bindungsenergie aufweisen. Die Manganionen, die den ersten Peak erzeugen, weisen eine chemische Umgebung auf, in der sie mit einer kleineren Oxidationsstufe existieren können. Der zweite Peak entsteht bei Bindungsenergien, die wahrscheinlich der höchsten im perowskitischen Oxid erwarteten Oxidationsstufe, +4, entspricht. In LCMF55-PVA weichen die Oxidationsstufen der beiden Mangan-Typen aufgrund der veränderten Zusammensetzung von den anderen ab, wobei lediglich geschlussfolgert werden kann, dass Mangan im eisenreicheren Oxid jeweils etwas weniger oxidiert vorliegt. Das Mangan im Volumenmaterial weist dieselben Bindungsenergien auf wie das in den Nanomaterialien gleicher Zusammensetzung und der Verbindung, in der Eisen mit Nickel substituiert wurde. Für Mangan kann deshalb die Oxidationsstufe +3.6 für die eisensubstituierte und +3.7 für die nickelsubstituierte Verbindung angenommen werden (siehe XANES).

Die Abweichung der Bindungsenergie des Mangans in LCMF55-PVA zu niedrigeren Energiewerten (grün) kann mit veränderten elektronischen Bedingungen in der chemischen Umgebung des Mangans durch die weitere Substitution mit Eisen erklärt werden. Die etwas höhere Bindungsenergie des ersten LCMF82-SG-Mn(2p_{3/2})-Peaks (blau) kann signifikant sein und somit kann Mangan in einer etwas niedrigeren Oxidationsstufe als +3.7 vorliegen. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass die aus der Präparation im Pulver enthaltenen Natriumionen in der Umgebung des Mangans angelagert sind und dort die chemische Umgebung beeinflussen.

Tabelle 5.7: Vergleich der Bindungsenergien (in eV) der beiden Mn(2p_{3/2})-Linien

Material	1. Peak	2. Peak
LCMF82 (Vol.)	641.5	
LCMF82-SG	642.3	644.5
LCMF82-PVA	641.7	644.0
LCMF55-PVA	641.3	643.2
LCMN82-PVA	641.9	644.2

Tabelle 5.8: Vergleich der Bindungsenergien (in eV) der beiden Fe(2p_{3/2})-Linien

Material	1. Peak	2. Peak
LCMF82 (Vol.)	710.2	711.7
LCMF82-SG	711.4	713.4
LCMF82-PVA	710.2	712.5
LCMF55-PVA	709.9	711.7

Auch für Eisen wurden in allen eisenhaltigen Verbindungen zwei verschiedene Modifikationen in nebeneinanderliegenden Peaks unter der Fe(2p_{3/2})-Linie gefunden. Dabei liegen die ersten Peaks (siehe Tabelle 5.8), abgesehen von LCMF82-SG, bei ähnlichen Bindungsenergien innerhalb der Auflösung des Gerätes. Die zweiten Peaks des Volumenmaterials und von LCMF55-PVA stimmen überein. Die von LCMF82-SG und LCMF82-PVA weisen im Vergleich dazu signifikant höhere Bindungsenergien auf und unterscheiden sich auch voneinander. Die Werte um 710 eV können Fe²⁺ bzw. Fe³⁺ zugeordnet werden [95]. Für Eisenoxide gibt es keine tabellierten Bindungsenergien, die oberhalb von 711.8 eV liegen. Berücksichtigt werden muss hier wie bei allen beschriebenen Ergebnissen, dass sich die Literaturwerte auf einfache Oxide beziehen. Bindungsenergien werden u.U. beeinflusst von den benachbarten Ionen, die in den Perowskiten zusätzlich zum Sauerstoff vorkommen. Durch die geringe Intensität des Fe(2p_{3/2})-Peaks ist dessen Auswertung zudem schwierig.

Bei LCMN82-PVA entstanden alle Linien des Nickels mit sehr geringer Intensität. Die höchste Intensität sollte bei der Ni(2p_{3/2})-Linie beobachtet werden. Diese überlagert sich allerdings mit der La-Linie, sodass zur Auswertung auf andere Linien des Nickels zurück gegriffen werden muss. Dazu wurden die Bereiche um 875 eV (Ni(2p_{1/2})) und 1015 eV (Ni(2s)) mit höherer Auflösung gemessen. Die höchste Intensität wurde bei der Ni(2p_{1/2})-Linie beobachtet, der Ni(2s)-Peak konnte mit sehr geringer Intensität kaum vom Untergrund unterschieden werden. Dennoch wurden beide Peaks ausgewertet, wobei keine Aufspaltung gefunden wurde. Die Breite auf halber Peakhöhe liegt im Falle der Ni(2p_{1/2})-Linie fast bei 1.5, was mit einer guten Näherung des gefitteten Peaks gleichbedeutend ist.

Zu beiden Linien gibt es nur wenige Literaturwerte. Für NiO wurde der Referenzwert 871.8 eV gefunden (Ni(2p_{1/2})) gefunden. Die Bindungsenergie der Ni(2s)-Linie wurde mit 1008.6 eV und 1008.8 eV angegeben. Die ausgewertete Bindungsenergie der Ni(2p_{1/2})-Linie in LCMN82-PVA ist deutlich größer als der Literaturwert. Die Oxidationsstufe von Nickel muss größer als +2 sein. Man kann davon ausgehen, dass die Oxidationsstufe des Nickels den Wert + 3 annimmt.

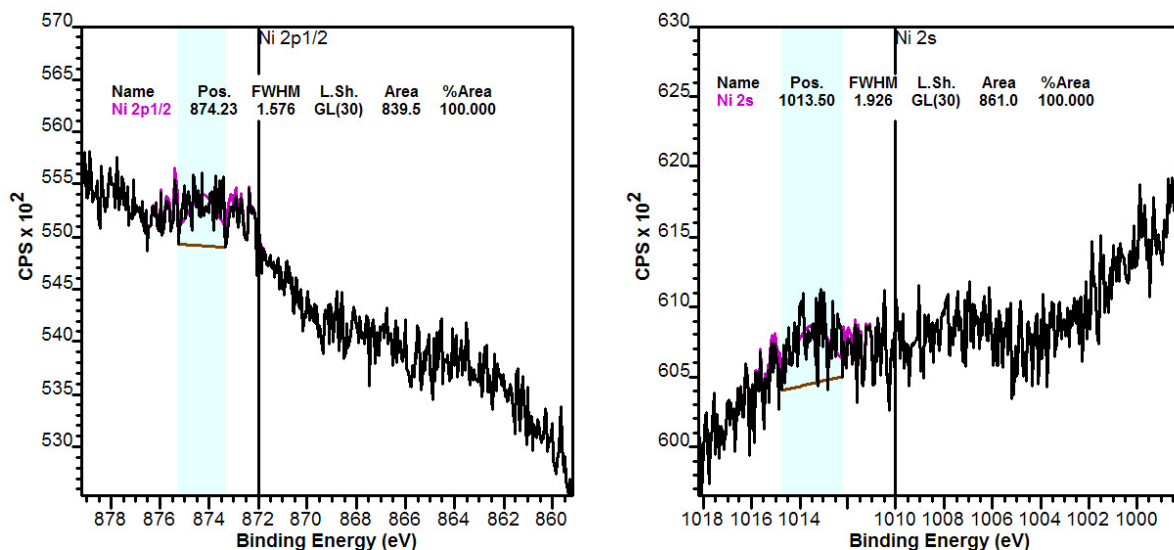


Abbildung 5.20: Ni(2p_{1/2})- und Ni(2s)-Peaks in La_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{0.8}Ni_{0.2}O_{3±δ} (Nanomaterial aus der PVA/Sucrose-Methode)

5.2.4 Zusammenfassung

Aus den XANES-Messungen an den Volumenmaterialien konnten die Oxidationsstufen +3.7 (LCMN82, LCMF55) bzw. +3.6 (LCMF82) für Mangan, +3 für Nickel und +3.7 für Eisen ermittelt werden (Tabelle 5.9).

Daraus ergeben sich für alle Verbindungen Sauerstoffindizes, die etwas größer sind als der ideale Wert 3. Für Manganite ist dieser Wert vernünftig, da das Sauerstoffgitter manganhaltiger Perowskite meist vollständig besetzt ist.

Tabelle 5.9: Zusammenfassung der XANES- und XPS-Messungen

Verbindung	LCMN82	LCMF82	LCMF55*
m in Mn ^{m+}	3.7	3.6	3.7
n in B ⁿ⁺	3	3.7	3.7
O-Index	3.0(8)	3.1(1)	3.1(5) (3.2(3) für LCMF55)

* Werte für die Verbindung La_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3±δ}

Die Ergebnisse der XANES- und XPS-Messungen können bedingt miteinander verglichen werden. Es kann vermutet werden, dass die Oxidationsstufen der Übergangsmetallionen in den Nano- und Volumenmaterialien ähnlich sind.

Bei den XPS-Messungen wurde festgestellt, dass sowohl in den Nanomaterialien als auch im Volumenmaterial Lanthan, Mangan und Eisen in mindestens zwei verschiedenen Modifikati-

onen vorliegen. Entsprechend kann vermutet werden, dass Mangan und Eisen in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen, die als gebrochene Oxidationszahlen angegeben werden. Das Ergebnis, besonders unter Berücksichtigung des Lanthans, stimmt zudem mit Ergebnissen der Rietveld-Analyse überein, die zwei Phasen unter den Reflexen eines scheinbar einphasigen Systems vermuten lassen.

5.3 Potentiometrische Messungen zur Bestimmung der Sensitivität gegenüber Stickoxiden und Propylen

5.3.1 Motivation

Als Bezug für die in den nächsten Abschnitten aufgeführten Versuche und Ausführungen dienen die in den Abbildungen 5.21 dargestellten Ergebnisse der potentiometrischen Messungen an mit Volumenmaterialien beschichteten Substraten.

In den Systemen $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ mit $x = 0, \dots, 0.6$ weisen die Verbindungen mit dem B''-Metallionen-Gehalt¹ $x = 0.2$ und $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ bei 550°C eine vergleichbar hohe Sensitivität gegenüber Stickstoffmonoxid in sauerstoffhaltiger Atmosphäre auf. Sensitivitäten bis -0.137 mV/ppm (an $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$) wurden erreicht. Die eisenhaltigen Manganite weisen zudem NO-Sensitivität bei 650°C auf [96]. Im Literaturvergleich bezüglich Verbindungen mit Spinell- und Pyrochlorstruktur liegen die bei einigen der Nickel- und Eisenmanganite ermittelten Sensitivitäten in der Nähe der bzw. (betraglich) über den von verschiedenen Autoren ermittelten [97-103]. Für perowskitische Elektrodenmaterialien wurden vorher besonders gegenüber Stickstoffmonoxid keine herausragenden Sensitivitäten erhalten [98,102].

¹ übergehend von der allgemeinen Formel ABO_3 zu $\text{A}'\text{A}''\text{B}'\text{B}''\text{O}_3$, wenn jeweils zwei Ionensorten die A- und B-Plätze der Perowskitstruktur besetzen.

Ergebnisse und Diskussion

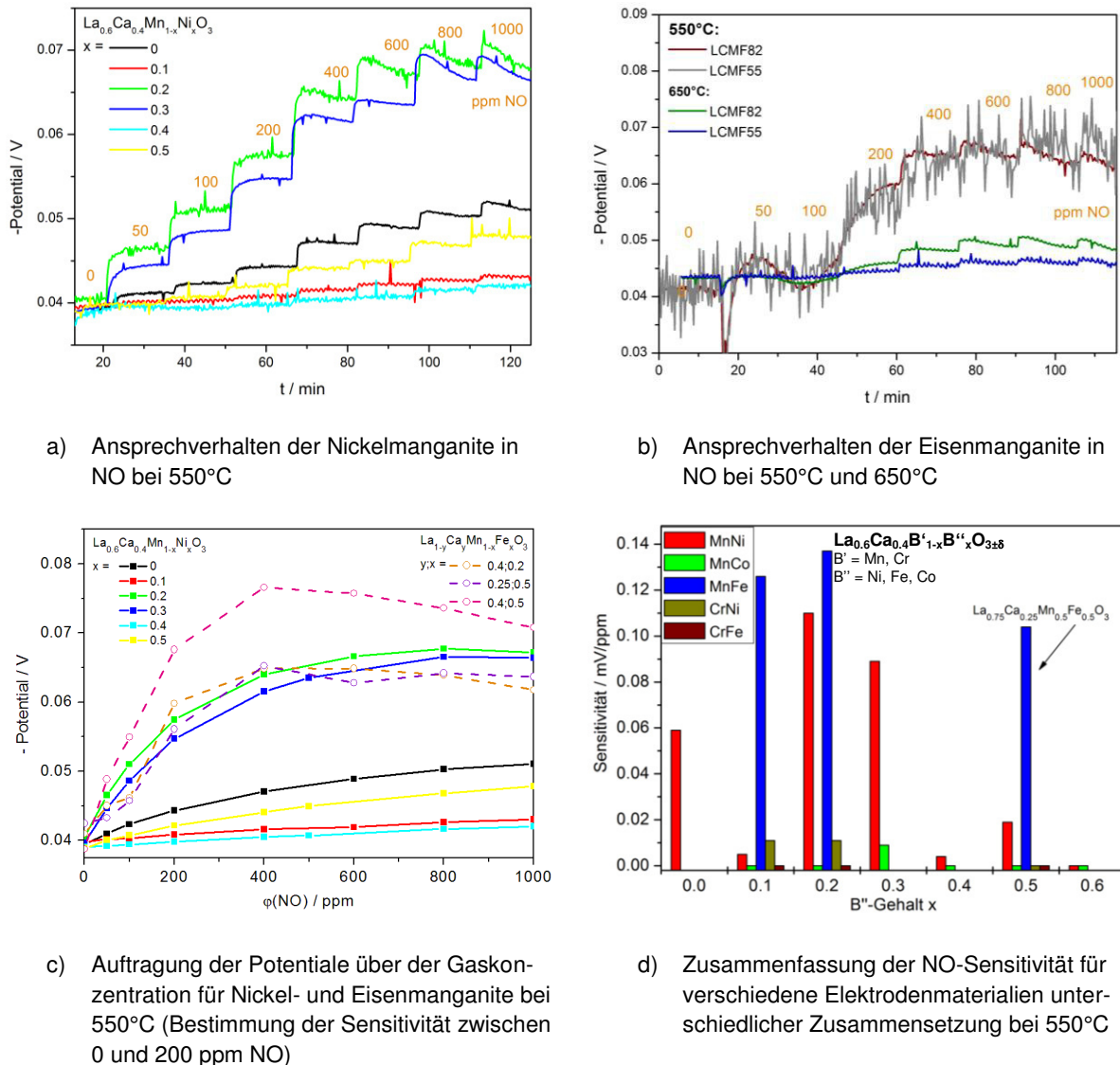
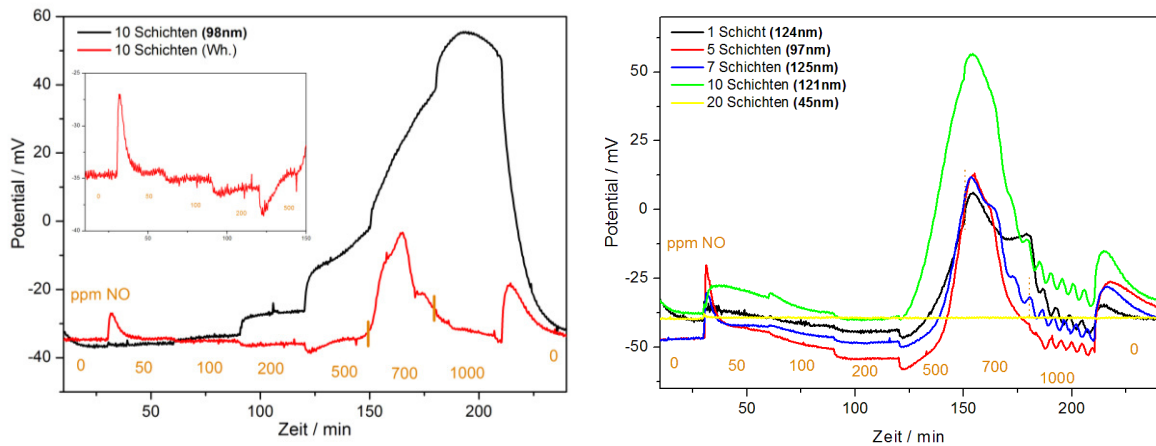


Abbildung 5.21: Ergebnisse der potentiometrischen Messungen an mit Volumenmaterialien beschichteten YSZ-Substraten als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen an Nanomaterialien

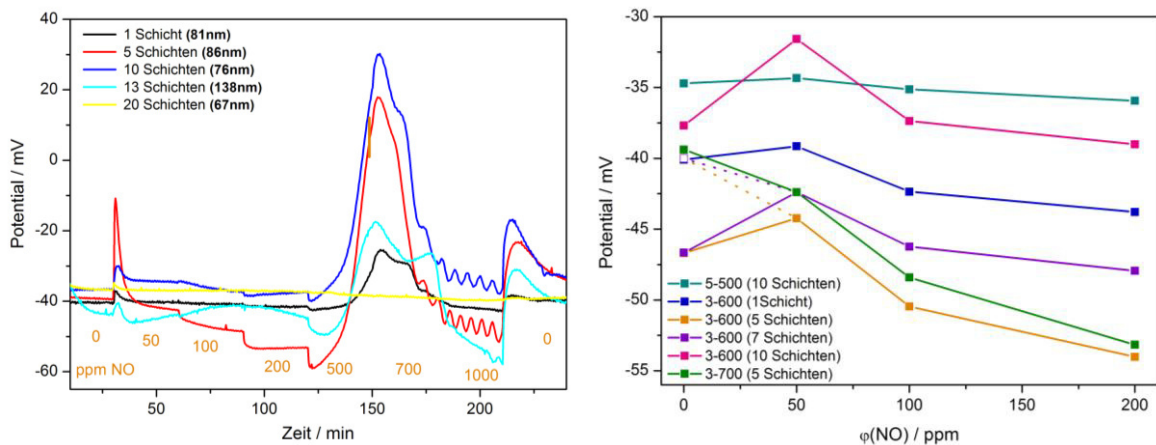
Aufgrund der großen NO-Sensitivität von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ bei 550°C und einer geringen Sensitivität der eisenhaltigen Manganite bei 650°C wurde die Präparation dieser als Nanomaterialien zur Optimierung der Funktionalität der Elektrodenmaterialien in diese Arbeit aufgenommen.

5.3.2 Potentiometrische Messungen in NO an aus Dispersion beschichteten Substraten



a) Pulver präpariert bei 500°C für 5 Stunden

b) Pulver präpariert bei 600°C für 3 Stunden



c) Pulver präpariert bei 700°C für 3 Stunden

d) Potential- $\phi(\text{NO})$ -Diagramm (Legende: 5-500 \triangleq Pulver gesintert für 5h bei 500°C usw.)

Abbildung 5.22: Mit $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ aus der Fällungssynthese beschichtete YSZ-Substrate (Beschichtung aus Dispersion mit unterschiedlichen Schichtdicken; Sintern der beschichteten Substrate bei 1000°C für 2 Stunden; Angaben in Klammern: Partikeldurchmesser)

In Abbildung 5.22 ist zu erkennen, dass bis 200 ppm NO das erwartete Ansprechverhalten der Potential-Zeit-Kurve beobachtet wird. Es wird eine stufenförmige Potentialsenkung abhängig vom NO-Gehalt des Messgases beobachtet. Beim Übergang zu 500 ppm NO sinkt das Potential erwartungsgemäß bis zum Erreichen eines konstanten Potentialwertes. Der Wert bleibt nicht während der gesamten Verweilzeit der NO-Konzentration konstant, sondern steigt plötzlich stark an bis ein Maximum erreicht wird. Dieses liegt abhängig vom Elektrodenmaterial zwischen -30 mV und 60 mV. Während der Einstellung der NO-Konzentration

von 700 ppm sinkt das Potential wieder ab. Diese Sequenz ist beim Einwirken von 500 ppm und 700 ppm NO bei fast allen Elektrodenmaterialien erkennbar. Eine Ausnahme stellen die Substrate mit 20 Schichten des Elektrodenmaterials dar. Hier ist kein Ansprechverhalten erkennbar.

Welche Vorgänge dieses Verhalten verursachen, ist nicht geklärt. Kontaktierungsprobleme werden ausgeschlossen, da bereits ein kleiner Kontaktpunkt genügt, um die Elektrodenreaktionen ablaufen zu lassen. Ein Einfluss durch Veränderung der Messgaszusammensetzung aufgrund einer katalytischen Oxidation von NO zu NO₂ am Elektrodenmaterial kann ausgeschlossen werden. Bei NO₂-Sensitivität würde das Potential in Richtung positiver Werte ansteigen. Die vorliegenden Materialien zeigen jedoch keine oder nur eine geringe NO₂-Sensitivität. Dementsprechend sollte sich eine katalytische NO₂-Bildung nicht im Potential zeigen. Eine weitere Interpretationsmöglichkeit besteht darin, dass durch Adsorptions-/ Desorptionseffekte Überspannungen auftreten, wenn die Reaktionsprodukte zu langsam von der Elektrodenoberfläche abtransportiert werden.

Beim Einwirken von 1000 ppm NO hat das Potential wieder Werte in der Nähe des Ausgangspotentials (bei 0 ppm NO) erreicht und sinkt nur geringfügig ab. Auffällig ist der sinusartige Kurvenverlauf bei dieser Konzentration, der normalerweise nur vor Beginn der Messung während der Einstellphase des Potentials auftritt.

Beim Übergang zu 0 ppm NO im Messgas ist ein kurzer, deutlicher Anstieg des Potentials erkennbar, das ebenfalls schnell wieder absinkt und einen konstanten Wert erreicht. Dieser liegt bei allen Messungen und Materialien oberhalb des Wertes der am Anfang der Messung beobachtet wurde.

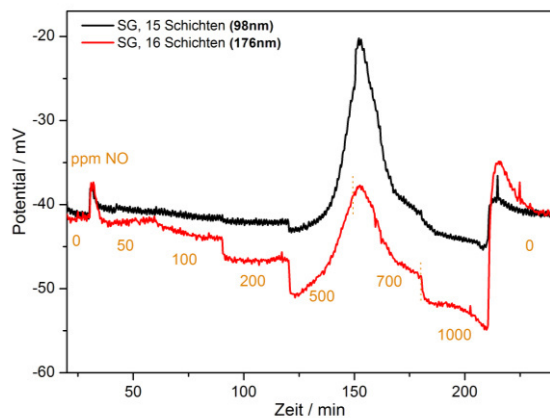
Die Potential- φ (NO)-Kurven der sensitiven Elektrodenmaterialien (Abbildung 5.22 d)) zeigen den typischen logarithmischen Verlauf der Mischpotentialelektroden.

5.3.3 Potentiometrische Messungen in NO an aus Suspension beschichteten Substraten

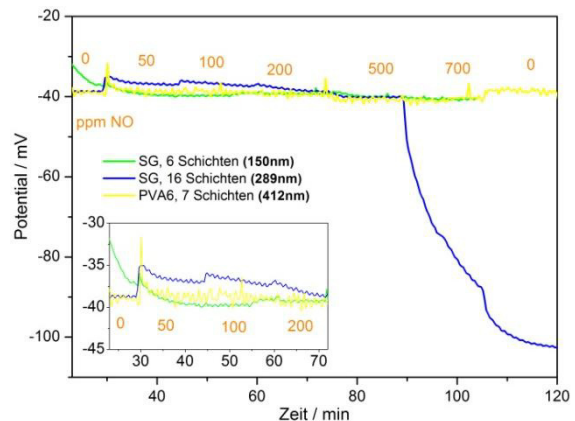


In Abbildung 5.23 sind die Potential-Zeit-Kurven von La_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{0.8}Ni_{0.2}O_{3±δ} aus der Fällungssynthese und der PVA/Sucrose-Methode mit Partikelgrößen zwischen 98 nm und 412 nm aufgetragen. Ein Optimum der Sensitivität gegenüber NO wurde für das Elektrodenmaterial mit 176 nm großen Partikeln erhalten. Bis zur Konzentration von 200 ppm NO verläuft die zugehörige Potential-Zeit-Kurve erwartungsgemäß stufenförmig, wobei bei der Ein-

stellung einer neuen NO-Konzentration sofort ($t \leq 20$ s) ein neues Potentialniveau erreicht wird. Ab 500 ppm NO zeigen die Messkurven dasselbe Verhalten, das bereits in Abschnitt 5.3.2 beschrieben wurde. Ein ähnliches Verhalten wird für das Material mit 98 nm großen Partikeln festgestellt. Die Differenzen zwischen den Potentialstufen sind jedoch geringer. Eine Erklärung wurde in Abschnitt 5.3.2 versucht.



a) Potential-Zeit-Kurven 1 *



b) Potential-Zeit-Kurven 2 *

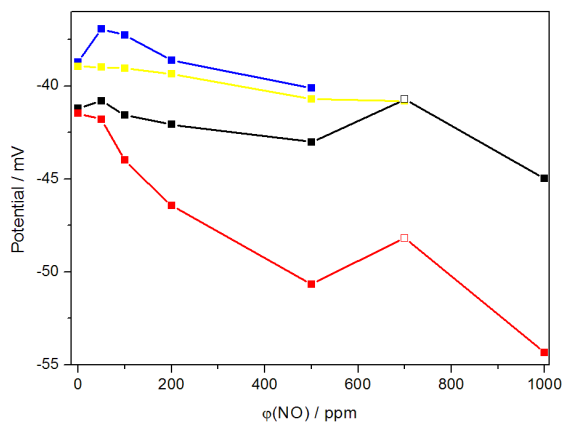
c) U- φ (NO)-Kurven ausgewerteter Potential-Zeit-Messkurven (Farben entsprechen Legenden in a) und b))

Abbildung 5.23: Potentiometrische Messungen unter Verwendung von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ als Elektrodenmaterial; Beschichtung der Substrate aus Suspension

* Aufteilung aufgrund unterschiedlicher Zeitskalen

Das beschriebene Verhalten bei 500 ppm und 700 ppm NO tritt bei den Materialien, die in Abbildung 5.23 b) dargestellt sind, nicht auf. Gründe dafür sind unbekannt. Für die Partikelgröße 289 nm ist ein stufenförmiges Ansprechverhalten des Potentials über der Zeit bei verschiedenen NO-Konzentrationen erkennbar. Die Potential-Zeit-Kurve des 412 nm-

Materials zeigt ein signifikantes aber geringes Ansprechverhalten. Zwischen 50 und 200 ppm NO ist eine geringe Potentialdifferenz erkennbar.

Abbildung 5.23 c) zeigt die Auswertung der Messkurven. Die Sensitivitätswerte wurden aus den Anstiegen zwischen 50 ppm und 100 ppm NO ermittelt und sind im Anhang (Tabelle 7.4) aufgeführt. Der Grund des Potentialanstiegs beim Beaufschlagen des Testgases mit 50 ppm NO ist nicht geklärt. Das Potential, das für die Kurven in Abbildung 5.23 a) bei 500 ppm angegeben wird, wurde anhand des schmalen, dreiminütigen Niveaus zu Beginn der Beaufschlagung ermittelt und passt sich in den logarithmischen Kurvenverlauf ein. Der Potentialwert für die Einwirkung von 700 ppm NO wurde innerhalb des Potentialanstiegs ermittelt und ist entsprechend als nicht aussagekräftig gekennzeichnet. Für 1000 ppm NO wurde ein Mittelwert des Potentials am Ende der Beaufschlagung dieser Konzentration ermittelt. Qualitativ betrachtet, ergänzen diese den typisch logarithmischen Kurvenverlauf der Potential- φ (NO)-Kurven, obwohl während der Messzeit kein konstantes Niveau erreicht wird. Die Potential-Zeit-Kurven in Abbildung 5.23 b) wurden analog ausgewertet. Die blaue Kurve (289 nm-Partikel) wurde nur bis 200 ppm NO aufgeführt, da während der Messung ab 500 ppm NO kein Sauerstoff zugeführt wurde. Hier zeigt sich, dass der Potentialunterschied zum Asymmetriepotential ohne Sauerstoffzufuhr größer ist als mit Sauerstoffzufuhr. Ebenso ist die Potentialdifferenz zwischen 500 ppm und 700 ppm NO deutlich größer. Diese Differenz ist signifikant im Vergleich zu den Messungen bis 200 ppm NO, bei denen die Potentialunterschiede sehr gering sind. Im Hinblick auf weitere Versuche mit ähnlichen Aufgabenstellungen sollte dies weiter untersucht werden. Dies war in dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht möglich.

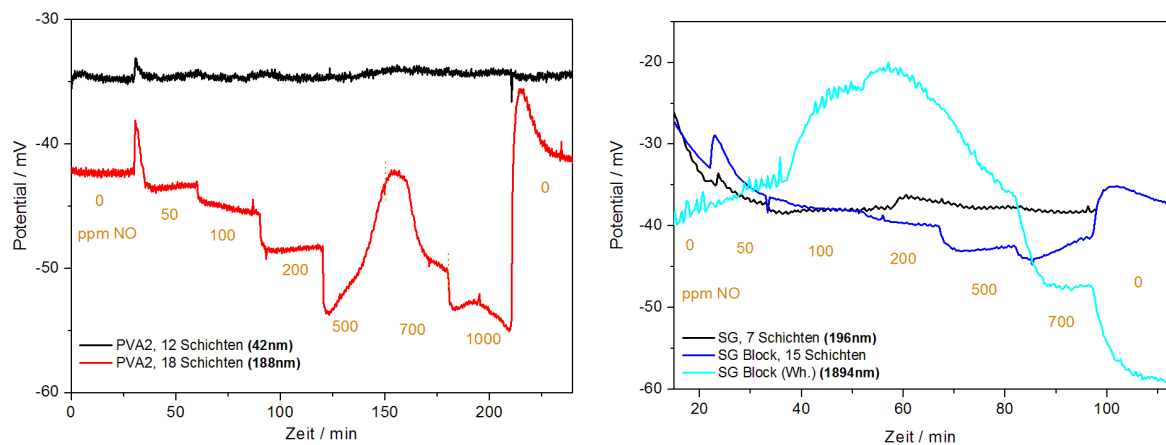
La_{0,6}Ca_{0,4}Mn_{0,8}Fe_{0,2}O_{3±δ}

Ein stufenförmiger Verlauf der Potential-Zeit-Kurven in Abhängigkeit von der Stickstoffmonoxidkonzentration zeigt sich für die Materialien mit 188 nm und 1894 nm großen Partikeln (Abbildung 5.24 a), b)). Dabei ist die Sensitivität des ersteren größer. Im Bereich der Einwirkung von 500 ppm und 700 ppm NO nimmt das Potential wieder einen undefinierten Verlauf. Dieser ist, genauso wie der bei 1000 ppm, nur bedingt auswertbar (siehe oben: LCMN82).

Mehrfache potentiometrische Messungen an demselben beschichteten Substrat (Elektrodenmaterial mit 1894 nm Partikeldurchmesser; aus PVA/Sucrose-Methode; dunkelblaue (1. Messung), hellblaue (2. Messung) Kurve) waren nicht reproduzierbar. Die erste Messkurve zeigt einen stufenförmigen Verlauf. Bei der zweiten steigt das Potential während der Mes-

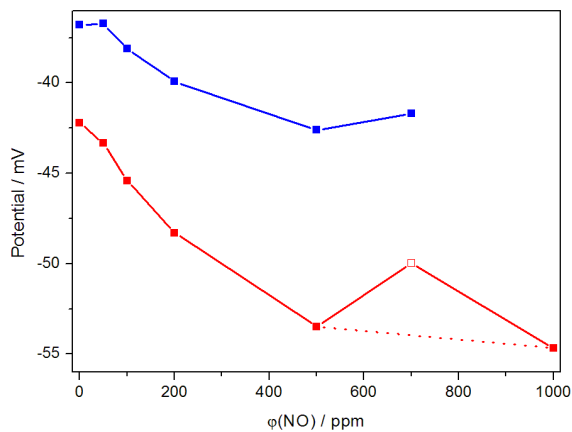
sung undefiniert an und fällt nach Einstellung von ca. 200 ppm NO wieder ab. Die Stufen bei 700 ppm und 0 ppm NO am Ende der Messung wurden ohne Beaufschlagung von Sauerstoff aufgenommen. Es ist ebenfalls ein deutlicher Potentialsprung zwischen 0 ppm und 700 ppm NO erkennbar.

Das Material mit 42 nm großen Partikeln aus der PVA/Sucrose-Methode und das mit 196 nm großen Partikeln aus der Fällungssynthese zeigen kein bzw. kein definiertes Ansprechverhalten auf unterschiedliche NO-Konzentrationen.



a) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ aus der PVA/Sucrose-Methode

b) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ aus der Fällungssynthese



c) $u-\varphi(\text{NO})$ -Diagramme der Messkurven aus a) und b)
(Farben entsprechend a) und b))

Abbildung 5.24: Potentiometrische Messungen unter Verwendung von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ als Elektrodenmaterial; Beschichtung der Substrate aus Suspension (Legenden: SG = aus Fällungssynthese, PVA2 = aus PVA/Sucrose-Methode, 2. Ansatz, Block = Pulver als Pressling bei 1000°C/5h gesintert, zu Pulver zer kleinert und auf Substrat aufgebracht)

Die Potential- $\varphi(\text{NO})$ -Kurve des Materials mit 188 nm großen Partikeln (Abbildung 5.24 c), rote Kurve) zeigt im Wesentlichen den typisch logarithmischen Verlauf für Mischpotential-elektroden, mit Ausnahme des Wertes für 700 ppm NO, wie oben ausgeführt. Da die Potentialniveaus der Potential-Zeit-Kurve dieses Elektrodenmaterials bei 50 ppm bis 200 ppm NO nicht parallel zur x-Achse verlaufen, sind die ermittelten Mittelwerte fehlerbehaftet. Aufgrund dessen zeigt auch die Potential- $\varphi(\text{NO})$ -Kurve in diesem Bereich Unregelmäßigkeiten zum erwarteten logarithmischen Verlauf (z.B. Punkt bei 50 ppm NO).

