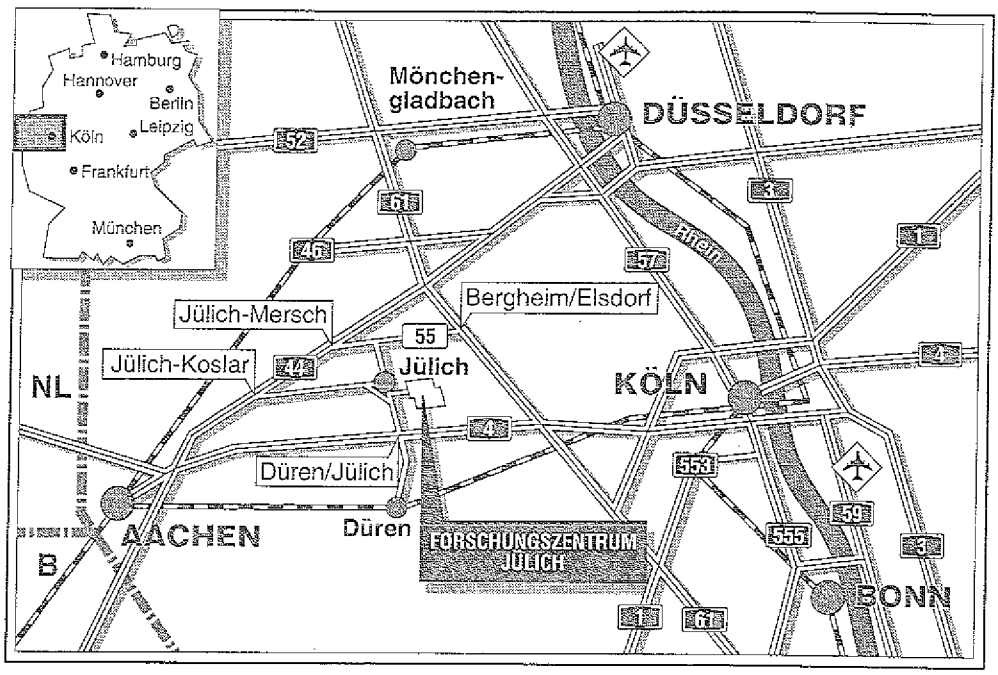
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH KFA

Institut für Angewandte Werkstofforschung

Der Perowskit $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ als Kathodenwerkstoff für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle

Pulverherstellung, Formgebung und Charakterisierung

Z. Li D. Stöver F.-D. Scherberich
M. Behruzi L. Fuerst



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2725
ISSN 0366-0885
Institut für Angewandte Werkstofforschung Jül-2725

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Der Perowskit $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ als Kathodenwerkstoff für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle

Pulverherstellung, Formgebung und Charakterisierung

Z. Li [1] D. Stöver [1] F.-D. Scherberich [3]
M. Behruzi [3] L. Fuerst [2]

[1] Institut für Angewandte Werkstofforschung
[2] Institut für Angewandte Physikalische Chemie
Forschungszentrum Jülich GmbH

[3] Institut für Kristallographie
RWTH Aachen

Abstract

Perovskite $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-powder with an Sr-content of 0.0 to 0.9 mole were produced by the solid-state reaction. They were plasma sprayed to fabricate coating samples and uniaxial pressing-sintering was used for shaping bodies. Sample properties investigated are stochiometry, crystal structure, phase transformation, thermal expansion, electrical conductivity up to 1000 °C and the behavior of the powder during processing. Determined properties as a function of composition, oxygen and Mn^{4+}-ion concentration, temperature and processing method indicate that $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ materials with high electrical conductivity and a suitable coefficent of thermal expansion can be produced based on a definite crystal structure. These materials have a potential applicability in fabricating SOFC (Solid Oxide Fuel Cells).

Kurzfassung

Perowskit $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Pulver mit Sr-Gehalten von 0,0 bis 0,9 wurden durch Festkörperreaktionen hergestellt. Sie wurden mittels Plasmaspritzen APS, NPS und VPS zu Schichten und über Pressen-Sintern zu Formkörper verarbeitet. Die Eigenschaften der Proben: Stöchiometrie, Kristallstruktur, Phasenumwandlung, thermische Ausdehnung und elektrische Leitfähigkeit bei Temperaturen bis 1000°C und das Verhalten der Pulver bei der Verarbeitung wurden ermittelt und charakterisiert. Aus den Untersuchungen der Eigenschaften in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung, der Temperatur, dem Sauerstoff- und Mn^{4+}-Ionengehalt sowie den Verarbeitungsverfahren ergeben sich Varianten der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Werkstoffe mit hoher elektrischer Leitfähigkeit und passendem Thermausdehnungskoeffizienten, welche mit bestimmter Kristallstruktur verbunden sind. Diese $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Varianten bieten ein Anwendungspotential für die Feststoffelektrolyt-Brennstoffzelle(SOFC).

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

Die planare Hochtemperatur-Brennstoffzelle als direkter Energieumwandler mit potentiell hohem Wirkungsgrad befindet sich z. Z. in einer fortgeschrittenen Entwicklungsphase. Die Lösung des Materialproblems und die Entwicklung der geeigneten Zellenfertigungstechnologien sind entscheidende Faktoren.

Der Kernteil der planaren Hochtemperatur-Brennstoffzelle setzt sich aus Kathode, Anode, Elektrolyt und Interkonnektion zusammen. Wegen der hohen Betriebstemperaturen und damit verbundener Stabilitätsanforderungen werden diese Zellenkomponenten vor allem aus keramischen Werkstoffen hergestellt. Z. Zt. werden elektrisch leitende Perowskit-Oxide $La_{1-x}Sr_xMO_{3-\delta}$ (M=Mn, Co, und MnCo) als Kathodenmaterial, Ni-YSZ Cement als Anode, Yttrium stabilisiertes Zirkondioxid als Elektrolyt und $La(Sr, Ca)CrO_{3-\delta}$ Perowskit sowie spezielle Metallegierungen als Interkonnektionsmaterial angewendet.

Die elektrischen und elektrochemischen Untersuchungen anhand tubularer Versuchszellen /1/ zeigen, daß ein großer Teil des Zellspannungsabfalls im Ohm'schen Verlust und in Polarisationsverlusten an der Kathode und den Elektroden/Elektrolyt-Grenzen liegt. Zur Erhöhung der Zellenleistung müssen daher bessere Kathodenwerkstoffe mit höherer Leitfähigkeit und geeignete Zellenfertigungsverfahren entwickelt werden.

Als Kathodenwerkstoff wurden auch $In_2O_3(SnO_3)$, $LaNiO_3$ und $LaMnO_3$ in der Anfangsphase der Hochtemperatur-Brennstoffzelle ausprobiert /2/. Mitte der 70er Jahren wurde $La_{0,84}Sr_{0,16}MnO_3$ Perowskit erstmal für Kathodenherstellung untersucht. Im Bezug auf langzeitige thermische und chemische Stabilität, elektrische Leitfähigkeit und Verträglichkeit mit dem Elektrolytwerkstoff Yttrium stabilisiertes ZrO_2 (YSZ) wurde es als Favorit bezeichnet. /1-2/.
Zur gleichen Zeit wurde die Anwendung des $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_3$-Oxid als Dünnfilmkathode in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle bei Westinghouse diskutiert /3/.
Mit zunehmendem Interesse an die Hochtemperatur-Brennstoffzellen wurden in den letzten Jahren weitere Kathodenmaterialien mit Perowskitstrukturen: $LaSrCoO_{3-\delta}$, $La(Sr)FeO_{3-\delta}$, $LaSrCuO_{3-\delta}$ und $LaSrMnCoO_{3-\delta}$ untersucht /4-8/.
Unter allen diesen Materialien verfügt $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (x = 0,1-0,2) über bestgeeignete thermische und chemische Eigenschaften. Aber ihre maximale elektrische Leitfähigkeit, ist beim dicht gesinterten $La_{0,84}Sr_{0,16}MnO_3$-Formkörper bei 1000°C auf 190 S cm^{-1} /9/ begrenzt. $LaSrCoO_3$ weist eine fast 10 fach höhere elektrische Leitfähigkeit als $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ auf; jedoch fand bisher wegen der zu hohen thermischen Ausdehnung und der chemischen Instabilität kaum Anwendung. Durch teilweise Substitution des Elementes Mn in $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ durch Kobalt erhöht sich die Leitfähigkeit des neuen Oxides La_{1-}

$_xSr_xMn_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$. Dessen thermomechanische Verträglichkeit wird verschlechtert.
Nach /5/ bzw. /6/ besitzt $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{3-\delta}$ sowie $La_{0,3}Sr_{0,7}MnO_{3-\delta}$ bei 1000°C eine höhere elektrische Leitfähigkeit (ca. 320 Siemens/cm) als $La_{0,84}Sr_{0,16}MnO_3$.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, Kathodenwerkstoffe mit möglichst hoher elektrischer Leitfähigkeit innerhalb des $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Systems zu entwickeln und gleichzeitig schichtförmige Kathoden durch Plasmaspritzen der entwickelten Werkstoffe zu fabrizieren. Dabei werden die $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Pulver (x = 0 - 0,9) aus Ausgangsmaterialien: La_2O_3, Mn_3O_4 und $SrCO_3$ durch Festkörperreaktionsverfahren an Luft hergestellt. Sie werden über Plasmaspritzen und Pressen-Sintern zur Schichten und Formkörpern verarbeitet. An den Schichten wird die elektrische Leitfähigkeit der Kathode und an den Formkörpern die der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ Werkstoffe mittels einer Vierpunkt-Meßmethode von Raumtemperatur bis 1000°C ermittelt.
Der stöchiometrische Charakter des $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ und deren Elektronenträger Mn^{4+}-Ion und Sauerstoffleerstelle werden durch Gewichtskontrolle sowie chemische Analyse bis 1000°C bestimmt. Mittels Hochtemperatur-Röntgenpulveruntersuchungen soll der Strukturtyp, die Gitterkonstanten, Phasenumwandlungen, thermische Ausdehnungskoeffizienten der Werkstoffe bestimmt werden. Anhand morphologischer Untersuchung und Gefügeanalyse werden die Pulver und Schichten beurteilt und die Wirkungen der Prozeßparameter der Verarbeitungsverfahren auf die Qualität der Produkte aufgeklärt. Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der chemischen Zusammensetzung, der Kristallstruktur und der Verarbeitung bei Raum- und hohen Temperaturen wird erforscht.

2 Herstellung der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Pulver

Perowskit $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Pulver ist auf dem Markt z.Z. nicht erhältlich. Für die labormäßige Herstellung des Werkstoffs gibt es verschiedene Verfahren wie z.B. die Festkörperreaktion, SOL-GEL-Verfahren, thermische Zersetzung von organischen Metallkomplexen (nach Pechini /10/), Nitratpyrolyse und die Heißpetroleumtrocknung von fein dispergierten Salzlösungen, usw.. Darunter wird das Festkörperreaktionsverfahren im Labor trotz niedriger Homogenität häufig angewendet. Dessen Vorteil liegt darin, daß die chemische Reinheit der Produkte nicht von den organischen Zutaten beeinflußt wird und der Aufwand im Vergleich zu den sogenannten Naßverfahren relativ gering ist. Die Homogenität der Reaktionsprodukte läßt sich durch mehrmalige Sinter-Mahl-Behandlungen erhöhen.

2.1 Herstellungsverfahren

Zur Herstellung der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Pulver wurde das Festkörperreaktionsverfahren gewählt. Der Prozessverlauf ist in Abb. 1 zu sehen.

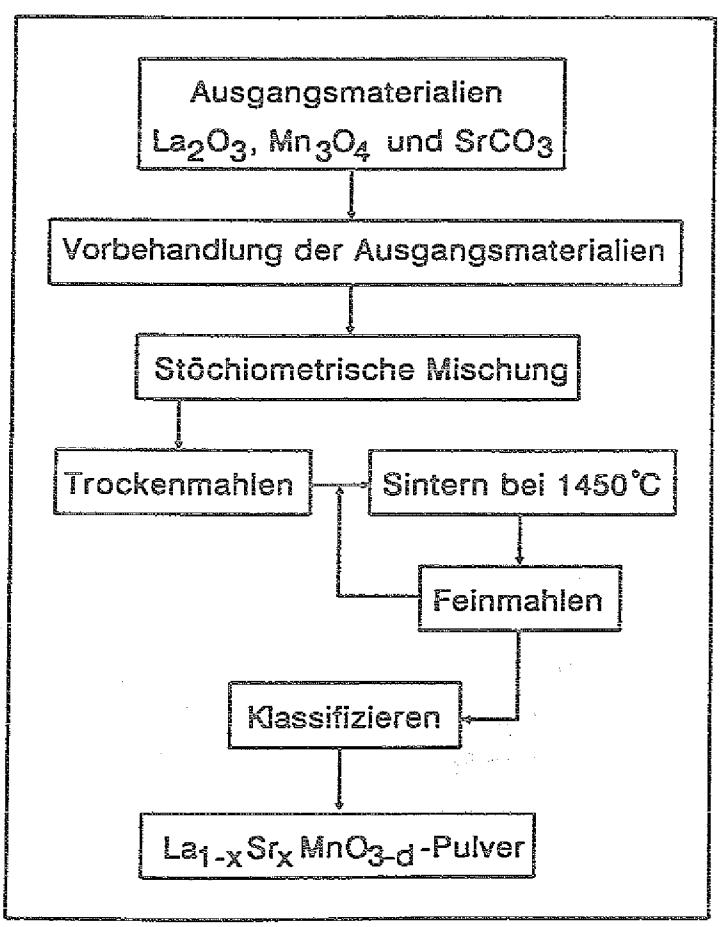


Abb. 1: Prozessverlauf der Pulverherstellung

Für die Herstellung der Perowskit $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-pulver ist eine hohe Reinheit der Ausgangsmaterialien erforderlich.

