Energieforschungsprogramm

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung: Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung: Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

> Endbericht erstellt am 27/11/2019

Projekttitel: Seltenerdnickelate für zukünftige Energietechnologien (SENTECH)

Projektnummer: 853538

Ausschreibung	2. Ausschreibung Energieforschungsprogramm	
Projektstart	01/03/2016	
Projektende	31/08/2019	
Gesamtprojektdauer	42 Monate	
(in Monaten)		
	Montanuniversität Leoben - Lehrstuhl für Physikalische Chemie	
ProjektnehmerIn	(MUL); Zentrum für Elektronenmikroskopie Graz (ZFE);	
(Institution)	Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart (Projekt-	
	arbeiten auf eigene Kosten, siehe Kooperationsabkommen) (MPI)	
AnsprechpartnerIn	Assoz.Prof. DI Dr. Edith Bucher	
Postadresse	Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Physikalische Chemie	
1 03(d016336	Franz-Josef-Straße 18, 8700 Leoben	
Telefon	+43 3842 402 4813	
Fax	+43 3842 402 4802	
E-mail	edith.bucher@unileoben.ac.at	
Website	https://physchem.unileoben.ac.at/	

SENTECH – Seltenerdnickelate für zukünftige Energietechnologien

AutorInnen: Edith Bucher, Andreas Egger, Christian Berger, Werner Sitte (MUL) Judith Lammer, Werner Grogger (ZFE) Rotraut Merkle, Joachim Maier (MPI)

1 Inhaltsverzeichnis

1	In	Inhaltsverzeichnis		
2	Ei	nleitung	6	
3	In	haltliche Darstellung	7	
4	Er	Ergebnisse und Schlussfolgerungen		
,	4.1	Projektmanagement (AP1)	8	
	4.2	Präparation und Charakterisierung ausgewählter Seltenerdnickelate (AP2)	9	
	4.3	Masse- und Ladungstransporteigenschaften von Seltenerdnickelaten (AP3)	17	
	4.4	Sauerstoff- und Protonenaustausch ausgewählter Seltenerdnickelate (AP4)	19	
	4.5	Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Seltenerdnickelaten (AP5)	23	
	4.6	Struktur-Eigenschaftsbeziehungen	30	
5	Αι	usblick und Empfehlungen	32	
6	Lit	teraturverzeichnis	32	
7	Ar	hang	33	
	7.1	Präsentationen im Rahmen von nationalen und internationalen Konferenzen	33	
	7.2	Publikationen in internationalen referierten Zeitschriften	34	
8	Ko	ontaktdaten	35	

2 Einleitung

Oxidkeramiken mit hoher Sauerstoff- und Wasserstoffionenleitfähigkeit, hoher elektronischer Leitfähigkeit und hoher katalytischer Aktivität bieten eine Reihe von zukünftigen Anwendungsmöglichkeiten im Energiebereich, wie z.B. Elektroden in Hochtemperaturbrennstoff- und -elektrolysezellen, keramische Membranen zur selektiven Sauerstoff- oder Wasserstofftrennung, elektrochemische Sauerstoff- bzw. Wasserstoffsensoren und heterogene Katalysatoren. Seltenerdnickelate $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ (A = La, Pr, Nd etc.; B = Ni, Fe; n = 1,2,3 etc.) besitzen eine der höchsten derzeit bekannten Diffusivitäten und ionischen Leitfähigkeiten für Sauerstoff bei gleichzeitiger guter elektronischer Leitfähigkeit. Durch Substitution dieser Verbindungen auf dem A- und B-Gitterplatz bietet sich die Möglichkeit, deren Materialeigenschaften gezielt zu variieren. Bedingung hierfür ist allerdings ein tiefergehendes Verständnis der Masse- und Ladungstransporteigenschaften, Defektchemie und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der neuen Verbindungen, welche noch wenig erforscht sind. Besonders über die vermutete Protonenleitfähigkeit in diesen Materialien gibt es kaum Untersuchungen.

gegenständlichen Projekt wurden auf Basis strukturchemischer Überlegungen Im neue Zusammensetzungen von A- und B-Platz vielversprechende substituierten Seltenerdnickelaten hergestellt und hinsichtlich Struktur-Eigenschaftsbeziehungen charakterisiert. MUL konzentrierte sich dabei auf die Synthese der Materialien und deren Charakterisierung hinsichtlich Phasenreinheit, Sauerstoffnichtstöchiometrie, Sauerstoffaustauschkinetik und ionischer bzw. elektronischer Leitfähigkeit. MPI ergänzte diese Aktivitäten um die experimentelle Bestimmung der Sauerstoff- bzw. Wasserstoffaustauscheigenschaften an Dünnschichtelektroden und die Aufklärung der zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen. Die gemeinsam erarbeiteten Ergebnisse von MUL und MPI flossen in die Erstellung von defektchemischen Modellen für die neuen Materialien ein, wobei neben den elektronischen Spezies und Sauerstoffdefekten erstmals auch Wasserstoffdefekte berücksichtigt wurden. Das ZFE ermöglichte die Korrelation der von MUL und MPI untersuchten Masse- und Ladungstransporteigenschaften mit den mikrostrukturellen Eigenschaften durch begleitende Analysen mittels hochauflösender Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM). Unter anderem wurden im Rahmen dieser Arbeiten erstmals in situ Heizexperimente im TEM zur Aufklärung von atomaren Strukturänderungen durch Veränderung des Sauerstoffgehalts an neuen Seltenerdnickelaten durchgeführt. Als Ergebnis des Projekts liegt nun eine Wissensbasis vor, welche es zukünftig ermöglicht, die Wirkungsweise von gezielter Substitution auf Struktur- und Transporteigenschaften von Seltenerdnickelaten vorherzusagen und neue Materialien für zukünftige Anwendungen im Energiebereich zu entwickeln.

3 Inhaltliche Darstellung

Die Arbeiten im Projekt SENTECH gliederten sich in fünf thematisch verknüpfte Arbeitspakete. <u>AP1 (Projektmanagement)</u> umfasste das rechtliche, finanzielle und administrative Management des Projekts, die Überwachung des Projektfortschrittes, die Festlegung der Vorgangsweise bei Abweichungen vom Projektplan, Dissemination der Ergebnisse, und Risikomanagement. Diese Tätigkeiten wurden von der Projektleiterin mit Unterstützung der Partner durchgeführt.

Die Ziele von AP2 (Präparation und Charakterisierung ausgewählter Seltenerdnickelate) die Präparation und Basischarakterisierung von neuen konzentrierten sich auf Seltenerdnickelaten und –ferraten aus der Ruddlesden-Popper Reihe $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$. Neben den unsubstituierten Verbindungen wurden vor allem teilsubstituierte Nickelate (A- und/oder B-Platz) und in geringerem Umfang substituierte Ferrate (A-Platz) präpariert. Darauf folgte die Charakterisierung von grundlegenden Materialeigenschaften der Pulver sowie daraus hergestellter Sinterkörper. Als Synthesemethoden zur Herstellung von Keramikpulvern kamen Verbrennungs- bzw. Sol-Gel-Methoden (Glycin-Nitrat, Zitronensäure-EDTA) zum Einsatz. Die Kristallstruktur und Phasenreinheit wurde mittels Röntgenbeugungsmessungen (inkl. Rietveld-Analyse) untersucht. Vor und nach entsprechenden Mahl- und Kalzinierschritten erfolgte die Partikelgrößenanalyse mittels Laserbeugung. Sintereigenschaften und thermische Ausdehnungskoeffizienten wurden im Dilatometer untersucht. Die thermische Analyse mittels dynamischer Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie gab Aufschluss über eventuelle Phasenumwandlungen und die Sauerstoffnichtstöchiometrie.

Der Schwerpunkt von AP3 (Masse- und Ladungstransporteigenschaften von Seltenerdnickelaten) lag auf der Bestimmung von elektronischen und ionischen Transporteigenschaften von Seltenerdnickelaten als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks. Die Untersuchung der Sauerstoffaustauschkinetik erfolgte anhand von Oberflächenaustauschkoeffizienten (k_{chem}, k*) und Diffusionskoeffizienten (D_{chem}, D*) von Sauerstoff. Weiterführende Auswertungen (Umrechnung zwischen k_{chem} und k* bzw. D_{chem} und D*, Korrelation von k* und D*, Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit, Erstellung defektchemischer Modelle) erfolgten auf Basis der in AP2 gemessenen Daten zur Sauerstoffnichtstöchiometrie als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks. Analoge Untersuchungen wurden zur Bestimmung der Wasseraufnahme ausgewählter neuer Seltenerdnickelate bzw. -ferrate in befeuchteter Atmosphäre durchgeführt. Aus experimentell bestimmten Daten zur Sauerstoffnichtstöchiometrie von Ruddlesden-Popper Phasen erster und dritter Ordnung wurden partielle molare Enthalpien und Entropien von Sauerstoff bestimmt. Für die Ruddlesden-Popper Phasen erster Ordnung wurde eine defektchemische Modellierung mittels "first order correction" vorgenommen.