Zur Ermittlung des Potentialwertes bei 0 ppm der Potential- $\varphi(\text{NO})$ -Kurve des 1894 nm-Materials wurde das Plateau am Ende der Potential-Zeit-Messkurve ausgewertet, da der Wert zu Beginn der Messung den Zustand des stationären Gleichgewichts nicht erreicht. Auch der verwendete Wert liegt deutlich über dem des erwarteten Asymmetriepotentials (-40 mV), genauso wie der bei 50 ppm bestimmte, sodass vermutet werden kann, dass im Vergleich zum Volumenmaterial zusätzliche Elektrodenprozesse ablaufen. Generell ist beim Vergleich aller Messungen auffällig ist, dass sich die Asymmetriepotentiale ($\triangleq 0$ ppm NO) deutlich voneinander unterscheiden. Dies kann weder auf Partikelgrößen noch auf Schichtdicken zurückgeführt werden und wurde bei Messungen an Volumenmaterialien nicht beobachtet. Bei den weiteren NO-Konzentrationen 50 ppm, 100 ppm und 200 ppm stellt sich nach der Hälfte der Messzeit (ca. 7 Minuten) ein konstantes Potentialniveau ein. Bei 500 ppm und 700 ppm NO sinkt das Potential jeweils bis zu einem Minimum und steigt dann leicht an, wobei innerhalb der Messzeit von 15 Minuten kein konstanter Potentialwert erreicht wird. Dieses Verhalten wurde auch bei der Einwirkung höherer NO-Konzentrationen auf die Volumenmaterialien beobachtet und ist noch nicht interpretiert. Die Potential- $\varphi(\text{NO})$ -Kurve nimmt von 50 ppm bis 500 ppm NO einen logarithmischen Verlauf.

5.3.4 Potentiometrische Messungen in Propylen an aus Suspension beschichteten Substraten

Zur Ermittlung der Querempfindlichkeit der Elektrodenmaterialien, die bei Volumenmaterialien bereits festgestellt wurde, kamen Gasgemische aus 0 bis 500 ppm Propylen, 1.5 Vol.-% Sauerstoff und Stickstoff zur Anwendung.

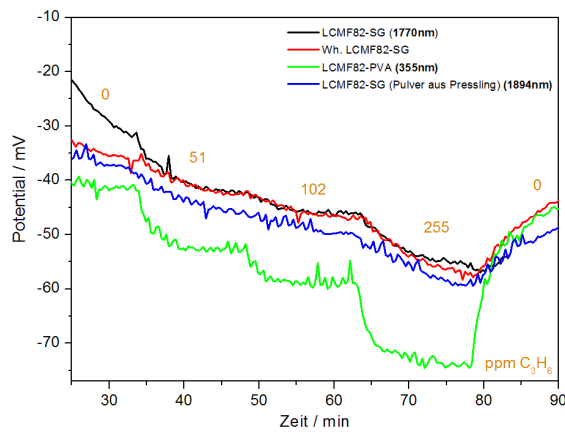
Die bisher beobachtete Tendenz der Höhe der Sensitivität in Abhängigkeit von der Partikelgröße zeigt sich auch bei der Beaufschlagung des Prüfgases mit Propylen. Sehr kleine Partikelgrößen des Elektrodenmaterials (42 nm) bewirken eine geringe Sensitivität (Abbildung 5.25 b)). Wie bei den Messungen in NO-haltiger Atmosphäre kann hier vermutet werden, dass der Partikelverbund aufgrund der niedrigen Sintertemperaturen (600°C) nicht ge-

geben ist, sodass für die Elektrodenvorgänge notwendige Austauschprozesse nur gehemmt ablaufen können. Das Material mit 355 nm großen Partikeln weist die höchste C_3H_6 -Sensitivität auf (-0.113 mV/ppm). Die beiden Materialien mit den größten Partikeln (1770 nm und 1894 nm) zeigen kleinere Sensitivitäten. Aus den Messungen ergibt sich eine gute Reproduzierbarkeit der Potential-Zeit-Messkurven, da die Potentiale für Elektrodenmaterialien mit ähnlichen Partikelgrößen ähnliche Werte aufweisen. Zudem zeigt die Wiederholungsmessung an dem Elektrodenmaterial mit 1770 nm großen Partikeln einen weitgehend gleichen Kurvenverlauf (Abbildung 5.25 a); schwarze und rote Kurve). Der Potentialunterschied bei 0 ppm NO entsteht, da das Asymmetriepotential der schwarzen Kurve zum Messbeginn noch nicht eingestellt war. Ein ungesinterter Pressling (Tablette) des LCMF82-PVA-Elektrodenmaterials wurde zunächst hergestellt, um die beschriebenen Beschichtungsprobleme der YSZ-Substrate zu umgehen. Dieser wurde lose auf ein YSZ-Substrat gelegt und in der Messhalterung kontaktiert (ähnlich Pulverelektrode). Aus diesem Versuchsaufbau resultiert eine geringere Sensitivität als an einem mit demselben Material beschichteten Substrat, die zudem durch Rauschen beeinflusst wird (Abbildung 5.25 b)).

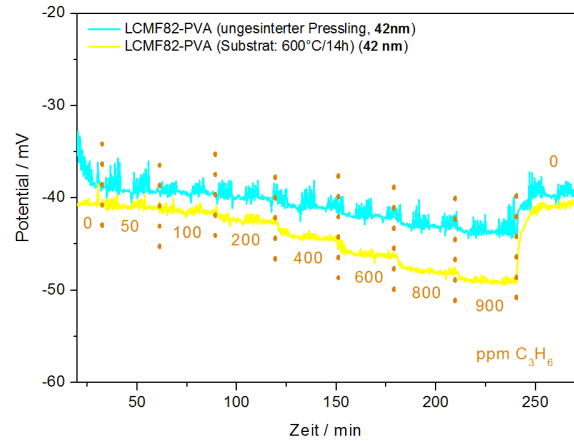
Abbildung 5.25 c) zeigt die Potential- $\varphi(C_3H_6)$ -Kurven, deren Anstiege (Sensitivitäten) zwischen 0 und 100 ppm ermittelt wurden. Die anhand von Abbildung 5.25 a) ausgewerteten Kurven zeigen den typisch logarithmischen Verlauf von Mischpotentialelektroden. Dagegen verlaufen die die Potential- $\varphi(NO)$ -Kurven des Presslings und des 42 nm-Materials über den gesamten Konzentrationsbereich linear. Dieses Verhalten spricht dafür, dass der Transport des Analyten zur Dreiphasengrenze der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (Gleichung (3.22)).

Die Anstiege der Kurven zwischen 0 und 50 ppm C_3H_6 der Materialien mit 1770 nm und 1894 nm großen Partikeln weisen ähnliche Werte auf. Dabei ist der Anstieg der roten Kurve (2.Messung an einem Substrat) zuverlässiger, da sich das Asymmetriepotential zu Beginn der Messung schon auf einen konstanten Wert eingestellt hat. Bei der schwarzen Kurve (1.Messung) ist dieses zu Beginn der Messung noch nicht geschehen, weshalb der Anstieg zwischen 0 und 50 ppm Propylen größer ist.

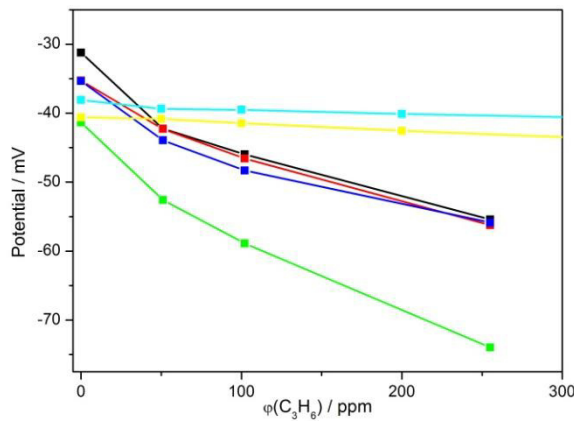
Auffallend sind die variierenden Asymmetriepotentiale. Eine Abhängigkeit von der Partikelgröße kann vermutet, aber nicht hinreichend bestätigt werden.



a) Potential-Zeit-Kurven 1



b) Potential-Zeit-Kurven 2



c) Potential- $\varphi(\text{C}_3\text{H}_6)$ -Kurven

Abbildung 5.25: Potentiometrische Messungen in $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gasgemischen an LCMF82-Elektrodenmaterialien

5.3.5 Potentiometrische Messungen in NO_2 an aus Suspension beschichteten Substraten

Potentiometrische Messungen im $\text{NO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gasgemisch wurden für LCMF82-Elektrodenmaterialien mit unterschiedlichen Partikelgrößen und an einem LCMF82-Pressling durchgeführt. Dabei zeigt der Pressling kein definiertes stufenförmiges Ansprechverhalten (Abbildung 5.26 a)). Die Messkurve driftet während der Messzeit zu geringeren Potentialwerten. Am Ende der Messung wird der Ausgangswert des Potentials (ca. -34 mV) ohne Zudosierung von NO_2 wieder erreicht.

Das Material mit 42 nm großen Partikeln aus der PVA/Sucrose-Methode zeigt erst ab einer Beaufschlagung mit 790 ppm NO_2 einen Anstieg des Potentials, der jedoch nicht stufenfö-

mig entsprechend der Konzentrationserhöhung erfolgt. Die Differenz zwischen dem kleinsten und dem größten Potential ist mit ca. 1 mV sehr gering.

In beiden Fällen wurde auf die Auswertung von Sensitivitäten verzichtet, da im Bereich geringer NO_2 -Konzentrationen kein Ansprechverhalten vorliegt.

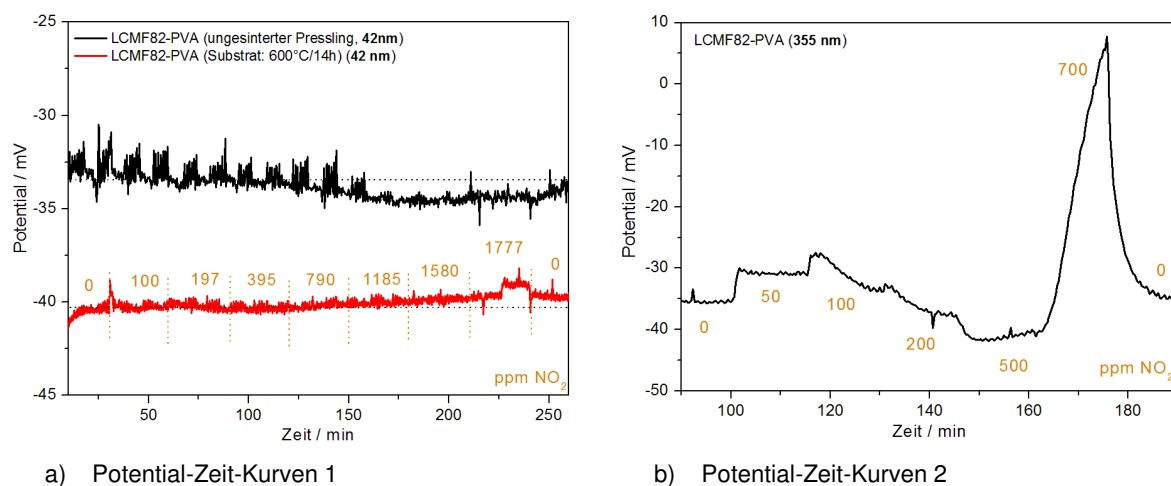


Abbildung 5.26: Potentiometrische Messungen in $\text{NO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gasgemischen an LCMF82-Elektrodenmaterialien

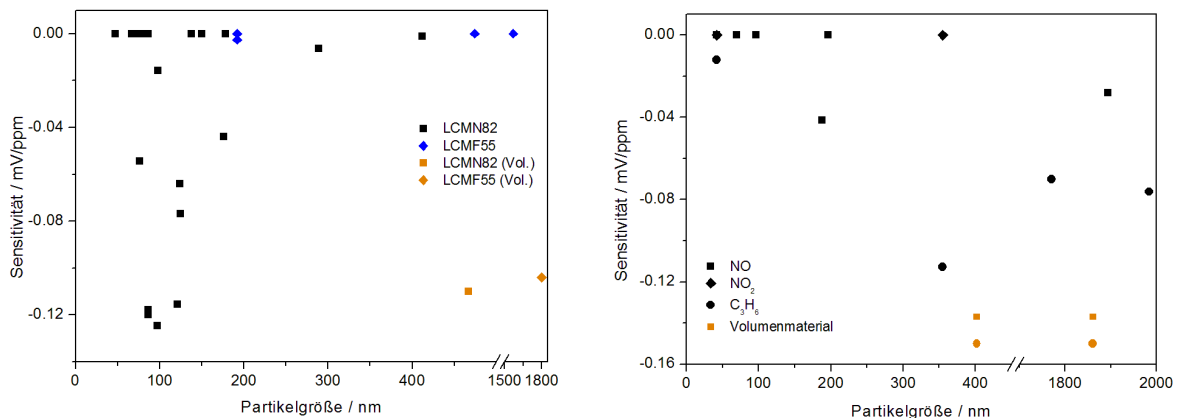
Bei Verwendung des Materials mit 355 nm großen Partikeln (Abbildung 5.26 b)), ebenfalls aus der PVA/Sucrose-Methode, ist für jede NO_2 -Konzentration eine deutliche Änderung des Potentials erkennbar. Diese entspricht jedoch nicht dem erwarteten Messkurvenverlauf. Beim Übergang von 0 ppm zu 100 ppm wird ein höheres, konstantes Potential erreicht. Bei allen weiteren NO_2 -Konzentrationen steigt das Potential zunächst leicht an und sinkt dann auf einen Wert unterhalb des vorhergehenden ab. Die Dosierung von 700 ppm NO_2 bewirkt einen starken Anstieg, der nach 15 Minuten noch nicht beendet ist. Bei 0 ppm wird das Asymmetriepotential wieder annähernd erreicht. Da das Potential bei Beaufschlagung mit NO_2 zu negativeren Werten sinkt, was einer Oxidation entsprechen würde, ist eine andere Reaktion als die erwartete Reduktion von NO_2 an der Dreiphasengrenze zu vermuten. Eine mögliche Erklärung wäre die katalytische Umsetzung zu NO ab einer NO_2 -Konzentration von 100 ppm. Laut Abbildung 5.27 könnte das Material eine geringe NO -Sensitivität (Oxidation) aufweisen und das konzentrationsabhängige stufenförmige Ansteigen des Potentials begründen.

Die Messungen in NO_2 zeigen, dass Elektrodenmaterialien mit sehr kleinen Partikelgrößen sehr geringe NO_2 -Sensitivität aufweisen können, während Materialien mit großen Partikeln zwar Sensitivität zeigen, die aber mechanistisch nicht erwartungsgemäß abläuft.

Eine tabellarische Zusammenstellung aller Elektrodenmaterialien, der Präparationsbedingungen, der Partikelgrößen und Sensitivitäten ist im Anhang in den Tabellen 7.4 bis 7.8 aufgeführt.

5.3.6 Zusammenfassung

In Abbildung 5.27 a) und b) sind die Sensitivitäten gegenüber Stickstoffmonoxid, -dioxid und Propylen aller für diese Arbeit untersuchten Elektrodenmaterialien in Abhängigkeit von der Partikelgröße dargestellt. Zum Vergleich werden auch die Ergebnisse der potentiometrischen Messungen an den mittels Festkörpersynthese dargestellten Elektrodenmaterialien aufgeführt.



a) NO-Sensitivitäten von $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$

b) NO -, NO_2 - und C_3H_6 -Sensitivitäten von $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$

Abbildung 5.27: Zusammenfassende Darstellung der Sensitivitäten der Elektrodenmaterialien gegenüber NO , NO_2 und C_3H_6 im Gemisch mit 1.5 Vol.-% Sauerstoff bei 550°C in Abhängigkeit von der Partikelgröße

Betrachtet man die Abhängigkeit der NO -Sensitivität der LCMN82-Elektrodenmaterialien von der Partikelgröße, so kann man ein Optimum bei Partikelgrößen um 100 nm feststellen. Das Elektrodenmaterial mit 97 nm großen Partikeln zeigt im Rahmen der untersuchten Reihe die höchste NO -Sensitivität (-0.125 mV/ppm). Die unterschiedlich starke Beschichtung der Substrate aus Dispersion deutet einen Einfluss der Schichtdicke auf die NO -Sensitivität an. In Abbildung 5.22 b) wird deutlich, dass die Substrate mit 1, 5, 7 und 10 Schichten (Partikel jeweils um 100 nm) ein erkennbares stufenförmiges Ansprechverhalten zeigen. Dabei weist das Substrat mit fünf Schichten die höchste NO -Sensitivität auf. Die beiden Substrate mit einer und sieben Schichten zeigen ähnliche, niedrigere NO -Sensitivitäten. Das Ansprechverhalten des Substrates mit zehn Schichten ist geringer. Prinzipiell wird das beschriebene Ver-

halten bestätigt, da die Substrate, die mit LCMN82-SG (700°C/3h) beschichtet wurden, eine analoge Abhängigkeit von der Schichtdicke zeigen (Abbildung 5.22 c)).

Die vierthöchste NO-Sensitivität (-0.115 mV/ppm) zeigt das bereits beschriebene Material LCMN82-SG (600°C/3h) mit 121 nm großen Partikeln, das aus Dispersion in 10 Beschichtungsschritten auf das Substrat gebracht wurde. Diese ist jedoch nicht repräsentativ, da das Potential unter Einwirkung von 50 ppm NO zunächst ansteigt und bei Beaufschlagung von 100 ppm NO auf einen Wert um den des Asymmetriepotentials (bei 0 ppm NO) fällt. Es sind weitere Untersuchungen notwendig, um dieses Verhalten zu klären. Vorstellbar wäre dabei die Untersuchung des Messgases nach dem Durchfluss durch den Reaktor mittels Massenspektroskopie. Damit können eventuelle Reaktionsprodukte aufgrund einer katalytischen Reaktion am Elektrodenmaterial, die ein nicht erwartetes Verhalten der Potential-Zeit-Kurve hervorrufen, gefunden werden.

Die beschriebenen nickelhaltigen Elektrodenmaterialien mit Partikelgrößen um 100 nm sind die einzigen, die im Vergleich zu den Volumenmaterialien $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ größere NO-Sensitivität aufweisen. Die Partikelgröße des Volumen-Elektrodenmaterials $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ liegt bei 467 nm und die Sensitivität im Bereich von 0 bis 100 ppm NO bei -0.11 mV/ppm. Untersuchte Materialien mit Partikelgrößen zwischen den angegebenen Werten weisen geringere oder keine NO-Sensitivität auf. Die NO-Sensitivität des LCMN82-Materials mit 412 nm großen Partikeln zeigt zwar Sensitivität. Diese ist jedoch geringer als die der LCMN82-Materialien mit Partikelgrößen um 100 nm und des Volumenmaterials. Demzufolge scheint im untersuchten System nicht nur die Partikelgröße einen Einfluss auf die Sensitivität zu haben. Eine veränderte chemische Umgebung oder verschiedene Oxidationsstufen der Übergangsmetallionen aufgrund des variierten Oberfläche/Volumen-Verhältnisses können vermutet werden, ebenso wie weitere herstellungsbedingte Abhängigkeiten. So wurden zunächst zum Erhalt kleiner Partikel niedrige Temperaturen und längere Sinterzeiten gewählt. Dadurch ist der Verbund einzelner Partikel weniger ausgeprägt. Die Übertragung von Elektronen innerhalb des Elektrodenmaterials und zum Festelektrolyten findet über größere Barrieren (Korngrenzen) statt. Die zugrundeliegenden chemischen Reaktionen an der Dreiphasengrenze, die Reduktion und der Einbau des Sauerstoffs in das YSZ und das Elektrodenmaterial, benötigen möglicherweise eine höhere Energie, die mit Hilfe der gegebenen Versuchstemperaturen nicht erreicht wird. Elektrodenmaterialien mit Partikelgrößen weit unter 100 nm zeigen demzufolge keine NO-Sensitivität. Andererseits kann die Anwendung zu hoher Sintertemperaturen beim Präparieren der beschichteten Substrate zum Verschmelzen der Partikel und damit zur Veränderung der Kristallstruktur führen. Die Ionen ordnen sich in einer für diese Bedingungen stabileren Form,

sodass die Sauerstoffreduktion am Elektrodenmaterial und an der Dreiphasengrenze nicht mehr stattfindet. Zudem kann zwischen dem Substrat und dem Elektrodenmaterial eine isolierende Schicht entstehen (in der Art $\text{Sr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), die die Ausbildung der Dreiphasengrenze und des Potentials zwischen Mess- und Referenzelektrode verhindert.

Es wurden zudem einige LCMN82-Elektrodenmaterialien mit Partikelgrößen um 100 nm untersucht, die keine NO-Sensitivität zeigen. Bei diesen variieren die Beschichtungs- und Sinterbedingungen der Substrate deutlich, sodass diesbezüglich kein Rückschluss möglich ist.

Bei den LCMF82-Elektrodenmaterialien zeigt sich ein Maximum der NO-Sensitivität bei dem Material mit 188 nm großen Partikeln (-0.041 mV/ppm), das aus der PVA/Sucrose-Methode stammt und mittels Suspension auf das Substrat aufgetragen und bei 1000°C für 14 Stunden gesintert wurde. Das 196 nm-Material zeigt keine Sensitivität. Während der Versuchsdurchführung der potentiometrischen Messungen war zu vermuten, dass der Übergang zu größeren Partikeln zu höheren NO-Sensitivitäten führt. Deshalb wurde im nächsten Schritt versucht, größtmögliche Partikel auf den Substraten abzulagern. Dazu wurden nach der Beschichtung der Substrate mit Pulvern aus Suspension höhere Temperaturen (1000°C bis 1200°C für 10 h bis 24 h) angewendet. In einem Fall und um die maximale Partikelgröße zu erreichen, wurde ein Block aus LCMF82-Pulver aus der Fällungssynthese (Partikeldurchmesser 74 nm) gepresst, bei 1000°C für 5 Stunden gesintert, anschließend zerkleinert, zu feinem Pulver gemörsert und via Suspension auf ein Substrat aufgebracht. Dieses wurde bei 1200°C für 10 Stunden gesintert. Daraus resultierte das Elektrodenmaterial mit den größten Partikeln (1894 nm). Es zeigt eine geringere NO-Sensitivität (-0.028 mV/ppm) als das Material mit 188 nm großen Partikeln und das Volumenmaterial (402 bzw. 1861 nm; -0.137 ppm/mV). Die für letzteres angegebenen Partikelgrößen ergeben sich aus der schwer definierbaren Morphologie des Elektrodenmaterials (s. Abbildung 5.2 b)). Da nicht bekannt ist, welchen Beitrag die Morphologie bzw. Oberfläche zu den Mechanismen der Potentiometrie leistet, wurden im Diagramm beide Partikelgrößen mit demselben Wert der NO-Sensitivität angegeben. Alle weiteren Materialien mit Partikelgrößen zwischen 42 nm und 186 nm zeigen keine NO-Sensitivität. Das Optimum der Beschichtung, bei der eine höhere Sensitivität als die des Volumenmaterials erreicht wird, wurde für das System nicht gefunden.

Der Grund für die überwiegend geringeren bis nicht vorhandenen NO-Sensitivitäten der Materialien mit kleineren Partikeln wurde nicht gefunden. Aufgrund der größeren Oberfläche und des stärkeren Sauerstoffaustauschverhaltens der Nanomaterialien können die Oxi-

dations- und Reduktionsreaktionen möglicherweise schneller bzw. katalytisch und lokal stattfinden. Dadurch würde keine Änderung des Elektrodenpotentials hervorgerufen und die stattfindenden Elektrodenreaktionen blieben für das potentiometrische Messsystem unerkannt. Da die Substrate mit verschiedenen Techniken und Materialmassen beschichtet wurden, kann nicht auf Zusammenhänge und Beiträge der beschriebenen Effekte geschlossen werden. Es müssten weitere Messungen an definiert hergestellten Substraten vorgenommen werden.

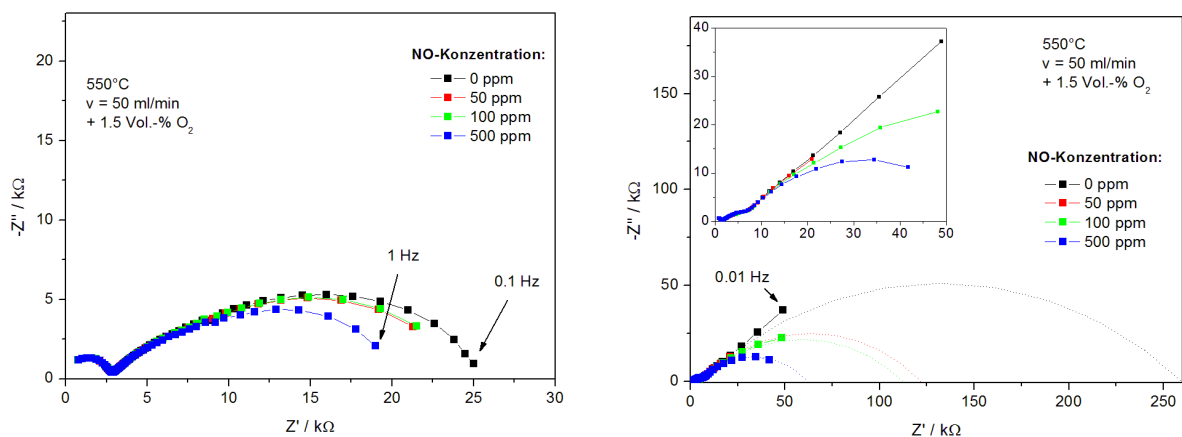
Die Ergebnisse der potentiometrischen Messungen an beschichteten Substraten mit Materialien unterschiedlicher Partikelgrößen sowie verschiedenen Schichtdicken bzw. Bedeckungsgraden lassen darauf schließen, dass ein Optimum der NO-Sensitivität erreicht werden kann, das von mehreren Parametern abhängig ist. Diese betreffen die Partikelgröße, die Schichtdicke, die Beschichtungstechnik und die Sintertemperatur. Letztere beeinflusst sowohl die Partikelgrößen der Elektrodenmaterialien als auch den Verbund zwischen Elektrodenmaterial und Substrat sowie die eventuelle Ausbildung von Zwischenschichten. Bei Partikelgrößen um 100 nm und „unvollständiger“ Beschichtung aus Dispersion (d.h., optisch ist das Substrat unter dem Elektrodenmaterial noch erkennbar) wurde unter Verwendung von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ ein Optimum der NO-Sensitivität erreicht. Die beschichteten Substrate müssen bei 1000°C für zwei Stunden gesintert werden, um den nötigen Partikelverbund herzustellen, der die Übertragung von Ladungsträgern gewährleistet. Der geringe Bedeckungsgrad kann erklären, dass ein Kompromiss in der Materialmenge gefunden wurde, der die Verfügbarkeit der Elektronen für das potentiometrische Messsystem gewährleistet und bei dem der Anteil des YSZ am Einbau des Sauerstoffs für die Elektrodenreaktionen relevant ist.

Ein Vorteil der Elektrodenmaterialien mit kleineren Partikeln ist, dass sie eine geringere bis keine Sensitivität gegenüber NO_2 zeigen.

5.4 Impedanzspektroskopie

5.4.1 Impedanzspektroskopie in Stickstoffmonoxid/Sauerstoff-Gemischen

Bei der Impedanzspektroskopie in stickstoffmonoxidhaltiger Atmosphäre zeigte sich bei LCMF82-PVA (600°C/3h, Substrat: 600°C/24h) unabhängig von der NO-Konzentration der typische Kurvenverlauf für Sauerstoffsensoren auf der Basis von Festelektrolytelektroden, wie er in [104] am Beispiel der Zelle Pt/YSZ/Pt beschrieben ist (Abbildung 5.28 a)). Er ist gekennzeichnet durch zwei Halbkreise, wobei der kleinere, der bei höheren Frequenzen entsteht, dem Elektrolyten zuzuordnen ist. Der größere Halbkreis bei niedrigen Frequenzen beschreibt das Impedanzverhalten des Elektrodenmaterials und der Dreiphasengrenze Gas/Elektrodenmaterial/Elektrolyt und ist typischerweise asymmetrisch. Dieses Verhalten ist bei LCMF82 besonders unter Einbezug der Messwerte unterhalb von 1 Hz zu erkennen. Der rechte Schnittpunkt mit der x-Achse wird dem ohmschen Widerstand zugeordnet, der aus der Elektrodenreaktion des Sauerstoffs an der Dreiphasengrenze resultiert.



a) LCMF82-PVA (600°C/3h), Substrat gesintert bei 600°C/24h; Partikeldurchmesser: ca. 50 nm (ähnlich Pulver)

b) LCMF82-PVA (600°C/3h), Substrat gesintert bei 1100°C/24h; Partikeldurchmesser: 355 nm

Abbildung 5.28: Impedanzspektroskopie an $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Elektrodenmaterialien mit Partikeln unterschiedlichen Durchmessers (Pulver aus der PVA/Sucrose-Methode) in $\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gasgemischen (Achsenbeschriftung: Z' ... Realteil, $-Z''$... Imaginärteil, Kapazität)

Aufgrund der annähernden Vollständigkeit des Halbkreises von LCMF-PVA (600°C/3h, Substrat: 600°C/24h) bei niedrigen Frequenzen in $\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemischen kann dieser Wert des Zellwiderstands ohne zyklische Regression durch Extrapolation auf die x-Achse abgeschätzt werden. Zum Teil ist die Abhängigkeit des Kurvenverlaufs von der NO-Konzentration er-

kennbar. Der Zellwiderstand der Kurve, die ohne Beaufschlagung des Prüfgases mit Stickstoffmonoxid gemessen wurde, weist den größten Wert auf. Die Zellwiderstände bei 50 ppm und 100 ppm sind signifikant geringer, aber voneinander nicht zu unterscheiden. Deutlich kleiner ist der Zellwiderstand bei 500 ppm (Tabelle 5.10).

Die Impedanzspektroskopie an LCMF82-PVA (600°C/3h, Substrat: 1100°C/10h) bei verschiedenen NO-Konzentrationen zeigt eindeutiger Ergebnisse (Abbildung 5.28 b)). Der Zellwiderstand ist ohne Stickstoffmonoxid im Prüfgas deutlich größer als der Widerstand der Kurven mit NO-Beaufschlagung. Diese weisen abhängig von der NO-Konzentration größere Abstände auf als bei der Messung mit dem Material mit kleineren Partikeln. Führt man die zyklische Regression unter Einbezug der Messwerte bis 0.045 Hz (bei 50 ppm: bis 0.1 Hz) durch, so können auch die Konzentrationen 50 ppm NO und 100 ppm NO anhand des Zellwiderstands voneinander unterschieden werden. Der Widerstand, der bei 500 ppm NO ermittelt wurde, ist nochmals signifikant kleiner.

Das LCMF82-Volumenmaterial zeigt deutlich größere Zellwiderstände als die Nanomaterialien. Die Differenz der Zellwiderstände bei verschiedenen NO-Konzentrationen ist größer und somit ist die Abhängigkeit von der NO-Konzentration, abgesehen vom Übergang von 50 ppm zu 100 ppm NO, deutlicher ausgeprägt (Abbildung 5.29). Der Punkt bei 0.01 Hz der 50 ppm-Kurve weicht etwas vom Halbkreis ab. Dabei ist zu beachten, dass die Spannung, die bei sehr niedrigen Frequenzen an der Zelle anliegt, einer Gleichspannung ähnelt und somit Polarisation das Messergebnis beeinflussen kann. Ähnliches wurde für das LCMN82-Volumenmaterial festgestellt [96].

Zusammenfassend kann man deshalb sagen, dass beim Übergang vom Volumenmaterial zum Nanomaterial zwar die NO-Sensitivität prinzipiell erhalten bleibt. Die Differenz der Zellwiderstände bei unterschiedlichen NO-Konzentrationen ist jedoch deutlich geringer, sodass eine genauere Methode zur Erfassung der Messwerte benötigt wird. Geringe Schwankungen der NO-Konzentration, die in realen Prozessen und Anlagen auftreten, sind sonst schwieriger zu bewerten.

Die Zellwiderstände, die mittels zyklischer Regression ermittelt wurden, sind in Tabelle 5.10 aufgeführt.