La_2O_3 der A-Form ist sehr hygroskopisch /11/. Bei längerer Lagerung geht es durch Aufnahme der Luftfeuchtigkeit unter Volumenzunahme in $La(OH)_3$ über. $La(OH)_3$ wandelt sich bei hohen Temperaturen über 1000°C durch Freisetzen des Wassers in La_2O_3 zurück.

Trimangantetroxid ist bei Raumtemperatur in feuchter Luft stabil. Bei zunehmender Temperatur z. B. bei 250 bis 400°C oxidiert das feinpulverförmige Mn_3O_4 in der Luft vollständig zu Mn_5O_8. Bei gröberen Partikel erfolgt die Oxidation bei 400 bis 900°C direkt zu Mn_2O_3. Mn_2O_3 und Mn_5O_8 lassen sich zu Mn_3O_4 reduzieren, wenn man sie an O_2-Atmosphäre oder Luft auf Temperaturen oberhalb etwa 950°C erhitzt.

$SrCO_3$ ist bei Raumtemperatur stabil. Beim Erhitzen zeigt $SrCO_3$ im wesentlichen zunehmendes Emaniervermögen. Bei 1260°C macht sich die Dissoziation des $SrCO_3$ durch erhöhte Emanation bemerkbar. Bei 1400°C beginnt die Auflockerung des entstandenen SrO durch erneutes Ansteigen der Emanation.

Die Reinheit des La_2O_3 und Mn_3O_4 läßt sich durch thermische Behandlung bei hohen Temperaturen sichern. Es garantiert die Reinheit des Sintergutes und damit die Qualität der nachfolgenden Produkte.

Die Ausgangsmaterialien waren La_2O_3, Mn_3O_4 und $SrCO_3$ mit der angegebenen Reinheit von 99,9, 99,0 und 98,0%.
Die Morphologie der behandelten Ausgangsmaterialien La_2O_3, Mn_3O_4 und $SrCO_3$ zeigt die REM-Aufnahme (Abb. 2). Die Pulver befinden sich im Mikropelletzustand. Die Partikel des La_2O_3 und $SrCO_3$ haben die Größe von ca. 20 µm. Ihre Korngröße beträgt jedoch 1 µm oder kleiner.

Aus diesen Ausgangsmaterialien wurden zwei Serienpulver : PA- und P-Pulver hergestellt. Für die Herstellung der PA-Pulver wurden die Ausgangsmaterialien im gelieferten Zustand eingesetzt. Das gelieferte und langzeitig gelagerte Ausgangsmaterial La_2O_3 bzw. Mn_3O_4 war mit $La(OH)_3$ bzw. Mn_2O_3 verunreinigt. Dies wurde später durch Röntgenbeugungsuntersuchung bestätigt (2.2.5). Daraufhin wurden die Substanzen La_2O_3 und Mn_3O_4 für die Herstellung der P-Pulver bei hohen Temperaturen vorbehandelt. Die thermische Vorbehandlung erfolgte bei 1050°C 48 Stunden an Luft. Nach dem Tempern wiesen das gelieferte La_2O_3 und Mn_3O_4 verschiedenen Gewichtsverluste auf.

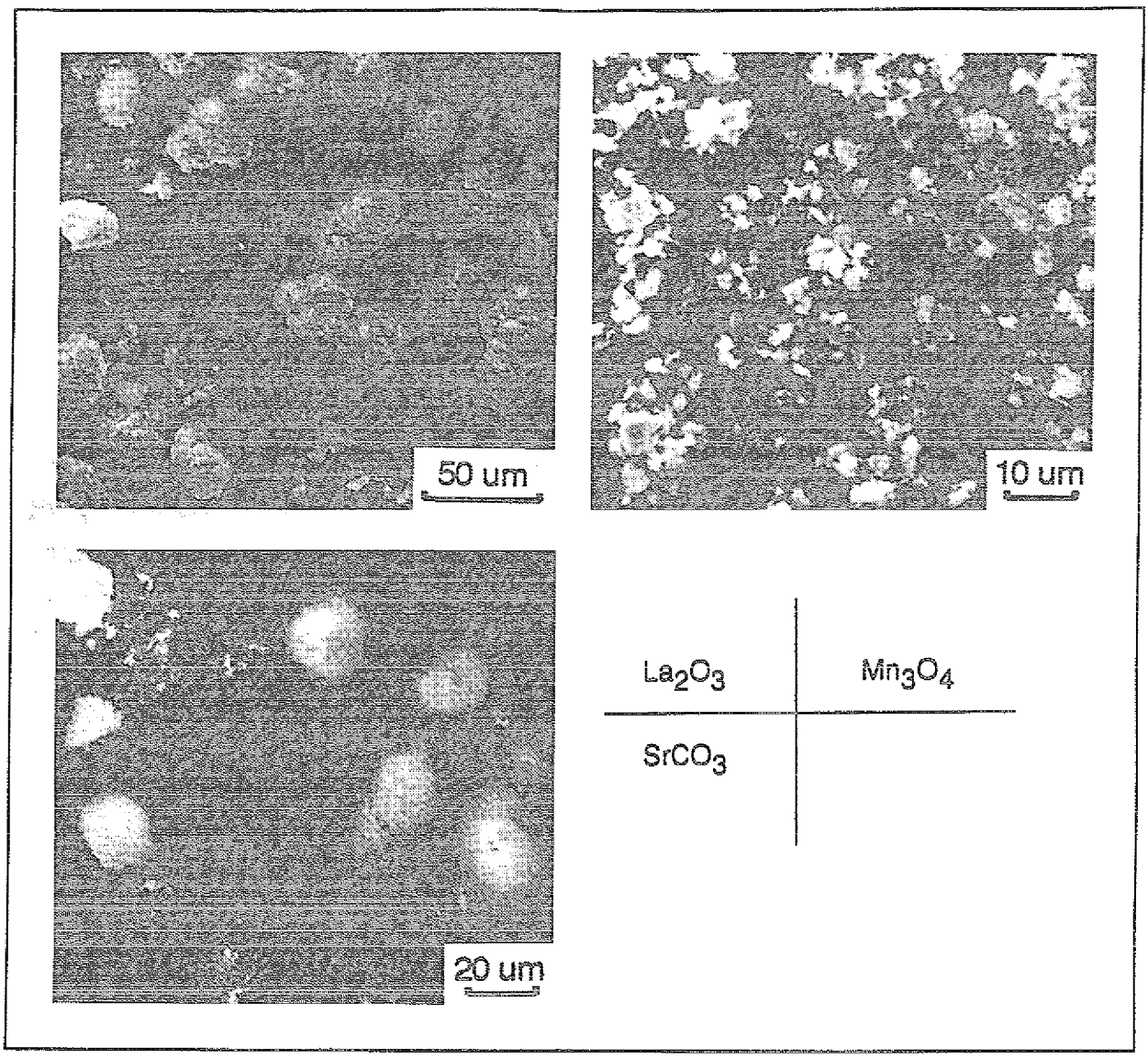


Abb. 2: Morphologie der Ausgangsmaterialien La_2O_3, Mn_3O_4 und $SrCO_3$

Die nicht getemperten und getemperten Ausgangsmaterialien wurden nach folgender chemischer Formel (1) für x-Werte (Mol-Prozent) = 0, 0,1, 0,16, 0,2, 0,35, 0,5, 0,7, 0,9 an einer OHAUS-GT480 Waage mit der Genauigkeit von 0,001 Gramm gewogen. Die Menge des Gemisches betrug jeweils ca 480 Gramm (genaue Angabe ist in Tabelle 1 zu entnehmen).

$$0{,}5(1\text{-}x)La_2O_3 + xSrCO_3 + 1/3\ Mn_3O_4 + yO_2 = La_{1\text{-}x}Sr_xMnO_{3\text{-}\delta} + xCO_2 \qquad (1)$$

Die eingewogenen Pulver wurden in einem keramischem Topf mit Al_2O_3 Mahlkugeln auf einer Mahlbank ca 20 Stunden feingemahlen und miteinander gut vermischt. Die Festkörperreaktionen unter den Substanzen erfolgten durch 15 Stunden langes Sintern bei

1450°C an Luft in einem Ofen der Firma Naber-Industriofenbau. Der Sinterprozeß verlief wie folgt:

	5 K/min.		15 h		5 K/min.		Luft	
RT	----------	1450°C	----------	1450°C	----------	1050°C	----------	RT

Das Sintergut wurde anschließend zerkleinert und in einer Mörsermühle feingemahlen. Zur Verbesserung der Homogenität des Produktes wurde der Sinter-Mahl-Vorgang dreimal wiederholt.

Vor und nach dem jeweiligen Sintern wurde das Gewicht jedes P-Pulvers gemessen, damit der Sauerstoffgehalt und die Pulverqualität kontrolliert werden können. Nach dem Sintern wurden die Pulver chemisch analysiert. Die Fremdsubstanzen, z. B. Al und Zr betrugen maximal 450 Gewichts-ppm. Der Einfluß der Fremdsubstanzen aus dem Sintertiegel oder der Mahlgarnitur auf die Reaktionsprodukte konnte vernachlässigt werden.
Die Phasenreinheit der Produkte wurde röntgenographisch ermittelt. Die P-Pulver P1 bis P7 waren einphasig. Einige der PA-Pulvern enthielten einen La_2O_3-Überschuß (2.2.5). Das übriggebliebene La_2O_3 ging an Luft durch Aufnahme der Feuchtigkeit in La(OH)3 über. Dies verursachte eine Zersetzung der Schicht- und Formkörperproben (3.3). Aus diesem Grund wurde die Eigenschaftsuntersuchung nur an den P-Pulvern sowie den daraus gefertigten Schicht- und Formkörperproben durchgeführt.

2.2 Eigenschaftsuntersuchung

2.2.1 Morphologie der Pulver

Die fertiggestellten und klassifizierten $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-P-Pulver sieht man in der Abb. 3.
Abb. 3 a) zeigt das $LaMnO_{3-\delta}$ Pulver. Bei 1450°C ist das Pulver dicht gesintert. Es hat eine glatte Oberfläche. Die Ausgangsmaterialien sind nicht zu erkennen. Das Pulver $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-\delta}$ (Abb. 3 b)) und $La_{0,65}Sr_{0,35}MnO_{3-\delta}$ (Abb. 3 c)) ist ebenfalls dicht gesintert. Durch ihre glatte Oberfläche und Rundform besitzen sie eine gute Fließbarkeit. Abb. 3 d) zeigt das Pulver $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{3-\delta}$. An der Oberfläche des Pulvers kleben feine Partikel. Dies ist beim Pulver $La_{0,3}Sr_{0,7}MnO_{3-\delta}$ (Abb. 3 e)) noch deutlicher. Außerdem ist die Form der beiden Pulverteilchensorten nicht so rund wie die der vorherigen. Abb. 3 f) zeigt das Pulver $La_{0,1}Sr_{0,9}MnO_{3-\delta}$. Es hat eine rauhe Oberfläche und ist relativ inkompakt. Die Ursache dafür ist, das es aus mehreren Phasen besteht (s. 2.2.5). Die Untersuchungen zeigen, daß die Porosität des Pulvers mit zunehmendem Sr-Gehalt steigt. Es hängt von der Schmelztemperatur des jeweiligen Pulvers ab.

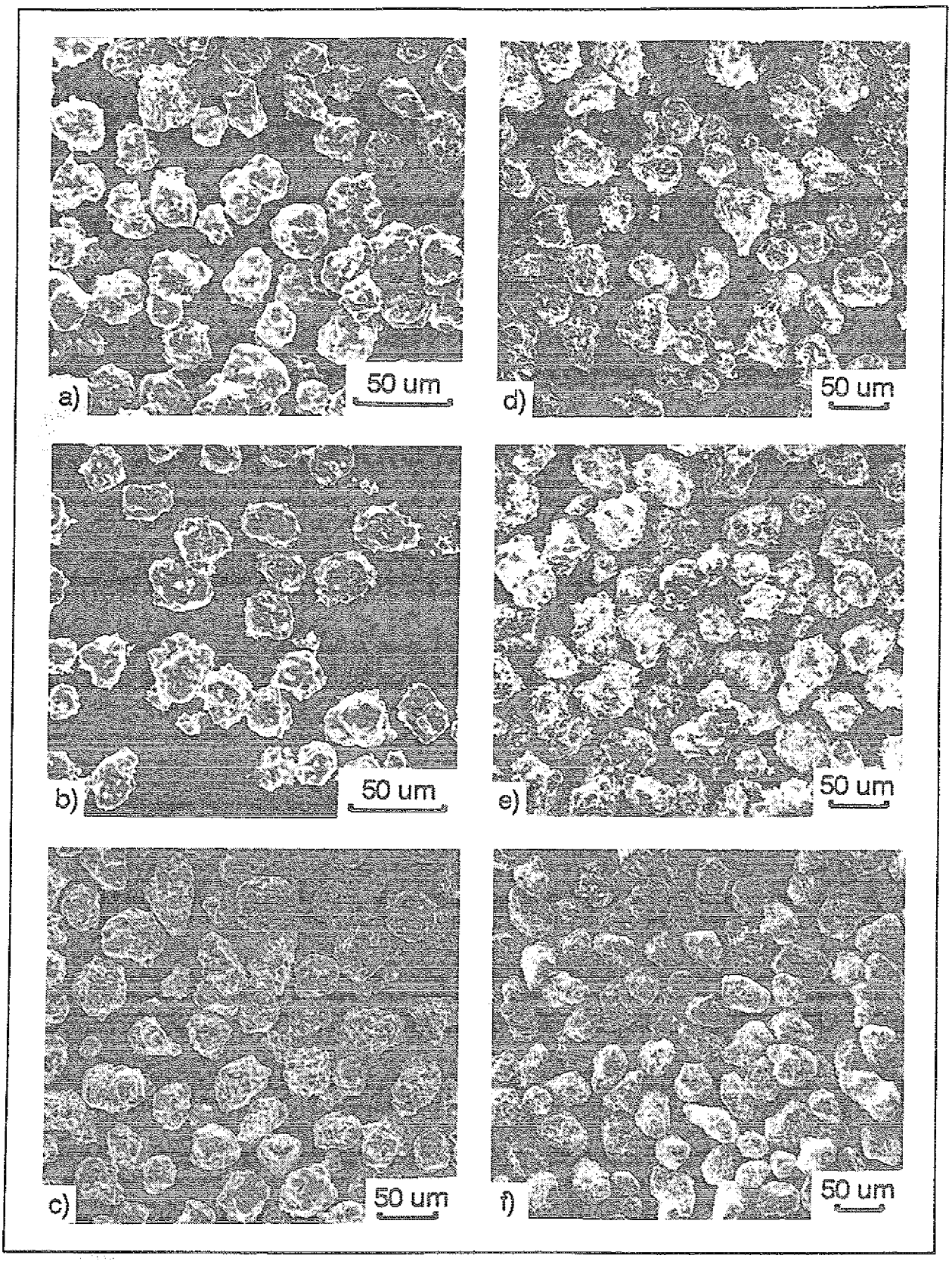


Abb. 3: Hergestellte Pulver a) $LaMnO_{3,062}$, b) $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{2,946}$, c) $La_{0,65}Sr_{0,35}MnO_{2,925}$, d) $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{2,879}$, e) $La_{0,3}Sr_{0,7}MnO_{2,849}$, f) $La_{0,1}Sr_{0,9}MnO_{2,844}$