In <u>AP 4 (Sauerstoff- und Protonenaustausch ausgewählter Seltenerdnickelate)</u> wurden die Sauerstoffaustauscheigenschaften und –mechanismen ausgewählter Seltenerdnickelate untersucht. Durch Pulsed Laser Deposition (PLD) wurden phasenreine dichte Dünnfilme

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

verschiedener Nickelate auf YSZ-Einkristallsubstraten hergestellt. Nach der Basischarakterisierung wurden aus den Dünnfilmen Mikroelektroden mit verschiedenen Durchmessern präpariert. Mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) wurden die Oberflächenaustauschkoeffizienten von Sauerstoff k^q als Funktion von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck bestimmt. Die Aktivierungsenergien von k^q, sowie die Art der Sauerstoffspezies im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Sauerstoffreduktion wurden untersucht.

Die Ziele von <u>AP 5 (Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Seltenerdnickelaten)</u> lagen in der Charakterisierung ausgewählter Seltenerdnickelate und –ferrate mittels TEM/STEM mit hoher lateraler Auflösung. Für die Bestimmung der Zusammensetzung kamen energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) zum Einsatz. Die Kristallstruktur wurde durch Elektronenbeugungsmethoden (SAED und CBED) untersucht. Zur Abbildung von Strukturdefekten (z.B. Stapelfehler) im Kristallgitter der untersuchten Materialien wurden HAADF-STEM-Analysen in atomarer Hochauflösung durchgeführt. Ordnungsprozesse im Sauerstoff- und Kationenuntergitter konnten im TEM durch Elektronenbeugung, EDXS und atomare Hochauflösung dargestellt werden. Unterstützt wurde die Interpretation der Daten durch Simulationen (HR-TEM/STEM, Beugung). Weiters wurden *in situ* Heizversuche im TEM bei atomarer Auflösung durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen ermöglichten unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus AP 2-4 die Ableitung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen.

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

4.1 Projektmanagement (AP1)

Halbjährliche Projektmeetings wurden abwechselnd bei den Partnerinstitutionen abgehalten. Über die gesamte Projektlaufzeit wurden acht Meetings in Leoben, Graz und Stuttgart durchgeführt. Alle Meilensteine im Projekt wurden erreicht und alle Deliverables geliefert. Am Projekt-SharePoint sind sämtliche Unterlagen zum Projekt (Protokolle der Projektmeetings, Präsentationen, Probentabellen, Deliverables etc.) für alle ProjektmitarbeiterInnen auch nach Ende des Projektes verfügbar.

Forschungsergebnisse aus dem Projekt wurden bei zahlreichen nationalen und internationalen Konferenzen in Form von Vorträgen und Postern präsentiert. Zwei Publikationen in internationalen referierten Zeitschriften sind bereits erschienen [1,2]. Eine Publikation in einer internationalen referierten Zeitschrift befindet sich derzeit in der Begutachtungsphase [3] und drei weitere Publikationen sind in Vorbereitung.

An der MUL wurden im Rahmen von zwei abgeschlossenen Dissertationen (N. Schrödl, C. Berger) und einer abgeschlossenen Masterarbeit (A.T. Strasser) Arbeiten aus dem Projekt SENTECH durchgeführt. Am ZFE wurden im Rahmen einer laufenden Dissertation (J. Lammer) Arbeiten aus dem Projekt SENTECH durchgeführt.

4.2 Präparation und Charakterisierung ausgewählter Seltenerdnickelate (AP2)

Umfangreiche Arbeiten Präparation Basischarakterisierung zur und von neuen Seltenerdnickelaten -ferraten Ruddlesden-Popper(RP)-Reihe und der $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ (A = La, Pr, Bi, Sr, Ba; B = Ni, Co, Fe; n = 1, 2, 3) wurden durchgeführt. Neben den unsubstituierten Verbindungen wurden vor allem teilsubstituierte Nickelate und Ferrate (Aund/oder B-Platz) präpariert. Durch die umfassende Charakterisierung grundlegender Materialeigenschaften der Pulver sowie daraus hergestellter Sinterkörper, wurden umfangreiche Daten erhalten, welche im weiteren Verlauf des Projektes in die Analyse von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (siehe AP 5) eingeflossen sind.

Im Rahmen des Projektes wurden zahlreiche neue <u>Seltenerdnickelate</u> (Ruddlesden-Popper Phasen 1. und 3. Ordnung) hergestellt, wie z.B. $Pr_2Ni_{0.9}Co_{0.1}O_{4+\delta}$, $La_2Ni_{0.9}Co_{0.1}O_{4+\delta}$, $La_{1.2}Pr_{0.8}NiO_{4+\delta}$, $Pr_{1.9}Bi_{0.1}NiO_{4+\delta}$, $Pr_{1.5}Bi_{0.5}NiO_{4+\delta}$, $Pr_{1.0}Bi_{1.0}NiO_{4+\delta}$, $Pr_4Ni_3O_{10\pm\delta}$, $Pr_4Ni_{2.7}Co_{0.3}O_{10-\delta}$. Zusätzlich wurden neue <u>Seltenerdferrate</u> synthetisiert, da für diese Verbindungen auf Basis von Überlegungen zu den Struktur-Eigenschaftsbeziehungen eine höhere Tendenz zur Protonenaufnahme erwartet wird. Ruddlesden-Popper Phasen 1. und 2. Ordnung, wie z.B. LaSrFeO₄, La_{0.75}Sr_{1.25}FeO₄, La₂BaFe₂O₇, La_{1.85}Ba_{1.15}Fe₂O₇ und La_{1.90}Ba_{1.10}Fe₂O₇ konnten phasenrein hergestellt werden.

Für die Präparation der neuen Verbindungen kamen zum Teil bereits bekannte Synthesemethoden (Glycin-Nitrat-Prozess, Solid-State-Route) zum Einsatz. Für die Herstellung von größeren Mengen phasenreiner Produkte wurde eine <u>neue Gefriertrocknungs-</u> <u>methode</u> auf Basis von Acetat-Lösungen entwickelt. Dieser Prozess umfasst die Herstellung und genaue Gehaltsbestimmung von Metallacetat-Lösungen (M=Pr, Bi, Ni, Co, etc.), die Mischung im stöchiometrischen Verhältnis, Schockfrieren in flüssigem Stickstoff, und die Sublimation des Eises bei niedrigem Druck. Der dadurch gewonnene Acetat-Precursor wird durch Kalzinieren an Luft in die komplexen Oxide überführt. Am Beispiel der Verbindungen Pr₂NiO_{4+δ} und Pr₂Ni_{0.9}Co_{0.1}O_{4+δ} konnte gezeigt werden, dass die Methode qualitativ hochwertige, phasenreine Produkte liefert.

Weiters wurde ein <u>Zitronensäure-EDTA Syntheseverfahren</u> eingeführt, welches ebenfalls sehr gute Ergebnisse für die Präparation von größeren Mengen phasenreiner Produkte lieferte. Dabei werden stöchiometrische Mengen der entsprechenden Metallnitrate (M=Pr, La, Ni, Co, etc.) in Wasser gelöst und anschließend Zitronensäure und EDTA zugegeben. Nach Zugabe von Ammoniaklösung zur Einstellung des pH-Werts wird die Temperatur langsam erhöht, um Wasser zu verdampfen und ein Gel zu bilden. Bei ca. 500°C erfolgt die Entzündung des Gels und die Umsetzung zur Rohasche, welche durch Kalzinieren an Luft in die gewünschten Oxide überführt wird.