Tabelle 5.10: Zellwiderstände in verschiedenen NO/O₂/N₂-Gemischen bei 550°C

NO-Konzentration in ppm	LCMF82-PVA (600°C,24h) / kΩ	LCMF82-PVA- (1100°C,10h) / kΩ	LCMF82-Vol.- material / MΩ
0	22	252	1.61
50	21	115	0.84
100	20	105	0.87
500	17	55	0.56

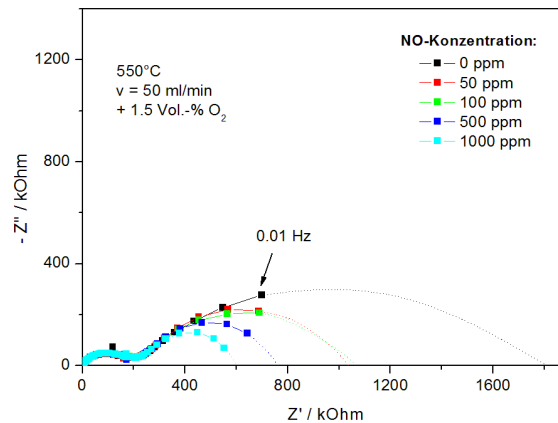


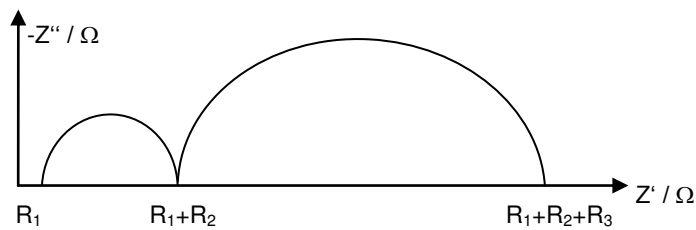
Abbildung 5.29: Impedanzspektroskopie am LCMF82-Volumenmaterial in NO/O₂/N₂-Gasgemischen

Generell sind die Werte der Zellwiderstände des 355 nm-Materials etwa eine Größenordnung größer als die des 50 nm-Materials. Das kann mit der vergrößerten Korngrenzenfläche, an der die Elektrodenreaktionen stattfinden, begründet werden und wurde auch bei anderen Materialien wie Ln₂NiO_{4+δ} [104,105] ermittelt. Die Tendenz kleinerer Zellwiderstände bei kleineren Korngrenzen steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Leitfähigkeitsmessungen (siehe Kapitel 5.5). Bei den Nanomaterialien wird eine um mehrere Größenordnungen größere Leitfähigkeit ermittelt. Entsprechend sollte der elektrische Widerstand sinken.

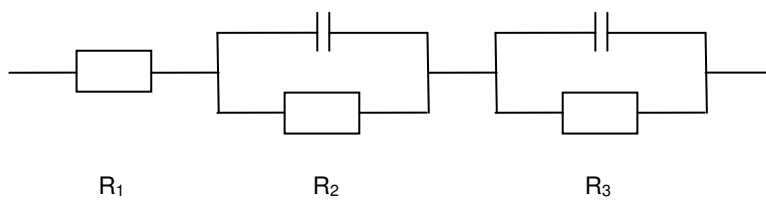
Betrachtet man das Spektrum, das ohne Beimischung von Stickstoffmonoxid an LCMF82-PVA (355 nm) aufgenommen wurde, erkennt man, dass die letzten drei Werte, die bei Frequenzen von 0.045 Hz bis 0.01 Hz erhalten wurden, vom halbkreisförmigen Verlauf der vorherigen Punkte abweichen. Möglicherweise deutet sich ein dritter bzw. vierter Halbkreis an, der aufgrund der geringen Anzahl an Werten nicht ausgewertet werden kann. Die Ausbildung zweier Halbkreise im niedrigfrequenten Spektrumbereich ist typisch für sogenannte MIEC-Elektrodenmaterialien (mixed ionic and electronic conducting) [105]. In [106] wird dieses Verhalten am Beispiel von La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ}/YSZ/ La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ} in Abhängigkeit von der Temperatur beschrieben. Bei 300°C liegen die vier Bögen, die vom hoch- zum niedrigfrequenten Bereich den Widerständen im Volumen, an Korngrenzen und am Elektrodenmaterial zugeordnet werden können, deutlich voneinander getrennt vor. Bei höheren Temperaturen verschieben sich die Widerstände, die den Vorgängen an Bestandteilen der Zelle entsprechen, zu anderen Frequenzen, sodass die Bögen zunehmend ineinander übergehen. Bei 700°C wird im hochfrequenten Bereich ein kleiner Bogen angedeutet, ein Halbkreis bei niederfrequenten Werten ist vollständig zu erkennen. Die Beiträge der einzelnen Vorgänge

und Reaktionen an verschiedenen Stellen der Messzelle zur Impedanz überlagern sich somit zunehmend beim Erhöhen der Messtemperatur. Prinzipiell sollten deshalb umfangreiche Impedanzmessungen sowohl in variierenden Gasgemischen als auch bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden, um die Vorgänge innerhalb der Messzelle mechanistisch aufklären zu können.

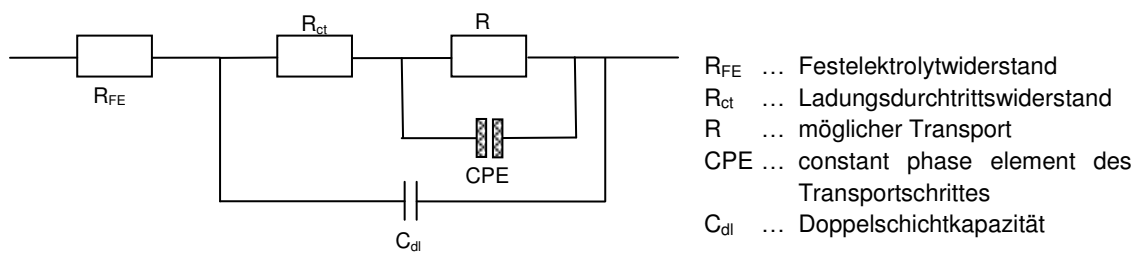
5.4.2 Vorschlag eines Ersatzschaltbildes



a) Prinzipskizze eines Impedanzspektrums



b) Ersatzschaltbild nach [105,106] u.a.



c) Ersatzschaltbild nach Sandow [117]

Abbildung 5.30: Mögliche Modelle für Ersatzschaltbilder zur Auswertung der $\varphi(\text{NO})$ -abhängigen Impedanzspektren

In der Literatur werden verschiedene Modelle aufgeführt, um die elektrochemischen Prozesse in der Messzelle mit Hilfe von elektrischen Bauelementen zu beschreiben. Dabei können ohmsche Widerstände der Volumenleitfähigkeit der Materialien oder chemischen Reaktionen

an der Elektrodenoberfläche zugeordnet werden. Kapazitäten (in manchen Fällen auch Induktivität) bringen Ladungspolarisation, Adsorption und Elektrokristallisationsprozesse an der Elektrode zum Ausdruck [107].

Das einfachste Modell geht davon aus, dass der Festelektrolyt durch einen ohmschen Widerstand dargestellt werden kann, der in Reihe mit einer oder zwei Parallelschaltungen aus ohmschem Widerstand und Kondensator zur Beschreibung der Vorgänge am Elektrodenmaterial geschaltet ist [108-111]. Weiterführende Modelle fügen diesem weitere Parallelschaltungen aus ohmschem Widerstand und Kondensator in Serie hinzu [112]. Diese Variante wird für Messzellen, in denen Perowskite und andere Verbindungen verwendet werden, die Sauerstoffbeweglichkeit aufweisen (K_2NiF_4 -, Pyrochlorstruktur), häufig angegeben. Zur besseren Näherung an reale Systeme können die Kapazitäten, die ideal verlaufende Vorgänge symbolisieren, durch sogenannte Constant-Phase Elements (CPE) ersetzt werden [106,107 u.a.]. Dabei wird davon ausgegangen, dass reale Prozesse in der Messzelle von einer Verteilung an Aktivierungsenergien verursacht werden. Die daraus folgenden Reaktionskonstanten unterliegen dann ebenfalls einer Verteilung. Dieses Verhalten bedingt eine komplexere Frequenzantwort und kann deshalb besser durch CPEs beschrieben werden [107]. Von einigen Autoren werden auch komplexere Ersatzschaltbilder für perowskitische Elektrodenmaterialien vorgeschlagen [113-116].

Für die vorliegenden Materialien wird aufgrund der Ähnlichkeit der Verbindungen und dem Aufbau der Messzelle in [106] davon ausgegangen, dass analoge Mechanismen im Volumen des YSZ-Substrates (Elektrolyt), an den Grenzflächen Elektrolyt/Elektrodenmaterial und Elektrodenmaterial/Gas sowie der Dreiphasengrenze Elektrolyt/Elektrodenmaterial/Gas zu betrachten sind. Entsprechend sollte das Ersatzschaltbild mit den Vorgaben aus [106] geprüft werden. Die Kapazitäten für das Volumenmaterial und die Korngrenzen im YSZ-Substrat wurden dort zu 10^{-12} bzw. 10^{-9} Fcm^3 berechnet. Nach Johnson und Worrel [104] werden den in Abbildung 5.30 a) dargestellten Widerständen R_1 und R_2 Volumen- bzw. die Korngrenzenwiderstand zugeordnet. R_3 ergibt sich aus der Elektrodenreaktion und kann in Serie mit der Kapazität gegebenenfalls um ein Warburg-Element erweitert werden.

Das Standard-Ersatzschaltbild am Volumenmaterial $La_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{0.8}Ni_{0.2}O_{3\pm\delta}$, das eine Elektrode durch eine Parallelschaltung von ohmschem und kapazitivem Widerstand beschreibt (Abbildung 5.30 b); nur R_1 und R_2), zeigt keine Konvergenz und somit große relative Fehler.

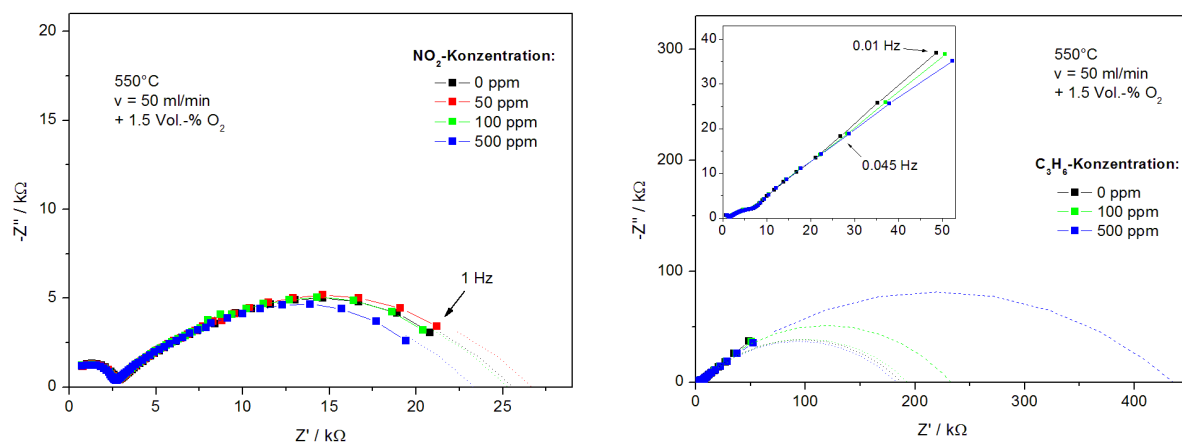
Eine von diesem Modell stark abweichende Variante wurde von Sandow vorgeschlagen und wird in Abbildung 5.30 c) vorgestellt [117]. Dieses Ersatzschaltbild wurde ohne Änderung übernommen und stellt eine vorläufige Näherung an die elektrochemischen und physikalischen Vorgänge der beschichteten YSZ-Substrate dar. Die relativen Fehler, die bei der Mo-

dellierung der oben beschriebenen Messungen erreicht wurden, liegen zwischen 3% und 5%, die Maximalfehler zwischen 9% und 12%. Aufgrund der Komplexität des Schaltbildes und weil keine weiteren Varianten geprüft wurden, ist dieses Ersatzschaltbild noch diskussionsbedürftig.

5.4.3 Impedanzspektroskopie in Stickstoffdioxid/Sauerstoff- und Propylen/Sauerstoff-Gemischen

Die NO_2 -Sensitivität ist am LCMF82-Nanomaterial (\varnothing 50 nm) im Vergleich zum Volumenmaterial nur geringfügig ausgeprägt (Abbildung 5.31 a)). Erst bei einer NO_2 -Konzentration von 500 ppm ist das Sinken des Zellwiderstands deutlich zu beobachten.

Die Impedanzkurve in Abbildung 5.31 b) zeigt die Abhängigkeit des Zellwiderstands von der Propylenkonzentration. Besonders in der Vergrößerung ist zu erkennen, dass sich der Halbkreis bei niedrigen Frequenzen in zwei Halbkreise aufspaltet. Die zyklische Regression der Kurven bis zum Messpunkt bei 0.045 Hz ergibt die Unabhängigkeit des ermittelten Zellwiderstands von der Propylenkonzentration. Werden die Messwerte bis 0.01 Hz in die Regression einbezogen, so ergibt sich eine deutliche Abhängigkeit des Zellwiderstands von der Propylenkonzentration. Die Aufspaltung in zwei Halbkreise wurde beim Volumenmaterial nicht beobachtet. Zur besseren Charakterisierung der Halbkreise sollten die Impedanzspektren noch einmal bei niedrigeren Temperaturen aufgenommen werden.



a) LCMF82-PVA (600°C/3h) in $\text{NO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gasgemischen; Substrat gesintert bei 600°C/24h; Partikeldurchmesser: ca. 50 nm (ähnlich Pulver)

b) LCMF82-PVA (600°C/3h) in $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gasgemischen; Substrat gesintert bei 1100°C/24h; Partikeldurchmesser: 355 nm

Abbildung 5.31: Impedanzspektroskopie an $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Elektrodenmaterialien mit Partikeln unterschiedlichen Durchmessers in $\text{NO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ - bzw. $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gasgemischen

5.5 Leitfähigkeitsmessungen und Sauerstofftitration

Einige Messungen an Volumenmaterialien der vorgestellten Zusammensetzungen wurden in Vorarbeiten durchgeführt [96]. Im Folgenden wird auf neue Messungen, Erkenntnisse und Fragestellungen eingegangen. Zudem soll ein Vergleich zu den Nanomaterialien bezüglich der Leitfähigkeit und des Sauerstoffaustauschs mit der umgebenden Atmosphäre bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken und Temperaturen herausgearbeitet werden.

5.5.1 Die Bedeutung von Leitfähigkeitsmessungen an ungesinterten Presslingen aus Nanomaterialien

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden meist an ungesinterten bzw. unvollständig gesinterten Presslingen durchgeführt. Dabei unterscheiden sich die zu Grunde liegenden Leitfähigkeitsmechanismen dahingehend, dass der Leitungsmechanismus in Sinterkörpern über Sinterhalse zwischen den Körnern stattfindet und von deren Geometrie bestimmt wird [118]. Bei unversinterten Materialien ist dieser Weg für Ladungsträger nicht oder unvollständig gegeben. Interpretiert man die Aussagen in [118], so kann man davon ausgehen, dass sich während des Prozesses der Sinterhalsbildung der herkömmliche Transportweg für Ladungsträger ausbildet und sich somit der Wert der Leitfähigkeit erhöht. Absolute Werte sind aufgrund der unterschiedlichen Porosität einzelner Proben dabei zunächst nicht untereinander bzw. mit vollständig gesinterten oder gasdichten Presslingen zu vergleichen. Sie zeigen jedoch wie sich eine Probe während der Temperaturbehandlung verändert, da die Änderung der Morphologie eines Materials mit der Änderung der Leitfähigkeit in Verbindung gebracht werden kann. So gesehen wird die Aussage aus Leitfähigkeitsmessungen hier mit Veränderungen einer Materialeigenschaft in Verbindung gebracht, anstatt nur als eigene Materialeigenschaft betrachtet zu werden. Die Messungen an ungesinterten Presslingen aus Nanomaterialien werden herangezogen, um zu beurteilen, ob sich die Morphologie eines Materials bei Temperaturbehandlung (500°C bis 1000°C) verändert und in welchem Maße dies geschieht. Die Ergebnisse werden für die Präparation (Sinter Temperatur) und Messungen (Temperaturbereich des Messreaktors) an den beschichteten YSZ-Substraten und Presslingen genutzt. Leitfähigkeitsmessungen sind dabei leichter zu erheben als beispielsweise das Verfolgen der Morphologieänderung mit dem Rasterelektronenmikroskop. Dafür müssten vergleichsweise viele Proben hergestellt und viel Material verwendet werden, da für jede Temperatur/Sinterzeit ein Pressling oder Pulver untersucht werden müssten. Leitfähigkeitsmessungen lassen sich mit geringerem Zeitaufwand und einfacher verfolgen, auch wenn die

Informationen zu Morphologieänderungen teilweise verloren gehen. Diese können nach beendeter Messung, wenn ein Zustand konstanter Morphologie erreicht ist, durch Rasterelektronenmikroskopie ermittelt werden.

Um Absolutwerte der Leitfähigkeit der Nano- und Volumenmaterialien gleicher Zusammensetzung vergleichen zu können, werden die Messwerte mit Hilfe eines Porositätsfaktors korrigiert. Daraus ergibt sich der Leitfähigkeitswert an einem gasdichten Pressling. Die Korrektur erfolgt anhand der Gleichung (5.2)

$$\sigma_d = \sigma_p \frac{1+p/2}{(1-p)^{2/3}} \quad (5.2)$$

nach [92] (σ_d , σ_p ... Leitfähigkeit der dichten und porösen Probe, p ... Porosität). Die Porosität ergibt sich aus dem Verhältnis der experimentellen und der theoretischen Dichte.

Um Aussagen für den Sauerstoffaustausch treffen zu können, sollte der Partikeldurchmesser und somit die spezifische Oberfläche des Materials konstant sein. Entsprechend wurde der Sauerstoffpartialdruck lediglich variiert, wenn bei einer Temperaturstufe ein konstanter Leitfähigkeitswert erreicht wurde.

5.5.2 Leitfähigkeit und Sauerstoffaustauschverhalten von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ -, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ - und $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Volumenmaterialien im Hochtemperaturbereich

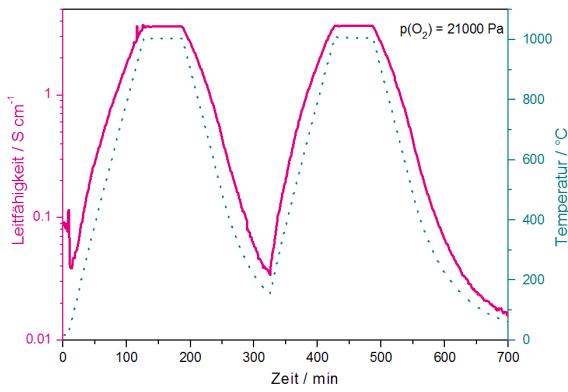
Im Folgenden werden die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen und coulometrischen Messungen der Volumenmaterialien $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ vorgestellt und verglichen. Die Messungen wurden zwischen 600°C und 1000°C durchgeführt. Aus den Abkühlkurven und anhand der Temperaturstufen in Argonatmosphäre konnten nach Arrhenius halblogarithmisch über der reziproken Temperatur Kurven zur Ermittlung der Aktivierungsenergien der Leitfähigkeitsprozesse erstellt werden. Der Leitungstyp wurde anhand der doppeltlogarithmischen Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit über dem Sauerstoffpartialdruck im Bereich 6 Pa bis 21000 Pa ermittelt.

Leitfähigkeitsmessungen in Luft und Argon und Sauerstofftitration

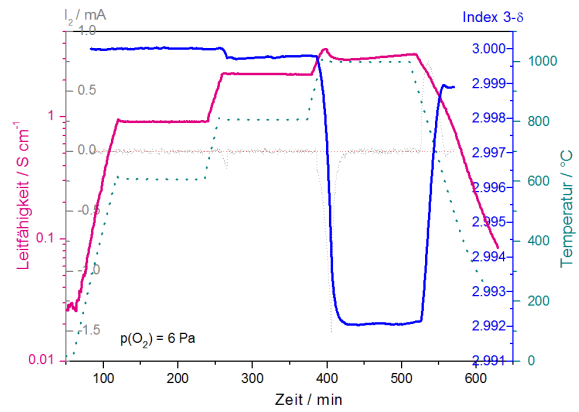
Die Abbildungen 5.32 a), c) und e) zeigen die spezifische Leitfähigkeit der Volumenmaterialien $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ an Luft bei 950°C bzw. 1000°C sowie die Aufheiz- und Abkühlkurven in ein bis zwei Zyklen. Aufgeheizt wurde jeweils für zwei Stunden ausgehend von Raumtemperatur (bzw. 150°C beim zweiten Zyklus von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$). Die Abkühlung erfolgte über zwei Stunden bei $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und jeweils 2.5 Stunden bei $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$. Die Aufheiz- bzw. Abkühlrate ist entscheidend bei der Beurteilung der Defektstruktur. Erfolgt die Abkühlung zu schnell und wurde bei hohen Temperaturen Sauerstoff abgegeben, so kann dieser Zustand beim Abkühlen eingefroren werden und beeinflusst die weiteren Messungen in Argon. Hier wird dann eine geringere Abgabe von Sauerstoff bei höheren Temperaturen bzw. eine Sauerstoffaufnahme zu Beginn der Messungen aufgezeichnet. Der Betrag und der Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit mit der Temperatur kann ebenfalls beeinflusst werden.

Die Messungen in Luft zeigen, dass die spezifische Leitfähigkeit aller Materialien beim Aufheizen und Abkühlen dem Temperaturverlauf über der Zeit nicht linear folgt. Qualitativ ist dies bei den Eisenmanganiten deutlicher zu beobachten als beim Nickelmanganit. Der Kurvenverlauf der eisenreicheren Verbindung ist stärker gekrümmt als der der eisenärmeren. Es gibt beim Ersteren zudem keinen scharfen Übergang zum Plateau bei 1000°C wie bei $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$. Während der Temperaturbehandlung bei 1000°C steigt die Leitfähigkeit zudem leicht an. Die Struktur der Verbindung kann sich bei dieser Temperatur ändern, indem Sauerstoffionen ein-, aus- oder in der Struktur umgebaut werden. Auch eine Umordnung der Kationen ist möglich. Aus diesen Vorgängen kann eine Hysterese resultieren. Aufheiz- und Abkühlkurven verlaufen bei den vorliegenden Messungen übereinanderliegend, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die beschriebenen Prozesse nach jeder Temperaturänderung einen Gleichgewichtszustand erreichen.

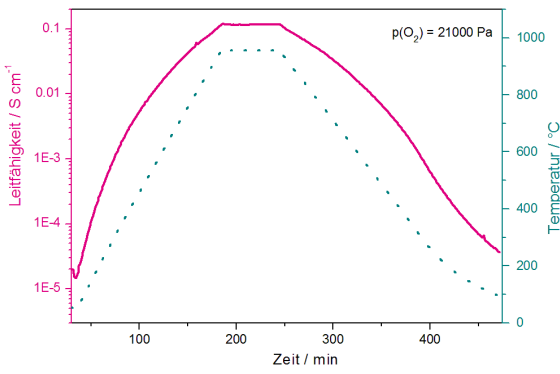
In argonhaltiger Atmosphäre bei einem Sauerstoffpartialdruck von 6 Pa befinden sich die Leitfähigkeitswerte im Falle des Nickelmanganits in der gleichen Größenordnung wie in Luft, bei 1000°C sind sie jedoch etwas geringer (Abbildungen 5.32 b), d) und f)). Bei 600°C und 800°C bleibt die Leitfähigkeit konstant, während der Leitfähigkeitswert bei 1000°C zunächst ein Maximum durchläuft, dann absinkt und danach wieder leicht ansteigt, dabei aber keinen konstanten Wert erreicht (Abbildung 5.32 b)). Letzteres hängt mit der stärkeren Sauerstoffabgabe bei dieser Temperatur zusammen. Der Sauerstoffindex sinkt auf 2.992 (ausgehend



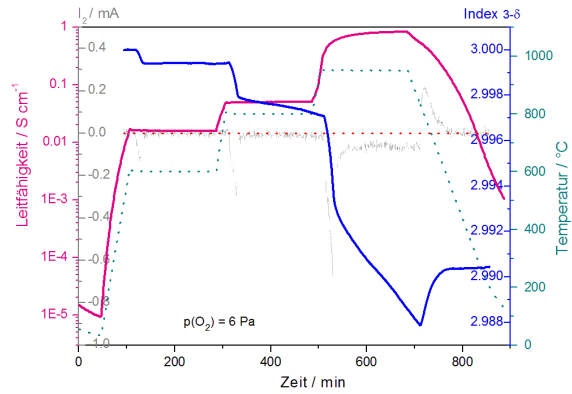
a) Leitfähigkeit von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ in Luft



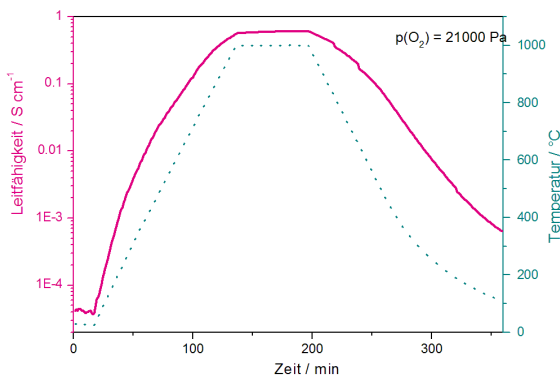
b) Leitfähigkeit und Sauerstoffaustausch von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ in Argon ($p(\text{O}_2) = 6 \text{ Pa}$)



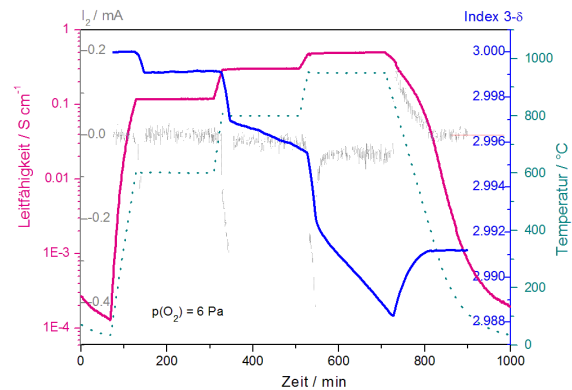
c) Leitfähigkeit von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ in Luft



d) Leitfähigkeit und Sauerstoffaustausch von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ in Argon ($p(\text{O}_2) = 6 \text{ Pa}$)



e) Leitfähigkeit von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ in Luft



f) Leitfähigkeit und Sauerstoffaustausch von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ in Argon ($p(\text{O}_2) = 6 \text{ Pa}$)

Abbildung 5.32: Leitfähigkeitsmessungen und Sauerstoffaustausch an $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Volumenmaterialien

vom angenommenen Startwert 3) und erreicht einen konstanten Wert. Da der Leitfähigkeitswert nicht konstant ist, kann vermutet werden, dass innerhalb der Struktur weitere Umordnung aufgrund des Sauerstoffaustauschs stattfindet, die zu einer ansteigenden Leitfähigkeit führt und nach zwei Stunden noch nicht beendet ist. In diesem Zusammenhang ist zu erwarten, dass sich insbesondere die Oxidationsstufen von Nickel- und/oder Manganionen ändern, die die Leitfähigkeit zunächst blockieren und dann wieder begünstigen.

Das eisenärmere Manganit zeigt bei 600°C und 800°C ein ähnliches Verhalten. Die Leitfähigkeit bleibt bei jeder Temperaturstufe konstant und es wird vergleichsweise wenig Sauerstoff ausgebaut. Beim Erhitzen auf 950°C steigt die spezifische Leitfähigkeit um zwei Größenordnungen an und erreicht dort während der Messzeit keinen konstanten Wert. Dabei wird eine relativ große Menge Sauerstoff (Sauerstoffindex $3-\delta = 2.988$ nach zwei Stunden) ausgebaut. Dieser Vorgang ist nach der Messzeit noch nicht beendet (Abbildung 5.32 d)) und ist Ursache dafür, dass die Leitfähigkeit keinen konstanten Wert erreicht.

Im eisenreicheren Manganit $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ verläuft die Kurve des Sauerstoffindex ähnlich wie bei $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$. Sowohl bei 800°C als auch bei 950°C wird Sauerstoff während der gesamten Messzeit ausgebaut. Unmittelbar vor dem Einstellen einer neuen Temperatur wurde das Einbau-/Ausbau-Gleichgewicht des Sauerstoffs nicht erreicht (Abbildung 5.32 f)). Der Anstieg der Leitfähigkeit pro Temperaturstufe ist geringer als bei $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$. Zudem ist die Leitfähigkeit bei jeder Temperatur konstant. Im Vergleich zum eisenärmeren Manganit ist die Auswirkung der beschriebenen Strukturveränderungen auf die Leitfähigkeit demzufolge geringer.

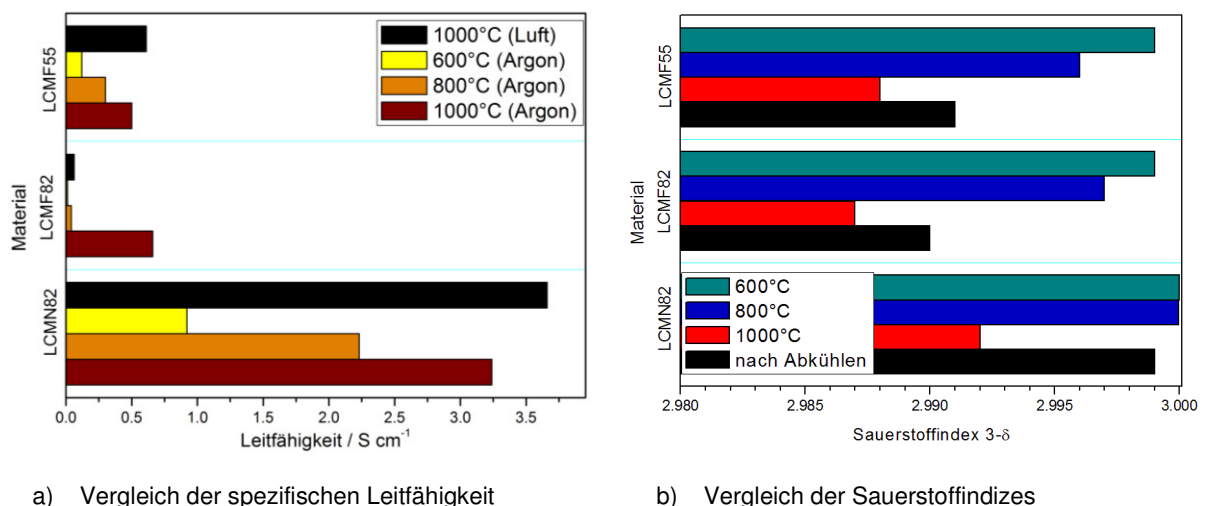


Abbildung 5.33: Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit und des Sauerstoffaustauschs der Materialien bei verschiedenen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken

Abbildung 5.33 zeigt eine Zusammenfassung der Leitfähigkeiten und des Sauerstoffaustauschs der drei Materialien bei verschiedenen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken. Es wird deutlich, dass das nickelhaltige Manganit ab 800°C wesentlich höhere Leitfähigkeiten aufweist als die eisenhaltigen Manganite. Der Verlauf und die Werte des Sauerstoffaustauschs sind bei allen Verbindungen ähnlich. Lediglich aus $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ wird bei 600°C kaum und bei höheren Temperaturen weniger Sauerstoff ausgebaut. Beim Abkühlen wird mehr Sauerstoff eingebaut als bei den eisenhaltigen Manganiten, sodass der angenommene Ausgangswert 3 wieder annähernd erreicht wird.

Aktivierungsenergie

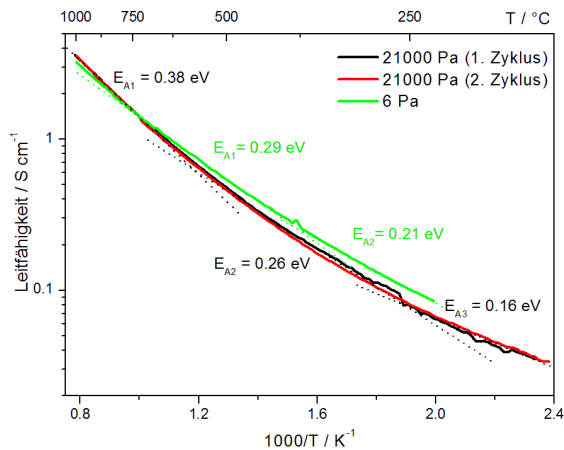
In den Abbildungen 5.34 ist die spezifische Leitfähigkeit logarithmisch über der reziproken Temperatur aufgetragen.

Aus dieser Darstellung nach Arrhenius kann die Aktivierungsenergie für den Leitungsprozess nach Gleichung (3.4) aus dem Anstieg berechnet werden. Idealerweise, d.h., wenn der Sauerstoffindex gleichbleibt und keine Phasenänderung stattfindet, sollten Geraden erhalten werden. Bei $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ weichen die Kurven von der Linearität ab. Bei höheren Temperaturen und damit fortschreitendem Sauerstoffaustausch kann angenommen werden, dass der Leitfähigkeitsmechanismus vom Sauerstoffgehalt der Probe und damit von der Ausbildung und Anordnung der Defekte abhängig ist. Entsprechend ändert sich die Leitfähigkeit untypisch im Vergleich zum idealen Verhalten. Bei niedrigeren Temperaturen bis ca. 400°C kann bei manganhaltigen Perowskiten davon ausgegangen werden, dass kein Sauerstoffaustausch mit der umgebenden Atmosphäre stattfindet [2, S.49]. Bei den vorliegenden Materialien ist dieser nachweislich unterhalb von 600°C vernachlässigbar (siehe Abschnitt oben). Die Aktivierungsenergie, die unterhalb dieser Temperatur ermittelt wird, kann der reinen Elektronenleitfähigkeit ohne Veränderungen in der Kristall- und Defektstruktur zugeordnet werden. Oberhalb von 300°C ändert sich der Anstieg der Kurven kontinuierlich, wobei bei den Kurven aus den Messungen in Luft zwei Abschnitte, die über einen größeren Temperaturbereich linear sind, unterschieden werden können. Die Aktivierungsenergien wurden in den Abbildungen 5.34 a) und b) an jeweils zwei bis drei Kurvenabschnitten berechnet.