2.2.2 Stöchiometrie der Proben

Unter Stöchiometrie versteht man die mengenmäßige Zusammensetzung einer chemischen Verbindung. Für $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Oxide sind die Stöchiometrie oder Nichtstöchiometrie wichtige Parameter, mit deren Hilfe man das Mn^{4+}-Ion und die Sauerstoffleerstellen-Konzentration im Oxid bestimmen kann.
Der stöchiometrische oder nichtstöchiometrische Charakter des $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Oxids hängt neben der chemischen Zusammensetzung im wesentlich von den Herstellungsparametern: Sintertemperatur, Sinteratmosphäre und Abkühlungsbedingung ab. Die $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Proben mit gleicher chemischer Zusammensetzung können durch Behandlungen bei verschiedenen Sintertemperaturen und Abkühlungsraten stöchiometrisch oder nichtstöchiometrisch sein /12 ,13/. Unter normalen Herstellungsbedingungen (Sintern an Luft oberhalb 1350°C und Luftabkühlen) weisen $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Oxide einen nichtstöchiometrischen Charakter auf.
Zur Bestimmung der Stöchiometrie des $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ dienten zwei Verfahren: Gewichtskontrolle und chemische Analyse.

Gewichtskontrolle

Das Gewicht der P-Proben wird vor und nach dem Sintern mit einer Genauigkeit von 0,001 Gramm kontrolliert. Die Meßergebnisse (Tabelle 1) zeigen, daß wie erwartet der Gewichtsverlust mit zunehmendem Sr-Gehalt steigt.

Tabelle 1 Pulvergewicht vor und nach dem Sintern

Probe	x-Wert	Gewicht (g)		Gewichtsänderung (Gew.%)	
		vor Sinter	nach Sinter	$G_{gem.}$	$G_{stö.}$
P1	0	476,70	484.00	+1,53	+1,12
P2	0,1	472,12	469,90	-0,47	-0,39
P3	0,16	470,90	464,20	-1,42	-1,31
P4	0,2	467,70	457,00	-2,29	-1,92
P5	0,35	465,80	443,60	-4,77	-4,25
P6	0,5	461,10	426,70	-7,46	-6.62
P7	0,7	455,00	405,30	-10,92	-9,86
P8	0,9	447,40	383,40	-14,30	-13,19

Um den Gewichtsverlust und dessen Größe beurteilen zu können, wird die theoretische Gewichtsänderung des stöchiometrischen $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($\delta = 0$) Oxids $G_{stö.}$, welche man aus folgender Rechnung erhält, in die Tabelle eingetragen.

$$G_{stö.} = \frac{(1-x)M_{La} + x\,M_{Sr} + M_{Mn} + 3M_O}{(1-x)M_{La2O3} + x\,M_{SrCO3} + 1/3\,M_{Mn3O4}} \times 100\% \qquad (2)$$

Wobei: M_{La}, M_{Sr}, M_O, M_{La2O3}, M_{SrCO3} und M_{Mn3O4} Mol-Gewicht des Elements oder der Oxydes ist.

Die Gewichtsänderung der hergestellten Proben während des Sinterns ist größer als die nach stöchiometrischen Mischungen berechnete. Würden sich diese Differenzen zwischen gemessenen und berechneten Werten nur auf den Sauerstoffgehalt beziehen, d.h. keine Gewichtsverluste durch Verdampfen von La, Sr und Mn während des Sinterns auftreten, dann enthalten die Proben mehr oder weniger Sauerstoff als eine stöchiometrische Zusammensetzung entspricht.

Die aus den Gemischen der Ausgangsmaterialien sowie dem Sintergut durch Gewichtskontrolle erhaltenen Mol-Prozent La_g, Sr_g, Mn_g und O_g sind in der Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Gewichtsanteil der Elemente in $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Proben

Probe	La_g*	La_a** (Gew. %)	Sr_g	Sr_a	Mn_g	Mn_a	O_g	O_a
P1	57,20	57,5			22,62	22,6	20,17	19,90
P2	52,85	52,6	3,70	3,7	23,23	23,2	20,22	20,23
P3	50,00	49,6	6,01	5,9	23,54	23,7	20,47	20,50
P4	48,16	48,2	7,59	7,6	23,81	23,9	20,43	20,60
P5	40,55	40,6	13,77	13,8	24,67	24,5	21,01	21,13
P6	32,41	32,0	20,45	20,3	25,64	25,0	21,50	22,12
P7	20,48	20,5	30,14	30,1	26,99	26,5	22,40	22,90
P8	7,19	7,3	40,82	40,3	28,44	28,3	23,55	24,06
PA1		54,7				24,2		21,5
PA2		50,4		3,75		22,9		21,68
PA3		49,6		6		23,1		21,2
PA4		49		6,9		23,5		21,58

PA5	39,8	13,6	23,8	21,13
PA6	30,8	19,4	26,5	22,63
PA7	20,9	29,2	26	21,81
PA8	5,65	41,1	27,7	23,63

*: La_g, Sr_g, und Mn_g sind die metallischen Bestandteile des Oxids vor dem Sintern. **: La_a, Sr_a, Mn_a und O_a sind die Ergebnisse der chemischen Analyse.

Chemische Analyse

Die chemische Analyse der hergestellten P- und PA-Pulver wurde in der Zentralabteilung für Chemische Analysen des KFA durchgeführt. Zur Bestimmung der metallischen Elemente La, Sr, Mn und der Spurenelemente Al und Zr diente die Atom-Emissions-Spektrometrie mit induktiv gekoppelten Argonplasma. Für die Sauerstoffanalyse wurde das Verfahren: Heißextraktion in Heliumgasstrom mit anschließender IR-Spektroskopie verwendet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 dargestellt. Der relative Fehler für die Bestimmung der metallischen Elemente beträgt ± 3% und der absolute Fehler für Sauerstoffbestimmung maximal ± 0,53 Gew.%.

Vergleicht man die Meßergebnisse aus Gewichtsverlustkontrollen und der chemischen Analyse, erkennt man, daß sich die Menge der metallischen Elemente vor und nach dem Sintern im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht geändert hat, d,h, die Gewichtsänderung bezieht sich nur auf Sauerstoffgehalt. Dies zeigt, daß die produzierten Perowskite nichtstöchiometrisch sind.

Nach Tabelle 2 ist die Sauerstoffmenge gleicher Proben nach dem Meßverfahren unterschiedlich. Es geht um die Meßgenauigkeit der Verfahren. Og ist ein umgerechneter Wert aus der Division des gemessenen Perowskitsgewichts durch das gesamte Gewicht der metallischen Elemente. Es hängt von der Genauigkeit der gebrauchten Waage ab. O_a erhält man aus chemischer Analyse. Dessen Abweichung ist bereits angegeben.

Aus den Messungen der Tabelle 2 und unter der Annahme La + Sr = 1 Mol ergeben sich die in der Tabelle 3 angegebenen Zusammensetzungen für die Proben.

Das Elementverhältnis aus der Gewichtskontrolle zeigt die klare Tendenz, daß der Sauerstoffgehalt im Oxid mit zunehmender Strontiummenge abnimmt. Die Sauerstoffleerstellenkonzentration nimmt zu. Das Resultat der chemischen Analyse der P-Pulver bei $x < 0,5$ stellt eine ähnliche Tendenz wie das aus der Gewichtskontrolle dar. Bei höherem Sr-Gehalt hat sich die Sauerstoffleerstellenkonzentration nicht vergrößert. Der

größere Unterschied zwischen Gewichtskontrollen und der chemischen Analyse in den Zusammensetzungen der Sr-reicheren Proben ist durch das Meßverfahren bedingt und vor allem auf die Inhomogenität und die Meßmenge der Pulver zurückzuführen. Bei PA-Proben ist das Elementverhältnis unregelmäßig. Dies wird durch das Auftreten der Fremdphasen beeinträchtigt.

Tabelle 3 Elementverhältnis

Pulver	Elementverhältnis	
	aus der Gewichtskontrolle	aus der chem. Analyse
P1	$La_{1,000}Mn_{1,000}O_{3,062}$	$La_{1,000}Mn_{0,994}O_{3,004}$
P2	$La_{0,900}Sr_{0,100}Mn_{1,000}O_{2,989}$	$La_{0,900}Sr_{0,100}Mn_{1,003}O_{3,004}$
P3	$La_{0,840}Sr_{0,160}Mn_{0,999}O_{2,983}$	$La_{0,841}Sr_{0,159}Mn_{1,017}O_{3,019}$
P4	$La_{0.800}Sr_{0,200}Mn_{1,000}O_{2,946}$	$La_{0.800}Sr_{0,200}Mn_{1,003}O_{2,969}$
P5	$La_{0.650}Sr_{0,350}Mn_{1,000}O_{2,925}$	$La_{0.650}Sr_{0,350}Mn_{0,992}O_{2,936}$
P6	$La_{0,500}Sr_{0,500}Mn_{0,999}O_{2,879}$	$La_{0,499}Sr_{0,501}Mn_{0,985}O_{2,992}$
P7	$La_{0,300}Sr_{0,700}Mn_{1,000}O_{2,849}$	$La_{0,300}Sr_{0,700}Mn_{0,982}O_{2,914}$
P8*	$La_{0,100}Sr_{0,900}Mn_{1,000}O_{2,844}$	$La_{0,103}Sr_{0,897}Mn_{1,005}O_{2,934}$
PA1		$La_{1,000}Mn_{1,1196}O_{3,412}$
PA2		$La_{0,894}Sr_{0,106}Mn_{1,028}O_{3,341}$
PA3		$La_{0,839}Sr_{0,161}Mn_{0,988}O_{3,040}$
PA4		$La_{0.818}Sr_{0,182}Mn_{0,991}O_{3,126}$
PA5		$La_{0.649}Sr_{0,351}Mn_{0,981}O_{2,990}$
PA6		$La_{0,500}Sr_{0,500}Mn_{1,089}O_{3,192}$
PA7		$La_{0,311}Sr_{0,689}Mn_{0,978}O_{2,817}$
PA8*		$La_{0,079}Sr_{0,921}Mn_{0,989}O_{2,897}$

* P8 bzw. PA8 setzt sich in der Tat aus mehren Phasen, die röntgenographisch gefunden wurden (s. 2.2.5), zusammen. Der Einfachheit halber wurde vorausgehende Schreibweise gewählt.

2.2.3 Sauerstoffverhalten der Proben bei hohen Temperaturen

Der Sauerstoffgehalt im $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Oxid (P-Pulver) bleibt beim Aufheizen nicht konstant. Oberhalb einer bestimmten Temperaturgrenze wird Sauerstoff freigesetzt oder absorbiert. In direkter Verbindung damit steht die Änderung der Mikrokristallstruktur und

der elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften der Proben. Es ist daher notwendig, das Sauerstoffverhalten bei hohen Temperaturen zu ermitteln.
Zur Kontrolle der Oxydations- und Reduktionsänderungen wurde eine NETZSCH Simultane Thermoanalysenapparatur STA 409 am Institut für Kristallographie, RWTH Aachen, benutzt. Dabei wurde jeweils ca. 100 mg Versuchspulver in einen keramischen Tiegel aus Al_2O_3 eingegeben und mit einer Heizrate von 10 K/min bis 1350°C erhitzt. Die Gewichtsänderung der Pulver sowie die entsprechende Sauerstoffmenge in Gew.% zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4: Änderung des Sauerstoffgehalts bei hohen Temperaturen

Pulver	Sauerstoffgewichtsänderung O_a (Gew. %) Temperatur °C				
	RT	350	650	1000	1350
P1	0	-0,072	-0,097	-0,491	-1,085
P2	0	0,117	0,184	0,078	-0,272
P4	0	0,165	0,250	0,261	0,078
P5	0	0,134	0,214	0,216	0,133
P6	0	0,192	0,207	0,245	0,129
P7	0	0,160	0,234	0,198	-0,417

Abb. 4 stellt die relative Gewichtsänderungen der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ Proben während des Aufheizens dar.