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Die hergestellten neuen Seltenerdnickelate und –ferrate wurden mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Rasterelektronenmikroskopie mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX), Präzisionsthermogravimetrie (TG), Differenzkalorimetrie (DSC) und Dilatometrie (DIL) untersucht. Die Kristallstrukturanalyse mittels Rietveld-Verfeinerung der XRD-Daten erlaubte die Bestimmung der Gitterkonstanten und Atompositionen. Für den Fall, dass geringe Mengen an Zweitphasen in den Proben vorhanden waren, wurden Art und Mengenanteile dieser Phasen bestimmt. Mittels REM-EDX wurde die Mikrostruktur von gesinterten und thermisch geätzten Proben, sowie die chemische Zusammensetzung analysiert.

Mittels Thermogravimetrie wurde die Phasenstabilität von unsubstituierten sowie von neuen A- und B-Platz substituierten Seltenerdnickelaten an Luft bei 20-900°C überprüft. Weitere Tests zur Phasenstabilität wurden durch Auslagerung von Proben im Temperaturbereich 600-1000°C und anschließende Charakterisierung mittels XRD durchgeführt.

Gesinterte Pulver der neuen Seltenerdnickelate wurden mittels Differenzkalorimetrie (DSC) in reinem Ar auf Phasenumwandlungen untersucht. Dabei wurde u.a. der Übergang von der orthorhombischen in die tetragonale Strukturmodifikation der K₂NiF₄-Phase von Pr₂Ni_{0.9}Co_{0.1}O_{4+δ} beobachtet, welcher bereits für Pr₂NiO_{4+δ} bei 400-500°C in der Literatur beschrieben wurde [4].



Abb. AP2-1: Diffraktogramm von $Pr_2Ni_{0.9}Co_{0.1}O_{4+\delta}$ und Ergebnis der Kristallstrukturanalyse.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abb. AP2-2: Diffraktogramm von $Pr_{1.9}Bi_{0.1}NiO_{4+\delta}$, $Pr_{1.5}Bi_{0.5}NiO_{4+\delta}$, und $Pr_{1.0}Bi_{1.0}NiO_{4+\delta}$. In den Verbindungen mit x_{Bi} >0.1 wurden nennenswerte Anteile von Zweitphasen identifiziert.



Abb. AP2-3: (links) Thermogravimetrie an verschiedenen unsubstituierten Nickelaten bei $pO_2=0.2$ bar; die Instabilität von $Pr_2NiO_{4+\delta}$ äußert sich durch die irreversible Massenzunahme bei T>750°C; (rechts) Messung über 3 Heiz- und Kühlzyklen an $Pr_2NiO_{4+\delta}$.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abb. AP2-4: Thermogravimetrie an neuen Nickelaten in drei Heiz- und Kühlzyklen bei pO₂=0.2 bar; (links) Pr_{1.9}Bi_{0.1}NiO_{4+δ}, instabil an Luft bei T>750°C; (rechts) Pr₂Ni_{0.9}Co_{0.1}O_{4+δ}, instabil an Luft bei T>700°C.



Abb. AP2-5: XRD Messreihe zur Phasenstabilität von Pr₂NiO₄₊₈; Proben wurden bei den genannten Temperaturen für 6 h an Luft ausgelagert und anschließend mit XRD untersucht. Erste Zweitphasen treten bei 700°C auf (PrNiO₃), Pr₄Ni₃O₁₀ und Pr₆O₁₁ entstehen ab 900°C; bei 1000°C erfolgt keine Zersetzung mehr. Anm.: NiO war bereits im Ausgangspulver vorhanden und weist daher nicht auf eine Bildung von Zweitphasen während der Auslagerung hin.

Zur Optimierung des Sinterprozesses, welche für die Herstellung dichter Proben für AP3 und AP4 unbedingte Voraussetzung ist, wurden Sinterkurven von Pulvern der neuen Seltenerdnickelate und -ferrate mittels Dilatometrie (DIL) aufgenommen. Für die Bestimmung der optimalen Sintertemperatur wurde einerseits die im Dilatometer beobachtete Temperatur der maximalen Verdichtung, andererseits aber auch die Stabilität der Verbindungen laut Phasendiagramm (wenn verfügbar) berücksichtigt. Mit den optimierten Sinterprogrammen wurden dicht gesinterte Proben für die Untersuchungen in AP 3-5 hergestellt.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abb. AP2-6: (links) Sinterkurve von Pr₂Ni_{0.9}Co_{0.1}O_{4+δ} an Luft; Die stärkste Verdichtung tritt bei 1120°C auf. (rechts) Phasendiagramm von Pr₂NiO_{4+δ} [5] als Richtlinie für die Stabilität von substituierten Pr₂NiO_{4+δ}-Verbindungen.

Im Laufe des Projektes wurden an der MUL erstmals Ruddlesden-Popper-Phasen 3. Ordnung A₄B₃O₁₀ (A = Pr; B = Ni, Co) phasenrein hergestellt. Besonders hervorzuheben ist, dass durch die Entwicklung eines speziellen mehrstufigen Sinterprogramms eine gesinterte Probe der Verbindung Pr₄Ni_{2.7}Co_{0.3}O_{10-δ} mit sehr hoher relativer Dichte erhalten werden konnte. Dies war zuvor weder mit den aus der Literatur bekannten konventionellen Verdichtungs- und Sintermethoden, noch mit speziellen Verfahren (Spark-Plasma Sintering) möglich. Zwei neue Seltenerdnickelate vom K₂NiF₄-Typ mit Bi-Substitution am A-Gitterplatz, La_{1.65}Sr_{0.25}Bi_{0.1}NiO_{4+δ}, konnten durch die Ko-Substitution mit Sr ebenfalls erstmals einphasig präpariert werden.

Die Ruddlesden-Popper-Phase 3. Ordnung Pr₄Ni₃O_{10±δ} (PNO43) wurde durch die Festkörperreaktion zwischen Praseodymoxid und Nickeloxid, sowie alternativ über den Glycin-Nitrat-Prozess hergestellt. Die Phasenzusammensetzung wurde jeweils mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) und Rietveld-Verfeinerung ermittelt. Der höchste Anteil an PNO43 Hauptphase (94 m%) konnte durch die Festkörpersynthese erzielt werden. Da bei diesem Material mit herkömmlichen Sintermethoden nur unzureichende Dichten erreicht werden können, wurde das Pulver dem Max-Planck-Institut für Festkörperforschung zur Verdichtung mittels Spark-Plasma-Sintering (SPS) übergeben. Trotz SPS konnten für PNO43 aber nur Dichten unter 83% der theoretischen Dichte erreicht werden.

Zur Verbesserung der Sintereigenschaften von Pr₄Ni₃O_{10±δ} (PNO43), sowie zur Untersuchung des Einflusses einer B-seitigen Substituierung auf die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen, wurde die Ruddlesden-Popper-Phase 3. Ordnung $Pr_4Ni_{2.7}Co_{0.3}O_{10-\delta}$ (PNCO43) hergestellt. Glycin-Nitrat-Synthese PNCO43 wurde sowohl über die als auch mittels Gefriertrocknungsmethode erfolgreich präpariert. Aus den Diffraktogrammen des einphasigen PNCO43-Pulvers konnten Gitterkonstanten und Raumgruppe sowie die Atompositionen PNCO43 kristallisiert ermittelt werden. in der monoklinen Raumgruppe P2₁/a

(Raumgruppennummer 14). Durch ein im Projekt entwickeltes mehrstufiges Temperaturprogramm wurde ein Sinterkörper mit 100% PNCO43-Phase bei einer relativen Dichte von 88% erhalten.



Abb. AP2-7: Diffraktogramm von PNCO43; Die blauen Kreise stellen die Messdaten, die rote Linie das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung und die graue Linie die Differenz zwischen gemessenen und berechneten Daten dar. Inset: Darstellung der Einheitszelle.

Um die Phasenstabilität des PNCO43-Pulvers zu untersuchen, wurden thermogravimetrische Analysen durchgeführt. In reinem Argon wird die PNCO43-Phase ab ca. 800°C instabil, was sich in einem starken, irreversiblen Massenverlust äußert. In 20% O₂/80% Ar zeigte die Probe bei 20<T/°C<900 eine reversible Sauerstoffabgabe bzw. -aufnahme. Daraus kann geschlossen werden, dass PNCO43 in diesem Temperaturbereich unter 20% O₂-Atmosphäre grundsätzlich stabil ist. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) deutete analog zur TGA darauf hin, dass PNCO43 in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bis 1000°C stabil ist. Die Umwandlung (Phasenzersetzung) von PNCO43 in die Ruddlesden-Popper Phase 1. Ordnung und Praseodymoxid findet in 20% O₂/80% Ar zwischen 1000°C und 1200°C statt.