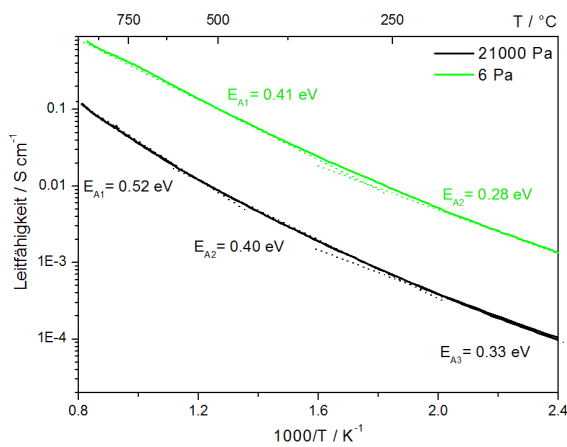
Eine andere Möglichkeit der Interpretation der Arrhenius-Kurven der beiden Materialien ist die Berücksichtigung des Small-Polaron-Hopping-Mechanismus. Die Abweichung von der Linearität der allgemeinen Arrhenius-Gleichung wird anhand von Gleichung (3.5) korrigiert. Berechnungen zeigen, dass die Anwendung der Gleichung (3.5) keine Linearisierung der

Ergebnisse und Diskussion

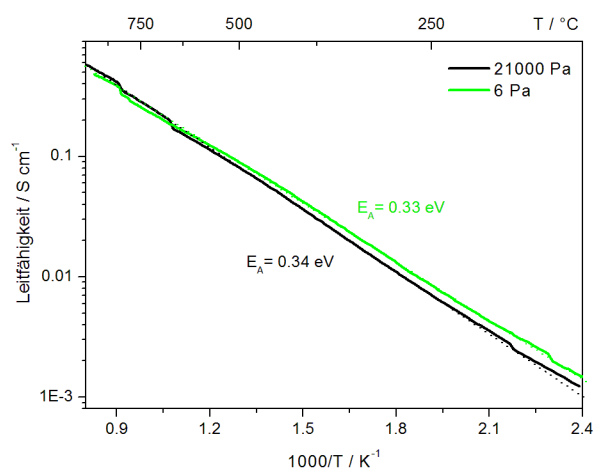
Arrhenius-Kurven bewirkt. Der Kurvenverlauf ändert sich derart geringfügig, dass die in Abbildung 5.34 a) und b) dargestellten Anstiege in den einzelnen Kurvenabschnitten dieselben sind. Die Änderung der Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen beruht deshalb nicht vordergründig auf der Kopplung von Elektronen und Gitterschwingungen, sondern möglicherweise auf der veränderten Kristallstruktur durch den Sauerstoffausbau.



a) La_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{0.8}Ni_{0.2}O_{3±δ}



b) La_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_{3±δ}



c) La_{0.75}Ca_{0.25}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3±δ}

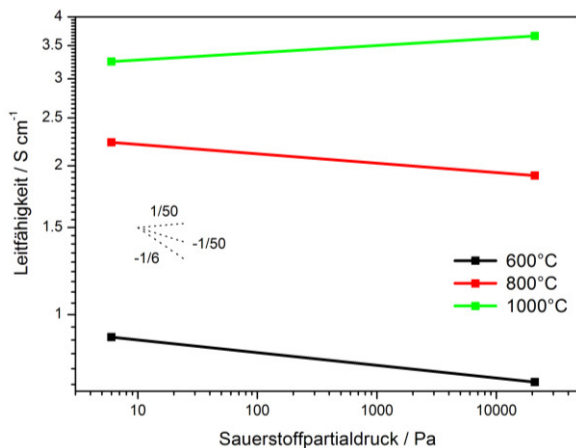
Abbildung 5.34: Arrhenius-Darstellung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur

Aus den Messungen an La_{0.75}Ca_{0.25}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3±δ} (Abbildung 5.34 c)) wird in der Arrhenius-Darstellung über den gesamten Temperaturbereich Linearität erhalten, obwohl die Intensität des Sauerstoffausbaus mit der von La_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_{3±δ} vergleichbar ist. Offenbar ist der Leitfähigkeitsmechanismus beim eisenreicheren Manganit unabhängiger vom Sauerstoffgehalt des Materials als bei La_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{0.8}Ni_{0.2}O_{3±δ} und La_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_{3±δ}.

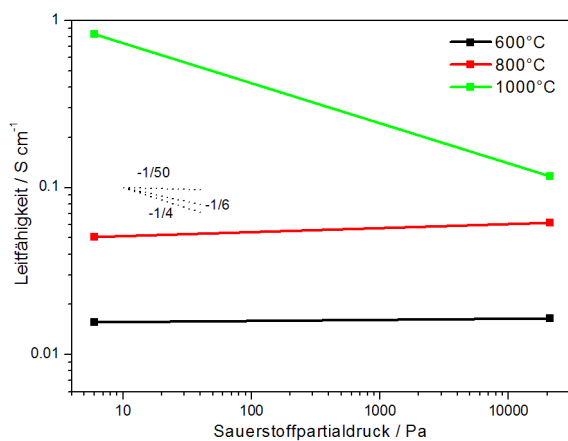
Die ermittelten Aktivierungsenergien entsprechen den für Materialien ähnlicher Zusammensetzung erhaltenen Werten ($\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{B}^{\text{II}}_x\text{O}_{3\pm\delta}$, mit $\text{B}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$; $x = 0, 0.1, \dots, 1$).

Leitungstyp

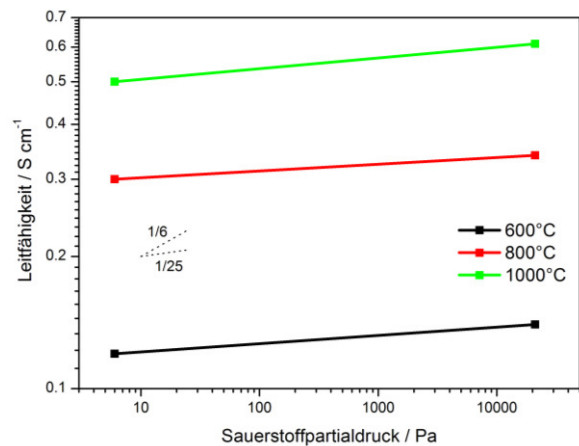
In Abbildung 5.35 ist die Auftragung der logarithmierten Leitfähigkeit über dem logarithmierten Sauerstoffpartialdruck dargestellt.



a) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$



b) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$



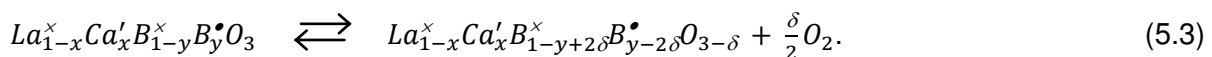
c) $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$

Abbildung 5.35: Logarithmische Auftragung der Leitfähigkeit über dem Sauerstoffpartialdruck zur Ermittlung des Leitungstyps

$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ weist bei Temperaturen bis 800°C und einem Sauerstoffpartialdruck von 6 Pa n-Leitung auf. Bei 1000°C erfolgt formal der Übergang zur p-Leitung. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Leitfähigkeit während der Messzeit bei 1000°C keinen kon-

stanten Wert erreicht. Da sich auch keine asymptotische Näherung an einen Wert andeutet, kann vermutet werden, dass sich nach längerer Messzeit ein Wert einstellt, der den Leitfähigkeitswert in Luft übersteigt. Die Verbindung $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ zeigt bei 600°C und 800°C p-Leitung und bei 950°C n-Leitung, wobei nur bei 950°C eine energetische Barriere überschritten wird, die den Anstieg der $\lg\sigma\text{-}\lg p(\text{O}_2)$ -Kurve derart vergrößert, dass er dem idealen theoretischen Wert von $-1/4$ nahe kommt. In $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ tritt über den gesamten Temperaturbereich p-Leitung auf. Abgesehen von der erwähnten Geraden von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ bei 950°C weisen alle anderen Geraden Anstiege um $\pm 1/50$ bzw. $+1/25$ auf.

Gründe dafür liegen in der Chemie der Übergangsmetallionen. Im Allgemeinen folgt der Ausbau von Sauerstoff aus der Struktur und damit die Erzeugung von Sauerstofflücken der Reaktion



Dadurch entstehen δ Sauerstoffleerstellen $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ [119]. B^x symbolisiert den dreifach positiv geladenen B-Platz, auf den vierwertige B^* -Ionen dotiert wurden (z.B.: $\text{Mn}^{+3/+4}$ und $\text{Fe}^{+3/+4}$). Wie auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung zu erkennen ist, beeinflusst der Sauerstoffausbau die Oxidationsstufen der Übergangsmetallionen B . Liegen diese zunächst in einer bevorzugten Form vor (linke Seite), so bewirkt ein äußerer Zwang wie Temperaturerhöhung oder Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks eine Reaktion der Kristallstruktur. Die Sauerstoffionen des Kristallgitters werden aufgrund der Verschiebung des Gleichgewichts (3.3) nach rechts vorwiegend ausgebaut. Um die freien Ladungsträger in Form von Elektronen in der Struktur aufzunehmen, müssen die Übergangsmetallionen reduziert werden. Manganionen (Mn^{3+}) weisen in Feststoffen eine vergleichsweise hohe Stabilität gegenüber Reduktion auf [120]. Die Reduktion von Mn^{3+} zu Mn^{2+} erfordert eine hohe Energiezufuhr und ist daher im betrachteten Temperaturbereich nicht zu erwarten. Ähnliches kann für Mn^{4+} -Ionen ($3d^3$) im oktaedrischen Ligandenfeld angenommen werden. Genügt die vorhandene Energie in Form von erhöhten Temperaturen nicht, um diese Reduktion zu forcieren, wird nur wenig Sauerstoff ausgebaut wie auch die Lage der $(3-\delta)\text{-}\lg p(\text{O}_2)$ -Kurven von $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ in [120] zeigt. Dort findet erst bei 10^{-5} Pa (900°C) ein deutlicher Sauerstoffausbau, d.h. eine Reduktion der Manganionen statt. Der Einbau von weiteren Übergangsmetallionen wie Nickel oder Eisen, die in Perowskiten vorwiegend mit den Oxidationsstufen $+3$ bzw. $+3/+4$ vorliegen, bewirkt eine Stabilisierung des vierwertigen Mangans in der Kristallstruktur [119]. Um

einen deutlichen Ausbau des Sauerstoffs bei einem niedrigen Sauerstoffpartialdruck zu erhalten, ist die Neigung des zweiten Übergangsmetallions zur Reduktion entscheidend. Da drei- und vierwertige Manganionen sehr reduktionsstabil sind, müssen Eisen und Nickel in niedrigeren Oxidationsstufen vorliegen, um die Kristallstruktur nach dem Sauerstoffausbau zu stabilisieren [119 und Lit. dort]. Die $(3-\delta)$ - $\lg p(\text{O}_2)$ -Kurve von $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ in [120] zeigt bereits bei Sauerstoffpartialdrücken oberhalb von 1 Pa deutlichen Sauerstoffausbau. Dementsprechend haben die Fe^{3+} - und Fe^{4+} -Ionen ein höheres Redoxpotential als $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ -Ionen. Ähnliches wird für Nickel angenommen.

Da in den untersuchten Verbindungen Mn^{3+} - und Mn^{4+} -Ionen vorliegen, kann argumentiert werden, dass die Materialien p-leitend sind, wenn kein Vergleich zwischen verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken vorhanden ist (z.B. bei Leitfähigkeitsmessung in Luft). Bei Sauerstoffausbau (hier: Messung bei $p(\text{O}_2) = 6$ Pa) werden Nickel- bzw. Eisenionen reduziert. Aufgrund dessen entstehen Punktdefekte, die die n-Leitung begünstigen. Da die Mn^{3+} - und Mn^{4+} -Ionen bei dem niedrigen Sauerstoffpartialdruck zusätzlich p-Leitung verursachen können, konkurrieren die beiden Leitungsmechanismen miteinander. Abhängig von der Temperatur überwiegt einer der beiden Mechanismen. Genauere Vorstellungen zu den Punktdefekten werden in Kapitel 5.6 ausgeführt. Bei bestimmten Versuchsbedingungen kann ein Gleichgewicht beider Mechanismen erreicht werden, sodass die Leitfähigkeit bei jedem Sauerstoffpartialdruck gleich ist.

Bei $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ wurde bei 950°C der Anstieg von $-1/4$ erhalten. Bei dieser Temperatur liegt bei $p(\text{O}_2) = 6$ Pa somit nur n-Leitung vor. Eine Begründung dafür wäre, dass die Mn^{4+} -Ionen vollständig bzw. überwiegend zu Mn^{3+} reduziert wurden und damit nicht mehr zur Leitfähigkeit beitragen. Dieses Verhalten wird nach [120] für Mangan nicht erwartet. Möglicherweise verfälscht auch ein Messfehler bei $p(\text{O}_2) = 21000$ Pa aufgrund der kleinen Leitfähigkeitswerte das Ergebnis. Alle anderen $\lg\sigma$ - $\lg p(\text{O}_2)$ -Geraden in Abbildung 5.35 zeigen kleine Anstiege, wobei bei $p(\text{O}_2) = 6$ Pa immer ein Leitungstyp geringfügig überwiegt.

Bei der Auswertung der $\lg\sigma$ - $\lg p(\text{O}_2)$ -Kurven muss beachtet werden, dass der Sauerstoffausbau bei allen Temperaturstufen während der Messzeit konstante Werte erreichen sollte. Da dies besonders bei Temperaturen $>600^\circ\text{C}$ nicht immer der Fall ist und die Leitfähigkeit von der Erzeugung der Defekte abhängt, können Aussagen zum Leitungstyp nur bedingt richtig getroffen werden. Wird das thermodynamische Gleichgewicht bezüglich des Sauerstoffaustauschs während der Messzeit auf einer Temperaturstufe nicht erreicht, dann nimmt der durch das Abkühlen eingefrorene Zustand der Verbindung Einfluss auf die weiteren Messungen bei niedrigeren Temperaturen. Dies muss bei der Bewertung der geringen Unterschiede

der Leitfähigkeit bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken besonders bezüglich der Leitungstypen beachtet werden. In diesem Sinne ist auch der Wechsel von n- zu p-Leitung mit steigender Temperatur in $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ zu sehen. Zudem müssten weitere Messungen bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken durchgeführt werden, um die bisher gewonnenen Messdaten zu verifizieren.

Insgesamt sind die spezifischen Leitfähigkeiten der Materialien aller Verbindungen zu gering, um für Anwendungen wie SOFC interessant zu sein. Die Untersuchungen müssen auf neue Morphologien ausgedehnt werden, um den Nachteil der geringen Leitfähigkeit durch ein größeres Oberfläche/Volumen-Verhältnis zu verbessern. Die Untersuchung von Nanomaterialien gleicher Zusammensetzung kann neue Beiträge zur Leitfähigkeit und deren Mechanismen leisten und wird in den folgenden Abschnitten anhand der Materialien, die aus der PVA/Sucrose-Methode erhalten wurden, vorgestellt.

5.5.3 Leitfähigkeitsmessungen und Sauerstoffaustausch an Materialien aus der PVA/Sucrose-Methode und der Festkörperreaktion im Vergleich

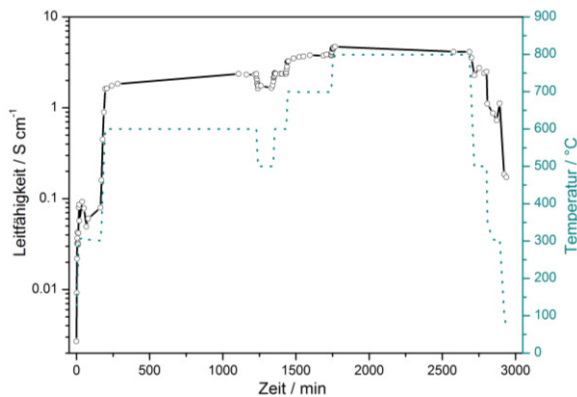
In den folgenden Abschnitten werden die Leitfähigkeitsmessungen und die Ergebnisse des Sauerstoffaustauschs an $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ aus der PVA/Sucrose-Methode und der Festkörperreaktion bei Temperaturen bis 600°C gegenübergestellt. Die Ergebnisse werden ausführlich diskutiert, da besondere Effekte, sowohl in der Leitfähigkeit als auch beim Sauerstoffaustausch, auftreten und ein Vergleich zu den Materialien aus der Festkörpersynthese herausgearbeitet werden soll.

5.5.3.1 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$

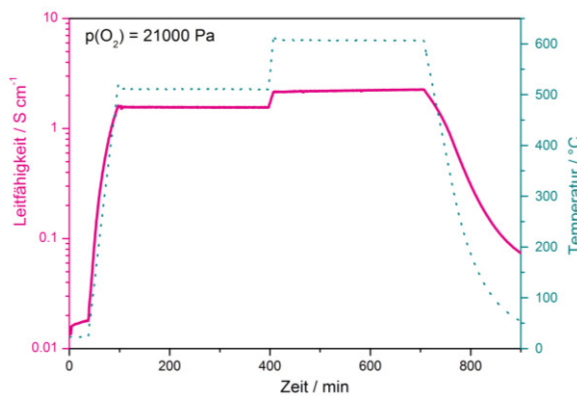
Leitfähigkeitsmessungen in Luft und Argon und Sauerstofftitration

Abbildung 5.36 a) zeigt den Verlauf der Leitfähigkeit von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ aus der PVA/Sucrose-Methode bei verschiedenen Temperaturen zwischen 300°C und 800°C. Zu erkennen ist, dass zunächst bei 300°C ein konstanter Leitfähigkeitswert erreicht wird. Dies ist damit zu erklären, dass bei niedrigen Temperaturen keine Veränderung der Morphologie erwartet wird. Nach dem Erhöhen der Temperatur auf 600°C ist ein Anstieg der Leitfähigkeit zu beobachten, der nach 17 Stunden beendet ist. Danach bleibt die Leitfähigkeit konstant.

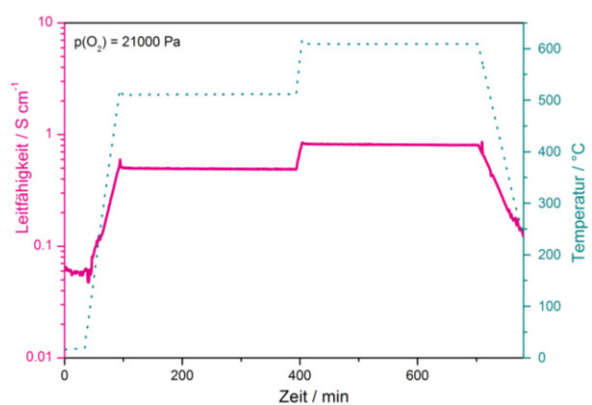
Nach dem Sinterungsvorgang bei 600°C zeigt die weitere Temperaturbehandlung sowohl bei 500°C als auch bei 600°C konstante Werte für die Leitfähigkeit. Bei Behandlung der Probe bei 700°C ist ein ähnlicher Anstieg der Leitfähigkeit mit anschließendem Erreichen eines Plateaus zu erkennen. Bei 800°C steigt die Leitfähigkeit zu Beginn zunächst stark an und sinkt nach Erreichen eines Maximums wieder ab. Nach 17 Stunden wird ein konstanter Leitfähigkeitswert erreicht.



a) LCMN82-Nanomaterial – Messung im vereinfachten Versuchsaufbau



b) LCMN82-Nanomaterial – Messung im OXYLYT-System



c) LCMN82-Volumenmaterial – Messung im OXYLYT-System

Abbildung 5.36: Vergleich der Leitfähigkeit der LCMN82-Nano- und Volumenmaterialien in Luft zwischen RT und 800°C

Die Änderung der Morphologie ist in den REM-Bildern von Abbildung 5.37 dargestellt. Diese zeigen, dass die ursprüngliche netzartige Struktur (Abbildung 5.37 a)) bei weiterer Temperaturbehandlung zu größer werdenden, fast runden Partikeln übergeht. Die Strukturierung verändert sich bei Behandlung des Pulvers bei 600°C hin zu vereinzelt vorliegenden Partikeln, wobei sich die Partikelgrößen nur geringfügig ändern (Abbildung 5.37 b)). Liegen im Pulver

verbundene Kristallite vor, die Durchmesser um 34 nm aufweisen, so bewirkt die Temperaturbehandlung im Pressling bei 600°C für 17 Stunden eine geringe Vergrößerung der Partikel um 2 nm. Die Netzstruktur bildet deutlich erkennbare Kristallite aus, die noch größtenteils dreidimensional verbunden sind. Nachdem dieser Pressling auf 800°C erhitzt wurde, ändert sich die Morphologie nach 17 Stunden zu zum Teil vereinzelt vorliegenden Nanopartikeln mit Durchmessern um 86 nm. Es existieren immer noch Strukturen verbundener Partikel. An einigen Stellen bilden sich größere Agglomerate mit dicht verbundenen Kristalliten, deren Korngrenzen erkennbar sind (Abbildung 5.37 c) rechts).

Die Morphologie des Materials stabilisiert sich demzufolge bis mindestens 800°C. Aus der netzartigen Struktur entstehen Partikel, die Durchmesser im Nanometerbereich aufweisen. Da die Nanostruktur erhalten bleibt und damit eine größere spezifische Oberfläche und ein größeres Oberflächen/Volumen-Verhältnis im Vergleich zu den Volumenmaterialien erhalten wird, ergeben sich Anwendungsmöglichkeiten des Nanomaterials für Hochtemperaturapplikationen (Katalyse, Elektrodenmaterialien für Sensoren).

Die Bedingungen für die Vorbereitung der Probe für die gleichzeitige Leitfähigkeits- und Sauerstoffaustausch-Messungen folgen aus den Erkenntnissen der Messung in Abbildung 5.36 a). Von dem Nanomaterial (600°C/3h, Ansatz 1, PVA 145000) wurde ein weiterer Pressling mit vier Platindrähten präpariert. Dieser wurde bei 600°C für 14 Stunden gesintert.

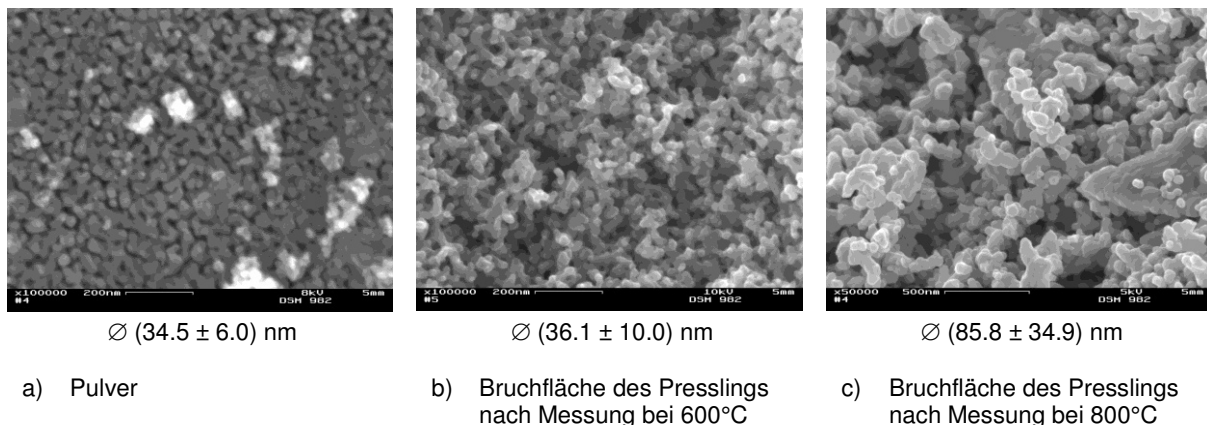


Abbildung 5.37: REM-Aufnahmen des LCMN82-Nanomaterials vor und nach den Leitfähigkeitsmessungen

In Abbildung 5.36 b) und c) ist der Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit des Nano- und des Volumenmaterials bei 500°C und 600°C an Luft dargestellt.

Bei 500°C bleibt die Leitfähigkeit des Nanomaterials über die Messzeit von fünf Stunden konstant. Es findet also keine weitere Sinterung statt. Bei 600°C ist über vier Stunden ein leichter Anstieg der Leitfähigkeit von 2.15 S/cm zu 2.25 S/cm. Die Vorbereitung des Press-

lings muss also um mindestens vier Stunden auf 18 Stunden verlängert oder die Sintertemperatur leicht erhöht werden. Die spezifische Leitfähigkeit des Volumenmaterials liegt unterhalb von 1 S/cm.

Bei Leitfähigkeits- und Sauerstoffaustauschmessungen in Argon bei einem Sauerstoffpartialdruck von 6 Pa sind ebenfalls Unterschiede zwischen dem Nanomaterial und dem Volumenmaterial festzustellen.

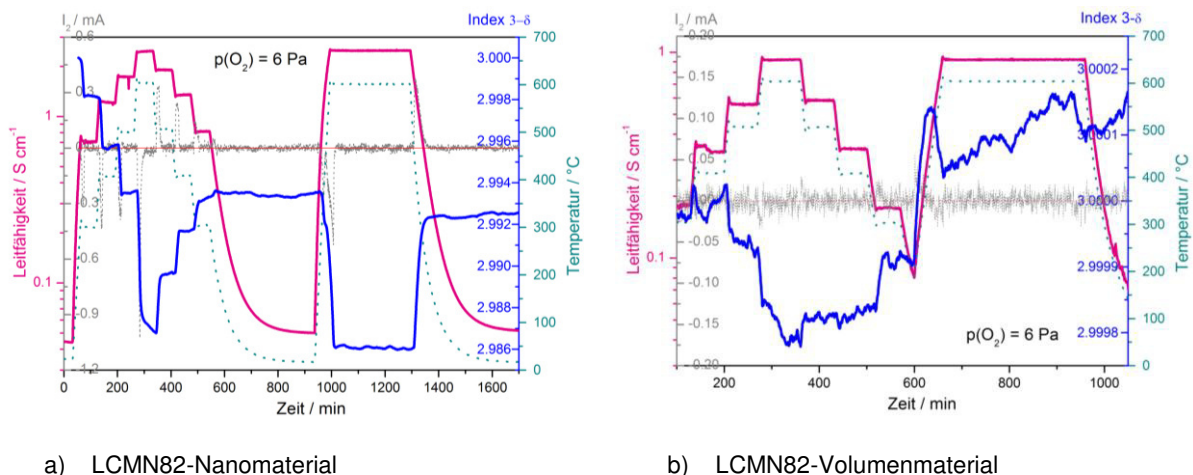


Abbildung 5.38: Vergleich der Leitfähigkeit und des Sauerstoffaustauschs der LCMN82-Nano- und Volumenmaterialien in Argon ($p(\text{O}_2) = 6 \text{ Pa}$) zwischen 300°C und 600°C

Die spezifische Leitfähigkeit des Nanomaterials ist im gesamten Temperaturbereich ungefähr doppelt so groß wie die des Volumenmaterials (Abbildung 5.38). Bei 600°C steigt die Leitfähigkeit des Nanomaterials leicht an. Dies ist entweder auf einen weiteren Sintervorgang oder auf eine die Leitfähigkeit begünstigende Veränderung der elektronischen Struktur im Material zurück zu führen. Beim darauffolgenden stufenweisen Senken der Temperatur ist die Leitfähigkeit jeweils konstant, aber höher als beim Aufheizen. Beim zweiten Heizen auf 600°C ist die spezifische Leitfähigkeit konstant.

Die Leitfähigkeit am Volumenmaterial ist, abgesehen von Unregelmäßigkeiten bei 300°C und 400°C zu Beginn der Messung, die aber nicht mit Sintervorgängen, sondern eher als Messungenauigkeiten erklärt werden können, bei jeder Temperaturstufe konstant. Beim Abkühlen werden dieselben Werte der Leitfähigkeit erreicht wie beim Aufheizen.

Das Ausmaß des Sauerstoffaustauschs unterscheidet sich abhängig von der Partikelgröße stark. Beim Nanomaterial ist eine deutlich stufenförmige Abhängigkeit des Sauerstoffindex von der Temperatur zu erkennen (Abbildung 5.38 a)). Bei 600°C wird während der Messzeit

kein Gleichgewicht zwischen Sauerstoffein- und -ausbau erreicht. Beim zweiten Aufheizen auf 600°C stellt sich dieses Gleichgewicht sofort ein. Während des Abkühlvorgangs wird der abgegebene Sauerstoff nicht vollständig eingebaut. Der niedrigste Sauerstoffindex, der bei 600°C erreicht wurde, ist, ausgehend von einem Ausgangswert von 3, 2.986(8). Der Endwert liegt bei 2.992(3).

Das Volumenmaterial zeigt im untersuchten Temperaturbereich kein definiertes Sauerstoffaustauschverhalten. Die in Abbildung 5.38 b) gezeigte Kurve zeigt Abweichungen vom Startwert 3 im Bereich der Auflösungsgrenze der Methode und ist abhängig von der Interpretation des Verlaufs der Titrationsstromkurve. Eine geringfügige Verschiebung der Nulllinie bewirkt einen deutlich veränderten Kurvenverlauf der Sauerstoffindexkurve. Kleine Peaks in der Titrationsstromkurve sind nur beim Erreichen von 600°C (Sauerstoffausbau) und beim Abkühlen von dieser Temperatur (Sauerstoffeinbau) zu erkennen. Nach dem zweiten Abkühlen von 600°C fehlt der positive Peak in der Kurve. Zudem konnten einige weitere Peaks gefunden werden, die in ihrer Ausrichtung und Lage (Temperaturbereich) nicht erklärt werden können. Als Beispiele können der Peak in positive Richtung bei 600 Minuten und der in negative Richtung bei 960 Minuten genannt werden. In beiden Fällen wird der mit der Peakausrichtung in Zusammenhang gebrachte Sauerstoffaustauschmechanismus bei den angegebenen Temperaturen nicht erwartet. Es kann angenommen werden, dass es sich um externe Störungen handelt.

Im Vergleich der Partikelgrößen ist erkennbar, dass das Material mit kleineren Partikeln aus der PVA/Sucrose-Methode einen deutlichen Sauerstoffaustausch mit der Umgebung durchführt, während das Volumenmaterial im untersuchten Temperaturbereich keinen bzw. nur einen geringfügigen Sauerstoffein- bzw. -ausbau zulässt. Letzteres konnte im Abschnitt 5.5.1 ebenfalls gezeigt werden. Ein signifikanter Sauerstoffaustausch findet dort erst ab 800°C statt.

Die spezifische Leitfähigkeit beider Materialien liegt über dem untersuchten Temperaturbereich und den Sauerstoffpartialdrücken in der gleichen Größenordnung, wobei die des Nanomaterials doppelt so groß ist wie die des Volumenmaterials (Abbildung 5.39). Eine Abhängigkeit dieses Sachverhaltes von dem unterschiedlichen Ausmaß des Sauerstoffaustauschs wird vermutet und in Kapitel 5.6 näher diskutiert.

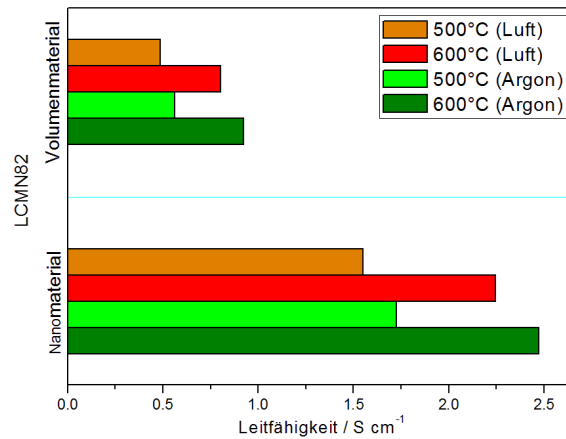


Abbildung 5.39: Vergleich der Leitfähigkeiten der LCMN82-Nano- und Volumenmaterialien in Luft und Argon

Aktivierungsenergie

Für die Ermittlung der Aktivierungsenergie wurden jeweils die Abkühlkurven übernommen und logarithmisch über der reziproken Temperatur aufgetragen (Arrhenius-Auftragung).

Die Kurven des Nanomaterials zeigen bei beiden Sauerstoffpartialdrücken (6 Pa und 21000 Pa) von 200°C bis 600°C lineares Verhalten (Abbildung 5.40 a)). Bei Temperaturen unterhalb von 200°C (bei 21000 Pa) bzw. 150°C (bei 6 Pa) weicht der Kurvenverlauf vom linearen Verhalten ab. Die Aktivierungsenergien, die sich aus den Anstiegen der Arrheniuskurven berechnen, sind bei allen Kurven ähnlich und liegen um 0.16 eV.

Der Sauerstoffaustausch des Nanomaterials, der in Argonatmosphäre deutlich sichtbar ist, hat einen geringen Einfluss auf den Leitfähigkeitsmechanismus. Der Wert der spezifischen Leitfähigkeit ist bei allen Temperaturstufen etwas höher, wobei die Kurven parallel verlaufen. Ersteres wird bei einem n-Leiter erwartet, da der Ausbau von Sauerstoff aus dem Kristallgitter eine Erhöhung der Anzahl negativer Ladungsträger bewirkt, die zum Leitungsvorgang zur Verfügung stehen. Dabei sollte sich theoretisch die Aktivierungsenergie erhöhen, da die Ionenketten – O – B – O – B – O – (B = Ionen auf dem B-Platz), über die die Leitung stattfindet, durch den Sauerstoffausbau unterbrochen werden. Im betrachteten System erhöht sich die Aktivierungsenergie nicht. Der rechnerisch ermittelte Wert ist bei beiden Kurven, die bei $p(\text{O}_2) = 6 \text{ Pa}$ ermittelt wurden, etwas kleiner als der in Luft.