Diese Untersuchungen zeigen, daß die Gewichtsänderung und damit das Redox-Verhalten bei hohen Temperaturen mit der chemischen Zusammensetzung, besonders mit dem Sr-Gehalt zusammenhängt. Bei dem $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Oxid mit $x \leq 0,1$ tritt mit zunehmender Temperatur ein Gewichtsverlust auf. Für $x \geq 0,2$ wird zuerst der Sauerstoff absorbiert. Bei 1000°C erreicht die Absobierung ihren maximalen Wert und danach tritt wieder eine Reduktion auf. Verlängert man die Kurve des $La_{0,65}Sr_{0,35}MnO_{3-\delta}$-Oxids (Abb. 4) in der Richtung der hohen Temperatur, werden alle $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ bei ca. 1800°C einen niedrigeren Sauerstoffgehalt enthalten als bei Raum-Temperatur. Dieses Temperaturverhalten ist für die Verarbeitung der Pulver, besonders beim Hochvakuum-Plasmaspritzen ungünstig.

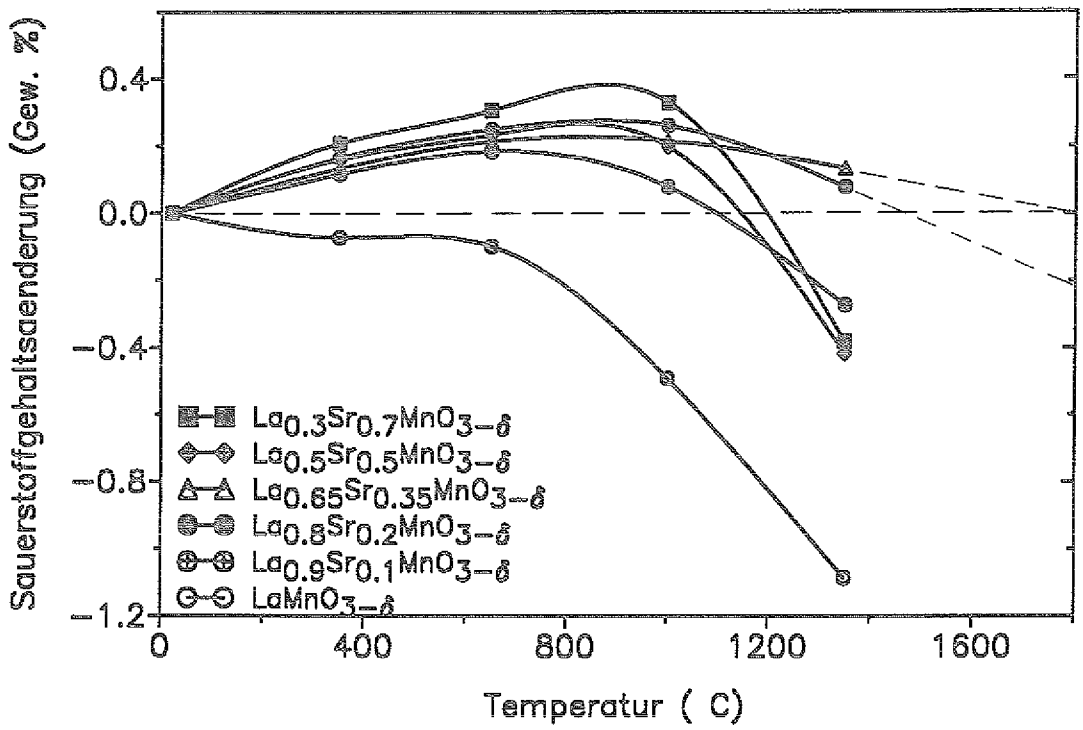


Abb. 4: relative Gewichtsänderung der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Oxide in Abhängigkeit der Temperatur

2.2.4 Mn^{4+}-Ionengehalt in Abhängigkeit der Temperatur

<u>Mn^{4+}-Ionengehalt bei Raumtemperatur</u>

Stöchiometrisches $LaMnO_3$-Oxid enthält in der Regel keine Mn^{4+}-Ionen. Durch die Zumischung mit zweiwertigem Strontium und die Störung der Stöchiometrie tritt Mn^{4+}-Ion im $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Oxid auf. Da das Mn^{4+}-Ion im engen Zusammenhang mit dem Gittertyp und den Gitterparametern der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Oxide sowie deren elektrischen, magnetischen Eigenschaften (G. H. Jonker, H. Watanabe und J. Volger /12-14/) steht, ist die Bestimmung des Mn^{4+}-Ionengehaltes zur Erklärung der Kristallstruktur und der elektrischen Eigenschaft der Oxide erforderlich.
Unter der Annahme der Elektroneutralität im $La_{1-x}Sr_xMn^{3+}{}_{z-y}$- $Mn^{4+}{}_yO_{3-\delta}$-Oxid und unter der Bedingung, daß die Probe aus einer Perowskitphase besteht, gibt es folgende Beziehung:

$$Mn^{4+} = [x + 2(3-\delta) - 3(z+1)]\ 100\% \qquad (3)$$

wobei z die Gesamtzahl der Mn^{4+}- und Mn^{3+}-Ionen und nicht gleich 1 ist.

Führt man die in der Tabelle 3 angegebenen x-, δ- und z-Werte in die Beziehung (3) ein, erhält man das entsprechende Mn^{4+}- Molprozent (Tabelle 5). Die Probe P8 wurde nicht berücksichtigt, da diese Probe mehrphasig ist.

Für das Pulver P1 ist $x < y$. Das Mn^{4+}-Ion entsteht durch Sauerstoffüberschuß. Bei den anderen Pulvern ist $x > y$. Die Zumischung des Strontiums ändert die Valenz des Mn-Ions aufgrund der Anwesenheit der Sauerstoffleerstellen nur teilweise von Mn^{3+} auf Mn^{4+}. Bei den nichtstöchiometrischen $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Oxiden hängt die Anzahl des Mn^{4+}-Ions von dem Sr-Gehalt und der Sauerstoffleerstellenzahl, die durch die Probenherstellung, wie z. B. Sintertemperatur und Abkühlungsrate bedingt sind, ab.

Tabelle 5: Sr-Gehalt x, Sauerstoffleerstelle O_L und Mn^{4+}-Ion (Mol) der $La_{1-x}Sr_xMn^{3+}{}_{z-y}$- $Mn^{4+}{}_yO_{3-\delta}$-Oxide

Pulver	x	O_L	Mn^{4+}
P1	0,0	0,0	0,125
P2	0,10	0,011	0,078
P3	0,16	0,017	0,126
P4	0,20	0,054	0,093
P5	0,35	0,075	0,199
P6	0,50	0,121	0,258
P7	0,70	0,151	0,398

Mn^{+4}-Ionengehalt bei hohen Temperaturen

Der Sauerstoffgehalt der Pulver bei hohen Temperaturen ist nicht konstant (s. 2.5). Dementsprechend ändert sich auch die Mn^{4+}-Ionenmenge. Unter der Voraussetzung, daß sich die Gewichtsänderung der Pulver bei hohen Temperaturen nur auf den Sauerstoff bezieht, erhält man dieSauerstoffmolzahl $(3-\delta)_T$ durch folgende Formel

$$(3-\delta)_T = \left(1 - \frac{O_a}{O_{RT}}\right) \times (3-\delta)_{RT} \qquad (4)$$

wobei O_{RT} der Sauerstoffgehalt (g pro 100 g Pulver), $(3-\delta)_{RT}$ die Sauerstoffmolzahl bei RT ist.

In der Tabelle 6 wird die temperaturabhängige Sauerstoffmolzahl aufgeführt.
Tabelle 6. Sauerstoffmolzahl in Abhängigkeit der Temperatur

Pulver	Sauerstoffmolzahl $(3-\delta)_T$ Temperatur °C				
	RT	350	650	1000	1350
P1	3,063	3,052	3,048	2,989	2,898
P2	2,989	3,007	3,016	3,001	2,949
P4	2,946	2,970	2,982	2,984	2,958
P5	2,925	2,943	2,954	2,956	2,943
P6	2,879	2,904	2,907	2,911	2,895
P7	2,849	2,869	2,878	2,874	2,796

Für $x \leq 0,1$ im Temperaturbereich von 100 °C bis 1000 °C haben die Proben einen Überschuß an Sauerstoff. Die anderen Proben weisen bei allen Temperaturen Sauerstoffunterschuß auf. Bei $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ ($x > 0$) ist der Sauerstoffunterschuß direkt proportional zum Sr-Gehalt. Unterhalb 1000 °C steigt er mit zunehmendem Sr-Gehalt und oberhalb 1000°C ist es umgekehrt.

Führt man den $(3-\delta)_T$-Wert in die Formel (3) ein, erhält man die Mn^{4+}-Ionenmenge bei verschiedenen Temperaturen (Tabelle 7).

Tabelle 7: Mn^{4+}-Ionenmenge bei verschiedenen Temperaturen

Pulver	Mn^{4+}-Ionenmenge (Mol %) Temperatur °C				
	RT	350	650	1000	1350
P1	12,6	10,4	9,6	-2,2	-20,4*
P2	7,8	11,4	13,2	10,2	-0,2
P4	9,2	14,0	16,4	16,8	11,6
P5	19,9	23,6	25,8	26,2	23,6
P6	25,8	31,1	31,7	32,5	29,3
P7	39,8	43,8	45,6	45,0	29,2

*: Das Minuszeichen bedeutet hier einen Mangel des Mn^{4+}-Ions. Mangan wird hierbei vom Wert vier über drei auf zwei reduziert.

Das Ergebnis bedeutet, daß die Freisetzung des Sauerstoffs zu Reduzierung der Mn^{4+}-Ionenmenge führt. Bei einer Sauerstoffzunahme erhöht sich die Ionenemenge. Entsprechend wird die Sauerstoffleerstellenzahl geringer.

Die Mn^{4+}-Ionenmenge steigt mit der Temperatur. Sie erreicht ihren maximalen Wert bei den Proben mit $x \geq 0{,}2$ bei ca. 1000 °C. Danach sinkt sie. Bei der Probe P2 liegt der Maximale Wert bei ca. 650 °C.

2.2.5 Kristallstruktur der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ Pulver

Die $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ kristallisieren im verzerrten Perowskit-Typ im monoklinen, rhombischen, rhomboedrischen und kubischen System.

$LaMnO_3$ mit stöchiometrischer Zusammensetzung kristallisiert bei Raumtemperatur monoklin /16/. Bei höheren Temperaturen findet ein Übergang zu rhombischer und schließlich bei 502 ± 25°C zu kubischer Symmetrie statt. Nichtstöchiometrische Proben mit einem Mn^{4+}-Gehalt unter 21% bzw. von 21 bis 25% kristallisieren bei Raumtemperatur rhombisch bzw. rhomboedrisch /17, 18/. Die Untersuchungen von M. G. Harwood /19/ zeigen, daß die $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ rhomboedrische und kubische Symmetrie besitzen. Die an Luft hergestellten Proben bei $0{,}1 \leq x \leq 0{,}6$ weisen die rhomboedrische Modifikation auf, während die Vakuumprodukte mit gleichem Sr-Gehalt kubisch sind. Bei $0{,}48 \leq x \leq 0{,}78$ kristallisieren die Oxide an Luft kubisch. Die Abhängigkeit der Symmetrie von der Stöchiometrie und dem Mn^{4+}-Gehalt ist nach der Literatur unterschiedlich.

Die Symmetrie eines $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Oxids wird im wesentlichen durch seine Stöchiometrie und seinen Mn^{4+}-Gehalt sowie die Sauerstoffmenge beeinflußt.

2.2.5.1 Röntgenographische Messung

Zur röntgenographischen Untersuchung bediente man sich eines Pulverdiffraktometers D 500 der Firma Siemens. Die Anlage wird mit einem Rechner der Firma DEC (PDP 11) gesteuert. Mit diesem Rechner wurde auch die Auswertung der Messungen durchgeführt.

Bei den Hochtemperaturmessungen kam eine von dem Institut entwickelte Zelle zum Einsatz, die einen Temperaturbereich von Raumtemperatur bis ca 1010°C abdeckt. Vorteil dieser Zelle ist ein unproblematischer Einbau (ohne Justierarbeiten) anstelle des normalen Probenträgers.

<u>Goniometer</u>

Abb. 5 zeigt den Strahlengang des aufgebauten Goniometers.