Die Bi- und Sr-ko-substituierten Seltenerdnickelate La_{1.65}Sr_{0.25}Bi_{0.1}NiO_{4+δ} (LSBNO16502501) und Pr_{1.65}Sr_{0.25}Bi_{0.1}NiO_{4+δ} (PSBNO16502501) wurden über die Zitronensäure-EDTA Syntheseroute hergestellt. Die dabei entstandene Asche wurde jeweils in einem mehrstufigen Temperaturprogramm kalziniert. Anschließend wurde das Pulver mittels XRD auf seine Phasenzusammensetzung hin geprüft. Mittels Rietveld-Verfeinerung wurden Gitterkonstanten, Raumgruppe, sowie die Röntgendichte bestimmt. Neben der Hauptphase wurde in LSBNO16502501 ein sehr geringer Anteil (1 m%) der Nebenphase (La,Bi)₃O_{4.5} nachgewiesen. PSBNO16502501 zeigt neben der Hauptphase 5 m% (Pr,Bi)O_{1.5} und 3 m% NiO. In ersten Sinterversuchen wurden Proben mit einer relativen Dichte von 91% (LSBNO16502501) bzw. 93% (PSBNO16502501) erhalten. Hier bedarf es weiterer Optimierungsschritte um die für Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen nötige relative Dichte von über 95% zu erreichen.

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abb. AP2-8: Diffraktogramme von LSBNO16502501 (links) und PSBNO16502501 (rechts). Die blauen Kreise stellen die Messdaten und die roten Linien das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung dar. Insets: Darstellungen der Einheitszelle.

Die Phasenstabilität von LSBNO16502501 und PSBNO16502501 wurde mittels TGA in 20% O₂/80% Ar untersucht. Es wurde jeweils eine reversible Sauerstoffabgabe und –aufnahme bei 20<T/°C<900 beobachtet, welche auf die Phasenstabilität beider Verbindungen in diesem Temperaturbereich hindeutet. Besonders interessant ist, dass PSBNO16502501 im Gegensatz zur unsubstituierten Verbindung $Pr_2NiO_{4+\delta}$ (PNO) keine Phasenzersetzung im Temperaturbereich 750<T/°C<900 zeigt. Somit konnte durch die gezielte Substitution mit Bi und Sr am A-Platz die A₂BO₄-Phase stabilisiert werden.



Abb. AP2-9: Massenänderung von PSBNO16502501 (links) und PNO (rechts) als Funktion der Temperatur. Die irreversible Massenzunahme von PNO bei T>750°C zeigt die Phaseninstabilität (Phasenzersetzung), welche bei PSBNO16502501 nicht auftritt.

Da PNO und PNCO an Luft bei Temperaturen über 700-750°C nicht stabil sind (Phasenzersetzung, siehe oben), wurde das La-substituierte Praseodymnickelat La_{1.2}Pr_{0.8}NiO_{4+δ} (LPNO128) und die Pr-freie, Co-substituierte Verbindung La₂Ni_{0.9}Co_{0.1}O_{4+δ} (LNCO – als Pr-freies Analogon zu PNCO) hergestellt. Beide Verbindungen konnten Seite 15 von 35

phasenrein hergestellt werden und wurden hinsichtlich Kristallstruktur, Sauerstoffnichtstöchiometrie, Sauerstoffaustauscheigenschaften und elektronischer Leitfähigkeit charakterisiert. Beide Materialien zeigen bis 900°C keine Phaseninstabilität (Phasenzersetzung).

Seltenerdnickelaten wurden neue Seltenerdferrate Neben den aus der Reihe (La,Ba,Ca)_xFe_yO_z hergestellt, da sich im Laufe des Projektes herausstellte, dass bei Seltenerdferraten eine stärkere Tendenz zur Protonenaufnahme zu erwarten ist. Die Ruddlesden-Popper Phasen 1. Ordnung LaCaFeO₄, LaBaFeO₄, La_{1.75}Ba_{0.25}FeO₄ und La_{0.75}Ba_{1.25}FeO₄, sowie die Ruddlesden-Popper Phasen 3. Ordnung La₃BaFe₃O₁₀ und LaBa₃Fe₃O₁₀ konnten nicht phasenrein synthetisiert werden. Die Verbindungen La₂BaFe₂O₇, La_{1.85}Ba_{1.15}Fe₂O₇ und La_{1.90}Ba_{1.10}Fe₂O₇ (Ruddlesden-Popper Phasen 2. Ordnung) wurden hingegen in einphasiger Form erhalten und mittels XRD und Rietveld-Verfeinerung ausführlich hinsichtlich ihrer Kristallstruktur charakterisiert. Die Proben wurden an die Partner MPI bzw. ZFE für weiterführende umfangreiche Analysen übergeben (siehe Ergebnisse im Abschnitt AP4-Untersuchungen zur Protonenaufnahmen bzw. AP5-Elektronenmikroskopische Charakterisierung).



Abb. AP2-10: Gemessenes Diffraktogramm (Punkte) mit Rietveld-Verfeinerung (rote Linie) und Differenzplot (graue Linie) des phasenreinen, kalzinierten La₂BaFe₂O₇- Pulvers als Beispiel für eine Ruddlesden-Popper Phase 2. Ordnung.

4.3 Masse- und Ladungstransporteigenschaften von Seltenerdnickelaten (AP3)

PNO und PNCO wurden in Gasmischungen mit verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken mittels Thermogravimetrie hinsichtlich ihrer Sauerstoffnichtstöchiometrie untersucht. Ein Knick in den jeweiligen Kurven ist auf einen Strukturübergang von der orthorhombischen Niedertemperaturmodifikation zur tetragonalen Hochtemperaturmodifikation zurückzuführen, der bei PNCO im Vergleich zu PNO um ca. 50°C zu höheren Temperaturen verschoben ist. Die Absolutstöchiometrie von PNO bzw. PNCO wurde durch Reduktion in 8% H₂ zu Ni bzw. Ni/Co und Pr_2O_3 bestimmt. PNO und PNCO zeigen bei 600°C unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck denselben Absolutwert von δ .



Abb. AP3-1: Sauerstoffnichtstöchiometrie von PNO und PNCO als Funktion der Temperatur für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke.

Thermogravimetrische Messungen zur Protonenaufnahme wurden so durchgeführt, dass die Sauerstoffstöchiometrie von PNO bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Sauerstoffpartialdruck nach Einstellen des Gleichgewichts gemessen und anschließend der Wasserpartialdruck erhöht wurde. Die beobachteten Gewichtsänderungen waren extrem klein und lagen im Bereich der Messunsicherheit der Methode, was auf eine sehr geringe Tendenz zur Protonenaufnahme von PNO schließen lässt.

Die Sauerstoffnichtstöchiometrie von PNCO43 wurde in Gasmischungen mit verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken mittels Thermogravimetrie gemessen. Auffällig ist der Strukturübergang (Stufe in der Kurve δ vs. T), welcher sich mit abnehmendem pO₂ zu tieferen Temperaturen verschiebt und sich je nach pO₂ über einen relativ breiten Temperaturbereich von 50-100°C erstrecken kann. Hochtemperatur-XRD-Messungen konnten belegen, dass es sich bei der Phase mit kleinerer Sauerstoffnichtstöchiometrie (low- δ Phase) um eine monokline Modifikation handelt und dass nach der Strukturumwandlung ein Gemisch aus monokliner und tetragonaler Phase vorliegt.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Die elektronische Leitfähigkeit σ_e und der chemische Oberflächenaustauschkoeffizient k_{chem}, sowie Traceroberflächenaustausch- (k*) und –diffusionskoeffizient (D*) ausgewählter Seltenerdnickelate wurden als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks gemessen. Durch die thermogravimetrische Bestimmung der Sauerstoffnichtstöchiometrie (δ) als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffpartialdruckes konnte der thermodynamische Faktor (γ_0) bestimmt werden. Mithilfe dieses Faktors wurde der in diesem Fall experimentell schwer zugängliche chemische Diffusionskoeffizient (D_{chem}) berechnet. ¹⁸O/¹⁶O Sauerstoffaustauschmessungen mittels Sekundärionenmassenspektroskopie-Isotopenaustauschtiefenprofil Methode (SIMS-IEDP) wurden an Bulkproben durchgeführt. Diese Messungen erlaubten die Bestimmung des Tracer-Austauschkoeffizienten k* und des Tracer-Diffusionskoeffizienten D* für Sauerstoff. Die ionische Leitfähigkeit wurde über die Nernst-Einstein Beziehung erhalten. Die Messdaten wurden im weiteren Projektverlauf für die Ableitung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen verwendet.