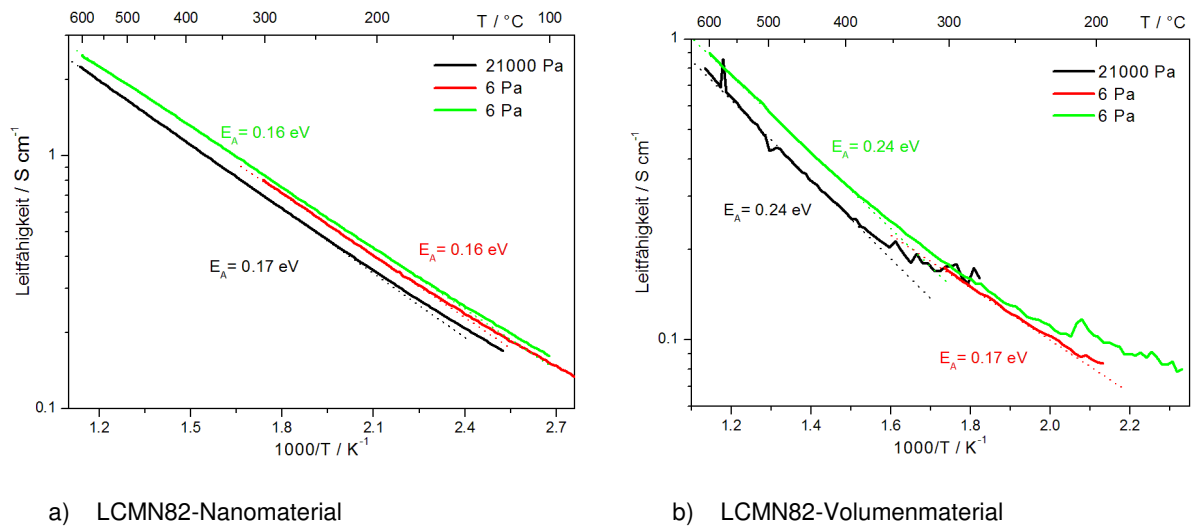


Abbildung 5.40: Arrheniuskurven und daraus berechnete Aktivierungsenergien zwischen RT und 600°C

Im Vergleich dazu weichen die Abkühlkurven des Volumenmaterials dahingehend ab, dass der Kurvenverlauf unterhalb von 400°C gekrümmt ist. Das kann mit einem Temperatureffekt an der Probe erklärt werden, der auftritt, wenn der Strom, der durch die Probe fließt, so groß ist, dass er die Probe zusätzlich erwärmt. Dann weicht die Reaktortemperatur von der Temperatur der Probe ab und die aufgezeichnete Leitfähigkeit entspricht nicht dem Wert, der bei der erfassten Temperatur erwartet werden würde. Dieser Effekt tritt besonders bei niedrigeren Temperaturen auf (unterhalb von ca. 200°C) und ist abhängig vom Widerstand der Probe. Um dieses zusätzliche Erhitzen der Proben zu vermeiden, wurde anstelle eines konstanten Stroms eine konstante Spannung an die Proben angelegt. Widerstandsabhängig kann sich die Probe dennoch erhitzen, wenn zu hohe Ströme notwendig sind, um die Spannung aufrecht zu erhalten. Eine detaillierte Untersuchung dazu wurde für das $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Volumenmaterial durchgeführt (Abschnitt 5.5.3.2).

Im Volumenmaterial bewirkt der Übergang zum Sauerstoffpartialdruck von 6 Pa eine geringe Abweichung der Leitfähigkeit von der in Luft (Abbildung 5.40 b)). Die Leitfähigkeit ist in Argonatmosphäre etwas höher. Die Kurven, die bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken ermittelt wurden, verlaufen bis 400°C annähernd parallel. Die Aktivierungsenergien bei Temperaturen sind dementsprechend ähnlich. Danach krümmt sich die Kurve, die in Luft ermittelt wurde, stärker. Die Korrektur zum Small-Polaron-Hopping-Mechanismus (Gleichung (3.5)) ergibt keine Linearisierung. Auf eine Interpretation der Kurvenverläufe auf molekularer Ebene wurde verzichtet, da sich in Abschnitt 5.5.3.2 ein methodenbedingter Einfluss auf die Messergebnisse andeutet.

Die Aktivierungsenergien des Volumenmaterials sind generell größer als die des Nanomaterials. Da im Nanomaterial die Leitfähigkeit ebenfalls größer ist, kann davon ausgegangen werden, dass durch die Morphologie und die Defektstruktur des Nanomaterials eine die Leitfähigkeit begünstigende Situation vorliegt.

Leitungstyp

Aus Abbildung 5.41 ist ersichtlich, dass es sich sowohl beim Nanomaterial als auch bei dem Volumenmaterial im betrachteten Sauerstoffpartialdruckbereich um n-Leiter handelt. Die Leitfähigkeit steigt mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck, da beim Ausbau von Sauerstoff aus dem Kristallgitter ein Überschuss an negativen Ladungsträgern entsteht, der den Leitungsvorgang begünstigt.

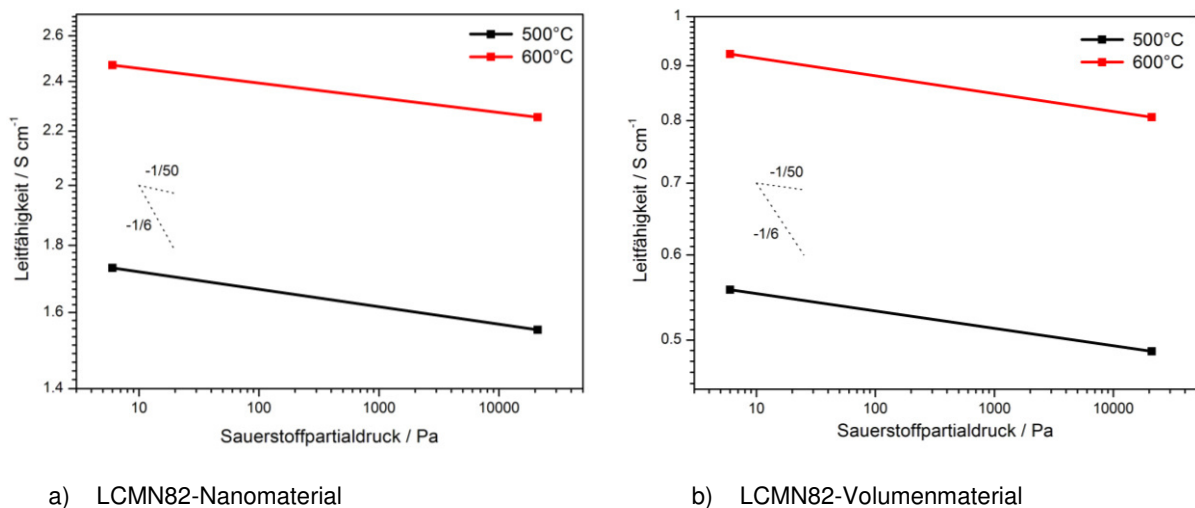


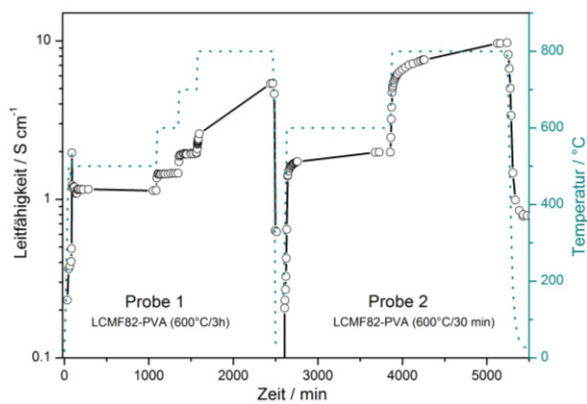
Abbildung 5.41: Logarithmische Auftragung der Leitfähigkeit über dem Sauerstoffpartialdruck zur Ermittlung des Leitungstyps

Bei beiden Materialien wird der ideale Anstieg von $-1/4$ bzw. $-1/6$ nicht erreicht. Ermittelt wurde ein Anstieg von ca. $-1/50$. Beim Volumenmaterial nimmt ein geringer Sauerstoffpartialdruck trotz des nicht beobachtbaren Sauerstoffaustauschs Einfluss auf die Leitfähigkeit. Neben Ni^{3+} ist wohl auch eine geringe Anzahl an Ni^{2+} -Ionen vorhanden, die die n-Leitung bedingen. Eine Betrachtung zur Erzeugung von Punktdefekten und der Konsequenz daraus erfolgt in Kapitel 5.6.

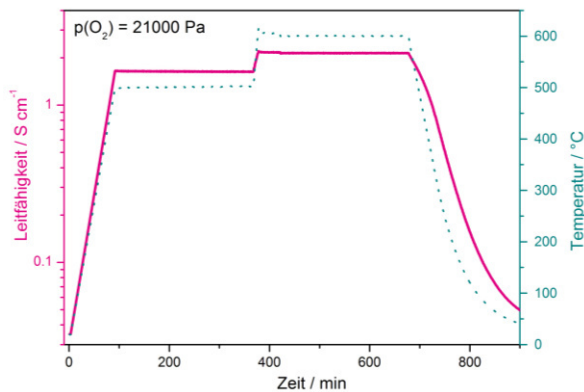
5.5.3.2 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$

Leitfähigkeitsmessungen in Luft und Argon und Sauerstofftitration

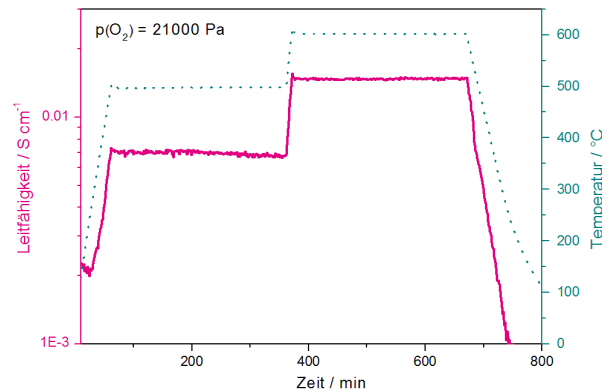
Die Leitfähigkeitsmessungen an Luft am Material $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ aus der PVA/Sucrose-Methode (Ansatz 2, PVA 145000, 600°C, 30 min) wurden bei 500°C bis 800°C durchgeführt. Zum einen wurden Werte am kombinierten OXYLYT-System aufgezeichnet, zum anderen resultierten Ergebnisse aus Messungen mit in regelmäßigen Abständen selbst aufgezeichneten Werten aus einem einfachen Versuchsaufbau (Abbildung 5.42 a) und b)).



a) LCMF82-Nanomaterial – Messung im vereinfachten Versuchsaufbau



b) LCMF82-Nanomaterial – Messung im OXYLYT-System



c) LCMF82-Volumenmaterial – Messung im OXYLYT-System

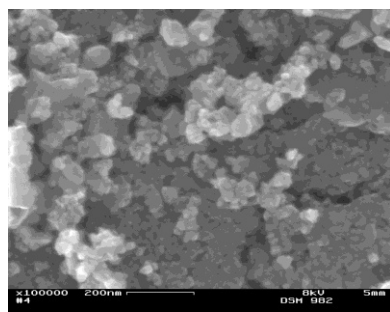
Abbildung 5.42: Vergleich der Leitfähigkeit der LCMF82-Nano- und Volumenmaterialien in Luft zwischen RT und 800°C

Beide Methoden ergaben, dass die spezifische Leitfähigkeit zwar mit steigender Temperatur steigt, beim Erreichen einer Temperaturstufe wird jedoch bis 700°C kein weiteres Ansteigen

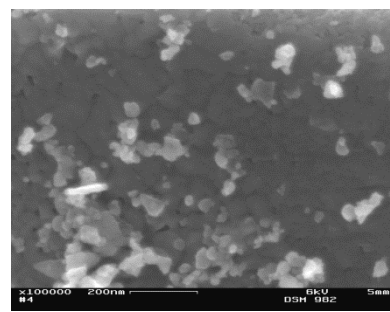
der Leitfähigkeit beobachtet. Daraus ist ersichtlich, dass sich die Morphologie der Probe nach deren Präparation auch bei fortgesetzter Behandlung bei höheren Temperaturen nicht mehr verändert. Beim Erhöhen der Temperatur auf 800°C wird ein kontinuierlicher Anstieg der Leitfähigkeit im Zeitraum von 17 Stunden beobachtet, der bei Beenden der Messung noch nicht abgeschlossen ist. Die Werte aus den Messungen im OXYLYT-System und im einfachen Versuchsaufbau unterscheiden sich nur unwesentlich. Unterschiede können trotz rechnerischer Korrektur aus unterschiedlicher Porosität der Proben aufgrund variierender Schüttung und Pressdruck sowie fehlender Sinterung der Presslinge resultieren.

Die spezifische Leitfähigkeit des Volumenmaterials ist bei 500°C und 600°C um zwei Größenordnungen kleiner.

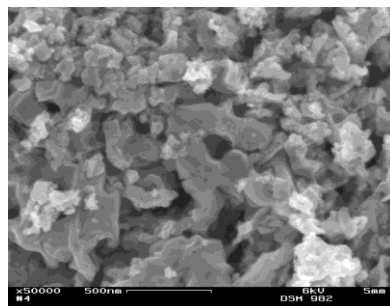
Die Abbildungen 5.43 zeigen, wie sich das LCMF82-Nanomaterial während der Temperaturbehandlung beim Sintern und bei den Messungen verändert. Vom Pulver (Abbildung 5.43 a)) zum bei 600°C behandelten Pressling (Abbildung 5.43 b)) sind kaum Veränderungen der Morphologie zu erkennen. Es zeigen sich größere Flächen zusammenhängender Partikel sowie Agglomerate. Abbildung 5.43 c) zeigt im Vergleich dazu eine veränderte Morphologie.



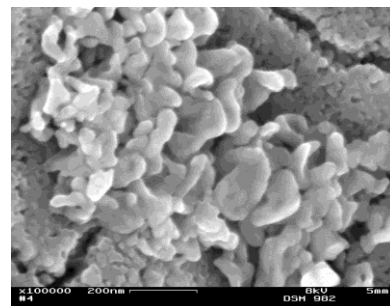
a) Pulver



b) Pressling nach Sintern bei 600°C für 14h



c) Pressling nach Leitfähigkeitsmessung/Coulometrie bei 600°C



d) Pressling nach Leitfähigkeitsmessung bei 800°C

Abbildung 5.43: REM-Bilder des LCMF82-Nanomaterials vor und nach den Leitfähigkeitsmessungen

Nach der Temperaturbehandlung des Presslings bei 800°C sind die in Abschnitt 5.1.4 beschriebenen strukturierten Schollen erkennbar. Zudem sind die vereinzelt vorliegenden Partikel größer (Abbildung 5.43 d).

Abbildung 5.44 a) zeigt die Ergebnisse der Coulometrie am Pressling aus dem Nanomaterial LCMF82-PVA (600°C/30 min, Ansatz 2, PVA 14500). Beginnend bei 300°C und stufenweiser Erhöhung in 100°C-Schritten bis 600°C gibt das Material beim Erreichen einer neuen Temperaturstufe eine bestimmte Menge Sauerstoff ab, wobei bis 500°C konstante Werte während der Messzeit erhalten werden. Ab 600°C wird Sauerstoff in dem Maße ausgebaut, dass während der Messzeit kein Gleichgewicht zwischen Sauerstoffein- und -ausbau erreicht wird. Beim darauffolgenden stufenweisen Abkühlen wird der Sauerstoff in geringerem Maße wieder eingebaut. Beim zweiten Erhitzen der Probe auf 600°C wird wieder Sauerstoff ausgebaut, wobei der Prozess während der Messzeit ebenfalls nicht beendet ist. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur unterscheidet sich der Sauerstoffindex vom Startwert, da die gewählte Abkühlrate (4 K/min) zu groß ist, um in jedem Temperaturbereich den maximal möglichen Sauerstoffeinbau zu gewährleisten. Es wird ein Zustand (bzw. eine Zusammensetzung), der bei höheren Temperaturen stabil ist, eingefroren. Verkleinert man die Abkühlrate, so kann der Ausgangswert des Sauerstoffindex eventuell erreicht werden.

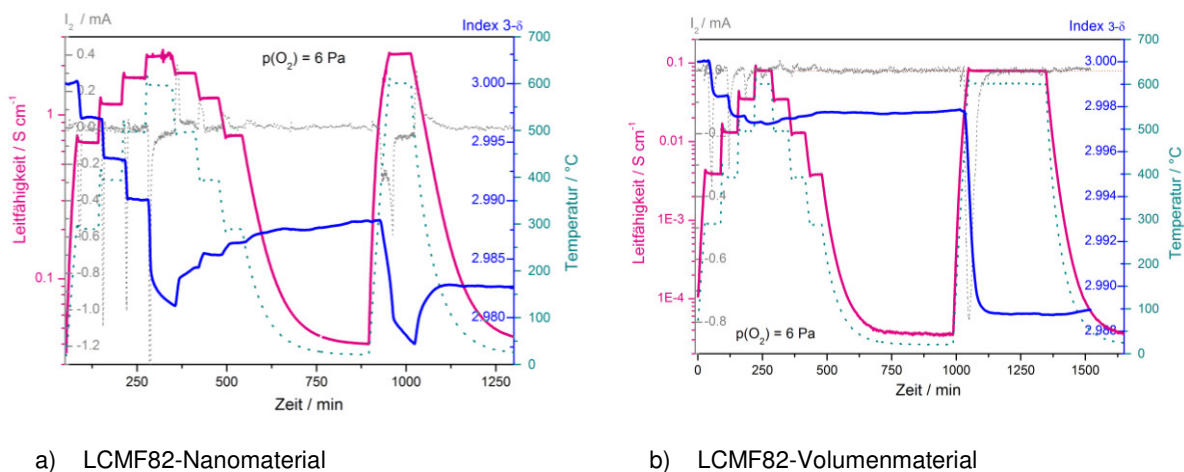


Abbildung 5.44: Vergleich der Leitfähigkeit und des Sauerstoffaustauschs der LCMF82-Nano- und Volumenmaterialien in Argon ($p(\text{O}_2) = 6\text{ Pa}$) zwischen RT und 600°C

Das Volumenmaterial zeigt einen auswertbaren Sauerstoffaus- bzw. -einbau über den gesamten Temperaturbereich. Im Vergleich zu dem Nanomaterial wird auf jeder Temperaturstufe weniger Sauerstoff aus- bzw. eingebaut. Beim zweiten Heizen auf 600°C wird eine verhältnismäßig große Menge Sauerstoff zu Beginn der Temperaturstufe abgegeben.

Da der Verlauf des Sauerstoffindex des Volumenmaterials bei Temperaturen bis 600°C im Vergleich zu den anderen beiden Volumenmaterialien eine Besonderheit darstellt, wurde der Sauerstoffaustausch noch einmal am Pulver mit dem gleichen Temperaturregime ermittelt. Aufgrund der größeren Oberfläche des Materials bezüglich des Presslings aus dem Volumenmaterial und der kleineren Oberfläche im Vergleich zum Pressling aus dem Nanomaterial können mittlere Werte des Sauerstoffindex erwartet werden. Abbildung 5.45 zeigt jedoch, dass die Sauerstoffaufnahme und -abgabe im Temperaturbereich bis 600°C sehr gering ist, vergleichbar mit dem eisenreicheren und etwas deutlicher als bei dem nickelhaltigen Volumenmaterial.

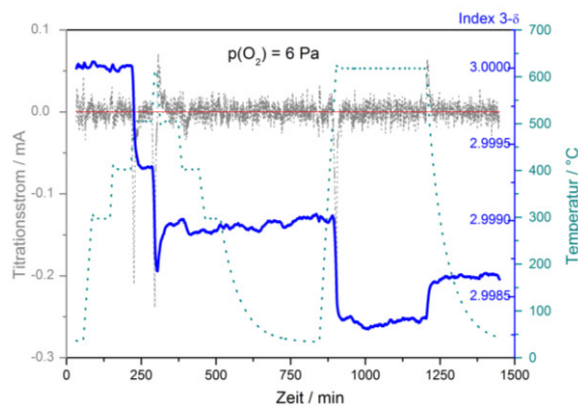


Abbildung 5.45: Coulometrie am Pulver des $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Volumenmaterials zur Bestimmung des Sauerstoffaustauschs zwischen 300°C und 600°C bei $p_{\text{O}_2} = 6\text{Pa}$ (in Argon)

Der ungewöhnlich deutliche Ausbau von Sauerstoff aus dem Volumenmaterial $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$ in Abbildung 5.44 b) konnte somit nicht reproduziert werden. Möglicherweise war der Reaktor bei der Messung am Pressling verunreinigt mit einem Pulver, das einen größeren Sauerstoffaustausch vortäuschte (z.B. Reste des Presslings aus dem Nanopulver). Der Reaktor wurde unmittelbar vor der Messung am Pulver gereinigt.

Das LCMF82-Nanomaterial zeigt bei einem Sauerstoffpartialdruck von 6 Pa eine etwa 20fach größere Leitfähigkeit als das Volumenmaterial. In Luft wird ein 100fach größerer Wert der Leitfähigkeit ermittelt (Abbildung 5.46).

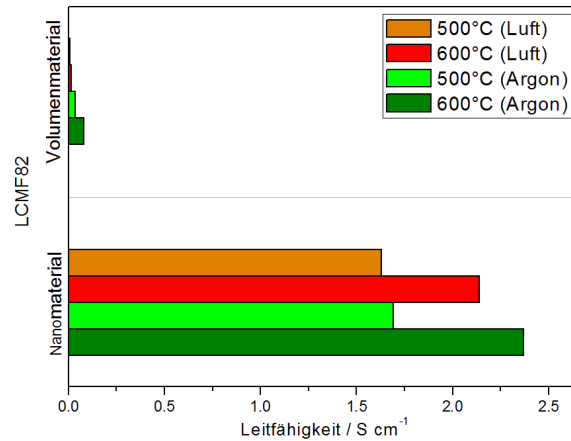


Abbildung 5.46: Vergleich der Leitfähigkeiten der LCMF82-Nano- und Volumenmaterialien in Luft und Argon

Aktivierungsenergie

In der Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeits- und Temperaturdaten aus den Abbildungen 5.42 und 5.44 sind deutliche Unterschiede bezüglich der Kurvenverläufe zu erkennen. Bei dem Nanomaterial (Abbildung 5.47 a)) sind die drei abgebildeten Kurven über den gesamten Temperaturbereich linear und verlaufen annähernd parallel zueinander. Die Anstiege sind ähnlich und die Aktivierungsenergien liegen um 0.16 eV. Die Aktivierungsenergien, die für das Volumenmaterial ermittelt wurden, entsprechen den Werten in Abschnitt 5.5.2.

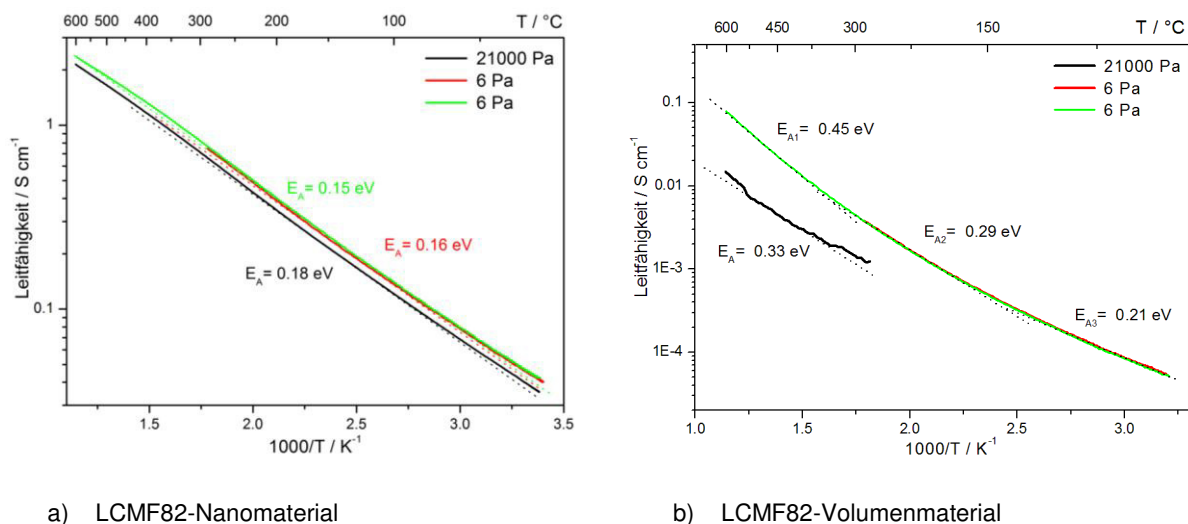


Abbildung 5.47: Arrheniuskurven und daraus berechnete Aktivierungsenergien zwischen RT und 600°C

Die Abkühlkurven des Volumenmaterials aus den Messungen in Luft verlaufen ebenfalls bei etwas niedrigeren Leitfähigkeitswerten als bei einem Sauerstoffpartialdruck von 6 Pa (Abbil-

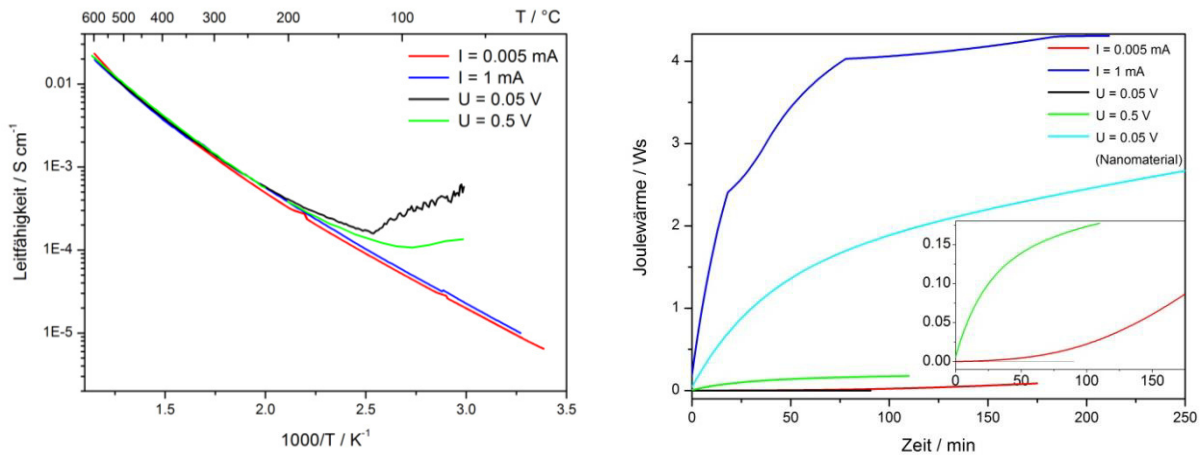
dung 5.47 b)). Bei einem Sauerstoffpartialdruck von 6 Pa ist die Aktivierungsenergie bei Temperaturen oberhalb von 300°C, d.h., wenn Sauerstoffaustausch stattfindet, größer als in Luft. Dies beruht, wie bereits erwähnt, auf dem Ausbau von Sauerstoff aus den – O – B – O – B – O-Kettenelementen, über die der Leitungsprozess stattfindet.

Der Verlauf der Leitfähigkeitskurven über der reziproken Temperatur ist nicht linear und unterscheidet sich somit vom Nanomaterial. Es besteht die Möglichkeit, dass der Pressling durch den Stromdurchfluss aufgrund des großen Widerstands des Materials erwärmt wird, obwohl zur Einschränkung dieses Effekts bei konstanter Spannung gemessen wurde. Um dies zu untersuchen, wurde ein weiterer Pressling hergestellt und die Leitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen Bedingungen wiederholt. Um den Stromfluss durch die Probe zu verringern, wurde eine zehnfach geringere Spannung an die äußeren Elektroden angelegt. Zudem wurden statt einer konstanten Spannung die konstanten Stromstärken 0.005 mA und 1 mA eingestellt. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Abbildung 5.48 a) dargestellt. Es zeigt sich, dass das Verringern der Spannung an den äußeren Elektroden von 0.5 V auf 0.05 V die Krümmung der Kurve unterhalb von 250°C verstärkt. Bei 120°C knickt die Kurve ab und die Leitfähigkeit steigt leicht an. Ein ähnliches Verhalten wird auch in der Aufheizkurve unter einer Spannung von 0.5 V festgestellt. Beim Anlegen eines konstanten Stroms an die äußeren Elektroden ändert sich der Kurvenverlauf deutlich. Eine leichte Krümmung ist noch immer zu erkennen. Die Kurven nähern sich jedoch über einen größeren Temperaturbereich der Linearität. Im Bereich unter 200°C unterscheiden sich die Verläufe der beiden Kurven voneinander. Die Leitfähigkeit unter Anlegen eines Stroms von 1 mA ist etwas höher. Hier spielt die Erwärmung der Probe durch den Stromfluss eine Rolle, sodass die Leitfähigkeit höher ist als bei der aufgezeichneten Temperatur zu erwarten wäre. Die geringfügige Krümmung bei Temperaturen oberhalb von 400°C kann auf den Einfluss des Sauerstoffausbaus beruhen, der die Aktivierungsenergie erhöht und folglich einen betragsmäßig größeren Anstieg der $\lg\sigma^{-1}/T$ -Kurve bewirkt.

Der geringe Unterschied zwischen der blauen und der roten Kurve in Abbildung 5.48 a) unterstreicht den geringen Einfluss der Wärmeentwicklung auf die Leitfähigkeit bei Temperaturen unterhalb von 250°C, da diese sich abhängig von der angelegten Stromstärke deutlich unterscheidet (Abbildung 5.48 b)).

Aus diesen Versuchen kann geschlossen werden, dass entgegen der Vermutung das Anlegen einer konstanten, geringen Stromstärke geeigneter gewesen wäre, um einen annähernd linearen Verlauf der $\lg\sigma^{-1}/T$ -Kurve bei dem Volumenmaterial zu erhalten. Der Unterschied zwischen dem Nanomaterial und dem Volumenmaterial ist diesbezüglich deutlich zu

erkennen, da ersteres trotz des Anlegens einer konstanten Spannung einen linearen Verlauf der $\lg\sigma$ - $1/T$ -Kurve zeigt.



- a) Arrhenius-Darstellung der spezifischen Leitfähigkeit unter Variation der konstanten Spannung bzw. Stromstärke
- b) Entwicklung der Joule-Wärme über der Zeit von 200°C zu Raumtemperatur ($Q = I^2 R t$)

Abbildung 5.48: Ergänzungsmessungen zum LCMF82-Volumenmaterial

Erklärungsversuch für das Verhalten bei konstanter Spannung

Das nichtlineare Verhalten der $\lg\sigma$ - $1/T$ -Kurve beim Anlegen einer konstanten Spannung kann mit verschiedenen Effekten erklärt werden.

Bei Perowskiten wird häufig Thermospannung beobachtet. Eine vereinfachte Testmessung der Thermoelektrizität bei 600°C wurde am Pressling aus dem Volumenmaterial an der Messhalterung der Leitfähigkeitsmessung durchgeführt. Bei der Spannungsmessung ohne Stromfluss, wird eine geringe Spannung (im Bereich -0.2 mV) gefunden, die auf den Effekt der Thermospannung zurück geführt werden kann. Es wird vermutet, dass an der Stelle, an der die Probe fixiert ist, ein geringer, technisch bedingter Temperaturgradient anliegt. In Abbildung 5.49 sind die Spannungswerte an fünf verschiedenen Positionen der Probe aufgeführt. Die Positionen werden durch Drehung der Halterung um jeweils 90° entsprechend Abbildung 5.49 a) erhalten. In jeder Lage wurden fünf Messwerte ermittelt und anschließend Mittelwerte und Standardabweichungen bestimmt. Das Diagramm zeigt, dass sich die Spannungswerte bei Änderung der Lage der Probe wie erwartet unterscheiden. Diese Änderungen liegen jeweils außerhalb des Fehlerbereiches der Messungen an einer Position, sodass vom Vorhandensein des Thermoelektrizitätseffektes ausgegangen werden kann. Größere Fehler, wie bei den Positionen 90° und 270°, können entstehen, da die Platindrähte bei

600°C elastischer sind als bei Raumtemperatur, wodurch die Probe während der Messzeit (Messpunktaufnahme alle 61 Sekunden) im Temperaturgradienten zusätzlich verlagert wird. Aus diesem Grund sind die Spannungswerte bei 0° und 360° deutlich verschieden voneinander. Die Spannungswerte liegen um -0.25 mV im vermutlich sehr kleinen Temperaturgradienten. Eine definierte Messung der Thermospannung wurde an einem gesinterten Block des LCMF82-Volumenmaterials (15 x 3 x 2 mm) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.49 b) dargestellt. Bei Temperaturen um 300°C und einer Temperaturdifferenz von 125°C ergeben sich Seebeck-Koeffizienten von 5.7 $\mu\text{V/K}$ bis 6 $\mu\text{V/K}$. Bis 770°C sinkt der Wert auf 3 $\mu\text{V/K}$ und liegt somit unter dem des Thermopaars Cromel.