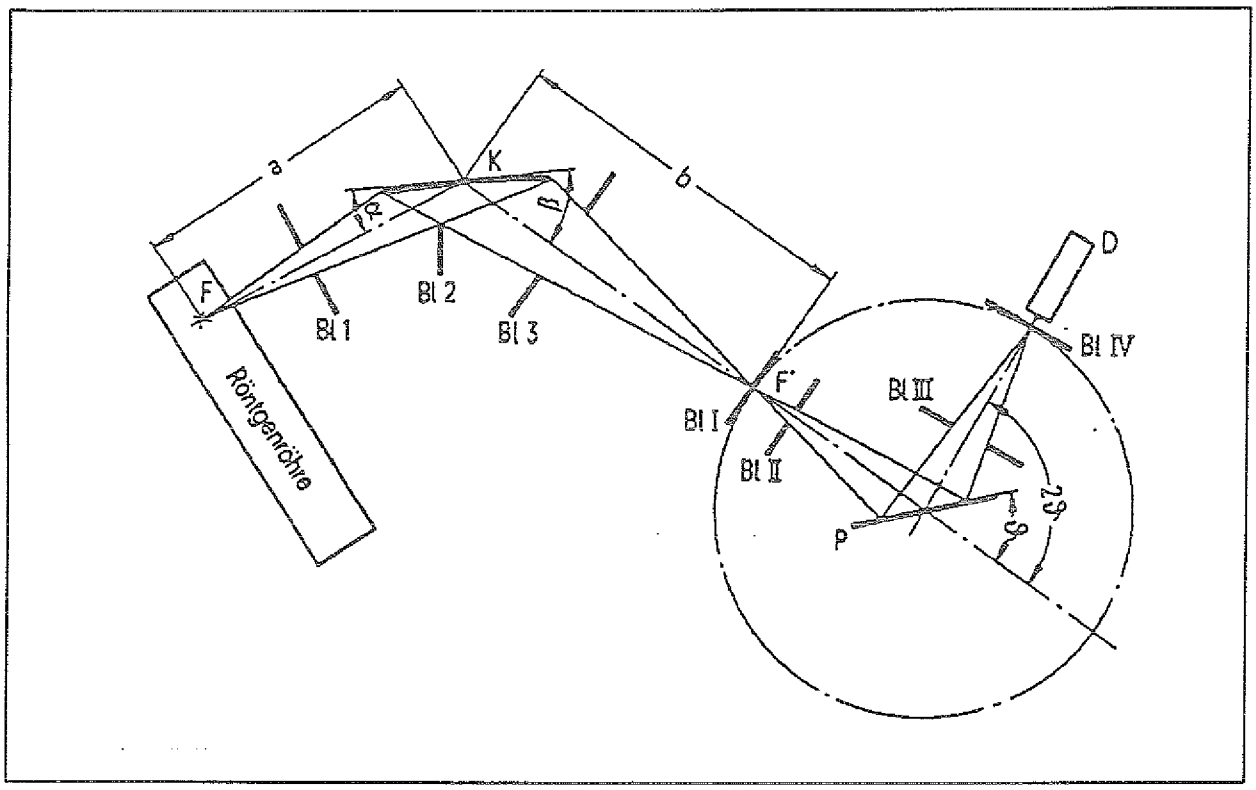


Abb. 5 Strahlengang des Pulverdiffraktometers

Die von der Brennlinie F der Röntgenröhre ausgehende Strahlung wird mittels Primär-Monochromator fokussiert und monochromatisiert. Anschließend wird der Röntgenstrahl an der Probe gebeugt und von Detektor D registriert. Die Probe wird mit konstanter Winkelgeschwindigkeit gedreht, während der Detektor mit doppelter Winkelgeschwindigkeit um die Probe bewegt wird. Auf diese Weise ist der Beugungswinkel stets gleich dem doppelten Glanzwinkel. Die Fokussierung erfolgt nach Bragg-Brentano. Fokus F', Probe und Detektorblende liegen auf dem Fokussierungskreis; außerdem liegen Fokus F' und Detektorblende auf dem Meßkreis.

Zur Eingrenzung des bestrahlten Probenbereichs sind zwischen Röhre und Probe zwei Aperturblenden I und II angeordnet. Die Aperturblende III dient zur Unterdrückung unerwünschter Streustrahlung.
Die Winkelauflösung ist von der Detektorblende IV abhängig. Bei den Messungen der La-Sr-Mn-O Proben wurde eine Kupfer Fein - Lang - Fokus Röntgenröhre benutzt. Der eingesetzte Si-Monochromator stammt von der Firma Huber. Der Detektor ist in der Anlage ein Szintilationszähler mit nachgeschalteter Zählerkette. Das Goniometer wird mit einem Mikroprozessorsystem (DAKO MP) gesteuert.

Technische Daten bei den Messungen :

Röntgenstrahlung	:	Cu Kα1
Wellenlänge	:	1.54056 A
Spannung	:	40 KV
Strom	:	20 mA
Blende I,II,III,IV	:	0.3,0.3,0.3,0.05 °

Generator

Unter dem Meßplatz des D 500 ist der Röntgengenerator "Kristalloflex 710 H" eingebaut. Alle Bauteile sind in einem 19 " breitem Chassi untergebracht.

Technische Daten des Generator:

Ausgangsleistung	:	2400 W
Hochspannung	:	20 - 50 kV
Röhrenstrom	:	5 - 60 mA
Stabilität	:	± 0.02 %
Welligkeit	:	< 5 %

Heizzelle

Die Hochtemperaturzelle ist für Messungen unter Atmosphärenbedingungen gedacht. Um die thermische Belastung des Probenhalters am D 500 so gering wie möglich zu halten, wird die Einrichtung mit Wasser gekühlt. Die Temperatureinstellung und Regelung erfolgt mittels eines Eurotherm Reglers der Baureihe 812.

Technische Daten der Heizzelle :

Heizkörper	:	Al_2O_3
Heizelement	:	Pt-Widerstand
Temperaturmessung	:	Pt-Pt/Rh Thermoelement
Probenfläche	:	5 * 20 mm
Temperaturbereich	:	20 - 1300 K

Messungen und Auswertungen

Die Messungen an den Proben wurden in einem 2-θ-Winkelbereich von 10 bis 80 Grad

durchgeführt. Die Schrittweite pro Meßpunkt betrug 0,02 Grad. Die Meßgeschwindigkeit wurde auf 0,1 Grad pro Minute eingestellt.

2.2.5.2 Röntgenpulvermessungen bei Raumtemperatur

Die Raumtemperaturbeugungsdiagramme der P- und PA-Serien sind in Abb. 6 und 7 wiedergegeben.

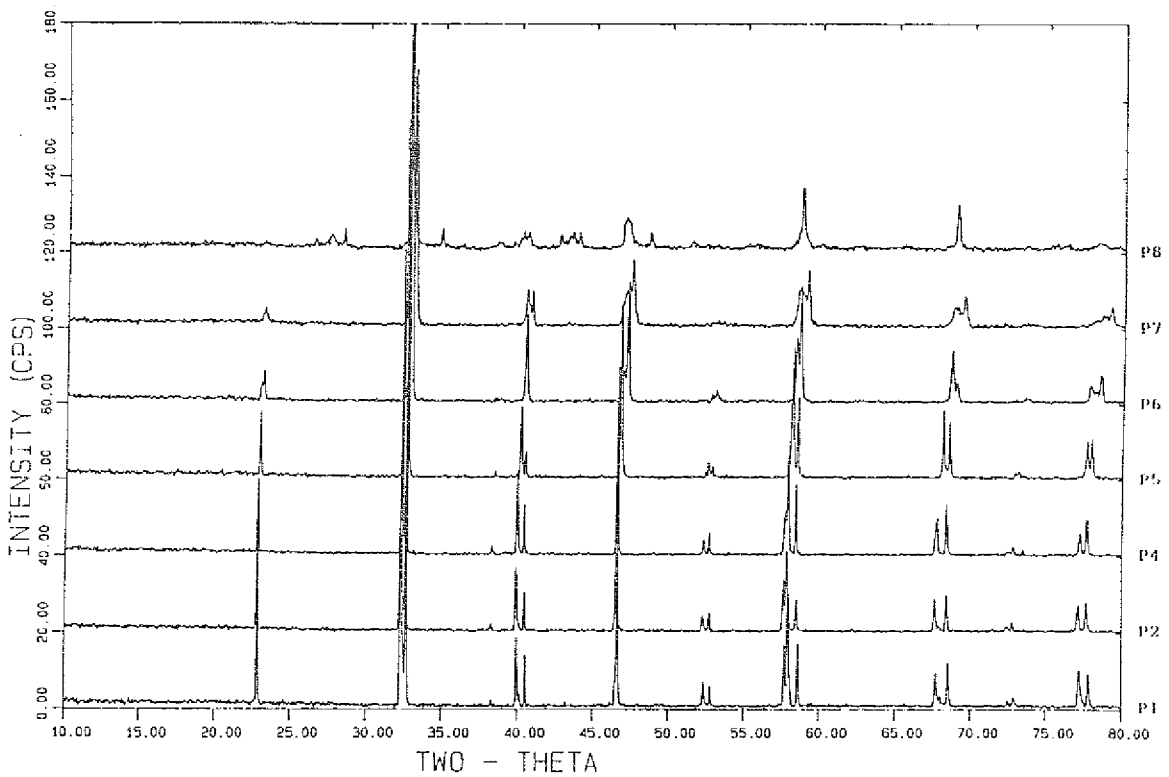


Abb. 6: Röntgenpulverdiagramme der P-Serien bei Raumtemperatur

Die Pulver P1 bis P7 sind phasenrein. Die Probe P8 besteht aus mehreren Phasen. Dies stimmt mit der Angabe von G. H.Jonker /12/ überein.
Bei den PA-Proben sind die PA1, PA3 und PA7 einphasig. PA2, 4, 5, und 6 enthalten geringe Mengen an Fremdphasenanteil. Die Fremdphasen in den Proben wurden weitgehend bestimmt. Diese sind $La(OH)_3$ und La_2O_3. In den Proben P8 und PA8 ist neben $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ ein größerer Anteil an $SrMnO_{3-\delta}$ nachgewiesen. Wegen der starken Überlagerung war eine Verfeinerung der Gitterparameter bei den beiden Proben nicht möglich. Bei allen anderen Pulverproben wurden die Gitterparameter verfeinert (Tabelle 8 und 8a).

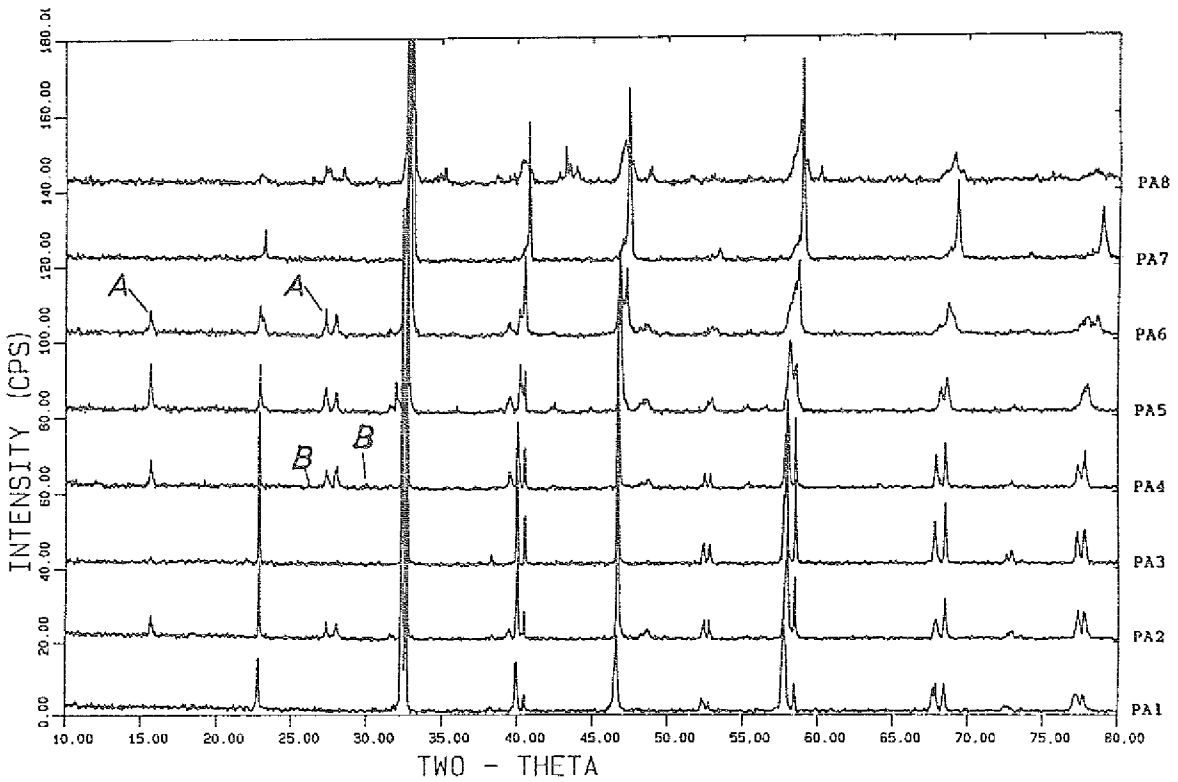


Abb. 7: Röntgenpulverdiagramme der PA-Serien bei Raumtemperatur
A: $La(OH)_3$, B: La_2O_3

Tabelle 8: Gitterparameter der P-$La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Pulver bei RT

Pulver	Sr-Gehalt	typ	a [A]	Gitterparameter α [°]/c [A]	Vol. [A^3]	Anz. Ref.
P1	0,00	R	3,889(1)	90,60(1)	58,83(1)	18
P2	0,10	R	3,895(1)	90,56(1)	59,06(1)	17
P3	0,16	R	3,893(1)	90,55(1)	59,00(1)	18
P4	0,20	R	3,891(1)	90,48(1)	58,92(1)	18
P5	0,35	R	3,877(1)	90,31(1)	58,26(1)	18
P6*	0,50	T	3,847(1)	3,880(1)	57,42(1)	17
P7**	0,70	C	3,825(1)		54,96(2)	7
		+ R	3,845(1)	90,33(3)	56,85(4)	8

R: rhomboedrisch, T: tetragobal, c: kubisch,

* Die mittlere Gitterkonstante = $2a_t + c_t$ = 3,858 [A]

** Rhomboedrische Phase neben der kubischen Form

Tabelle 8a: Gitterparameter der PA-$La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Pulver bei RT

Pulver	Sr-Gehalt	Gitterparameter				
		typ	a [A]	α [°]	Vol. [A^3]	Anz. Ref.
PA1	0,00	R	3,893(1)	90,50(2)	58,98(3)	15
PA2	0,10	R + F*	3,888(1)	90,44(1)	58,79(3)	15
PA3	0,16	R	3,890(1)	90,53(1)	58,87(1)	17
PA4	0,20	R + F	3,887(1)	90,45(1)	58,73(1)	14
PA5	0,35	R + F	3,876(1)	90,28(1)	58,25(2)	10
PA6	0,50	C + F	3,845(1)	90,00	56,85(6)	6
		+ R	3,876(1)	90,46(1)	58,22(2)	9
PA7**	0,70	C	3,832(1)		56,86(1)	8
		+ R	3,833(1)	90,74(1)	56,28(1)	

* F: Fremdphasen $La(OH)_3$ und La_2O_3, ** Spuren der rhomboedrischen Phase neben der kubischen Phase

Die Änderung des Zellvolumina bzw. des Winkels der P- und PA-Serienpulver sind in Abb. 7a bzw. 7b. wiedergegeben.