Die Parameter σ_e und k_{chem} von PNO und PNCO wurden als Funktion der Temperatur (600-800°C) bei geringen Sauerstoffpartialdrücken (1×10⁻³ – 1.5×10⁻³ bar) mittels dc-Leitfähigkeitsbzw. dc-Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen bestimmt. Sauerstoffaustauschmessungen mit ¹⁸O ermöglichten die Bestimmung von k* und D* bei Temperaturen zwischen 400°C und 650°C. Beide Methoden zeigen in guter Übereinstimmung, dass der Oberflächenaustauschkoeffizient (k_{chem} bzw. k*) von PNCO im Vergleich zu PNO durch die Substitution von Ni mit geringen Mengen an Co vor allem bei niedrigeren Temperaturen (T≤600°C) signifikant erhöht wird. Die Daten zur Sauerstoffstöchiometrie von PNO und PNCO (s.o.) erlaubten die Bestimmung des thermodynamischen Faktors (γ_O), sowie die Berechnung des chemischen Diffusionskoeffizienten (D_{chem}) und der ionischen Leitfähigkeit (σ_{ion}).



Abb. AP3-2: Elektronische Leitfähigkeiten (links) und chemische Oberflächenaustauschkoeffizienten (rechts) von PNO und PNCO als Funktion der Temperatur.

Wie im sich im Laufe des Projektes herausstellte, kommt es in PNO und ähnlichen Seltenerdnickelaten nur zu einer sehr geringen Protonenaufnahme. Basierend auf defektchemischen Überlegungen und neuen Erkenntnissen zu den Struktur-Eigenschaftsbeziehungen wurde eine Strategie zur Optimierung der Protonenaufnahme im Seite 18 von 35

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

PNO-System entwickelt. Durch die Substitution des Pr durch La und des Ni durch Fe sollte die Tendenz zur Protonenaufnahme steigen. Um diesen Effekt weiter zu verstärken kann Sr am A-Platz des A₂BO₄-Systems zudotiert werden. Daher wurden im weiteren Verlauf des Projektes zusätzlich Seltenerdferrate aus der Ruddlesden-Popper Reihe A_{n+1}B_nO_{3n+1} (A = La, Sr, Ba; B = Fe; n = 1, 2) synthetisiert und hinsichtlich Protonenaufnahme charakterisiert, um weitere vielversprechende Zusammensetzungen zu identifizieren. Es zeigte sich, dass durch geeignete Substitution am A- bzw. B-Platz die Protonenaufnahme in Ruddlesden-Popper Phasen 1. Ordnung deutlich erhöht werden kann.

Aus Literaturdaten ist bekannt, dass Ba-dotierte Verbindungen, bedingte durch ihre höhere Basizität, stärker zur Protonenaufnahme tendieren [6,7]. Verschiedene Verbindung aus der Reihe (La,Ba)₃Fe₂O₇ (Ruddlesden-Popper Phasen 2. Ordnung) wurden synthetisiert und die Protonenaufnahme mittels Thermogravimetrie untersucht. Es zeigte sich, dass das Ausmaß der Hydratisierung mit steigendem (Ba,Sr)/La-Verhältnis und steigendem A/B-Verhältnis zunimmt. Weiters ist für Verbindungen mit Sauerstoffdefizit eine höhere Hydratisierung zu erwarten als für Verbindungen mit Sauerstoffüberschuss.

4.4 Sauerstoff- und Protonenaustausch ausgewählter Seltenerdnickelate (AP4)

Von ausgewählten Zusammensetzungen vielversprechender Seltenerdnickelate wurden mittels Pulsed Laser Deposition (PLD) dichte Dünnfilme hergestellt. Die aus den Dünnfilmen präparierten Mikroelektroden wurden mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht.

Da aus der Literatur bekannt ist, dass einige Seltenerdnickelate, insbesondere die höheren Ruddlesden-Popper Phasen, sehr schwer dicht zu sintern sind, wurden Vorversuche mittels Spark-Plasma-Sintering (SPS) Technik durchgeführt, und die erhaltenen Presslinge mittels XRD untersucht. Für diese Tests wurde Pulver von PNO verwendet, da dieses in größerer Menge vorhanden war. Ziel war die Optimierung der Sinterparameter. Die in den ersten Tests erreichten relativen Dichten betrugen in den Vorversuchen max. 80%. Durch weitere Verbesserungen konnten schließlich mehrere einphasige Proben von PNO mit relativen Dichten um 95% erhalten werden. Es können somit durch SPS Dichten ähnlich zum konventionellen Sinterprozess erreicht werden, jedoch bei wesentlich geringeren Temperaturen.

Als Vorarbeit für die Präparation von Dünnschichtelektroden aus den neuen Seltenerdnickelaten mittels PLD auf Einkristallen aus YSZ wurde die Reaktivität von PNO (als Modellsubstanz für neue A- und B-Platz substituierte Verbindungen) mit YSZ als Funktion der Temperatur bei 600-1200°C getestet. Bis 600°C sind beide Phasen stabil. Im Bereich 700-1200°C entstehen verschiedene Zweitphasen. Die Bildung des elektrisch blockierenden Produktes $Pr_2Zr_2O_7$, welches die geplanten Messungen an den Mikroelektroden beeinflussen könnte, wurde im untersuchten Temperaturbereich nicht beobachtet.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abb. AP4-1: Tests zur Reaktivität von PNO mit YSZ. Pulvermischungen wurden bei den im Bild angegebenen Temperaturen ausgelagert und anschließend mit XRD untersucht. Erste Zweitphasen bilden sich bei 700°C (PrNiO₃ und Pr₆O₁₁); Pr₄Ni₃O₁₀, PrO_{1.99} und Zunahme an NiO ab 900°C, erstmals wird auch Pr₂Zr₂O₇ gebildet; ab 1000°C praktisch nur mehr Pr₂Zr₂O₇ und NiO neben YSZ variabler Zusammensetzung.

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Die Optimierung der Parameter für die PLD ermöglichte die Herstellung weiterer dichter einphasiger Dünnfilme von verschiedenen Ruddlesden-Popper-Phasen 1. und 3. Ordnung. Mittels Photolithographie wurden Mikroelektroden dieser Materialien präpariert und mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht. Mikrostruktur und Phasenreinheit sämtlicher Dünnfilme wurden vor und nach den Impedanzmessungen charakterisiert.

Es wurden Dünnschichten von PNO, PNCO und PNCO43 auf YSZ-Einkristallsubstraten hergestellt und mittels XRD, REM und induktiv gekoppeltem Plasma mit Optischer Emission-Spektroskopie (ICP-OES) untersucht. XRD-Analysen bestätigten die Phasenreinheit der Dünnfilme (Abb. AP4-2). REM-Aufnahmen zeigten, dass die Oberfläche der Filme rissfrei und dicht ist (Abb. AP4-3). Die Kationenstöchiometrie entspricht laut ICP-OES der theoretischen stöchiometrischen Zusammensetzung.

Der Oberflächenaustauschkoeffizient für Sauerstoff (k^q) wurde aus dem ohmschen Widerstand des Elektrodenhalbkreises in Impedanzspektren unterschiedlicher Mikroelektroden bestimmt. Aus den Ergebnissen geht deutlich hervor, dass PNCO bei geringen Sauerstoffpartialdrücken und hohen Temperaturen signifikant höhere Werte für k^q im Vergleich zu PNO aufweist (Abb. AP4-4).



Abb. AP4-2: Diffraktogramme der polykristallinen Targets (schwarze Linien) und der aus den Targets hergestellten Dünnfilme (blaue bzw. rote Linien) für (a) PNO, (b) PNCO und (c) PNCO43. Die signalstärksten Peaks stammen jeweils vom YSZ Substrat.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abb. AP4-3: REM Sekundärelektronenaufnahmen der Oberfläche von (a) PNO, (b) PNCO und (c) PNCO43 Dünnfilmen.



Abb. AP4-4: Darstellung von k^q als Funktion der Temperatur (links) und des Sauerstoffpartialdruckes (rechts) für PNO und PNCO.