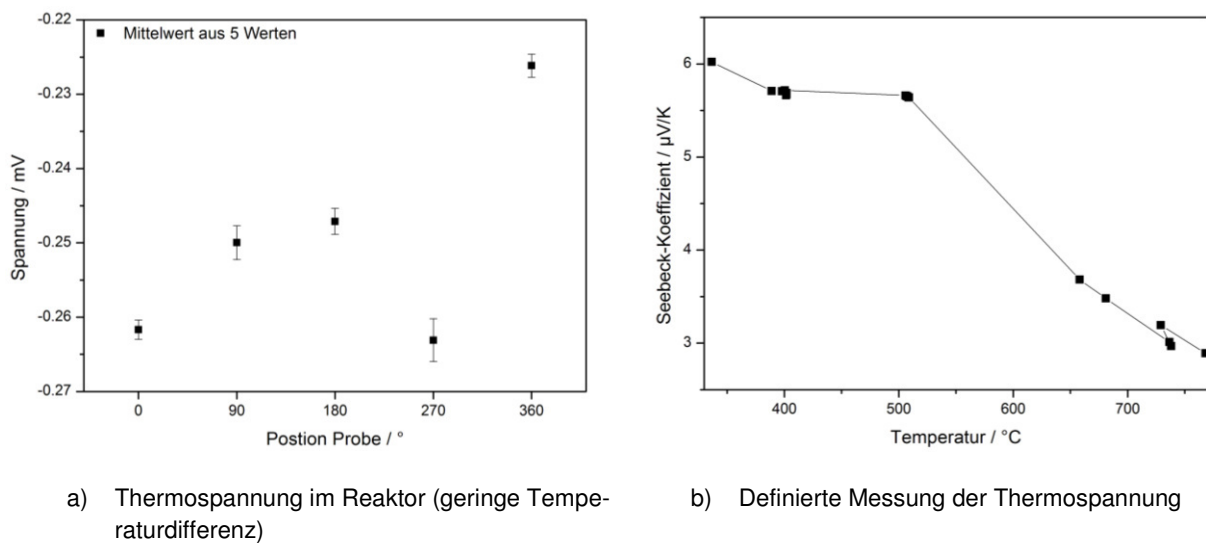


Abbildung 5.49: Stromlose Spannungsmessung zwischen den äußeren Elektroden (vermutlich Thermospannung) bei verschiedenen, durch Drehung erhaltene Positionen der Probe im Reaktor und Messung der Thermospannung an einem LCMF82-Pressling (beides: LCMF82-Volumenmaterial)

Bei einem LCMF82-Thermoelement ist das heiße Ende positiv und das kalte Ende negativ geladen, d.h., es werden Defektelektronen transportiert.

Tabelle 7.9 im Anhang zeigt die Strom- und Spannungswerte, die an den äußeren bzw. inneren Elektroden bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden und aus der Darstellung in Abbildung 5.48 a) nicht hervorgehen. Aus dieser tabellarischen Darstellung geht hervor, dass an Messpunkten, bei denen der gemessene Spannungswert klein wird, der Beitrag der negativen Thermospannungswerte vergleichbar groß ist, sodass der Kurvenverlauf der Leitfähigkeit beeinflusst wird. Da der negative Beitrag der Thermospannung die reale Spannung an der Probe verringert, werden über die Formel der spezifischen Leitfähigkeit größere Werte dieser berechnet als tatsächlich vorliegen. Kleine Spannungswerte (< 10 mV) werden bei der Messung bei einer konstanten Spannung von 0.05 V bei 100°C und bei einer konstanten

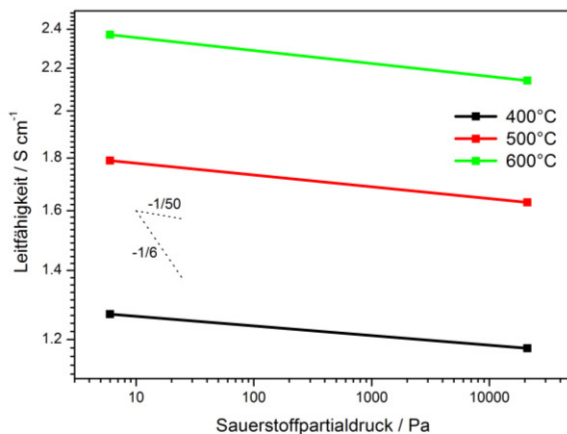
Stromstärke von 0.005 mA bei 600°C gefunden. Damit kann begründet werden, dass die Kurve in Abbildung 5.48 a), die für $U = 0.05$ V (schwarz) ermittelt wurde, eine deutlichere Krümmung aufweist als die für $U = 0.5$ V erstellte. Die Kurve für $I = 0.005$ mA (rot) weicht zwischen 500°C und 600°C von der Kurve für $I = 1$ mA (blau) ab. Es werden dabei ebenfalls höhere Leitfähigkeitswerte festgestellt.

Im Nanomaterial spielt der Thermoeffekt eine geringere Rolle da hier der Widerstand der Probe geringer ist.

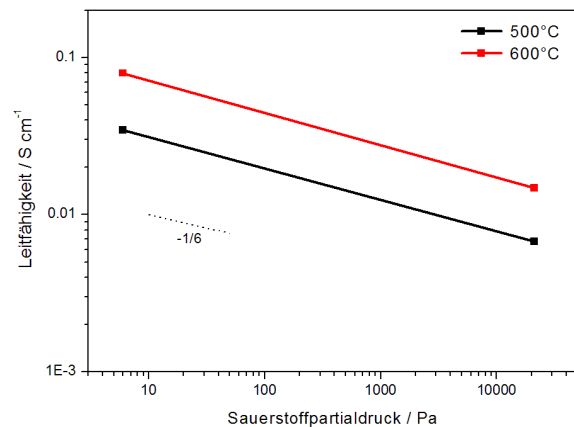
Da die Krümmung der Kurven nicht nur mit Hilfe der auftretenden Thermospannung erklärbar ist, muss ein weiterer Effekt an dem Pressling vorliegen. Dabei wird von Polarisation aufgrund des Anliegens einer Gleichspannung ausgegangen, die durch den großen elektrischen Widerstand des Materials begünstigt wird.

Das Anwenden der Gleichung für den Small-Polaron-Hopping-Mechanismus auf die Kurven, die bei konstanter Stromstärke ermittelt wurden, ergibt keine Linearisierung.

Leitungstyp



a) LCMF82-Nanomaterial



b) LCMF82-Volumenmaterial

Abbildung 5.50: Logarithmische Auftragung der Leitfähigkeit über dem Sauerstoffpartialdruck zur Ermittlung des Leitungstyps

Bei Betrachtung der Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck zeigt sich, dass bei dem Nanomaterial bei $p(\text{O}_2) = 6$ Pa n-Leitung vorliegt, da die Leitfähigkeit mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck steigt. Das Sauerstoffeinbau-/ausbau-Gleichgewicht wird bei 600°C nicht erreicht.

Bei dem Volumenmaterial ist ebenfalls n-Leitung zu beobachten. Dies steht im Widerspruch zu Messungen bei Temperaturen von 600°C und 800°C, bei denen p-Leitung festgestellt wurde. Zudem wird hier, ebenfalls im Gegensatz zu Messungen bei 600°C und 800°C, der ideale Anstieg von $-1/6$ erreicht. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Messungengenauigkeit des Messsystems bei sehr kleinen Leitfähigkeitswerten groß sein kann. Dementsprechend kann das ermittelte Verhalten vom realen deutlich abweichen. Es ist daher fraglich, ob der in Abbildung 5.50 b) dargestellte Anstieg der Kurven signifikant ist.

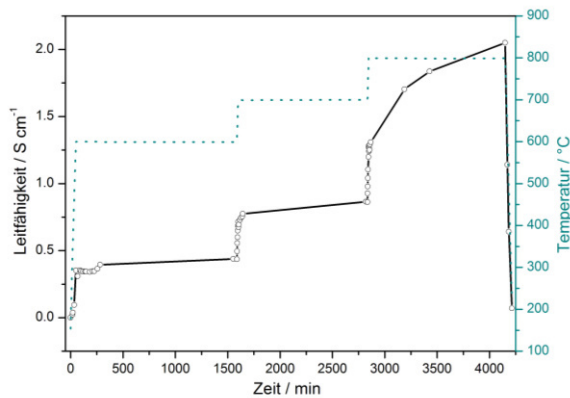
5.5.3.3 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$

Leitfähigkeitsmessungen in Luft und Argon und Sauerstofftitration

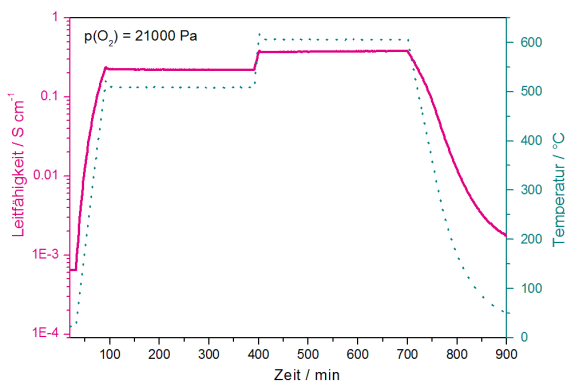
Die Leitfähigkeitsmessung im vereinfachten Messaufbau am ungesinterten Pressling aus dem $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Nanomaterial aus der PVA/Sucrose-Methode (Ansatz 2, PVA 60000, 600°C, 3h) zeigt, dass die spezifische Leitfähigkeit bei 600°C bzw. 700°C über ca. 12 Stunden leicht ansteigt und danach konstant bleibt. Es findet ein wenig ausgeprägter Sintervorgang statt. Nach dem Erhöhen der Temperatur auf 800°C steigt die Leitfähigkeit stark an. Der Anstieg und damit die Änderung der Morphologie sind nach 17 Stunden noch nicht beendet.

Nach der entsprechenden Vorbehandlung eines weiteren Presslings bei 600°C anhand von Abbildung 5.51 a) wurden die Kurven in Abbildung 5.51 b) im OXYLYT-System ermittelt. Beim Erhitzen der Probe auf 500°C werden von Beginn an konstante Leitfähigkeitswerte erhalten. Bei 600°C ist ein leichter Anstieg der Leitfähigkeit zu verzeichnen, der mit einer weiteren Veränderung der Morphologie zu begründen ist. Die Leitfähigkeit bei 600°C ist bei den Messungen im vereinfachten Versuchsaufbau und im OXYLYT-System ähnlich, was die Reproduzierbarkeit bestätigt.

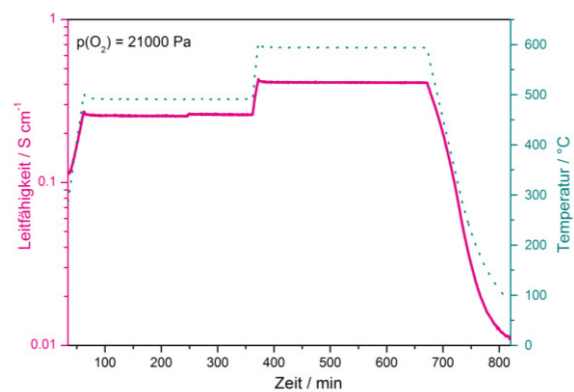
Ergebnisse und Diskussion



a) LCMF55-Nanomaterial – Messung im vereinfachten Versuchsaufbau



b) LCMF55-Nanomaterial – Messung im OXYLYT-System



c) LCMF55-Volumenmaterial – Messung im OXYLYT-System

Abbildung 5.51: Vergleich der Leitfähigkeit der LCMF55-Nano- und Volumenmaterialien in Luft zwischen RT und 800°C

Die Leitfähigkeitswerte der Nano- und Volumenmaterialien liegen in der gleichen Größenordnung. Das Volumenmaterial zeigt höhere Werte.

Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen in Abbildung 5.52 a) bis c) zeigen die Morphologieänderungen, beginnend mit dem Pulver, in Abhängigkeit von der Temperatur, bei der ein zunächst ungesinterter Pressling behandelt wurde.

Abbildung 5.52 a) zeigt eine REM-Aufnahme des Pulvers. Es ist eine netzartige, zusammenhängende Struktur erkennbar. Nach der Messung bei 600°C weist die Bruchfläche des Presslings die in Abbildung 5.52 b) gezeigte Morphologie auf. Dort sind Partikel zu erkennen, die Durchmesser von 25 nm aufweisen.

erwartet, da der Pressling bereits bei 1000°C für 14 Stunden behandelt wurde. Ein Einfluss des Sauerstoffaustauschs kann vermutet werden, da bei 600°C ein jeweils relativ großer Anteil an Sauerstoff ausgebaut wird. Zudem sind bei beiden Materialien die Leitfähigkeiten beim stufenweisen Abkühlen etwas höher als beim Aufheizen.

Der Sauerstoffaustausch ist bei den beiden untersuchten Materialien unterschiedlich stark ausgeprägt. Bei dem Nanomaterial wird bei jeder Temperaturstufe Sauerstoff aus- bzw. eingebaut. Beim ersten Erhitzen auf 500°C und 600°C ist der Sauerstoffausbau noch nicht beendet. Es wird ein minimaler Sauerstoffindex von 2.989 erreicht. Beim Abkühlen wird der Sauerstoff nicht vollständig eingebaut. Der Sauerstoffindex am Ende der Messung beträgt 2.992 (Abbildung 5.53 a)).

Das Volumenmaterial baut über den gesamten Temperaturbereich weniger Sauerstoff aus bzw. ein. Der niedrigste Sauerstoffindex bei 600°C beträgt 2.999 und ist somit eine Größenordnung kleiner als der des Nanomaterials. Auf jeder Temperaturstufe wird das Gleichgewicht zwischen Sauerstoffein- und -ausbau erreicht (Abbildung 5.53 b)).

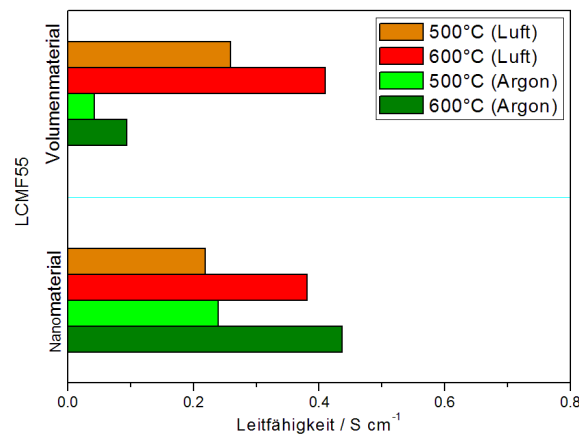
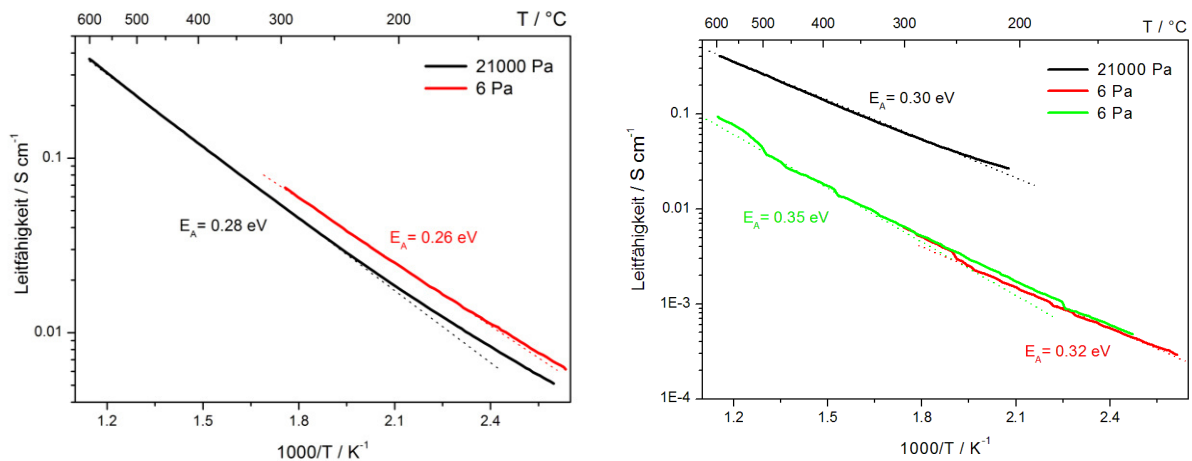


Abbildung 5.54: Vergleich der Leitfähigkeiten der LCMF55-Nano- und Volumenmaterialien in Luft und Argon

Abbildung 5.54 zeigt, dass die Leitfähigkeitswerte des Nanomaterials und des Volumenmaterials bei $p(\text{O}_2) = 21000 \text{ Pa}$ ähnlich sind, während sie sich bei einem Sauerstoffpartialdruck von 6 Pa deutlich unterscheiden. Die spezifische Leitfähigkeit des Nanomaterials ist dort etwa viermal größer.

Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit des Nanomaterials sind in Luft und Argon ähnlich (Abbildung 5.55 a)). Die Kurven sind oberhalb von 200°C (Luft) bzw. 100°C ($p(\text{O}_2) = 6 \text{ Pa}$) linear und verlaufen annähernd parallel zueinander. Die Aktivierungsenergie der Leitungsprozesse liegt bei 0.27 eV.



a) LCMF55-Nanomaterial

b) LCMF55-Volumenmaterial

Abbildung 5.55: Arrheniuskurven und daraus berechnete Aktivierungsenergien zwischen RT und 600°C

An Luft ist die Leitfähigkeit des Volumenmaterial $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ höher als in Argon (bei $p\text{O}_2 = 6 \text{ Pa}$) (Abbildung 5.55 b)). Die Aktivierungsenergie der Leitungsmechanismen beträgt 0.30 eV und liegt damit im Bereich der bei dem Nanomaterial ermittelten. Die Aktivierungsenergie bei einem Sauerstoffpartialdruck von 6 Pa ist wie erwartet größer (0.32 eV bzw. 0.35 eV). Diese Werte entsprechen denen in Abbildung 5.34 c).

Leitungstyp

Abbildung 5.56 a) zeigt die aus den Abbildungen 5.51 und 5.53 ermittelten Auftragungen der Leitfähigkeit des Nanomaterials über dem Sauerstoffpartialdruck. Dabei ist die Kurve bei 500°C auswertbar, da bezüglich des Sauerstoffaustauschs ein Gleichgewicht zwischen Ein- und Ausbau bei der Messung in Argon ($p\text{O}_2 = 6 \text{ Pa}$) erhalten wird. Da die Leitfähigkeit mit steigendem Sauerstoffpartialdruck sinkt, kann von n-Leitung ausgegangen werden.

Bei 600°C wird im Laufe der Messzeit in argonhaltiger Atmosphäre Sauerstoff ohne Erreichen des Einbau-Ausbau-Gleichgewichts ausgebaut. Entsprechend kann der zugehörige

Leitfähigkeitswert nur tendenziell zur Auswertung der $\lg\sigma$ - $\lg p(\text{O}_2)$ -Kurve verwendet werden, da dieser von der Menge des ausgebauten Sauerstoffs abhängt. Es deutet sich ebenfalls n-Leitung an.

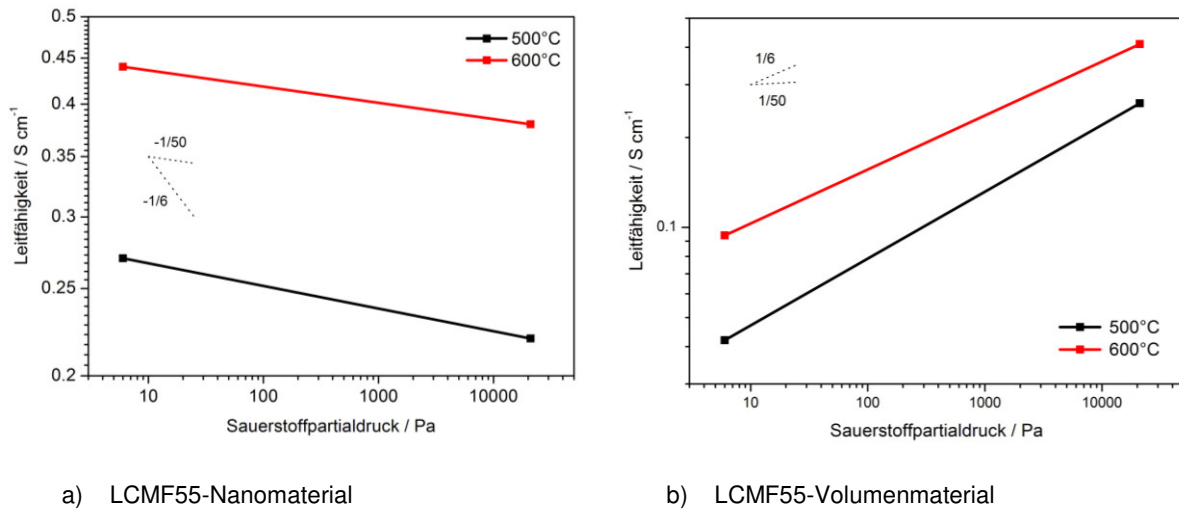


Abbildung 5.56: Logarithmische Auftragung der Leitfähigkeit über dem Sauerstoffpartialdruck zur Ermittlung des Leitungstyps

Der Anstieg beider Geraden unterscheidet sich deutlich vom theoretischen Anstieg von $-1/6$ bzw. $-1/4$. Gründe dafür werden im Kapitel 5.6 ausgeführt. Die Anstiege zeigen Werte um $-1/50$.

Das Volumenmaterial zeigt im Gegensatz zum Nanomaterial p-Leitung. Die spezifische Leitfähigkeit steigt mit dem Sauerstoffpartialdruck. Die Anstiege der beiden Geraden unterscheiden sich voneinander, wobei der bei 600°C kleiner ist als der bei 500°C . Die Werte liegen in der Nähe des idealen Wertes $+1/6$. Da dieser Anstieg bei der Auswertung in Abschnitt 5.3.2 nicht erhalten wurde, muss in weiteren Untersuchungen ausgeschlossen werden, dass Messungenauigkeiten aufgrund kleiner Messwerte vorliegen.

5.5.4 Leitfähigkeitsmessungen und Sauerstoffaustausch an Materialien aus der Fällungssynthese und Aktivkohlemethode

5.5.4.1 Fällungssynthese

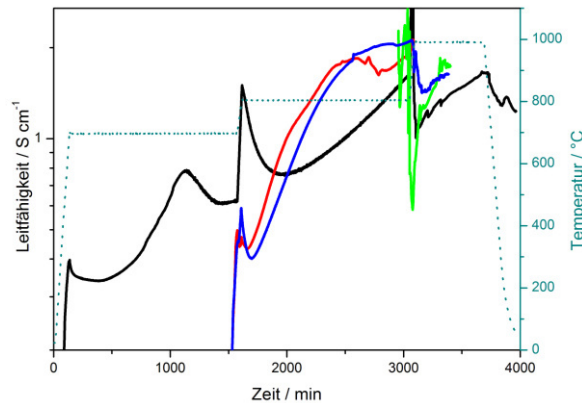


Abbildung 5.57: Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an ungesinterten LCMN82-Presslingen aus dem Pulver der Fällungssynthese in Luft zwischen 600°C und 1000°C (schwarz: Messung von 600°C bis 1000°C, rot: bei 800°C, blau: bei 800°C und 1000°C, grün: bei 1000°C; vier verschiedene Presslinge)

An Materialien aus der Fällungssynthese wurden mehrere Messungen sowohl im kombinierten OXYLYT-System als auch im vereinfachten Messaufbau durchgeführt. Die Ergebnisse für Messungen an verschiedenen LCMN82-Presslingen in Luft sind in Abbildung 5.57 dargestellt. Die ermittelte Leitfähigkeit ist geringer als die der Materialien aus der PVA/Sucrose-Methode und liegt im Bereich des Volumenmaterials. Die im OXYLYT-System aufgezeichneten Leitfähigkeitskurven zeigen deutliche Störungen im Kurvenlauf. Zudem wurde während der Messung der Quarzreaktor in der Umgebung der Proben zerstört. Es wird vermutet, dass Natriumionen im Material, die mittels EDX nachgewiesen wurden, sowohl die Leitfähigkeitsmessungen beeinflussen als auch die Quarzkorrosion (durch Verdampfen bei höheren Temperaturen) verursachen.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde auf weitere Messungen im OXYLYT-System bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken verzichtet.

5.5.4.2 Aktivkohlemethode

Ein LCMN82-Pressling aus der Aktivkohlemethode wurde mit Hilfe des einfachen Messaufbaus getestet (Abbildung 5.58). Die Leitfähigkeit ist bei 600°C geringer als die der Materialien aus der PVA/Sucrose-Methode und der Festkörpersynthese. Beachtet werden muss,

dass die Zusammensetzung des Materials nicht der von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ entspricht, wie anhand des Röntgenpulverdiffraktogramms ermittelt wurde. Zudem wurde das Pulver unter Verwendung der Aktivkohle Fluka 05120 präpariert, sodass es mit mehreren Substanzen verunreinigt ist (siehe Abschnitt 5.1.4), die die Messergebnisse beeinflussen können, indem Leitungswege für Ladungsträger blockiert werden.

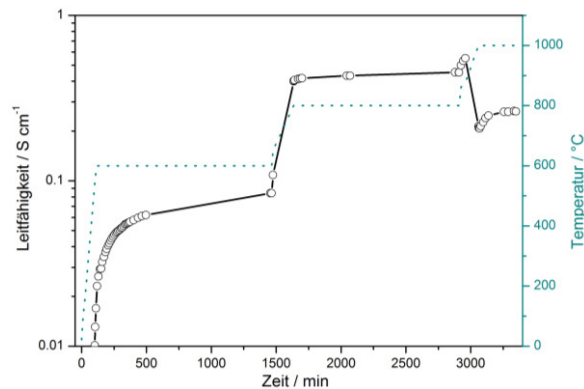
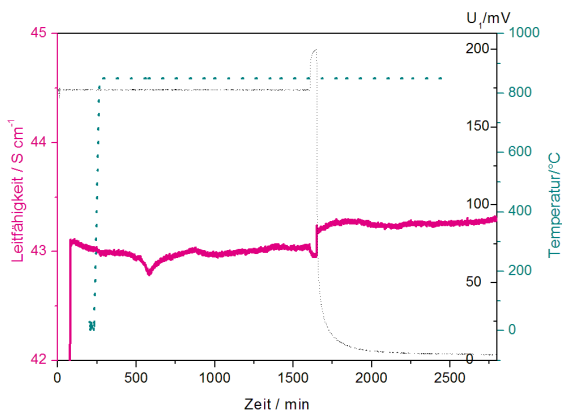


Abbildung 5.58: Leitfähigkeitsmessung im vereinfachte Messaufbau am Material „ $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ “ (ungesinterter Pressling)

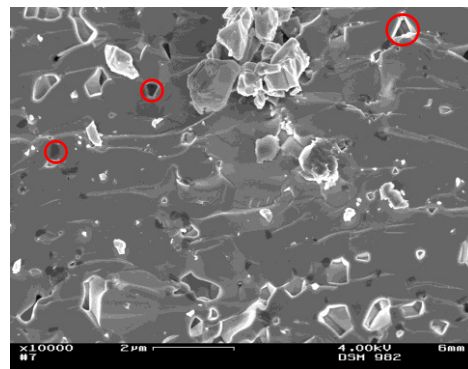
Da mit der Aktivkohlemethode kein weiteres Material präpariert werden konnte, sind keine Vergleichsmessungen an weniger verunreinigten Proben verfügbar.

5.5.5 Leitfähigkeitsmessung und Sauerstoffdiffusion an gasdichten Presslingen

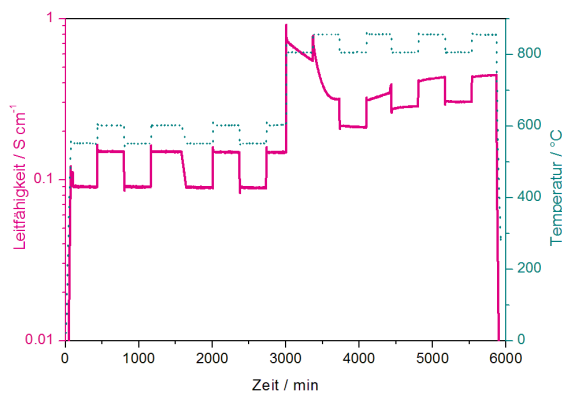
Leitfähigkeitsmessungen an gasdichten Presslingen wurden am $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Volumenmaterial und dem Nanomaterial dieser Zusammensetzung aus der PVA/Sucrose-Methode durchgeführt. Abbildung 5.59 zeigt, dass sich der Trend der Erhöhung der Leitfähigkeit mit fortschreitender Partikelvergrößerung bei den Nanomaterialien fortsetzt. Bei 850°C wird eine Leitfähigkeit von 43 S/cm ermittelt (Abbildung 5.59 a)). Beim Volumenmaterial liegt der Wert nur bei 0.44 S/cm (Abbildung 5.59 c)).



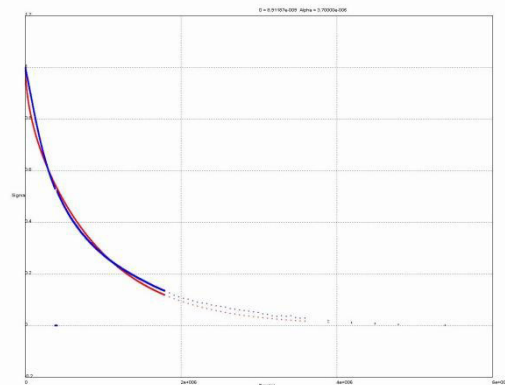
a) Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck am Pressling aus LCMF82 aus der PVA/Sucrose-Methode



b) REM-Aufnahme einer Bruchfläche des Presslings aus LCMF82 aus der PVA/Sucrose-Methode



c) Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur am Pressling aus LCMF82 aus der Festkörperreaktion



d) Auswertung der Kurve in c) (Achsenbeschriftung: x ... Zeit in s, y ... normierte Leitfähigkeit; blau: experimentell, rot: empirisch)

Abbildung 5.59: Auswertung der Sauerstoffdiffusionsmessungen an gasdichten $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Presslingen aus Pulvern aus der PVA/Sucrose-Methode und der Festkörperreaktion

Beim nanostrukturierten Material konnte der Sauerstoffausbau nicht verfolgt werden, da die Leitfähigkeit sofort nach der Einstellung eines neuen Sauerstoffpartialdrucks ein konstantes Niveau erreichte (Abbildung 5.59 a)). Die Veränderungen in der Leitfähigkeitskurve sind auf die veränderte Wärmekapazität beim Übergang vom Luft- zum Argonstrom zurückzuführen. Abbildung 5.59 b) zeigt eine REM-Aufnahme der Bruchfläche des Presslings aus dem Nanomaterial. Im Pressling ist keine Porosität zu erkennen, sodass von Gasdichtigkeit ausgegangen werden kann. Die markierten Bereiche wurden mittels EDX-Punktanalyse auf ihre Zusammensetzung untersucht, da an diesen Stellen das Vorkommen verschiedener Verbindungen und Phasen (z.B. durch Zersetzung, Phasenumwandlung) vermutet wurde. Das Verhältnis der Kationen zueinander entspricht jedoch an allen Stellen dem bereits für das LCMF82-Pulver ermittelten.

Das Volumenmaterial weist eine chemische Sauerstoffbeweglichkeit von $8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ und einen chemischen Diffusionskoeffizienten von $3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ auf. Der Sauerstoffausbau war nach der Messzeit von mehreren Tagen noch nicht beendet, sodass der Gleichgewichtswert des Sauerstoffindex und damit die Leitfähigkeit bei 850°C zum Zeitpunkt t_{end} abgeschätzt werden musste. Nach der Normierung der Leitfähigkeit (Werte bei 850°C) in Abbildung 5.59 c) wurde die rote Kurve in Abbildung 5.59 d) durch Einsetzen geeigneter Werte für den chemischen Diffusionskoeffizienten und die Sauerstoffbeweglichkeit empirisch an die blaue experimentelle Kurve angepasst. Beide Werte sind im Vergleich zu Materialien, die sich für die Sauerstoffpermeation eignen, klein [2].

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an gasdichten Presslingen lassen auch einen Schluss auf die Zuverlässigkeit der Porositätskorrektur nach Gleichung (5.2) zu. Nach der Korrektur der Messwerte der Leitfähigkeitsmessungen am LCMF82-Volumenmaterial (Abschnitt 5.5.3.2) werden die Werte am gasdichten Pressling bei 850°C annähernd erreicht. Das Nanomaterial zeigt nach der Korrektur Leitfähigkeitswerte, die um eine Größenordnung geringer sind als beim gasdichten Pressling. Für die Nanomaterialien müsste dementsprechend eine neue Korrekturgleichung entwickelt werden.

5.5.6 Zusammenfassung

Zusammengefasst werden kann, dass die Nanomaterialien aus der PVA/Sucrose-Methode überwiegend größere spezifische Leitfähigkeiten zeigen als die Volumenmaterialien gleicher Zusammensetzung. Es wird ein Zusammenhang zwischen der erhöhten Leitfähigkeit und dem verstärkten Sauerstoffaustausch der Nanomaterialien vermutet. Besonders das

$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Nanomaterial aus der PVA/Sucrose-Methode zeigt sowohl einen deutlicheren Sauerstoffausbau als auch eine um mehrere Größenordnungen höhere Leitfähigkeit als das Volumenmaterial. Eine Besonderheit der Materialien aus der PVA/Sucrose-Methode ist die Beständigkeit kleiner Partikelgrößen bei Temperaturen bis 700°C . Die Kristallite dieser Materialien werden nach der Calcinierung innerhalb der Struktur auf Abstand gehalten, sodass die Verschmelzung dieser kaum erfolgt. Daraus ergeben sich technische Anwendungsmöglichkeiten bei mittleren Temperaturen ($\leq 700^\circ\text{C}$), beispielsweise für Sensoren, Katalysatoren und SOFC-Katodenmaterialien. Für letztere ist zudem die Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit durch Vergrößerung der spezifischen Oberfläche interessant. Die Aktivierungsenergien der Leitungsmechanismen sind bei den Nanomaterialien generell geringer als bei den Volumenmaterialien. Kurven, die der Arrhenius-Gleichung folgen, sind bei den Nanomaterialien linear und bei den LCMN82- und LCMF82-Volumenmaterialien deutlich gekrümmt. Letzteres kann auf verstärkte Erhitzung der Probe durch einen höheren elektrischen Widerstand und auf das Vorliegen von Thermospannung zurück geführt werden. Bei allen Materialien und fast allen Temperaturen wurde beim Übergang von $p(\text{O}_2) = 21000 \text{ Pa}$ zu $p(\text{O}_2) = 6 \text{ Pa}$ das gleichzeitige Vorliegen von p- und n-Leitung festgestellt, wobei ein Mechanismus geringfügig überwiegt.