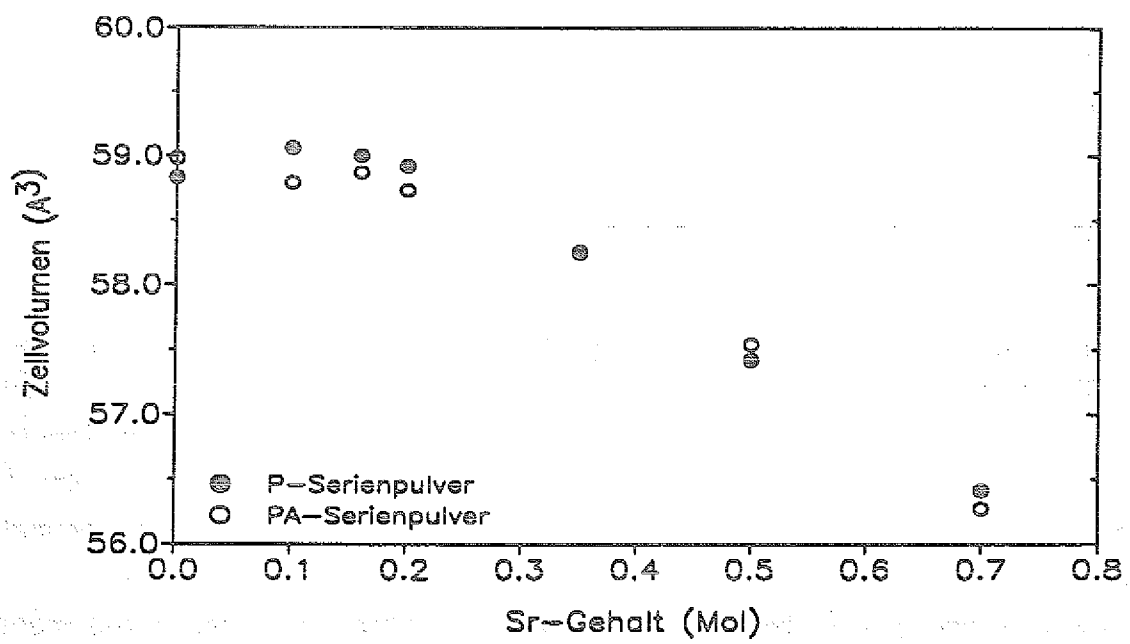


Abb. 7a: Zellvolumen in Abhängigkeit vom Sr-Gehalt

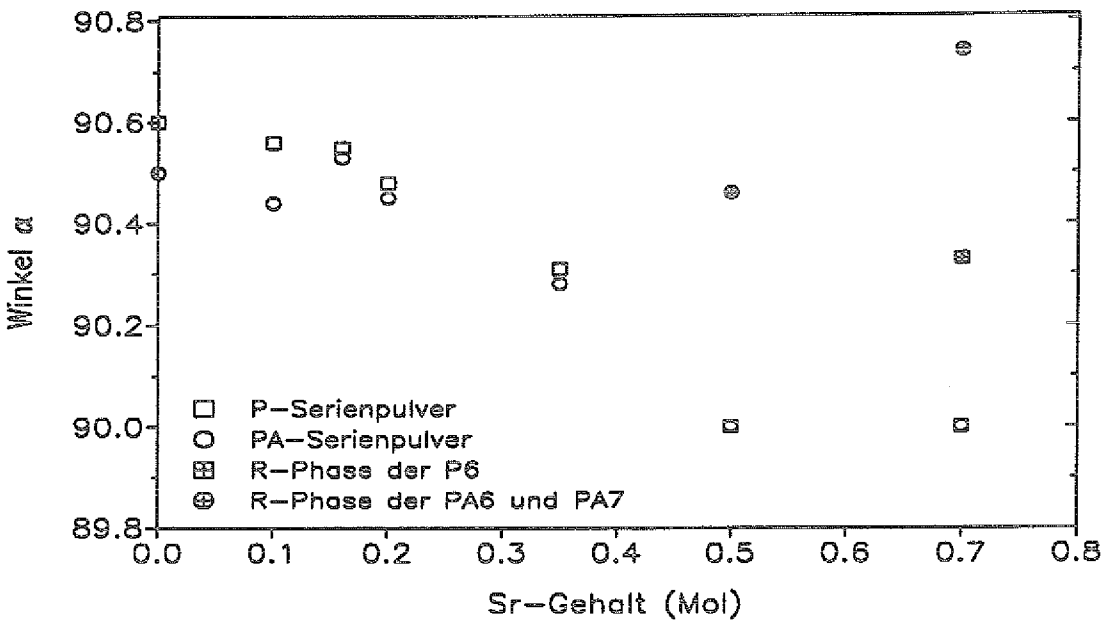


Abb. 7b: Winkel α in Abhängigkeit vom Sr-Gehalt

Mit zunehmendem Sr-Gehalt nimmt das Zellvolumen ab. Der rhomboederwinkel α (Abb. 7b) nimmt von 90,6° bei $LaMnO_{3-\delta}$ mit Zunahme von Sr ab und erreicht den Wert 90° bei $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{3-\delta}$. Diese Probe bildet eine kubisch verzerzte tetragonale Phase (P-Serien) bzw. besteht aus einer Mischung der kubischen und rhomboedrischen Form (PA-Serien). Mit weiterer Zunahme des Sr-Gehalts treten rhomboedrische und kubische Modifikation nebeneinander auf. Ihr Mengenverhältnis hängt von der Pulverherstellungsbedingungen ab. Bei x = 0.9 setzt sich das Oxid aus mehreren Phasen zusammen.

2.2.5.3 Hochtemperatur - Röntgenmessungen

Zur Untersuchung der Phasenumwandlungen bis 1000 °C wurden 4 Proben aus den drei bei RT vorliegenden Strukturtypen ausgewählt. Es sind die Proben P3, P5 als rhomboedrischer Typ, P6 als tetragonale Phase, P7 als kubischer Form. Die Proben wurden jeweils bei 20, (250), 500, (750), und 1000 °C gemessen (Abb. 8a-9b). In der Tabelle 9 sind die Gitterparameter in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengefaßt.

Für x = 0,16 bzw. x = 0,7 bleiben die jeweiligen Raumtemperarurphasen, rhomboedrisch bzw. kubisch, erhalten. Bei $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_{2.925}$ ändert sich die rhomboedrische Modifikation bis 500°C nicht und über 500°C geht sie in die kubische Phase über. Bei RT befindet sich das $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{2,898}$-Pulver in der tetragonalen Phase. Sie wandelt sich

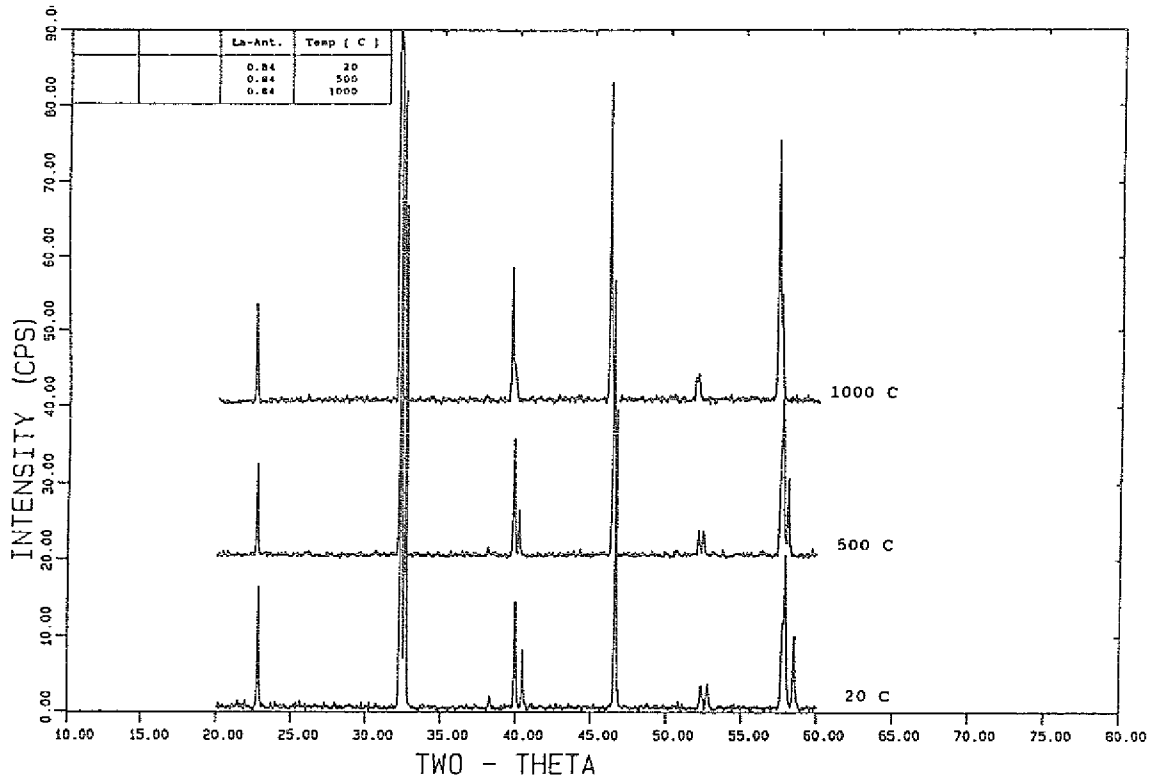


Abb. 8 a): Röntgenpulverdiagramme der Pulverprobe $La_{0,84}Sr_{0,16}MnO_{2,938}$ bei verschiedenen Temperaturen

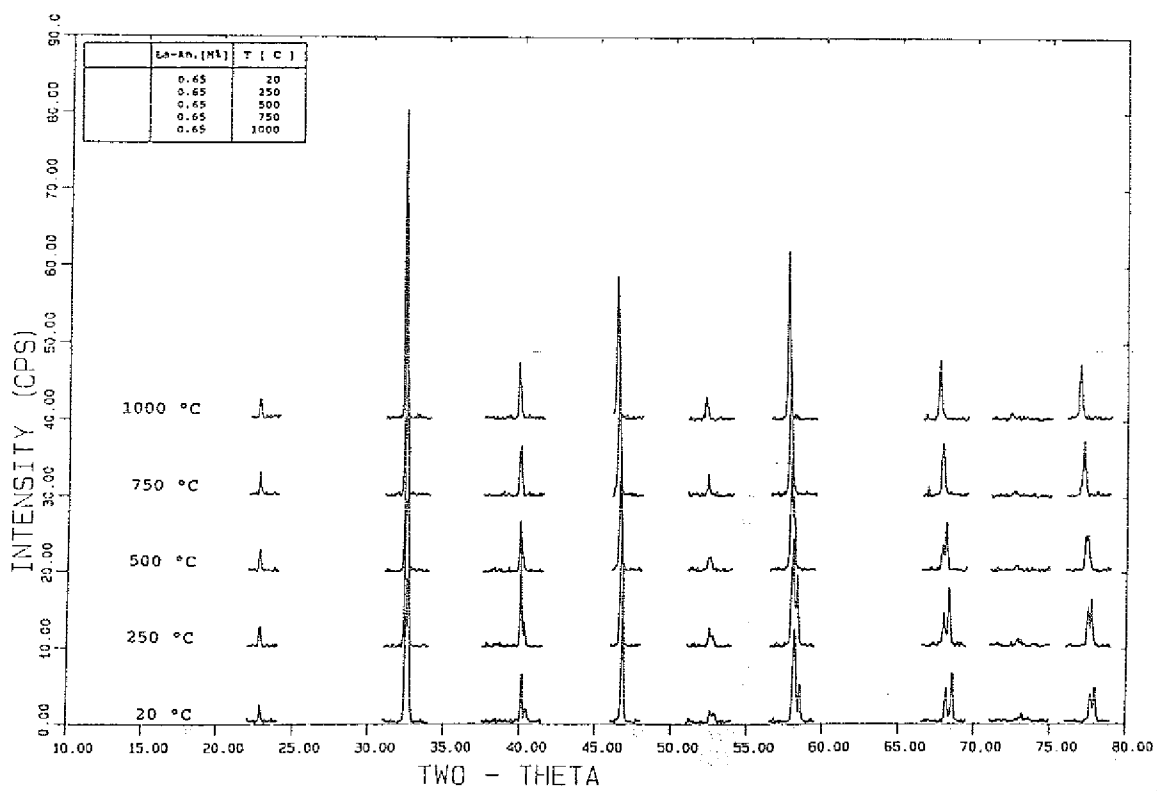


Abb. 8 b): Ausschnitte aus Röntgenpulverdiagrammen der Pulverprobe $La_{0,65}Sr_{0,35}MnO_{2,925}$ bei verschiedenenhohen Temperaturen