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abb. AP4-5: (Links) k^q von PNCO43 als Funktion der Temperatur und (Rechts) des Sauerstoffpartialdruckes. Die Fehlerbalken ergeben sich aus Mehrfachmessungen an frischen Mikroelektroden.

Die Werte von k^q für die Ruddlesden-Popper Phase 3. Ordnung PNCO43 liegen bei hohen Temperaturen in einem ähnlichen Bereich wie jene der Ruddlesden-Popper Phasen 1. Ordnung PNO und PNCO (Abb. AP4-5). Aus dem Exponenten n in dem durch die Theorie vorgegebenen Zusammenhang k^q ~ $(pO_2)^n$ lassen sich Rückschlüsse auf die Art der Sauerstoffspezies im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Sauerstoffreduktion ziehen. Werte für n zwischen 0,5 und 1 zeigen an, dass molekularer Sauerstoff die Spezies im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ist [8].

4.5 Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Seltenerdnickelaten (AP5)

Von der unsubstituierten Verbindung PNO wurde eine externe Probe (kommerziell erhältliches Material der Fa. Marion Technologies, Frankreich) und eine an der MUL synthetisierte Probe im TEM untersucht. An beiden Proben wurde zur analytischen Bestimmung der Phasenreinheit an mehreren Probenstellen EDXS vorgenommen (Abb. AP5-1, links). Zusätzlich wurde an der Probe, welche an der MUL präpariert wurde, zur Überprüfung der Kristallstruktur Elektronenbeugung (SAED) durchgeführt. Das aufgenommene Beugungsbild stimmt mit dem Strukturmodell für PNO (Raumgruppe *Fmmm*) aus der Datenbank überein. Im Elektronenbeugungsbild ist ein zusätzlicher schwacher Reflex zu sehen, der aus einer Verdoppelung der Elementarzelle entlang der kristallographischen c-Achse resultiert und als Überstruktur-Reflex angesehen werden kann (Abb. AP5-1, rechts).

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abb. AP5-1: (links) EDX-Spektrum von Pr₂NiO_{4+δ}, (rechts) Elektronenbeugungsbild.

Die von MUL mittels Solid-State-Synthese hergestellte Probe PNO43 zeigt in der atomaren Hochauflösung eine Ruddlesden-Popper Phase dritter Ordnung (Abb. AP5-2). Die Dünnschicht von PNO auf YSZ, welche von MPI mittels PLD hergestellt wurde, zeigte im TEM im Querschnitt eine reale Schichtdicke von 120 nm (Abb. AP5-3).



Abb. AP5-2: Atomare HR-STEM Aufnahme (Hellfeld) lässt in der Zonenachse [001] deutlich den kristallographischen Aufbau einer RP-Phase mit n = 3 erkennen.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abb. AP5-3: $Pr_2NiO_{4+\delta}$ -Dünnschicht (120 nm) auf YSZ.

Beim Aufheizen (*in situ* Heizversuch im TEM) auf 370°C findet eine Änderung in der Kristallstruktur statt. Das zeigt der Vergleich der FFTs der atomaren Hochauflösungsbilder bei 20°C und 370°C (Abb. AP5-4). Bei 370°C kommt es zur Bildung von zusätzlichen Reflexen (rote Kreise) im FFT.

Weiters zeigten STEM-HAADF Aufnahmen, dass es im Zuge dieser Temperaturbehandlung bei 370°C zu einer Entmischung kommt, bei welcher sich eine Zweitphase ohne Nickel bildet. Diese bleibt nach der Abkühlung bestehen.



Abb. AP5-4: Änderung der Struktur in der PNO-Dünnschicht bei Temperaturerhöhung.

Die morphologischen und analytischen Untersuchungen an einer PNCO Bulkprobe mittels EDX und EELS ergaben, dass Kobalt homogen in der Probe verteilt vorliegt (Abb. AP5-5). An den Korngrenzen liegen keine Co-Ausscheidungen vor. Es wurden TEM-Untersuchungen an vier Proben vorgenommen. Die Proben unterschieden sich in der Temperaturbehandlung (600°C bzw. 650°C) und der Entnahmestelle aus dem Pressling (Rand bzw. Mitte). Analytische

Untersuchungen zeigen keine Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zwischen Oberfläche und Bulk – das Material ist homogen. Geringe Anteile an Verunreinigungen in Form von Zr-reichen Ausscheidungen lassen sich im TEM mittels EDX identifizieren. Diese dürften aus der Pulververarbeitung (Mahlvorgang mit ZrO₂-Kugeln) stammen, sind aber für die weiteren Untersuchungen nicht von Belang.



Abb. AP5-5: EELS-Messungen an PNCO bestätigen den Einbau von Kobalt-Atomen in die Kristallstruktur.

Die Messung der Schichtdicke einer PNO Mikroelektrode auf YSZ nach der Impedanzmessung ergab im Mittel 110 nm. In den STEM-HAADF Aufnahmen kann man dunkle, lange und schmale Bereiche in der Dünnschicht erkennen. Die analytische Untersuchung dieser dunklen Bereiche ergab sowohl eine Co- und Ni-Anreicherung, als auch eine Pr-Verarmung (Abb. AP5-6).



Abb. AP5-6: Dunkle, schmale Bereiche im STEM-HAADF Bild (siehe Pfeile) ziehen sich von der Oberfläche des Dünnfilms bis zur Grenzfläche mit dem Substrat.

Auch bei einer frisch präparierten Dünnfilmprobe von PNCO auf YSZ (d.h. vor der Impedanzmessung) kann man in den STEM-HAADF Bildern selbige dunkle Bereiche erkennen (Abb. AP5-7). EELS Messungen zeigen, dass in diesen Regionen ein erhöhter Anteil an Kobalt und Nickel vorliegt. Im Gegenzug kommt es dadurch zu einer Verarmung von Pr.



Abb. AP5-7: STEM-HAADF Bilder mit den dazugehörigen Elementverteilungsbildern für Co und Ni.

Atomare Hochauflösungsuntersuchungen an einem PNCO43-Dünnfilm auf YSZ vor der Impedanzmessung lassen erkennen, dass der Film auf dem Substrat YSZ epitaktisch aufgewachsen ist. Dies zeigt sich bei der Gegenüberstellung der beiden FFTs von Film und Substrat (Abb. AP5-8).



Abb. AP5-8: HR-TEM Bilder zeigen die kristallographische Ausrichtung des Films zum Substrat.

Die Untersuchung der PNCO43-Dünnfilmprobe nach der Impedanzmessung lässt eine morphologische und chemische Veränderung des Dünnschichtfilms erkennen. Eine chemische Veränderung ist bereits durch unterschiedliche Grauwerte der Kristallite im HAADF Bild ersichtlich (Abb. AP5-9). Die analytische Untersuchung der Probe erfolgte mit EDX und EELS.



Abb. AP5-9: Das HAADF Bild zeigt Veränderungen in Morphologie und Homogenität der PNCO43 Probe. Das Elektronenenergieverlustspektrum (EELS) lässt an verschiedenen Positionen im Dünnschichtfilm unterschiedliche chemische Zusammensetzung erkennen.

Die Ruddlesden-Popper Phase erster Ordnung LNCO wurde mit Hauptaugenmerk auf die Co-Verteilung in der Probe untersucht. An den Korngrenzen konnte keine Änderung der Co Konzentration festgestellt werden. Allerdings wiesen einige Körner im HAADF Bild helle Linien auf, in welchen der Co Anteil geringfügig erhöht war. Zusätzlich konnte wieder eine Zr-haltige Fremdphase gefunden werden, die vermutlich von Abrieb durch die Verwendung von ZrO₂-Kugeln beim Mahlvorgang während der Pulververarbeitung stammt. Hochauflösungsbilder belegen die bereits erwartete Kristallstruktur. Atomar aufgelöste EDX Elementverteilungsbilder bestätigen die XRD Messungen und zeigen, dass sich La auf den A-Plätzen und Co sowie Ni auf den B-Plätzen des Kristallgitters ansiedelt (Abb. AP5-10).

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abb. AP5-10: STEM-HAADF Bild (links) von LNCO und dazugehöriger EDX Line Scan (Mitte) entlang der grünen Linie im HAADF Bild. (Rechts) STEM-HAADF Bild in atomarer Auflösung in [130] Orientierung mit überlagerter Simulation des HAADF Bildes (links mit rotem Rahmen) und eines EDX Elementverteilungsbild (rechts, La rot, Ni grün, Co blau).