Der Einfluss der Partikelgröße im Nanometerbereich muss noch untersucht werden. Dazu müssen einheitliche Partikelgrößen im Pulver/Pressling (siehe Diskussion zu Abbildung 5.11) und eine vernachlässigbare Beeinflussung durch Porosität der Presslinge gewährleistet werden.

Die LCMN82-Materialien aus der Fällungssynthese sowie der Aktivkohle-Methode zeigen Leitfähigkeitswerte im Bereich des Volumenmaterials, wobei die Messungen an ersteren aufgrund der Verunreinigung mit Natriumionen deutlich beeinflusst werden.

Messungen an gasdichten Presslingen aus LCMF82-PVA- und Volumenmaterialien zeigen deutliche Unterschiede bezüglich der Leitfähigkeit und des Sauerstoffausbaus bei 850°C . Die Leitfähigkeit des Materials aus der PVA/Sucrose-Methode ist deutlich größer und der Sauerstoffausbau nicht erfassbar. Der chemische Diffusionskoeffizient und die Sauerstoffbeweglichkeit im Volumenmaterial sind geringer als bei perowskitischen Materialien, die für sauerstoffpermeable Membranen geeignet sind.

5.6 Vorstellungen zur Entstehung von Punktdefekten

Mit XANES- und XPS-Messungen wurde versucht, die Oxidationszustände der Übergangsmetallionen der Verbindungen zu bestimmen. Die Ergebnisse sind am Ende des Kapitels 5.2 zusammengefasst. Die Interpretation der Leitfähigkeitsmessungen und des Sauerstoffaustauschs bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken kann unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse dazu beitragen, die Punktdefekte der Verbindungen zu bestimmen.

Im Folgenden werden in diesem Zusammenhang zudem Unterschiede zwischen Volumen- und Nanomaterialien herausgearbeitet.

Zur Bewertung der Punktdefekte, die die Leitfähigkeit bedingen, wird davon ausgegangen, dass die Kationen auf dem A-Platz feste Oxidationszahlen besitzen (La^{3+} , Ca^{2+}). Zur Vereinfachung wird angenommen, dass keine Migration dieser Kationen auf den B-Platz erfolgt. Die A-Platz-Ionen leisten dementsprechend keinen direkten Beitrag zum Leitungsmechanismus, ihr Verhältnis beeinflusst jedoch die Oxidationszahlen der B-Kationen.

5.6.1 Zuordnung der Ladungsträger

Der Leitungsmechanismus ergibt sich bei Halbleitern aus den in der Kristallstruktur vorhandenen Ladungsträgern. Mit Hilfe der Kröger-Vink-Notation können Defekte auf den Gitterplätzen beschrieben werden. In den vorliegenden mangan-, nickel- und eisenhaltigen Verbindungen wird im Allgemeinen von folgender, bevorzugter (im Zusammenhang mit dem Redoxpotential) Zuordnung ausgegangen. Als reduktionsstabilste Ionen liegen Manganionen vorrangig und soweit möglich mit der Oxidationsstufe +4 vor. Sollte dies elektrostatisch nicht möglich sein, sind überwiegend Mn^{3+} -Ionen vorhanden. Nickel- und Eisenionen liegen in Perowskiten bevorzugt mit den Oxidationszuständen +3 (Ni) bzw. +3/+4 (Fe) vor. Zur Gewährleistung der Ladungsneutralität nach dem Ausbau von Sauerstoff aus der Kristallstruktur sowie bei Phasenumwandlungen werden Nickel- bzw. Eisenionen im Vergleich zu den Manganionen vorrangig reduziert. Der stöchiometrische oder überstöchiometrische Einbau von Sauerstoff kann durch die Oxidation von Mn^{3+} zu Mn^{4+} stabilisiert werden. Entsprechend ergibt sich die Generierung von negativen oder positiven Ladungsträgern und somit n- bzw. p-Leitungsmechanismen. Mit der Kröger-Vink-Notation werden folgende Gleichungen zur Beschreibung dieser Erzeugung von Ladungsträgern aufgestellt:





Dabei stellen $\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times}$, $\text{Ni}_{\text{Ni}}^{\times}$ und $\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\times}$ die Mn^{3+} -, Ni^{3+} - sowie $\text{Fe}^{3+/4+}$ -Ionen dar. Mit $\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\bullet}$ werden die vierwertigen Manganionen beschrieben, an denen durch strukturelle Veränderungen Defektelektronen erzeugt wurden. Die negativ geladenen Nickel- und Eisenplätze Ni_{Ni}' und Fe_{Fe}' stehen für die Ionen mit den Oxidationsstufen +2 für Nickel bzw. +2/+3 für Eisen. Die somit erzeugten Überschusselektronen sind laut der Theorie [119] lokalisierte Elektronen, die meist über einen Hopping-Mechanismus auf benachbarte Nickel- bzw. Eisenionen übertragen werden. Der Verlauf der Reaktion (5.4) von links nach rechts, der mit der Erzeugung von Defektelektronen in der Struktur einhergeht, deutet auf p-Leitung hin. Durch das Entstehen von negativen Ladungsträgern in den Gleichungen (5.5) und (5.6) kann von n-Leitung ausgegangen werden. Sind sowohl Mangan- als auch Nickel- bzw. Eisenionen in der Verbindung enthalten, so überwiegt temperaturabhängig der begünstigte Mechanismus, wobei beide Mechanismen in allen untersuchten Materialien gleichzeitig auftreten. Dementsprechend werden die idealen Anstiege von $\pm 1/4$ bzw. $\pm 1/6$ in den Abbildungen 5.35, 5.41, 5.50 und 5.56, bis auf die erwähnten Ausnahmen, nicht erreicht.

5.6.2 Besonderheiten der Leitfähigkeit von Nanomaterialien

Bei den Nanomaterialien muss bei der Bewertung des Leitungsverhaltens bei einem Sauerstoffpartialdruck von 6 Pa im gesamten Temperaturbereich von 300°C bis 600°C der vergleichsweise starke Sauerstoffausbau berücksichtigt werden. Aufgrund der großen spezifischen Oberfläche, die durch Partikel mit Durchmessern im Nanometerbereich erhalten wird, können Oxidationszustände der Übergangsmetallionen stärker variiert werden als bei Volumenmaterialien. Da in der Oberfläche die Ladungen benachbarter Ionen nur ein- bzw. zweidimensional ausgeglichen werden müssen, können weniger stark oxidierte Ionen in der Oberfläche vorliegen. Da die Oberfläche im Vergleich zum Volumen der Nanopartikel einen großen Anteil hat, können diese Ionen einen entscheidenden Anteil an Leitungsmechanismen aufweisen, die bei Volumenmaterialien aufgrund des geringeren Anteils an Oberflächenionen vernachlässigt werden können. Die als Nanomaterialien hergestellten Verbindungen zeigen im untersuchten Temperaturbereich bis 600°C n-Leitung. Betrachtet man den erhöhten Sauerstoffaustausch, der bereits bei Temperaturen ab 300°C auftritt, so kann davon ausgegangen werden, dass reduziertere Formen der Übergangsmetallionen vorliegen.

Da Mn^{3+} - und Mn^{4+} -Ionen im Vergleich zu Ni^{3+} und $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ reduktionstabiler sind, wird das Vorliegen reduzierter Formen von Nickel und Eisen bevorzugt. Aufgrund des verstärkten Sauerstoffausbaus über die größere Oberfläche während des Temperaturanstiegs, werden mehr Ladungsträger erzeugt. Eine ähnliche Begründung wurde von Subramania et al. in [25] für das Nanomaterial $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ gegeben. Zudem können in der Oberflächenschicht, in der im Vergleich zum Volumen eine geringere Ladung kompensiert werden muss, kleinere Oxidationszahlen der Übergangsmetallionen, d.h. Defekte, besser stabilisiert werden.

Da die Anstiege der $\lg\sigma$ - $\lg p(\text{O}_2)$ -Kurven der Nanomaterialien nicht die idealen Werte von $-1/4$ bzw. $-1/6$ erreichen, kann davon ausgegangen werden, dass zusätzlich der konkurrierende Mechanismus nach Gleichung (5.4) auftritt, der zu p-Leitung führt. Dementsprechend müssen sowohl Mn^{3+} - als auch Mn^{4+} -Ionen vorliegen.

Zur Erklärung des Übergangs von p-Leitung im LCMF55-Volumenmaterial zu n-Leitung im Nanomaterial gibt es zwei Möglichkeiten. Zum einen kann vermutet werden, dass Eisenionen bevorzugt und im Vergleich zum Volumenmaterial vermehrt reduziert werden (Gleichung (5.6)). Dadurch entstehen mehr negative Ladungsträger. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass Mn^{4+} -Ionen anteilig zu Mn^{3+} reduziert werden. Dadurch wird die Konzentration der Defektelektronen, die nach der Präparation des Presslings und bei den Messungen in Luft vorliegt, gesenkt. Beides führt zum bevorzugten Entstehen von Hoppingelektronen. Das Auftreten beider Mechanismen wird vermutet.

Der Unterschied der elektrischen Leitfähigkeit zwischen den $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Volumen- und Nanomaterialien ist deutlich größer als zwischen den $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ - und $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Volumen- und Nanomaterialien und kann mit dem größeren Sauerstoffausbau bis 600°C erklärt werden. Für das Nanomaterial wird ein minimaler Sauerstoffindex $3-\delta$ von 2.978 ermittelt. Die $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ - und $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Nanomaterialien weisen dagegen Indizes von 2.986 bzw. 2.989 auf. Die Sauerstoffindizes der Volumenmaterialien aller Verbindungen ändern sich unterhalb von 600°C nicht (LCMN82) oder geringfügig (LCMF82, LCMF55). Der niedrigere Sauerstoffpartialdruck nimmt trotzdem Einfluss auf die Leitfähigkeit.

Diese Begründungen können die höhere Leitfähigkeit der Nanomaterialien bei Messungen in Argon ($p(\text{O}_2) = 6 \text{ Pa}$) erklären. Bei der Leitfähigkeitsmessung in Luft liegen die Materialien wie präpariert vor. Dabei sollten sich die Zusammensetzung und Oxidationsstufen der Nano- und Volumenmaterialien, wie mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie und XANES/XPS festgestellt wurde, nicht unterscheiden. Durch die im gleichen Volumen höhere Anzahl an Korngrenzen

sollte die Leitfähigkeit des Nanomaterials, die überwiegend im Volumen der Körner stattfindet, kleiner sein. Korotcenkov beschreibt diesbezüglich in einem Review über die Abhängigkeit von Morphologie und Kristallstruktur von Metalloxiden auf die Sensorantwort [118] die Ausbildung von Sinterhälsen zwischen den Partikeln beim Sintern, die die Leitungswege für die Ladungsträger aufbauen. Die Morphologie der Nanomaterialien aus der PVA/Sucrose-Methode zeigt eine starke Vernetzung der Partikel, deren Korngrenzen im Rasterelektronenmikroskop zum Teil nicht zu erkennen sind. Diese stellen zusammenhängende Strukturen dar, die im Vergleich zum Volumenmaterial in größerer Konzentration vorliegen und die Leitfähigkeit erhöhen können. Ob diese Interpretation nur für Materialien aus der PVA/Sucrose-Methode gilt oder auch auf die Materialien aus der Fällungssynthese und Aktivkohlemethode übertragbar ist, ist nicht geklärt. Die Messergebnisse sind aufgrund von Störungen nicht aussagekräftig.

Unterschiedliche Vorgänge im Volumen und an Korngrenzen können mit der Impedanzspektroskopie erfasst und ausgewertet werden. Diese sind noch durchzuführen, um eine Vorstellung über die Abhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit von der Morphologie zu erlangen.

5.6.3 Die Leitfähigkeit der Volumenmaterialien im Literaturvergleich

Die von Banks et al. [63] und Ahn et al. [61] gefundenen Erkenntnisse konnten für $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ im Vergleich mit der eisenfreien Verbindung (100 S/cm) prinzipiell bestätigt werden. Die Leitfähigkeit nimmt mit der Dotierung von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ mit Eisen deutlich ab. Die von Jonker [62] ermittelten Existenzbereiche der Oxidationsstufen von Mangan und Eisen abhängig vom Mn/Fe-Verhältnis, die in [61] übernommen und bestätigt wurden, konnten bei den in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen nicht gefunden werden. Im System $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ermittelte Jonker für $0 < x < 0.85$, dass hauptsächlich Fe^{3+} , Mn^{3+} und Mn^{4+} -Ionen vorliegen, während im Bereich $0.85 < x < 1.00$ Fe^{3+} , Fe^{4+} und Mn^{4+} -Ionen auftreten. Banks et al. zeigten, dass im System $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ überwiegend Fe^{3+} und Mn^{4+} -Ionen vorhanden sind. Die Ergebnisse dieser unterschiedlichen Oxidationsstufen wurden bereits in Abbildung 3.4 gezeigt. Die Auswertung der XANES-Spektren von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ ergab das Vorliegen von Fe^{3+} , Fe^{4+} (in $\text{Fe}^{+3.7}$) sowie Mn^{3+} und Mn^{4+} -Ionen (in $\text{Mn}^{+3.6}$). Für das Energiediagramm in Abbildung 3.4 bedeutet dies, dass das e_g -Band des Eisens zu weniger als 75% und das e_g -Band des Mangans zu 25% gefüllt sind. Somit sind Akzeptorniveaus für den Doppelaustausch beim Eisen vorhanden. Da die Konsequenz in den von Jonker, Banks und Ahn beschriebenen Fällen jedoch die Einschränkung der Leitfähigkeit ist, kann angenommen werden, dass das Einbringen von $\text{Fe}^{3+/4+}$ -Ionen

eine Unterbrechung der Kette – $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$ – zur Folge hat und den Doppelaustausch auf in der Struktur existierende Kettenelemente einschränkt. Daraus resultiert p-Leitung. Da beim Übergang zu einem Sauerstoffpartialdruck von 6 Pa zusätzlich n-Leitung beobachtet wird, ist ein Beitrag der $\text{Fe}^{3+/4+}$ -Ionen zur Leitung anzunehmen, der über – $\text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Fe}^{4+}$ - oder – $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Fe}^{4+}$ -Kettenelemente stattfinden kann. Da sich sowohl $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ als auch $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ im Vergleich zu den undotierten Manganiten ähnlich verhalten, kann angenommen werden, dass die angegebene Erklärung auch für diese Verbindungen zur Anwendung kommt.

Vereinfacht kann man sich vorstellen, dass unterschiedliche Elektronegativitäten der Übergangsmetallionen auf den Elektronenfluss wirken. Die Elektronegativitätswerte von Mangan, Nickel und Eisen betragen 1.5, 1.8 und 1.8 [121]. Dementsprechend ziehen Nickel- und Eisenionen die Elektronen stärker an und beeinträchtigen damit den Elektronenfluss. Da Nickel und Eisen dieselben Elektronegativitätswerte aufweisen, sollte das Leitfähigkeitsverhalten bei Dotierung von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ mit diesen Ionen ähnlich absinken. Die durchgeführten Experimente bestätigen dies.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Materialien $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ konnten mit den vorgestellten Präparationsmethoden bei Temperaturen zwischen 500°C und 700°C und kurzer Calcinationszeit dargestellt werden. Mit der Fällungssynthese und der PVA/Sucrose-Methode wurden die Materialien reproduzierbar dargestellt, während die Synthese mit der Aktivkohlemethode noch eingehender untersucht werden muss. Die Partikeldurchmesser der überwiegend kristallin vorliegenden Materialien liegen im für Nanopartikel definierten Größenbereich von < 100 nm. Alle Materialien kristallisieren im GdFeO_3 -Strukturtyp.

Nur die PVA/Sucrose-Methode ergibt verunreinigungsfreie Materialien und ist somit am besten für die weiteren elektrochemischen Messungen geeignet. Natriumrückstände aus der Fällung mit Natronlauge und Verunreinigungen der Aktivkohle beeinflussen die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen und können die Funktionsfähigkeit der verwendeten Messgeräte stören.

Ein Nachteil der Verwendung von Nanomaterialien ist die vergleichsweise hohe Neigung der Nanomaterialien zur Versinterung bei hohen Temperaturen. Es konnte jedoch nachgewiesen werden, dass die Nanostruktur, besonders die aus der PVA/Sucrose-Methode erhaltene, auch nach der Versinterung bei hohen Temperaturen erhalten bleibt, sodass sich im Vergleich zum Volumenmaterial neue Eigenschaften wie höhere Leitfähigkeit oder ein verbessertes Sauerstoffaustauschvermögen zeigen.

Potentiometrische Messungen in NO/O_2 -haltiger Gasatmosphäre zeigen, dass die NO -Sensitivität (Betrag) der untersuchten Materialien ein Maximum bei Partikelgrößen um 100 nm ($\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$) bzw. 200 nm ($\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$), geringer Bedeckung und nach Beschichtung des Substrats aus Dispersion aufweist. Beim $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Elektrodenmaterial liegt dieses betraglich etwas oberhalb der für das Volumenmaterial gefundenen Sensitivität. Elektrodenmaterialien mit Partikelgrößen unter 100 nm weisen keine NO -Sensitivität auf. Für $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ konnte im Vergleich zum Volumenmaterial keine Erhöhung der NO -Sensitivität ermittelt werden. $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Nanomaterialien weisen eine sehr geringe bis keine NO -Sensitivität auf.

Das $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Elektrodenmaterial zeigt Sensitivität gegenüber Propylen, die betraglich ebenfalls geringer als die des Volumenmaterials ist. Die Potential-Zeit-Kurven zeigen einen eindeutig stufenförmigen Verlauf in Abhängigkeit von der Propylenkonzentration

und sind zudem gut reproduzierbar. Die in NO-haltiger Atmosphäre auftretenden Probleme waren nicht zu beobachten. Dieselben Proben zeigen je nach Deutung eine geringe oder keine NO₂-Sensitivität.

Generell kann gesagt werden, dass die mittels nasschemischer Methoden dargestellten Elektrodenmaterialien unzuverlässiger in ihrem Leistungsvermögen sind als die mit Festkörperreaktion erhaltenen. Bei den Messungen in Stickstoffmonoxid treten zusätzliche Potentialänderungen auf, die nicht erklärbar sind, da sie keiner Partikelgröße, Schichtdicke oder Beschichtungstechnik zuzuordnen sind. Zudem unterscheiden sich bereits die Asymmetriepotentiale.

Die Messungen zeigen, dass neben der Partikelgröße auch die Schichtdicke sowie der Grad der Versinterung der Partikel untereinander und mit dem Substrat eine Rolle spielen. Die Zusammenhänge und Abhängigkeiten der angegebenen Parameter sollten in weiteren Arbeiten unter definierteren Präparationsbedingungen der Beschichtungen untersucht und beurteilt werden. Sollte dies keine Verbesserung der erwähnten Probleme ergeben, so kann man davon ausgehen, dass der Übergang zu kleineren Partikeln bzw. größeren spezifischen Oberflächen zumindest bei den untersuchten Verbindungen bezüglich der NO-Sensitivität keine Vorteile bringt.

Impedanzspektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die Zellwiderstände der Elektrodenmaterialien vom NO-Gehalt des Messgases abhängig sind. Die mit kleineren Partikeln beschichteten Substrate zeigen geringere Widerstände. Dadurch wird auch die Differenz zwischen den NO-abhängigen Zellwiderständen kleiner und somit schwieriger erfassbar. Die untersuchten Elektrodenmaterialien weisen Querempfindlichkeit gegenüber Propylen und Stickstoffdioxid auf. Generell zeigen alle Elektrodenmaterialien den typischen asymmetrischen Kurvenverlauf von Festelektrolyten. Ob Unterschiede der Leitfähigkeitsmechanismen und Reaktionsvorgänge bei verschiedenen Partikelgrößen bestehen, müssen weitere Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen und in variierenden Gasgemischen sowie Analyse der Kurven mit Hilfe von Ersatzschaltbildern ergeben.

Die La_{0,6}Ca_{0,4}Mn_{0,8}Ni_{0,2}O_{3±δ}- und La_{0,6}Ca_{0,4}Mn_{0,8}Fe_{0,2}O_{3±δ}-Nanomaterialien aus der PVA/Sucrose-Methode zeigen sowohl bei der Messung in Luft als auch bei p(O₂) = 6 Pa eine höhere spezifische Leitfähigkeit als die Volumenmaterialien. Das La_{0,75}Ca_{0,25}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O_{3±δ}-Nanomaterial weist nur bei einem Sauerstoffpartialdruck von 6 Pa eine deutlich höhere Leitfähigkeit als das Volumenmaterial gleicher Zusammensetzung auf. Für die Untersuchungen

sind die Materialien aus der PVA/Sucrose-Methode am geeignetsten, da deren Partikelgrößen auch bei Temperaturen bis 700°C relativ konstant klein bleiben.

Die höhere spezifische Leitfähigkeit wird mit dem verstärkten Sauerstoffausbau der Nanomaterialien bereits bei niedrigen Temperaturen (ab 300°C), der bei den Volumenmaterialien erst oberhalb von 600°C bzw. 800°C auftritt, in Verbindung gebracht. Es wird auch bei einem Sauerstoffpartialdruck von 21000 Pa eine höhere Defektkonzentration aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche vermutet.

Die Aktivierungsenergien des Leitungsmechanismus sind in den Volumenmaterialien generell etwas größer als in den Nanomaterialien. Die Arrheniuskurven der $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta^-}$ und $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta^-}$ -Nano- und Volumenmaterialien unterscheiden sich bezüglich ihrer Linearität. Die Kurven der Nanomaterialien sind überwiegend linear, während die der Volumenmaterialien eine deutliche Krümmung unterhalb von 300°C aufweisen. Die Anwendung des Small-Polaron-Hopping-Mechanismus auf die Kurven veränderte deren Verlauf nicht. Die Ladungsträger sind folglich Elektronen, die nicht vorrangig über diesen Hopping-Mechanismus übertragen werden. Das Volumenmaterial $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta^-}$ zeigt zudem eine deutliche Thermospannung bei sehr geringen Temperaturunterschieden. Die Anstiege der $\lg\sigma\text{-}\lg p(\text{O}_2)$ -Kurven sind für Nano- und Volumenmaterialien ähnlich und erreichen die idealen Werte von -1/4 bzw. -1/6 überwiegend nicht. Daraus folgt, dass sowohl p-Leitungs- als auch n-Leitungsmechanismen existieren, wobei ein Mechanismus abhängig von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck überwiegt. Anhand der $\lg\sigma\text{-}\lg p(\text{O}_2)$ -Kurven ist zu erkennen, dass die $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta^-}$ und $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta^-}$ -Nano- und Volumenmaterialien sowie das $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta^-}$ -Nanomaterial n-leitend sind, während das $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta^-}$ -Volumenmaterial ein p-Leiter ist.

Messungen an gasdichten Presslingen aus dem $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta^-}$ -Nanomaterial aus der PVA/Sucrose-Methode und dem Volumenmaterial gleicher Zusammensetzung zeigen deutliche Unterschiede. Die Leitfähigkeit des Nanomaterials liegt zwei Größenordnungen über der des Volumenmaterials und ist trotz rechnerischer Porositätskorrektur ebenfalls deutlich größer als die an porösen Presslingen. An dem Pressling aus dem Volumenmaterial ist die Sauerstoffdiffusion gut beobachtbar, während diese am Pressling aus dem Nanomaterial nicht verfolgt werden konnte.

Es ist schwierig, die Defektchemie der Verbindungen zu klären, da verschiedene Methoden zur Erfassung der Oxidationsstufen angewendet wurden und zudem ungenaue Ergebnisse lieferten. XANES-Spektroskopie ergibt das Vorliegen von Mn^{3+} -, Mn^{4+} -, Ni^{3+} -, Fe^{3+} - und Fe^{4+} -

Ionen. Rechnerisch ergibt sich daraus, dass das Kristallgitter der Manganite vollständig bzw. überstöchiometrisch mit Sauerstoff besetzt ist. In der Literatur wird dies für $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ beschrieben. Aufgrund dieser Erkenntnisse und den Ergebnissen aus den Leitfähigkeitsmessungen wird angenommen, dass $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Ionen und Ni^{2+} -Ionen Plätze mit lokalisierten Überschusselektronen sind, über die die n-Leitung abläuft. Der Austausch über $-\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$ – führt zu p-Leitung. Der Doppelaustausch über $-\text{Ni}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$ – bzw. $-\text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$ – ist aus genannten Gründen eingeschränkt.

Die Abhängigkeit des Leitfähigkeitsverhaltens bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken von den ermittelten Punktdefekten konnte zufriedenstellend erklärt werden. Da die Ergebnisse der potentiometrischen Messungen in verschiedenen Prüfgasen von mehreren Faktoren (Partikelgröße, Schichtdicke, Beschichtungstechnik, Sintertemperatur) abhängen, kann zurzeit keine Aussage darüber getroffen werden, welche Kombination der Übergangsmetallionen und Oxidationsstufen ein Ansprechverhalten verursacht. Zudem kann ein Zusammenhang eines Leitungstyps mit einer erhöhten NO-Sensitivität anhand der vorliegenden Daten nicht bestätigt werden.

Die mit der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche zusammenhängende erhöhte Leitfähigkeit ist interessant für die Anwendung der Materialien als SOFC-Katode im mittleren Temperaturbereich (bis 700°C). Da die in dieser Arbeit untersuchten Materialien trotzdem eine relativ geringe spezifische Leitfähigkeit aufweisen, sollten weitere, geeignetere Materialien, die eine höhere Leitfähigkeit, einen angemessenen Ausdehnungskoeffizienten und eine geringe Polarisierbarkeit aufweisen, mit der PVA/Sucrose-Methode dargestellt und auf ihre Leitfähigkeit untersucht werden. Zudem sollte die katalytische Aktivität gegenüber bestimmter Gase geprüft werden, um eventuell einen Zusammenhang zur geringeren Sensitivität der Elektrodenmaterialien gegenüber NO, NO_2 und Propylen zu finden. Die praktische Anwendbarkeit der Materialien als Elektrodenmaterialien im potentiometrischen Messaufbau zur Detektion bestimmter oxidierender und reduzierender Gase wird eher ausgeschlossen.

7 Anhang

7.1 Ergänzung zum Theoretischen Teil – Betrachtung der Erzeugung von Ladungsträgern in Halbleitern

Eine vereinfachte Herleitung der Zusammenhänge in Abschnitt 3.3.2.2, die nur den Ausbau von Sauerstoff bei der Bildung von Ladungsträgern berücksichtigt, ergibt sich aus folgenden Zusammenhängen.

Ausgehend vom Sauerstoffausbau aus dem Gitter nach Gleichung (7.1)



ergibt sich die Gleichung für die Gleichgewichtskonstante aus dem Massenwirkungsgesetz

$$K_{c,p,x} = \frac{p(O_2)^{1/2} \cdot c(e')^2 \cdot c(V_0^{\bullet\bullet})}{x(O_0^x)} \quad (7.2)$$

Die Konzentration der entstehenden Sauerstoffvakanzan $V_0^{\bullet\bullet}$ kann der Konzentration der generierten Elektronen gleichgesetzt werden. Dadurch kann diese in Form der Gleichung (7.3)

$$c(e')^3 = K_{c,p} \cdot \frac{1}{p(O_2)^{1/2}} \quad (7.3)$$

beschrieben werden. Die Leitfähigkeit ist zu diesem Wert proportional nach

$$\lg \sigma \sim \lg c(e') = \lg(\text{Konst.}) - \frac{1}{6} \lg p(O_2) . \quad (7.4)$$

Aus dieser linearisierten Form ergibt sich der angesprochene ideale Anstieg von -1/6 für n-leitende Materialien. Für p-leitende Materialien ist die Ableitung analog.

7.2 Fotos und REM-Aufnahme

7.2.1 Fotos beschichteter YSZ-Substrate

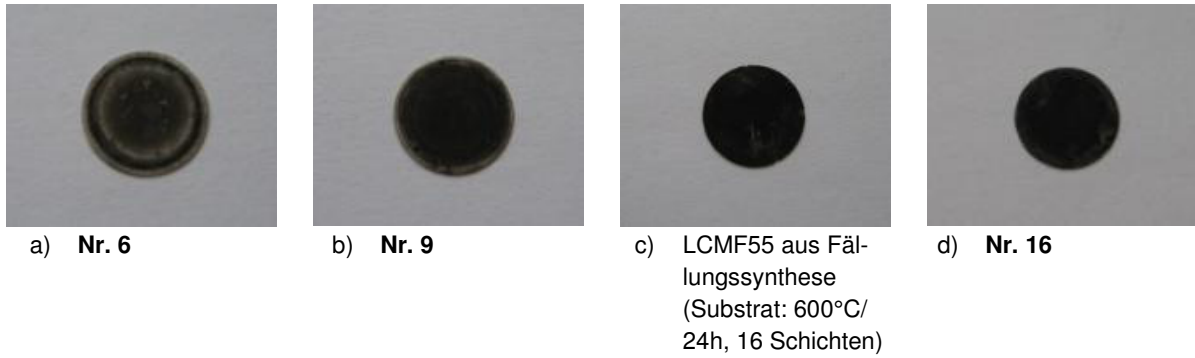


Abbildung 7.1: Fotos einiger beschichteter Substrate mit unterschiedlichen Schichtdicken (Nummerierung siehe Tabelle 7.4)

7.2.2 REM-Aufnahme von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$

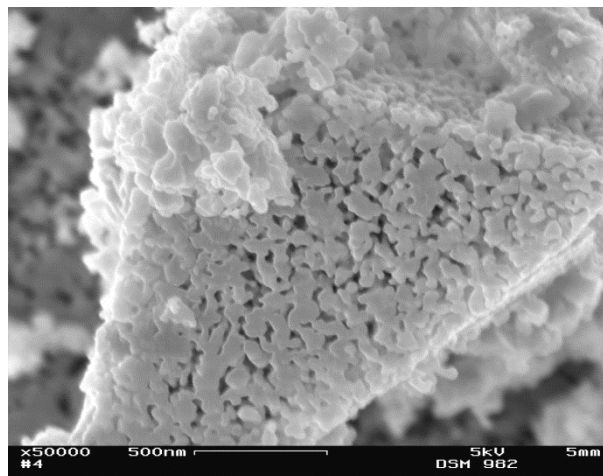


Abbildung 7.2: Ergänzende REM-Aufnahme der Bruchfläche eines LCMF55-Presslings (Fällungssynthese) nach Temperaturbehandlung bei 700°C für 24 Stunden

7.3 Ergänzungen zu den Messungen

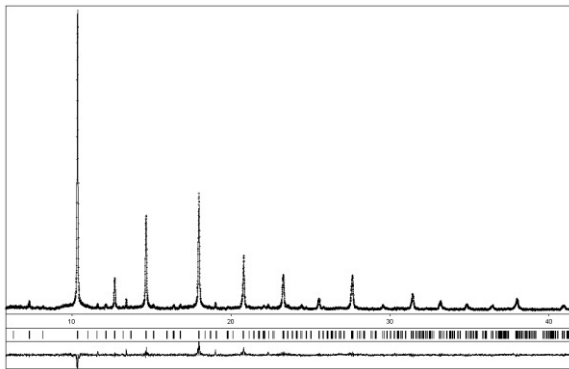
7.3.1 Ergebnisse der Rietveld-Analysen der XRD von Volumenmaterialien

Tabelle 7.1: Gitterparameter der Materialien $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ aus der Festkörpersynthese nach der Rietveldanalyse mit WinCSD

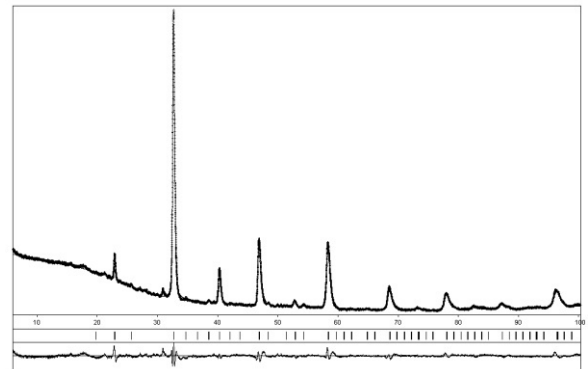
Verbindung	$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$	$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$
a (Å)	5.4157(2)	5.4565(9)
b (Å)	7.6535(3)	7.725(1)
c (Å)	5.4351(2)	5.468(1)
V (Å ³)	225.28(3)	230.5(1)
theor. Dichte / g/cm ³	5.9869(7)	5.883(3)

Tabelle 7.2: Verfeinerte Strukturparameter der Materialien $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ und $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$

Atom	Platz	x/a	y/b	z/c	B_{iso}	Besetzung
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$, Raumgruppe <i>Pnma</i> , $R_i = 0.0000$, $R_p = 0.1735$						
La/Ca	4c	0.0171(2)	1/4	0.9961(6)	0.83(1)	0.600 La + 0.400 Ca
Mn/Ni	4b	0	0	1/2	0.60(2)	0.800 Mn + 0.200 Ni
O1	4c	0.490(2)	1/4	0.055(2)	0.5(3)	
O2	8d	0.286(2)	0.0362(13)	0.726(2)	1.1(2)	
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$, Raumgruppe <i>Pnma</i> , $R_i = 0.0717$, $R_p = 0.1636$						
La/Ca	4c	0.0228(2)	1/4	0.9963(8)	0.39(2)	0.600 La + 0.400 Ca
Mn/Fe	4b	0	0	1/2	0.92(3)	0.800 Mn + 0.200 Fe
O1	4c	0.5008(6)	1/4	0.0261(14)	-4.17(11)	
O2	8d	0.274(3)	0.0417(14)	0.694(2)	4.1(2)	