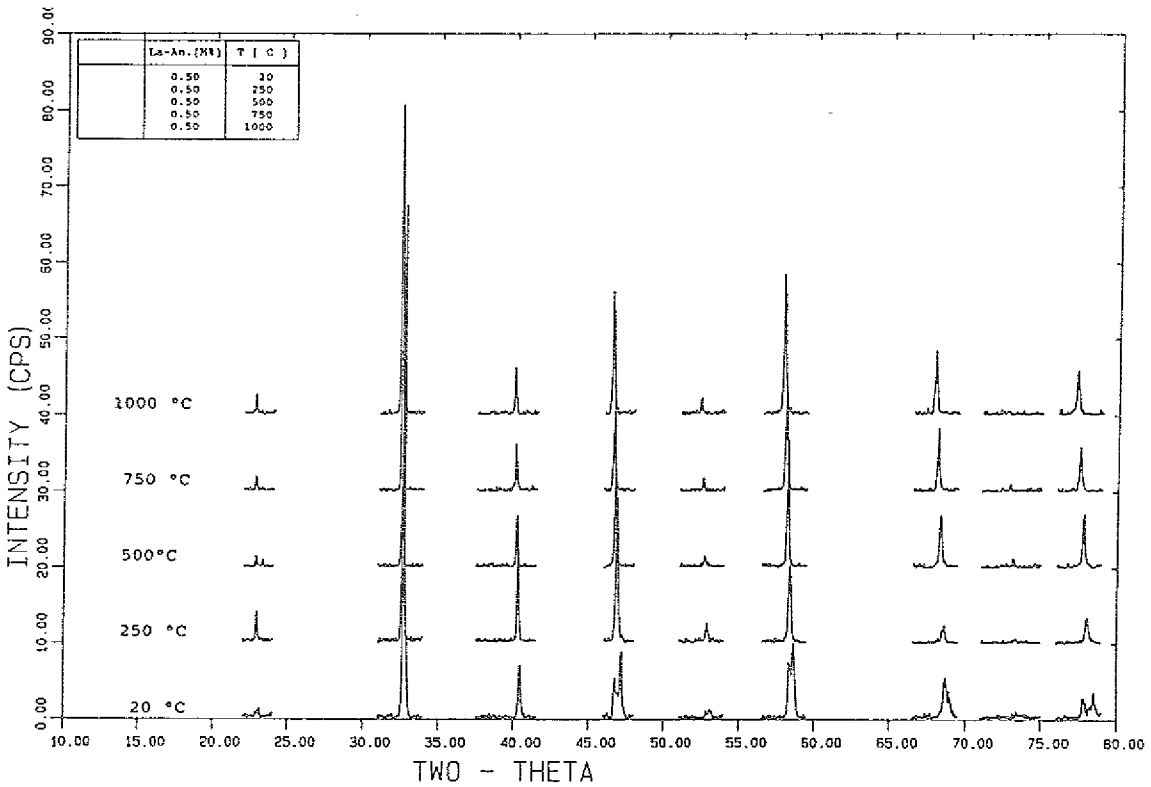


Abb. 9 a): Ausschnitte aus Röntgenpulverdiagrammen der Pulverprobe $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{2,898}$ bei verschiedenen Temperaturen

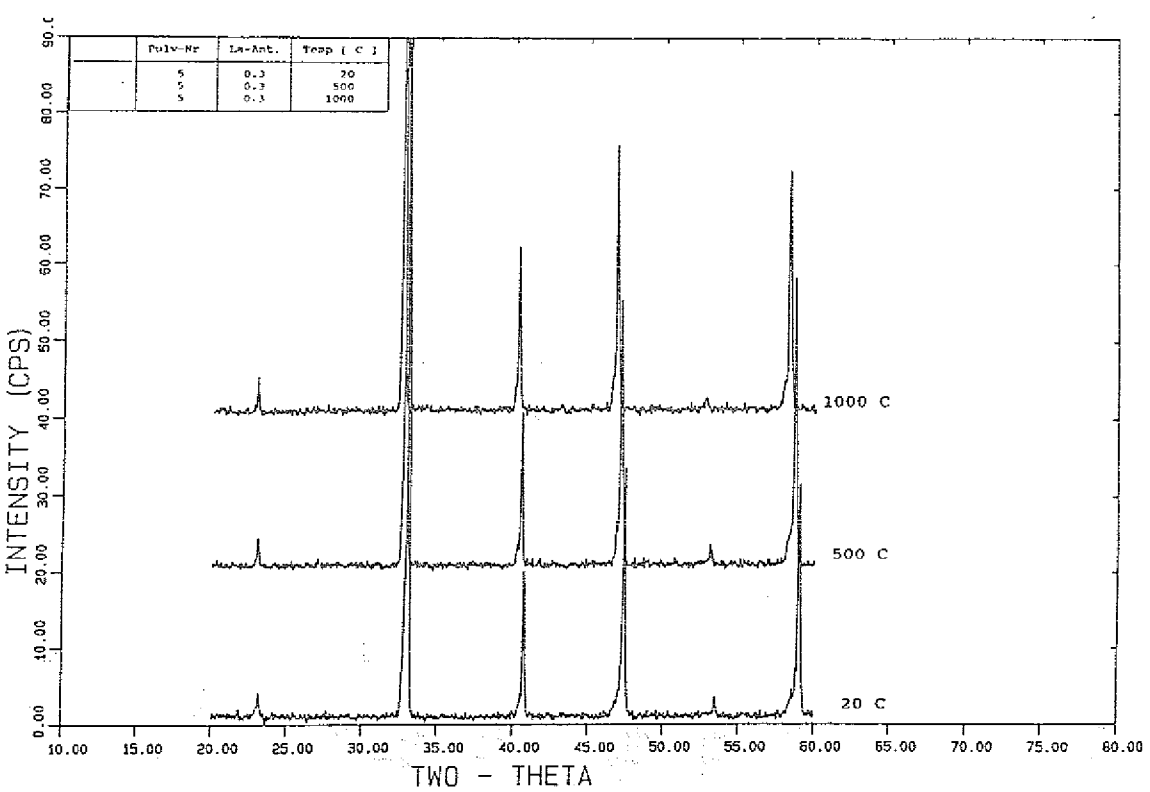


Abb. 9 b): Röntgenpulverdiagramme der Pulverprobe $La_{0,3}Sr_{0,7}MnO_{2,849}$ bei verschiedenen Temperaturen

bei Temperaturen oberhalb 250°C in eine kubische Phase um. Diese Phasenumwandlungen sind nicht mit einem DTA-Ausschlag verbunden, d.h. sie verlaufen in einem Temperaturinterval.

Abb. 10 zeigt die Phasenbeziehungen im System $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$. Die La-reichen Proben liegen im rhomboedrischen Feld, die Sr-reichen Proben im kubischen Feld. Dazwischen liegt Zweiphasengebiet aus rhomboedrischer und kubischer Form vor. Mit zunehmender Temperatur wird das Feld der kubischen Phase größer.

Tabelle 9: Zusammenfassung röntgenographischer Daten der Pulverproben bei hohen Temperaturen

Pulver	Sr-G.	Temperarur		Gitterparameter		
			typ	a [A]	α [°]/c [A]	Vol. [A^3]
P3	0,16	20	R	3,891(1)	90,53(1)	58,91(1)
		500	R	3,909(1)	90,36(1)	59,71(1)
		1000	R	3,932(1)	90,16(1)	60,78(2)
P5	0,35	20	R	3,877(1)	90,31(3)	58,26(1)
		250	R	3,887(1)	90,24(1)	58,71(2)
		500	R	3,896(1)	90,14(1)	59,16(1)
		750	C	3,906(1)		59,60(1)
		1000	C	3,916(1)		60,07(1)
P6	0,50	20	T	3,846(1)*	3,881(1)	57,42(1)
		250	C	3,868(1)		57,89(1)
		500	C	3,879(1)		58,35(1)
		750	C	3,890(1)		58,85(1)
		1000	C	3,900(1)		59,33(1)
P7	0,70	20	C	3,831(1)		56,18(1)
		500	C	3,851(1)		57,11(1)
		1000	C	3,874(1)		58,15(1)

R: rhomboedrisch, C: kubisch, T: Tetragonal

* Die mittlere Gitterkonstante = $2a_t + c_t$ = 3,858 [A]

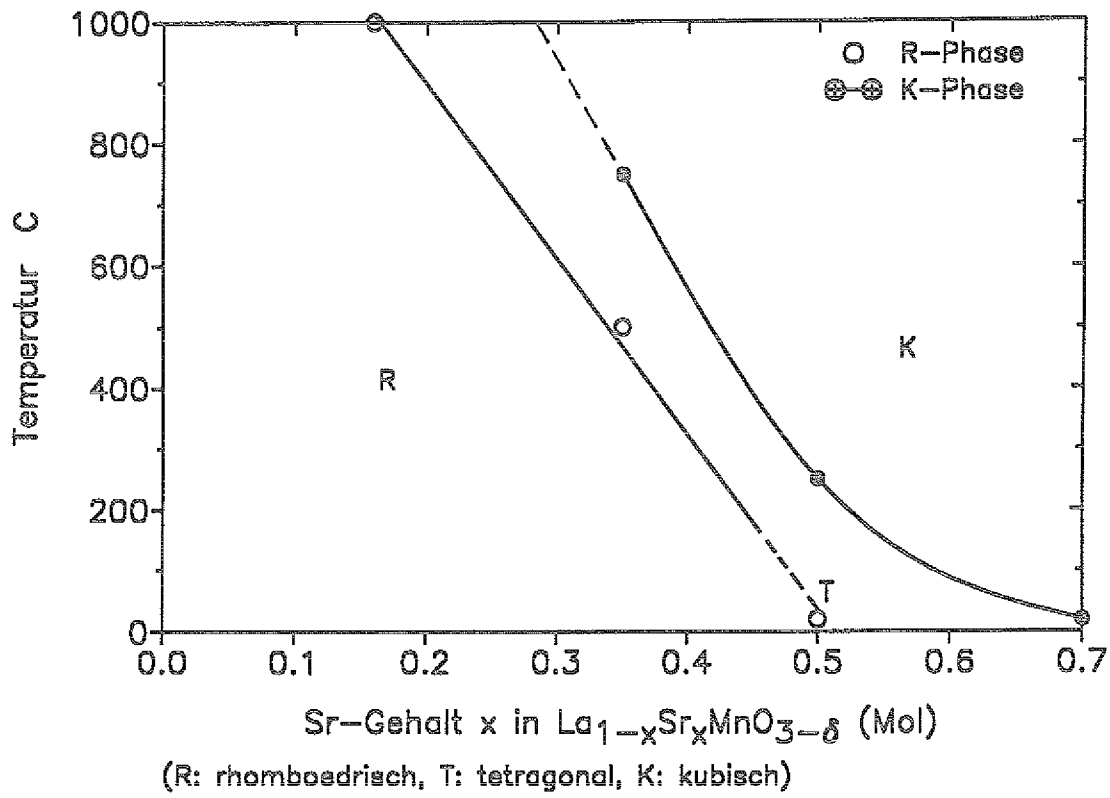


Abb. 10: Phasendiagramm der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ bei $0 \leq x \leq 0{,}7$

2.2.6 Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Abb. 11 zeigt die Beziehungen zwischen dem Zellvolumen und der Temperatur. Im Rahmen der Meßgenauigkeit liegt ein linearer Verlauf der Volumina mit der Temperatur vor. Die Unterschiede in den Steigungen der Kurven und damit Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind sehr klein und innerhalb der Meßgenauigkeit. Die mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Proben sind in der Tabelle 10 angegeben und variieren zwischen 10,56 und 11,93 x $10^{-6}K^{-1}$. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Yttrium-stabilisiertem Zirkondioxid ist laut Literatur 10,3 x 10^{-6} K^{-1}, also mit den hier beobachteten Daten vergleichbar.

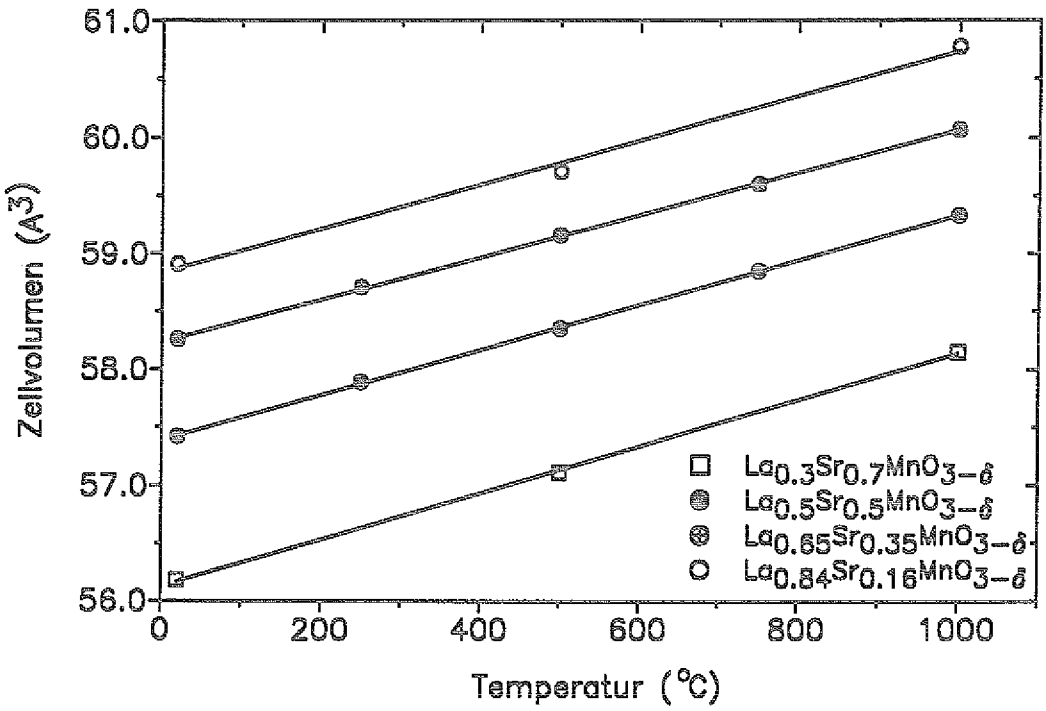


Abb. 11: Zellvolumen in Abhängigkeit der Temperatur

Tabelle 10: Thermischer Ausdehnugskoeffizient der Pulverproben

Pulver	Thermischer Ausdehnungskoeffizient α (10-6/K) Temperaturbereich 293-1273 K
P3	10,80
P5	10,56
P6	11,31
P7	11,93
YSZ	10,3

$$\alpha = \frac{(V_{1273} - V_{293})}{3\, V_{20}\,(980)} \times 10^{-6}\ K^{-1}$$

3 Verarbeitung der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Pulver

Die entwickelten $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Pulver wurden zu Schichten und Formkörpern verarbeitet. Zum einen ist die Verarbeitbarkeit der Pulver, besonders die Formbarkeit dünner Schichten durch Beschichtungstechnik zu untersuchen, zum anderen können die Werkstoffeigenschaften der betreffenden Oxide anhand voluminiger Proben ermittelt werden.
Die Verarbeitung der Pulver erfolgt durch Beschichtungsverfahren oder übliche Preß-Sinter-Verfahren.
Zur Beschichtung der Pulver stehen Trocken- und Naßverfahren zur Verfügung. Zu den Trockenverfahren gehört thermisches Spritzen: APS (atmosphärisches Plasmaspritzen), NPS (Niederdruck- PlasmaSpritzen, 200 mbar < Druck < 1000 mbar) und VPS (Vakuumplasmaspritzen, Druck < 200 mbar), CVD (Chemical-Vapour-Deposition) und EDV (Electrochemical-Vapour-Deposition), zu den Naßverfahren zählt WPP (Wet Powder Pouring), Siebdruck, Folienziehen und Kaltpressen mit dem allgemeinen Charakter: Schichtenformung + Ausbrennung. In der vorliegenden Arbeit wird das thermische Spritzen bevorzugt. Dessen Vorteil besteht darin, daß sich die hochschmelzenden $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Oxidpulver aufgrund der hohen Energie der Plasmaflamme schnell zur Schicht mit bestimmter Dicke und Porosität, sowie guter Haftung auf keramischem Substrat spritzen lassen und kaum Interdiffusionsschichten zwischen den Elektroden und dem Elektrolyt während des Prozesses entstehen.