Heizversuche wurden an PNCO43 durchgeführt. In den FFTs von hochaufgelösten HAADF Bildern zeigte sich, dass einige der Reflexe bei steigenden Temperaturen bis 300°C verschwinden und ab 400°C neue Reflexe erscheinen (Abb. AP5-11). Dies zeugt von einer wärmeinduzierten Änderung der Kristallstruktur im Vergleich zum Zustand bei Raumtemperatur. Ab einer Temperatur von ca. 800°C kommt es zu einer Zersetzung der Phase und zur Ausbildung von Nanopartikeln mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung (Abb. AP5-12).



Abb. AP5-11: FFTs von HAADF Bildern in Hochauflösung: Die Kristallstruktur ändert sich mit steigender Temperatur: Reflexe verschwinden beim Aufheizen bis 300°C (vgl. 23°C und 300°C, markiert mit rotem Pfeil), bei etwa 400°C erscheinen neue Reflexe (rote Kreise).

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abb. AP5-12: Das HAADF Bild (links) zeigt die Nanopartikel in Hochauflösung nach Aufheizen auf 800°C. Das zugehörige FFT (rechts) veranschaulicht die verschiedenen Kristallorientierungen der Nanopartikel im Bild.

4.6 Struktur-Eigenschaftsbeziehungen

Die in den Arbeitspaketen 2-5 gewonnenen Erkenntnisse zu den Materialeigenschaften, zur Defektchemie und zur Mikrostruktur ermöglichen die Ableitung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen. Unter dem Gesichtspunkt dieser Struktur-Eigenschaftsbeziehungen können die neuen Seltenerdnickelate und -ferrate hinsichtlich (i) der <u>Raumgruppe</u>, (ii) der <u>Ordnung</u> der Ruddlesden-Popper Phasen, oder (iii) der <u>Zusammensetzung</u> klassifiziert und jeweils der Einfluss auf verschiedene Eigenschaften (elektronische bzw. ionische Leitfähigkeit, Sauerstoffaustauschkinetik, Tendenz zur Protonenaufnahme, Phasenstabilität etc.) betrachtet werden.

Hinsichtlich der <u>Raumgruppe</u> konnte am Beispiel von PNCO (Ruddlesden-Popper Phase 1. Ordnung) eine Änderung verschiedener Materialeigenschaften (z.B. Sauerstoffnichtstöchiometrie, thermischer Ausdehnungskoeffizient) festgestellt werden, welche mit der Umwandlung zwischen orthorhombischer und tetragonaler Modifikation einhergeht. Diese Ergebnisse sind in einer Publikation, welche im Projekt entstand, ausführlich beschrieben [1]. Der Einfluss der <u>Ordnung</u> n innerhalb der Ruddlesden-Popper Reihe A_{n+1}B_nO_{3n+1} (bei gleichbleibendem Kationenverhältnis auf dem A- bzw. B-Platz) auf die Materialeigenschaften wurde am Beispiel der Ruddlesden-Popper Phase 1. Ordnung PNCO und der Ruddlesden-Popper Phase 3. Ordnung PNCO43 untersucht. Dabei zeigte sich, dass sich die <u>elektronische</u> <u>Leitfähigkeit</u> mit zunehmender Ordnung der Phase signifikant erhöht. Hinsichtlich des Einflusses der Ordnung n auf den chemischen Oberflächenaustauschkoeffizienten für Sauerstoff ist die Interpretation weniger eindeutig, da zahlreiche Faktoren wie Probenvorgeschichte, Oberflächenmikrostruktur und –zusammensetzung, Verunreinigungen

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

etc. einen großen Einfluss auf k_{chem} haben und die Daten aufgrund der dadurch gegebenen Messunsicherheit eine detaillierte Interpretation nicht zulassen.

Schließlich kann noch der Zusammenhang zwischen der <u>chemischen Zusammensetzung am</u> <u>A- und B-Platz</u> und den Materialeigenschaften betrachtet werden, wobei sich die Interpretation auf Ruddlesden-Popper Phasen gleicher Ordnung bezieht. Am Beispiel der Ruddlesden-Popper Phasen 1. Ordnung PNCO und PNO bzw. LNCO und LNO wurde gezeigt, dass sich durch die Substitution mit Co am <u>B-Platz</u> (bei gleicher Besetzung des A-Platzes mit Pr bzw. La) eine Erniedrigung der <u>elektronischen Leitfähigkeit</u> (insb. bei niedrigeren Temperaturen) ergibt. Damit verbunden ist auch eine deutlich <u>niedrigere Aktivierungsenergie</u> für die elektronische Leitfähigkeit der Co-substituierten Verbindungen PNCO bzw. LNCO im Vergleich zu PNO bzw. LNO. Umgekehrt zeigen die Co-substituierten Seltenerdnickelate eine raschere <u>Oberflächenaustauschkinetik für Sauerstoff</u>, insbesondere bei niedrigeren Temperaturen. Aus den beobachteten gegenläufigen Trends der beiden Materialparameter – elektronische Leitfähigkeit und Oberflächenaustauschkoeffizient (k_{chem}, k^{*}) – folgt, dass eine gesamtheitliche Optimierung der Materialeigenschaften über eine Optimierung der chemischen Zusammensetzung sowohl am A- als auch am B-Platz erfolgen muss.

Im Vergleich verschiedener Ruddlesden-Popper Phasen 1. Ordnung mit unterschiedlicher <u>Zusammensetzung auf dem A-Platz</u> wurde ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der <u>Phasenstabilität</u> und der chemischen Zusammensetzung des A-Platzes festgestellt. Während sich die Pr-haltigen Verbindungen PNO und PNCO an Luft bereits bei Temperaturen über 750-800°C in Ruddlesden-Popper Phasen 3. Ordnung und PrO_x zersetzen, sind die La-Verbindungen LNO und LNCO zumindest bis 900°C phasenstabil. Untersuchungen zu Ruddlesden-Popper Phasen 1. Ordnung, welche sowohl La als auch Pr am A-Platz enthalten, zeigen, dass eine <u>Stabilisierung der Pr-haltigen Verbindungen</u> durch gezielte Substitution mit La möglich ist. Da gleichzeitig durch die Substitution mit La die Oberflächenaustauschaktivität abnimmt, ist auch hier zur gesamtheitlichen Optimierung der Materialeigenschaften eine umfassendere Variation der chemischen Zusammensetzung erforderlich. Auch durch Substitution von Pr mit Bi und Sr konnte eine Phasenstabilisierung von Seltenerdnickelaten erreicht werden, wie am Beispiel von PSBNO16502501 gezeigt wurde.

Ein starker Zusammenhang besteht zwischen der <u>Tendenz zur Protonenaufnahme</u> und der <u>Basizität</u> der Verbindungen, welche v.a. über die Zusammensetzung am <u>B-Platz</u> (und innerhalb gewisser Grenzen jener am A-Platz) bestimmt ist. Seltenerdnickelate, wie z.B. Pr₂NiO_{4+δ}, welche eine geringe Basizität besitzen, zeigen eine sehr geringe Protonenaufnahme. Eine Erhöhung der Protonenaufnahme kann durch die Substitution von Pr durch La, Sr oder Ba erreicht werden, wobei aber durch diese Substitution gleichzeitig die Sauerstoffaustauschaktivität abnimmt.

Die Erhöhung der Basizität, und damit der Tendenz zur Protonenaufnahme, kann jedoch in wesentlich stärkerem Ausmaß über die Zusammensetzung am B-Platz, z.B. durch Substitution von Ni mit Fe, erreicht werden. Aus diesem Grund wurden im Lauf des Projektes auch umfangreiche Untersuchungen an neuen Seltenerdferraten (Ruddlesden-Popper Phasen 2. Ordnung) durchgeführt, welche eine deutlich stärkere Hydratisierung als die Seltenerdnickelate zeigen.

Aus den Projektergebnissen lässt sich insgesamt ableiten, dass die Hydratisierung mit steigendem La/Pr- bzw. (Ba,Sr)/La-Verhältnis und steigendem A/B-Verhältnis (d.h. mit abnehmender Ordnung der Ruddlesden-Popper Phasen) zunimmt. Weiters ist für Verbindungen mit Sauerstoffdefizit eine höhere Hydratisierung als für Verbindungen mit Sauerstoffdefizit eine höhere Hydratisierung als für Verbindungen mit Sauerstoffüberschuss zu erwarten.