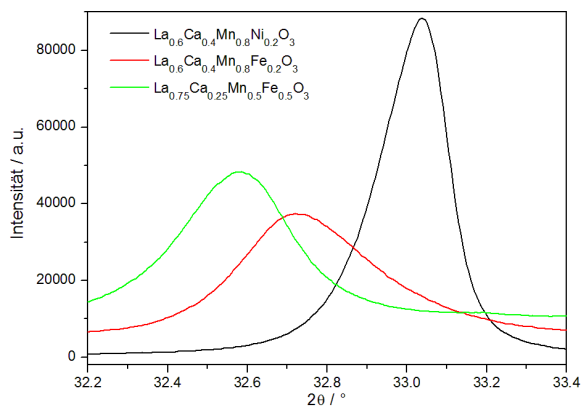


a) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$

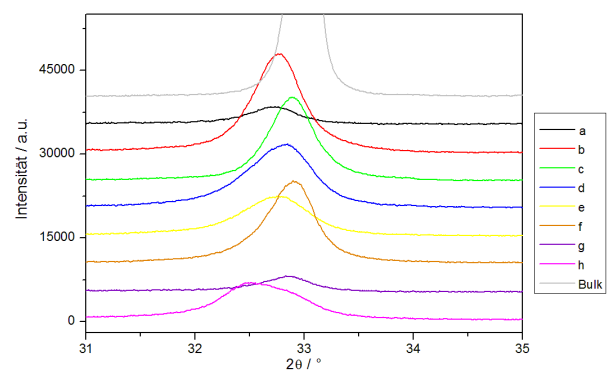


b) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$

Abbildung 7.3: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung der XRD von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ - und $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Volumenmaterialien



a) Volumenmaterialien



b) LCMN82-Nanomaterialien

Abbildung 7.4: Details aus den Pulverdiffraktogrammen der Abbildungen 5.1 und 5.3 a)

7.3.2 Ergebnisse der Rietveld-Analyse der XRD des $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Nanomaterials (RT bis 1173 K)

Tabelle 7.3: Strukturparameter des $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ -Nanomaterials bei verschiedenen Temperaturen

T (K)	293	573	873	1173
Raumgruppe	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>
<i>a</i> (Å)	5.43410(23)	5.44535(25)	5.46294(26)	5.48667(20)
<i>b</i> (Å)	5.47177(25)	5.48153(28)	5.50247(29)	5.51576(23)
<i>c</i> (Å)	7.67563(34)	7.69395(37)	7.72307(29)	7.75921(31)
<i>V</i> (Å ³)	228.228(17)	229.656(19)	232.153(20)	234.818(16)
<i>La/Ca bei 4(c)</i>				
<i>x/a</i>	0.009(2)	-0.008(3)	0.001(1)	0.002(2)
<i>y/b</i>	0.011(7)	0.005(2)	0.010(1)	0.005(2)
<i>z/c</i>	1/4	1/4	1/4	1/4
<i>B_{iso}</i> (Å ²)	2.0(3)	2.44(5)	2.63(6)	2.92(6)
<i>Fe/Mn bei 4(b)</i>				
<i>x/a</i>	0	0	0	0
<i>y/b</i>	1/2	1/2	1/2	1/2
<i>z/c</i>	0	0	0	0
<i>B_{iso}</i> (Å ²)	1.43(4)	1.61(6)	1.88(7)	1.99(7)
<i>O1 bei 4(c)</i>				
<i>x/a</i>	0.071(5)	0.060(1)	0.071(6)	0.033(4)
<i>y/b</i>	0.528(4)	0.548(7)	0.523(7)	0.531(7)
<i>z/c</i>	1/4	1/4	1/4	1/4
<i>B_{iso}</i> (Å ²)	0.37(14)	0.5(2)	0.3(2)	1.1(2)
<i>O2 bei 8(d)</i>				
<i>x/a</i>	0.712(3)	0.749(8)	0.721(4)	0.707(6)
<i>y/b</i>	0.281(3)	0.265(5)	0.285(4)	0.276(3)
<i>z/c</i>	0.030(2)	0.038(2)	0.031(2)	0.038(2)
<i>B_{iso}</i> (Å ²)	0.37(14)	0.5(2)	0.3(2)	1.1(2)
<i>R_p, R_{wp}, χ²</i>	6.44, 8.16, 10	6.16, 7.8, 9.5	6.26, 8.0, 9.6	6.7, 8.5, 10

7.3.3 Ergänzung zur Auswertung der XANES-Spektroskopie – Stöchiometrie der Referenzverbindung $\text{SrFeO}_{3-\delta}$

Das XRD der selbst hergestellten Referenzverbindung $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ konnte anhand von Literaturdaten aufgrund der Reflexlagen relativ genau der unterstöchiometrischen Verbindung $\text{SrFeO}_{2.86}$ zugeordnet werden. Takeda et al. beschreiben, dass in einem bestimmten Temperaturbereich (nahe Raumtemperatur) nur bestimmte Sauerstoffindizes auftreten. In $\text{SrFeO}_{3-1/n}$ werden für $n = \infty, 8, 4, 2$ einphasige Zusammensetzungen erhalten.

In dem Artikel werden für den Sauerstoffindex 2.86 die Oxidationsstufen +3.5 (zu 55%) und +4 (zu 45%) gefunden [49]. Rechnerisch ergibt das eine Oxidationszahl von +3.72. Errechnet man diese aus den elektrochemischen Wertigkeiten der Ionen, so ergibt sich derselbe Wert.

7.3.4 Tabellarische Zusammenfassung der potentiometrischen Messungen in NO, NO₂ und Propylen

Stickstoffmonoxid

Tabelle 7.4: Zusammenfassung der potentiometrischen Messungen an La_{0,6}Ca_{0,4}Mn_{0,8}Ni_{0,2}O_{3±δ} in Stickstoffmonoxid

Nr.	Präparationsbedingungen	Partikelgröße nm	Sensitivität mV/ppm (im Bereich 0 bis 100 ppm NO)	Sinterbedingungen Substrate
1	Fällungssynthese 600°C, 3h	45*	0	Dispersion 20 Schichten 600°C, 22h
2	Fällungssynthese 700°C, 3h	67±18	0	Dispersion 20 Schichten 600°C, 22h
3	Fällungssynthese 500°C, 5h	76±19	0	Dispersion 10 Schichten 1000°C, 2h
4	Fällungssynthese 700°C, 3h	81*	0	Dispersion 1 Schicht 1000°C, 2h
5	Fällungssynthese 700°C, 3h	86±22	-0.12	Dispersion 5 Schichten 1000°C, 2h
6	Fällungssynthese 600°C, 3h	97±26	-0.125	Dispersion 5 Schichten 1000°C, 2h
7	Fällungssynthese 500°C, 5h	112±33; 84±21 (Ø 98) Mittelwert aus 2 Aufnahmen	-0.016	Dispersion 10 Schichten 1000°C, 2h
8	Fällungssynthese 500°C, 5h	98*	-0.016	Suspension 15 Schichten 1000°C, 2h
9	Fällungssynthese 600°C, 3h	120±30; 121±38 (Ø 121) Mittelwert aus 2 Aufnahmen	-0.116	Dispersion 10 Schichten 1000°C, 2h
10	Fällungssynthese 600°C, 3h	124±34	-0.064	Dispersion 1 Schicht 1000°C, 2h
11	Fällungssynthese 600°C, 3h	125±35	-0.077	Dispersion 7 Schichten 1000°C, 2h
12	Fällungssynthese 700°C, 3h	86±22	-0.118	Dispersion 5 Schichten 1000°C/ 2h
13	Fällungssynthese 700°C, 3h	76±19	-0.054	Dispersion 10 Schichten 1000°C/ 2h
14	Fällungssynthese 700°C, 3h	138±32	0	Dispersion 13 Schichten 1100°C, 24h
15	Fällungssynthese 700°C, 3h	150±41	0	Suspension 6 Schichten 1000°C, 5h

16	Fällungssynthese 700°C, 3h	176±47	-0.044	Suspension 16 Schichten 1100°C, 24h
17	Fällungssynthese 700°C, 3h	182±55; 174±54 (Ø 178)	0	Suspension 16 Schichten 1000°C, 24h
18	Fällungssynthese 700°C, 3h	289±105	-0.006	Suspension 16 Schichten 1200°C, 10h
19	PVA/Sucrose(Ansatz 1, PVA 60000) 600°C, 3h	412±161	-0.001	Suspension 7 Schichten 1100°C, 10h

Tabelle 7.5: Zusammenfassung der potentiometrischen Messungen an $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ in Stickstoffmonoxid

Nr.	Präparationsbedingungen	Partikelgröße nm	Sensitivität mV/ppm (im Bereich 0 bis 100 ppm NO)	Sinterbedingungen Substrate
20	PVA/Sucrose (Ansatz 2, PVA 60000) 600°C, 3h	42±19	0	Suspension 12 Schichten 600°C, 22h
21	Sol-Gel 600°C, 3h	69*	0	Dispersion 20 Schichten 600°C, 22h
22	Sol-Gel 700°C, 3h	96*	0	Dispersion 20 Schichten 600°C, 22h
23	Sol-Gel 700°C, 3h	96*	0	Dispersion 20 Schichten 600°C, 22h +Goldnetz
24	PVA/Sucrose (Ansatz 2, PVA 60000) 600°C, 3h	188±49	-0.041	Suspension 18 Schichten 1000°C, 14h
25	Sol-Gel 700°C, 3h	196±46	0	Suspension 7 Schichten 1000°C, 5h
26	Sol-Gel 600°C, 3h Block**	1894±809	-0.028	Suspension 15 Schichten 1200°C, 10h

*Partikelgrößen nicht gemessen, sondern abgeschätzt anhand ähnlicher Daten

**Herstellung und Sintern eines Presslings bei 1000°C/5h, Zerteilen und auf Substrat aufbringen

Anhang

Tabelle 7.6: Zusammenfassung der potentiometrischen Messungen an $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ in Stickstoffmonoxid

Nr.	Präparationsbedingungen	Partikelgröße nm	Sensitivität mV/ppm (im Bereich 0 bis 100 ppm NO)	Sinterbedingungen Substrate
27	Sol-Gel 500°C, 5h	192±48	0	Suspension 16 Schichten 1000°C, 2h
28	Sol-Gel 500°C, 5h	192±48	-0.003	Suspension 16 Schichten 1000°C, 2h +Goldnetz 25 ml/min
29	PVA/Sucrose (Ansatz 2, PVA 145000) 600°C, 3h	474±207	0; 0 (Wh.)	Suspension 11 Schichten 1100°C, 10h
30	Sol-Gel 700°C, 3h	1571±614	0	Suspension 17 Schichten 1200°C, 10h

Stickstoffdioxid

Tabelle 7.7: Zusammenfassung der potentiometrischen Messungen an $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ in Stickstoffdioxid

Nr.	Präparationsbedingungen	Partikelgröße nm	Sensitivität mV/ppm (im Bereich 0 bis 100 ppm NO)	Sinterbedingungen Substrate
31	PVA/Sucrose (Ansatz 2, PVA 60000) 600°C, 3h	42±19	0	Suspension 12 Schichten 600°C, 22h
32	PVA/Sucrose (Ansatz 2, PVA 60000) 600°C, 3h	355±133	0	Suspension 11 Schichten 1100°C, 10h

Propylen

Tabelle 7.8: Zusammenfassung der potentiometrischen Messungen an $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ in Propylen

Nr.	Präparationsbedingungen	Partikelgröße nm	Sensitivität mV/ppm (im Bereich 0 bis 100 ppm NO)	Sinterbedingungen Substrate
33	PVA/Sucrose (Ansatz 2, PVA 60000) 600°C, 3h	42±19	-0.012	Suspension 12 Schichten 600°C, 22h
34	PVA/Sucrose (Ansatz 2, PVA 60000) 600°C, 3h	355±133	-0.113	Suspension 11 Schichten 1100°C, 10h
35	Sol-Gel 700°C, 3h	1770±557	-0.070	Suspension 17 Schichten 1200°C, 10h
36	Sol-Gel 600°C, 3h Block**	1894±809	-0.076	Suspension 15 Schichten 1200°C, 10h

7.3.5 Leitfähigkeitsmessungen – Ergänzung zu Abschnitt 5.5.3.2

Tabelle 7.9: Leitfähigkeitsmessung am LCMF82-Volumenmaterial bei verschiedenen Werten konstanter Spannung bzw. Stromstärke; Werte aus Abkühlkurven aus Abbildung 5.48

Messwerte	T / °C	U = 0.05 V	U = 0.5 V	I = 0.005 mA	I = 1 mA
I / mA	600	0.0388	0.3826	0.005	1.0010
	300	0.0026	0.0250	0.005	1.0011
	100	0.0002	0.0033 (166°C)	0.005	0.0658
U / mV	600	11.87	123.70	1.42	333.69
	300	12.08	122.42	24.42	4603.41
	100	6.01	107.08 (166°C)	626.16	7371.12

7.4 Chemikalienverzeichnis

Chemikalien	Reinheit	Firma
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	zur Analyse	Merck
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	zur Analyse	Merck
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	reinst	Merck
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	rein	VEB Berlin Chemie, Berlin-Adlershof
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	99.5 %, für analytische Zwecke	Grüssing GmbH
Natriumhydroxid, Pellets	99 %, für analytische Zwecke	Grüssing GmbH
D-Sucrose	99.5 %, p.a.	Roth
Polyvinylalkohol, 145000	zur Synthese	Merck
Polyvinylalkohol, 60000	zur Synthese	Merck
Aktivkohle 05120		Fluka
Aktivkohle Darco KB-G		Sigma-Aldrich
Aceton	rein	
Ethanol	96%, verg.	
Duosan Rapid		VEB Filmfabrik Wolfen
Stickstoffmonoxid/Stickstoff-Gemisch	1999 ppm NO Reinheit 5.0	
Stickstoffdioxid/Stickstoff-Gemisch	2014 ppm NO ₂ Reinheit 5.0	
Propen/Stickstoff-Gemisch	1020 ppm C ₃ H ₆ Reinheit 2.5	
Argon	Reinheit 5.0	Air Liquide
Platindraht (Ø 0.1 mm)	99.95%	m & k edelmetallrecycling GmbH
YSZ-Substrate (Ø 12 x 0.2 mm)	Typ: 8YSZ	Kerafol Keramische Folien GmbH

7.5 Kooperationen

Potentiometrische und impedanzspektroskopische Messungen sowie die XPS-Untersuchungen erfolgten im Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. in Meinsberg mit Hilfestellung von Herrn Dr. J. Zosel, Frau Dipl.-Chem. K. Ahlborn und Frau A. Vogel. Bei Frau Dipl.-Chem. K. Ahlborn wurden ebenfalls Partikelgrößen einiger Materialien in einem Partikelgrößenanalysator ermittelt und die spezifische Oberfläche der Volumenmaterialien und einiger Nanomaterialien mittels Stickstoffadsorption/-desorption bestimmt. Weitere Stickstoffphysisorptionsmessungen wurden von Dr. K. Räuchle und Frau Dipl.-Ing. G. Lerche an der Professur für Technische Chemie der TU Dresden durchgeführt.

Die REM-Aufnahmen und EDX-Analysen wurden mit Frau E. Kern an der Professur für Physikalische Chemie, TU Dresden angefertigt.

Die XANES-Spektroskopie wurde im Hasylab, Hamburg von Dr. M. Schmidt vom Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe durchgeführt.

Die Aufnahmen von Röntgenpulverdiffraktogrammen erfolgten an der Professur für Anorganische Chemie II der TU Dresden (Frau A. Bensch) und am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe unter Betreuung von Dr. H. Borrmann. Aufnahmen von XRD einiger Nanomaterialien und Bestimmung der Kristallitgrößen erfolgten als unabhängige Referenz zu eigenen Messungen und Berechnungen in der Arbeitsgruppe von Prof. Schreiber am Fraunhofer Institut für zerstörungsfreie Prüfverfahren.

Die temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie wurde am Hasylab, Hamburg von Dr. D. Trots durchgeführt. Die Ermittlung der Kristallstrukturen mittels Rietveld-Verfeinerung erfolgte mit Prof. L. Vasylechko von der Nationalen Polytechnischen Universität L'viv, Ukraine und Dr. D. Trots vom Bayerischen Geoinstitut der Universität Bayreuth.

Die Substratbeschichtungsversuche unter Verwendung eines Spin-Coaters erfolgten im Max-Bergmann-Zentrum für Biomaterialien in der Arbeitsgruppe von Prof. Cuniberti mit Frau Dipl.-Ing. C. Erler.

Die optische Emissionsspektroskopie (OES-ICP) wurde bei Frau R. Schulze an der Professur für Bioanalytische Chemie, TU Dresden durchgeführt.

8 Literaturverzeichnis

- [1] A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, *Materials Research Innovations* 4 (2000) 3-26
- [2] E. Girdauskaite, *Dissertation Technische Universität Dresden* (2007)
- [3] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu, *Physical Review Letters* 58 (1987) 908-910
- [4] A.B. Stambouli, E. Traversa, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6 (2002) 433-455
- [5] S. Zhuiykov, N. Miura, *Sensors and Actuators B* 121 (2007) 639-651
- [6] J.W. Fergus, *Sensors and Actuators B* 121 (2007) 652-663
- [7] J. Zosel, K. Ahlborn, R. Müller, D. Westphal, V. Vashook, U. Guth, *Solid State Ionics* 169 (2004) 115-119
- [8] J. Zosel, R. Müller, V. Vashook, U. Guth, *Solid State Ionics* 175 (2004) 531-533
- [9] L.-W. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, S.R. Sehlin, *Solid State Ionics* 76 (1995) 273-283
- [10] L. Bocher, *Dissertation Universität Augsburg* (2009)
- [11] S. Surthi, S. Kotru, R.K. Pandey, *Materials Letters* 57 (2002) 887-893
- [12] L. Brus, *The Journal of Physical Chemistry* 90 (1986) 2555-2560
- [13] M.L. Steigerwald, L.E. Brus, *Accounts of Chemical Research* 23 (1990) 183-188
- [14] A. Eychmüller in: Günter Schmid, *Nanoparticles, Kapitel 3: Syntheses and Characterizations* (2004) 1.Auflage, Wiley-VCH, S. 50-79
- [15] K. Wegner, S.E. Pratsinis in: Winnacker, Küchler, *Chemische Technik – Band 2: Neue Technologien, Kapitel 9.1: Nanomaterialien* (2003) 823-872 und Literatur dort
- [16] J.L. Coffey, S.R. Bigham, X. Li, R.F. Pinizzotto, Y.G. Rho, R.M. Pirtle, I.L. Pirtle, *Applied Physics Letters* 69 (1996) 3851-3853
- [17] T. Torimoto, M. Yamashita, S. Kuwabata, T. Sakata, H. Mori, H. Yoneyama, *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 8799-8803
- [18] I. Willner, F. Patolsky, J. Wasserman, *Angewandte Chemie International Edition* 40 (2001) 1861-1864
- [19] J. Zosel, D. Tuchtenhagen, K. Ahlborn, U. Guth, *Sensors and Actuators B* 130 (2008) 326-329
- [20] C.N.R. Rao, A. Müller, A.K. Cheetham in: C.N.R. Rao, A. Müller, A.K. Cheetham, *The Chemistry of Nanomaterials Vol.1, Kapitel 1: Nanomaterials - An Introduction* (2004) 1-11
- [21] V.V. Zyryanov, V.A. Sadykov, M.I. Ivanovskaya, J.M. Criado, S. Neophytides, *Science of Sintering* 37 (2005) 45-54

-
- [22] J.M. Serra, S. Uhlenbruck, W.A. Meulenbergh, H.P. Buchkremer, D. Stöver, *Topics in Catalysis* 40 (2006) 123-131
- [23] S. Basu, A. Chakraborty, P.S. Devi, H.S. Maiti, *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005) 2110-2113
- [24] L. Zhang, H. Qin, P. Song, J. Hu, M. Jiang, *Materials Chemistry and Physics* 98 (2006) 358-362
- [25] A. Subramania, T. Saradha, S. Muzhumathi, *Journal of Power Sources* 165 (2007) 728-732
- [26] P. Song, H. Qin, L. Zhang, K. An, Z. Lin, J. Hu, M. Jiang, *Sensors and Actuators B* 104 (2005) 312-316
- [27] L. Zhang, J. Hu, P. Song, H. Qin, K. An, X. Wang, M. Jiang, *Sensors and Actuators B* 119 (2006) 315-318
- [28] J.W. Yoon, M.L. Grilli, E. Di Bartolomeo, R. Polini, E. Traversa, *Sensors and Actuators B* 76 (2001) 483-488
- [29] E. Di Bartolomeo, N. Kaabbuathong, A. D'Epifanio, M.L. Grilli, E. Traversa, H. Aono, Y. Sadaoka, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 1187-1190
- [30] J. Martynczuk, M. Arnold, A. Feldhoff, *Journal of Membrane Science* 322 (2008) 375-382
- [31] H. Tanaka, M. Misono, *Current Opinion in Solid State Materials Science* 5 (2001) 381-187
- [32] B. Seyfi, M. Baghalha, H. Kazemian, *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 306-311
- [33] Y. Liu, H. Zheng, J. Liu, T. Zhang, *Chemical Engineering Journal* 89 (2002) 213-221
- [34] K. Sahner, D. Schönauer, M. Matam, M. Post, R. Moos, *Sensors and Actuators B* 130 (2008) 470-476
- [35] H. Schlieder, *Dissertation TU Dresden* (2007)
- [36] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie, Kapitel 16.4: Perowskite* (1996) 3., überarbeitete und erweiterte Auflage, Teubner, 250-255
- [37] R.D. Shannon, *Acta Crystallographica A* 32 (1976) 751-767
- [38] W.E. Pickett, D.J. Singh, *Physical Review B* 53 (1996) 1146-1160
- [39] S. Satpathy, Z.S. Popović, F.R. Vukajlović, *Journal of Applied Physics* 79 (1996) 4555-4557
- [40] S. Satpathy, Z.S. Popović, F.R. Vukajlović, *Physical Review Letters*, 76 (1996) 960-963
- [41] A.R. West, *Solid State Chemistry and its Applications, Kapitel 14: Electronic Properties and Band Theory: Metals, Semiconductors, Inorganic Solids, Colour* (1984) John Wiley & Sons, 497-524
- [42] J. Maier, *Festkörper – Fehler und Funktion, Kapitel 1: Einleitung* (2000) Teubner, S. 19
- [43] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Strukturchemie – Prinzipien von Struktur und Reaktivität, Kapitel 7: Der feste Zustand* (2003) 3., durchgesehene Auflage, Walter de Gruyter, 300-303
-

- [44] J. Töpfer, J.B. Goodenough, *Journal of Solid State Chemistry* 130 (1997) 117-128
- [45] H.L. Yakel, *Acta Crystallographica* 8 (1955) 394-398
- [46] A. Wold, R.J. Arnott, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 9 (1959) 176-180
- [47] B.C. Tofield, W.R. Scott, *Journal of Solid State Chemistry* 10 (1974) 183-194
- [48] H.U. Anderson, *Solid State Ionics* 52 (1992) 33-41
- [49] Y. Takeda, K. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, N. Nakayama, Y. Bando, *Journal of Solid State Chemistry* 63 (1986) 237-249
- [50] M. Takano, T. Okita, N. Nakayama, Y. Takeda, O. Yamamoto, J.B. Goodenough, *Journal of Solid State Chemistry* 73 (1988) 140-150
- [51] H.U. Anderson, M.M. Nasrallah, B.K. Flandermeyer, A.K. Agarwal, *Journal of Solid State Chemistry* 56 (1985) 325-334
- [52] J.H. Kuo, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, *Journal of Solid State Chemistry* 87 (1990) 55-63
- [53] S.M. Plint, P.A. Connor, S. Tao, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics* 177 (2006) 2005-2008
- [54] J.A.M. van Roosmalen, J.P.P. Huijman, L. Plomp, *Solid State Ionics* 66 (1993) 279-284
- [55] F.W. Poulsen, *Solid State Ionics* 129 (2000) 145-162
- [56] C. Zener, *Physical Review* 82 (1951) 403-405
- [57] G.H. Jonker, J.H. van Santen, *Physica* 16 (1950) 337-349
- [58] J.H. van Santen, G.H. Jonker, *Physica* 16 (1950) 599-600
- [59] J.B. Goodenough, *Physical Review* 100 (1955) 564-573
- [60] J. Zhang, D.N. McIlroy, P.A. Dowben, S.H. Liou, R.F. Sabirianov, S.S. Jaswal, *Solid State Communications* 97 (1996) 39-44
- [61] K.H. Ahn, X.W. Wu, K. Liu, C.L. Chien, *Physical Review B* 54 (1996) 15299-15302
- [62] G.H. Jonker, *Physica* 20 (1954) 1118-1122
- [63] E. Banks, N. Tashima, *Journal of Applied Physics* 41 (1970) 1186-1187
- [64] S.J.F. Byrnes, *Graduate School Paper* (2008) University of California at Berkeley
- [65] R. Raffaele, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, P.E. Parris, *Physical Review Letters* 65 (1990) 1383-1386
- [66] T. Saitoh, A.E. Bocquet, T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, M. Takano, *Physical Review B* 51 (1995) 13942-13951
- [67] K. Kakinuma, S. Machida, K. Horiuchi, S. Hasunuma, H. Yamamura, T. Atake, *Solid State Ionics* 177 (2006) 2159-2164
- [68] R. Holze, *Leitfaden der Elektrochemie, Kapitel 3.4: Struktur und Dynamik elektrochemischer Phasengrenzen* (1998) Teubner-Verlag, 153-169
- [69] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie, Kapitel 29: Dynamische Elektrochemie* (2001) 3., korrigierte Auflage, Wiley-VCH, 951-961
- [70] J.R. Fergus, *Sensors and Actuators B* 122 (2007) 683-693
- [71] N. Miura, T. Raisen, G. Lu, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B* 47 (1998) 84-91
-

-
- [72] F.H. Garzon, R. Mukundan, E.L. Brosha, *Solid State Ionics* 136-137 (2000) 633-638
- [73] G. Lu, N. Miura, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B35-36* (1996) 130-135
- [74] U. Guth, J. Zosel, *Ionics* 10 (2004) 366-377
- [75] M. Siemons, Th. Weirich, J. Mayer, U. Simon, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 630 (2004) 2083-2089
- [76] P. Pramanik, *Bulletin of Material Science Vol. 19, No. 6* (1996) 957-961
- [77] A.B. Panda, A. Tarafdar, S. Sen, A. Pathak, P. Pramanik, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 3739-3744
- [78] L. Poul, S. Ammar, N. Jouini, F. Fievet, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26 (2003) 261-265
- [79] S. Vasseur, E. Duguet, J. Portier, G. Goglio, S. Mornet, E. Hadová, K. Knížek, M. Maryško, P. Veverka, E. Pollert, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 302 (2006) 315-320
- [80] T. Ahmad, K.V. Ramanujachary, S.E. Lofland, A.K. Ganguli, *Journal of Chemical Sciences Vol. 118, No. 6* (2006) 513-518
- [81] V. Uskoković, M. Drofenik, I. Ban, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 284 (2004) 294-302
- [82] S. Wohlrab, M. Weiss, H. Du, S. Kaskel, *Chemistry of Materials* 18 (2006) 4227-4230
- [83] M. Schwickardi, T. Johann, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3913-3919
- [84] C. Bergner, V. Vashook, S. Leoni, H. Langbein, *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 2053-2060
- [85] J. Kirchnerova, C. Tofan, D. Klavna, *Recent Research Developments in Solid State Ionics* 2 (2004) 1-32
- [86] Technisches Datenblatt NORIT AMERICAS, Inc.,
http://www.norit-americas.com/pdf/KB-G_rev4.pdf (abgerufen am 29.03.2011)
- [87] S. Wohlrab, M. Weiss, H. Du, S. Kaskel, *Chemistry of Materials* 18 (2006) 4227-4230
- [88] M. Knapp, C. Bähz, H. Ehrenberg, H. Fuess, *Journal of Synchrotron Radiation* 11 (2004) 328-340
- [89] M. Knapp, V. Joco, C. Bähz, H.H. Brecht, A. Berghäuser, H. Ehrenberg, H. von Seggern, H. Füss, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 521 (2004) 565-570
- [90] <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>
- [91] M. Bode, K. Teske, H. Ullmann, *GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium* 38 (1994) 495-500
- [92] R.E. Carter, W.L. Roth, *General electric report 63-RL-3479 M*, Nov. 1963
- [93] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Singh, *Adsorption by Powders and Porous Solids* (1999) Academic Press: London (zitiert aus: H. Althues, S. Kaskel, *Langmuir* 18 (2002) 7428-7435 [48])
-

- [94] V.R. Mastelaro, D.P.F. de Souza, R.A. Mesquita, *X-Ray Spectrometry* 31 (2002) 154-157
- [95] srdata.nist.gov/xps/ElmSpectralSrch.aspx?selEnergy=PE
- [96] D. Franke, *Diplomarbeit Technische Universität Dresden* (2006)
- [97] N. Miura, H. Kurosawa, M. Hasei, G. Lu, N. Yamazoe, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 1069-1073
- [98] N. Miura, G. Lu, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B* 52 (1998) 169-178
- [99] S. Zhuiykov, T. Ono, N. Yamazoe, M. Miura, *Solid State Ionics* 152-153 (2002) 801-807
- [100] N. Miura, S. Zhuiykov, T. Ono, M. Hasei, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B* 83 (2002) 222-229
- [101] S. Zhuiykov, T. Nakano, A. Kunimoto, N. Yamazoe, N. Miura, *Electrochemistry Communications* 3 (2001) 97-101
- [102] N.F. Szabo, P.K. Dutta, *Solid State Ionics* 171 (2004) 183-190
- [103] Y. Shimizu, H. Nishi, H. Suzuki, K. Maeda, *Sensors and Actuators B* 65, 1-3 (2000) 141-143
- [104] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy – Theory, Experiment, and Applications, Kapitel 4.3: Solid State Devices* (2005) Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., 282-296
- [105] F. Mauvy, C. Lalanne, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, H. Zhao, L. Huo, P. Stevens, *Journal of The Electrochemical Society* 153 (2006) A1547-A1553
- [106] I. Ruiz de Larramendi, N. Ortiz, R. López-Antón, J.I. Ruiz de Larramendi, *Journal of Power Sources* 171 (2007) 747-753
- [107] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy – Theory, Experiment, and Applications, Kapitel 1: Fundamental of Impedance Spectroscopy* (2005) Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., 1-26
- [108] M. Nadeem, M.J. Akhrar, A.Y. Khan, *Solid State Communications* 134 (2005) 431-436
- [109] L. Deleebeeck, J.L. Fournier, V. Birss, *Solid State Ionics* 181 (2010) 1229-1237
- [110] Y.-K. Lee, J.-Y. Kin, Y.-K. Lee, I. Kim, H.-S. Moon, J.-W. Park, C.P. Jacobson, S.J. Visco, *Journal of Power Sources* 115 (2003) 219-228
- [111] N. Ortiz-Vitoriano, I. Ruiz de Larramendi, J.I. Ruiz de Larramendi, M.I. Arriortua, T. Rojo, *Journal of Power Sources* 192 (2009) 63-69
- [112] S.P. Jiang, J.G. Love, J.P. Zhang, M. Hoang, Y. Ramprakash, A.E. Hughes, S.P.S. Badwal, *Solid State Ionics* 121 (1999) 1-10
- [113] H.-K. Lee, *Materials Chemistry and Physics* 77 (2002) 639-646
- [114] A. Mitterdorfer, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics* 111 (1998) 185-218
- [115] X.-M. Wang, C.-X. Li, C.-J. Li, G.-J. Yang, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 3152-3158

- [116] L. Martin-Carrón, R. Ramírez, C. Prieto, A. de Andrés, J. Sánchez-Benítez, M. García-Hernández, J.L. Martínez, *Journal of Alloys and Compounds* 323-324 (2001) 527-530
- [117] K.-P. Sandow, *Dissertation Universität Greifswald* (2002)
- [118] G. Korotcenkov, *Materials Science and Engineering R* 61 (2008) 1-39
- [119] G.Ch. Kostogloudis, P. Fertis, Ch. Ftikos, *Solid State Ionics* 118 (1999) 241-249
- [120] J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Naraya, T. Sasamoto, *Solid State Ionics* 49 (1991) 111-118
- [121] L. Pauling, *Über die Natur der chemischen Bindung, Kapitel 3: Der partielle Ionencharakter kovalenter Bindungen und die Elektronegativität der Atome* (1968) 3., verbesserte deutsche Auflage, Verlag Chemie, S. 89
- [122] J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Tagawa, M. Dokiya, H. Inaba, K. Naraya, T. Sasamoto, T. Hashimoto, *Solid State Ionics* 129 (2000) 163-177
- [123] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie, Kapitel 2.4: Der metallische Zustand* (2007) 7. Auflage, Walter de Gruyter, S. 185

Versicherung und Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Arbeit wurde an der Professur für Physikalische Chemie, Mess- und Sensortechnik der Technischen Universität Dresden unter wissenschaftlicher Betreuung von Prof. Dr. U. Guth im Zeitraum von Februar 2007 bis Juni 2011 angefertigt.

Es haben keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden.

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 23.02.2011 an.

Dresden, 05.03.2012

Daniela Franke

If you can make it through the night ...

T.S.