5 Ausblick und Empfehlungen

MUL setzt die F&E-Aktivitäten zur Entwicklung von neuen Seltenerdnickelaten auch nach Ende des Projektes SENTECH fort. Die Aktivitäten an der MUL betreffen dabei Grundlagenaspekte und anwendungsrelevante Fragestellungen in Kooperation mit Forschungs- und Industriepartnern.

Die erfolgreiche Zusammenarbeit von MUL und ZFE wird im Rahmen von mehreren laufenden geförderten Projekten, sowie im Bereich der Grundlagenforschung an gemischt leitenden Oxiden, weitergeführt.

Das Konsortium aus MUL, ZFE und dem MPI für Festkörperforschung Stuttgart setzt seine sehr erfolgreiche Zusammenarbeit seit 09/19 im Rahmen eines neuen FFG-Projektes fort (ProTec, Projektnr. 871659). Ziel dieses neuen Projektes ist die Erforschung von selbstorganisierten protonenleitenden Kompositen für zukünftige Energietechnologien.

6 Literaturverzeichnis

- [1] C. Berger, E. Bucher, A. Egger, A.T. Strasser, N. Schrödl, C. Gspan, J. Hofer, W. Sitte, Solid State Ionics 316 (2018) 93.
- [2] C. Berger, A. Egger, R. Merkle, E. Bucher, B. Stuhlhofer, N. Schrödl, J. Lammer, C. Gspan, G. Logvenov, J. Maier, W. Sitte, J. Electrochem. Soc. 166 (2019) F1088.
- [3] C. Berger, E. Bucher, A. Egger, N. Schrödl, J. Lammer, C. Gspan, R. Merkle, W. Grogger, J. Maier, W. Sitte, Solid State Ionics (2019) submitted.
- [4] E. Niwa, K. Wakai, T. Hori, K. Yashiro, J. Mizusaki, T. Hashimoto, Thermochim. Acta 575 (2014) 129.
- [5] J.D. Sullivan, D.J. Buttrey, D.E. Cox, J. Hriljac, J. Solid State Chem. 94 (1991) 337.
- [6] R. Zohourian, R. Merkle, J. Maier, Solid State Ionics 299 (2017) 64.
- [7] R. Zohourian, R. Merkle, G. Raimondi, J. Maier, Adv. Funct. Mater. 28 (2018) 1801241.
- [8] L. Wang, R. Merkle, J. Maier, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) B1802.

7 Anhang

7.1 Präsentationen im Rahmen von nationalen und internationalen Konferenzen

- Synthesis and characterisation of new rare earth nickelates, Vortrag von E. Bucher, Workshop der Abteilung Maier (MPI f
 ür Festk
 örperforschung) auf Schloss Ringberg, Tagungsst
 ätte der Max-Planck-Gesellschaft, Kreuth, Deutschland, 24.01.17
- Synthesis and characterization of Pr₂Ni_{0.9}Co_{0.1}O_{4+δ}, Vortrag von A.T. Strasser, Mitgliederversammlung der Österreichischen Keramischen Gesellschaft, Graz, Österreich, 13.02.17
- Investigation of domains in Pr₂NiO_{4+δ} with a transmission electron microscope, Posterpräsentation von C. Gspan, 13th Multinational congress on microscopy, Rovinj, Kroatien, 27.09.17
- Synthesis and characterization of Pr₂Ni_{0.9}Co_{0.1}O_{4+δ}, Posterpräsentation von A.T. Strasser, 15th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society, Budapest, Ungarn, 11.07.17
- Synthesis and characterization of the novel K₂NiF₄-type oxide Pr₂Ni_{0.9}Co_{0.1}O_{4+δ}, Vortrag von C. Berger, 21st International Conference on Solid State Ionics, Padua, Italien, 19.06.17
- Optimierung von Seltenerdnickelaten für zukünftige Energieanwendungen, Vortrag von A. Egger, 64. Metallkunde-Kolloquium, Lech am Arlberg, Österreich, 11.04.18
- Oxygen surface exchange kinetics of Pr₂(Ni,Co)O_{4+δ} thin film model electrodes, Vortrag von C. Berger, E-MRS Spring Meeting 2018, Strasbourg, Frankreich, 22.06.18
- High-resolution imaging and spectroscopy: Analysis of a n=2 Ruddlesden-Popper phase at the atomic scale, Posterpräsentation von J. Lammer, Advanced Materials Day 2018, Graz, Österreich, 21.09.18
- Kristallstruktur und elektrochemische Eigenschaften von Seltenerd-Nickelaten f
 ür Festoxidzellen, Vortrag von A. Egger, 65. Metallkunde-Kolloquium, Lech am Arlberg, Österreich, 24.04.19
- Atomic Structure Analysis of Ba_{1.1}La_{1.9}Fe₂O₇ Using High-Resolution STEM, Vortrag von J. Lammer, 9th ASEM Workshop Advanced Electron Microscopy, Graz, Österreich, 25.4.19
- Atomic Structure Analysis of a Second Order Ruddlesden-Popper Ferrite a High-Resolution STEM Study, Vortrag von J. Lammer, E-MRS Spring Meeting 2019, Nizza, Frankreich, 27.05.19

- Structural and electrochemical characterisation of the third-order Ruddlesden-Popper phase Pr₄(Ni_{0.9}Co_{0.1})₃O_{10-δ}, Vortrag von A. Egger, 22nd International Conference on Solid State Ionics, Pyeongchang, Südkorea, 17.06.19
- Oxygen exchange kinetics and electronic conductivity of the third order Ruddlesden-Popper phase Pr₄Ni_{2.7}Co_{0.3}O₁₀, Vortrag von C. Berger, 16th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society, Turin, Italien, 17.06.19
- Crystal structure and oxygen nonstoichiometry of low- and high-temperature modifications of the third order Ruddlesden-Popper phase Pr₄(Ni_{0.9}Co_{0.1})₃O_{10-δ}, Vortrag von E. Bucher, 16th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society, Turin, Italien, 17.06.19
- Oxygen surface exchange kinetics of Ruddlesden-Popper-type Pr₂(Ni,Co)O_{4+δ}, Vortrag von W. Sitte, International Conference on Electroceramics ICE-2019, Lausanne, Schweiz, 15.07.19
- Crystal structure and phase transformation of the third order Ruddlesden-Popper phase Pr₄(Ni_{0.9}Co_{0.1})₃O₁₀₋₅, Posterpräsentation von C. Berger, 18. Österreichische Chemietage, Linz, Österreich, 24.09.19
- Electrochemical characterisation of the third-order Ruddlesden-Popper phase Pr₄(Ni_{0.9}Co_{0.1})₃O_{10-δ}, Vortrag von A. Egger, 18. Österreichische Chemietage, Linz, Österreich, 25.09.19

7.2 Publikationen in internationalen referierten Zeitschriften

- C. Berger, E. Bucher, A. Egger, A.T. Strasser, N. Schrödl, C. Gspan, J. Hofer, W. Sitte, Synthesis and characterization of the novel K₂NiF₄-type oxide Pr₂Ni_{0.9}Co_{0.1}O_{4+δ}, Solid State Ionics 316 (2018) 93-101.
- C. Berger, A. Egger, R. Merkle, E. Bucher, B. Stuhlhofer, N. Schrödl, J. Lammer, C. Gspan, G. Logvenov, J. Maier, W. Sitte, Oxygen surface exchange kinetics of Pr₂(Ni,Co)O_{4+δ} thin-film model electrodes, J. Electrochem. Soc. 166 (14) (2019) F1088-F1095.

Kontaktdaten 8

Projektleiterin: Assoz.Prof. DI Dr. Edith Bucher

Montanuniversität Leoben Lehrstuhl für Physikalische Chemie Franz-Josef-Straße 18 8700 Leoben

Tel.: +43 3842 402 4813 Fax: +43 3842 402 4802 Email: edith.bucher@unileoben.ac.at

https://physchem.unileoben.ac.at/ https://www.energieforschung.at/projekte/859/seltenerdnickelate-fuer-zukuenftigeenergietechnologien

Projekt- bzw. KooperationspartnerInnen:

Zentrum für Elektronenmikroskopie, Steyrergasse 17, 8010 Graz, Österreich

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart, Deutschland