3.1 Plasmaspritzen

Die Beschichtung der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ P- und PA-Pulver (Tabelle 3) auf poröses keramisches Substrat wurde im Institut für Angewandte Werkstofforschung an der hochautomatisierten VPS-Anlage der Firma Plasma-Technik AG und in der Zentralabteilung Technologie an der APS-Anlage der Firma Metco durchgeführt. Der Vorteil der VPS-Anlage liegt darin, daß man die Prozeßparameter des Spritzens genau einstellen und kontrollieren kann und sich dadurch die Reproduzierbarkeit der Schicht erhöhen läßt.

Beim Plasmaspritzen wird das Pulver mittels eines Trägergases über Zufuhrkanal in den energiereichen Plasmastrahl des Brenners eingebracht. Dort wird es durch die kinetische und thermische Energie des Plasmas an- und aufgeschmolzen und vom Plasmastrahl gegen Substrat beschleunigt. Beim Auftreffen auf das Substrat verformen und breiten sich die vollständig aufgeschmolzenen Partikel flach aus. Es bildet sich so durch Überlagerung der Teilchen eine lamellenartig aufgebaute Schicht.
Das Plasmaspritzen ist ein komplexer thermodynamischer Prozeß. Die Qualität der

Schicht ist das Resultat der Zusammenwirkung zwischen den Spritzparametern, dem Spritzgut und dem Substrat. Die Spritzparameter für die Herstellung der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Schichten sind in der Tabelle 11 zu entnehmen.

Tabelle 11: Plasmaspritzparameter

Plasmaspritzen		VPS	NPS	APS
Pulver		PA1-PA8	P1-P8	P1-P3
Substrat		CaSZ/MgO	CaSZ/MgO	YSZ-S
Brenner	(Typ)	ϕ 7mm		
Injektorwinkel	(˚)	7˚		
Abpumpvakuum	(mbar)	1	60	120
			500	
			800	
			1000	1000
Kammerdruck beim Spritzen	(Ar mbar)			
		120	120	
			500	
			800	
			1000	1000
Spritzabstand	(mm)	250	250	
			250	
			150	
			100	
			100	120
Plasmagas Ar	(SLPM)	40	40	100
Plasmagas He	(SLPM)	50	50	
Plasmagas H_2	(SLPM)			10
Plasmastrom	(A)	650		50
Plasmaspannung	(V)			60
Plasmaleistung	(KW)	55		
Trägergas Ar	(SLPM)	3	3	3
Digitale Pulvereinstellung	(SKT)	60	60	
Rührerdrehzahl	(1/min)	15	15	5
Beschichtungspassagen		8-10	8-10	5

Für das erfolgreiche Auftragen der Oxide auf das keramische Substrat muß das Korn der Spritzpulver auf eine bestimmte Größe sowie Fraktion beschränkt werden. Aus

Eichversuchen ergaben sich optimale Korngrößen von 20-45 oder 45-63 µm.
Die Morphologie der Pulver sieht man in Abb. 6. Durch relativ glatte Oberfläche, fast runde Form und kleine Korngrößenfraktion laßen sich die Oxidpulver sowohl unter Vakuum als auch an Atmosphäre gut spritzen.
Die porösen Substrate waren 15 Mol% Calzium-stabilisiertes Zirkondioxid und MgO. Sie hatten eine Abmessung von ca. 22 x 16 x 1,2 mm. Vor dem Spritzen wurde ihre Oberfläche zur Erhöhung der Schichthaftung durch Sandstrahlen mit Korund aufgerauht.
Um die während des Plasmaspritzens entstehenden thermomechanischen Dehnungen aufzufangen, wurde das Substrat in einem Probenhalter so befestigt, daß seine Ausdehnung nicht behindert wurde.

3.1.1 Schichtgefüge

Das Schichtgefüge wurde metallographisch untersucht. Abb. 11, 12 bzw. 13 zeigt den metallographischen Ausschnitt der Schicht NPS 3, NPS 5 bzw APS 1.

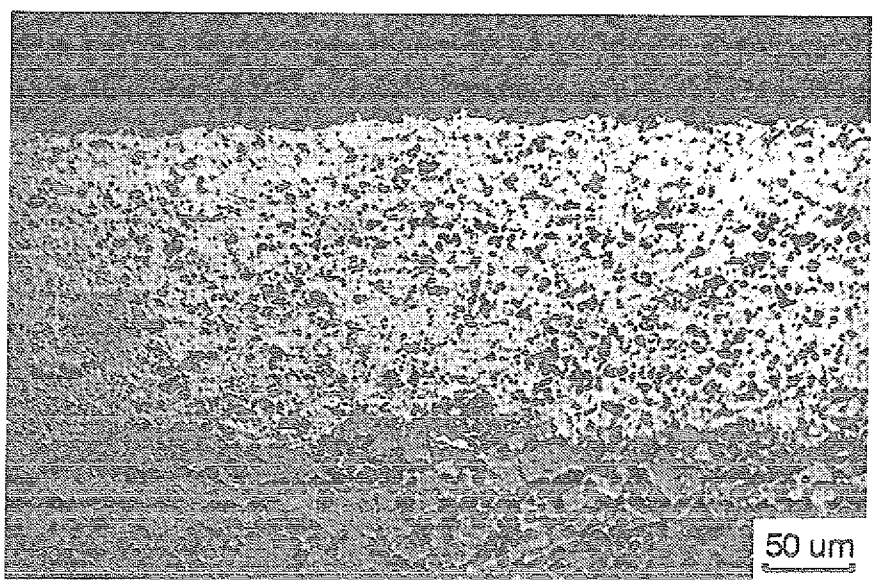


Abb. 11: Metallographischer Ausschnitt der Schicht NPS 3

Die Schichten haben eine relativ gleichmäßige Dicke. Sie sind durchaus porös. Die Poren verteilen sich sehr homogen. Deren Größe ist in den VPS- und NPS-Schicht deutlich kleiner als in den APS-Schicht. Eine Interdiffusionszone und Mikrorisse sind unter dem Lichtmikroskop nicht erkennbar.

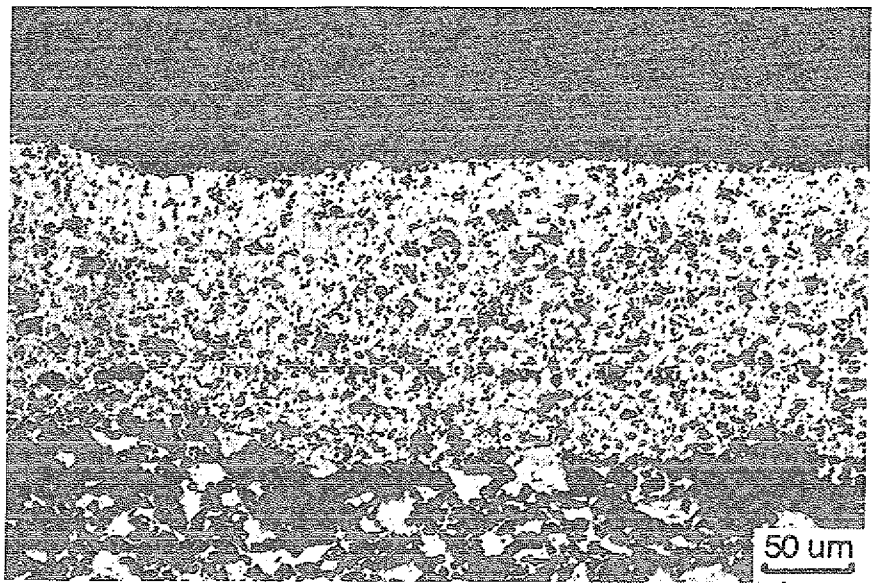


Abb. 12: Metallographischer Ausschnitt der Schicht NPS 5

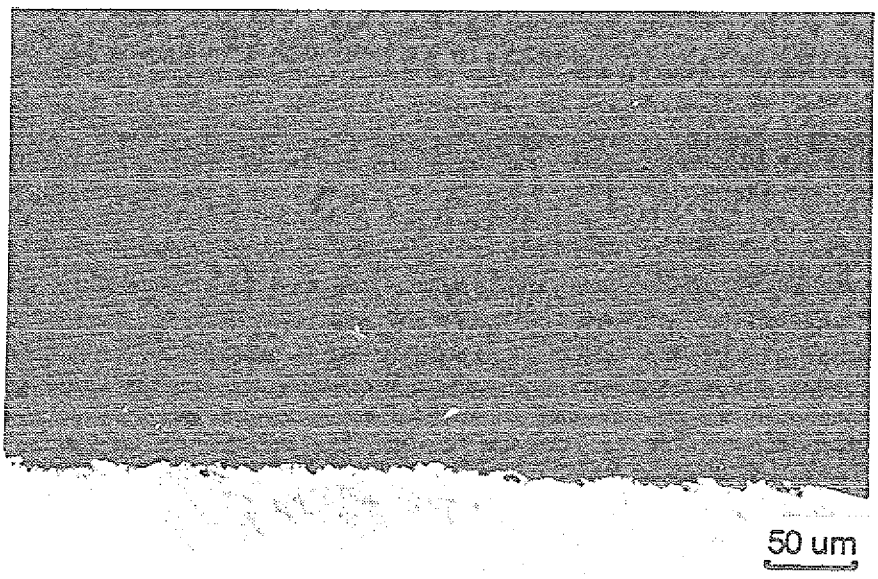


Abb. 13: Metallographischer Ausschnitt der Schicht APS 1

Anhand der metallographischen Proben wurde die Porosität der Schichten nach Bildanalysenvefahren /20/ am Institut für Reaktorwerkstoffe ermittelt. An jeder Probe wurden mindestens zehn Messungen durchgeführt. Die Dicke der Schicht wurde unter Lichtmikroskop bei 500 facher Vergrößerung mit der Genauigkeit von 3 µm vermessen. In

der Tabelle 11 sieht man die Meßdaten. Je nach Pulversorte und Spritzparameter beträgt die Porosität 3,33 bis 34,6 Flächen %. Die Dicke der Schicht ist unterschiedlich. Als Beispiel zeigt die NPS2 eine Dicke von 691 µm, während die Dicke der VPS8 103 µm beträgt. Sie wird hauptsätzlich durch Beschichtungsparameter bestimmt.

Tabelle 11: Dicke und Porosität der Schichten

Schicht-Nr.	Pulver	Dicke (µm)	Porosität (%)
VPS 1	PA1	227	18,56
VPS 2	PA2	195	26,5
VPS 3	PA3	116	17,52
VPS 4	PA4	131	21,21
VPS 5	PA5	208	11,42
VPS 6	PA6	159	21,34
VPS 7	PA7	270	16,67
VPS 8	PA8	103	16,54
NPS 1	P1	136	3,33
NPS 2	P2	691	12,36
NPS 3	P3	105	4,84
NPS 4	P4	156	13,33
NPS 5	P5	125	13,92
NPS 6	P6	218	34,60
NPS 7	P7	224	18,88
NPS 8	P8	127	9,85
APS 1	P1	267	14,19
APS 3	P3	156	16,92
APS 4	P4	220	22,10

3.1.2 Röntgenographische Untersuchungen der Schichten

Die Kristalllographischen Daten der geglühten VPS-Schichten wurden röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 12 aufgeführt. Die Röntgendiagramme der NPS-Schichten sind in Abb. 14 wiedergegeben.

Tabelle 12 Gitterparameter der VPS-Schichten und NPS-Schichten

Probe	Pulver		Gitterparameter			
		typ	a [A]	α [°]	Vol. [A^3]	Anz. Ref.
VPS1	PA1	R	3,888(1)	90,51(1)	58,74(1)	15
VPS2	PA2	R + F	3,885(1)	90,37(1)	58,62(1)	15
VPS3	PA3	R	3,889(1)	90,50(1)	58,81(1)	17
VPS4	PA4	R + F	3,886(1)	90,43(1)	58,68(2)	14
VPS5	PA5	R + F	3,875(1)	90,22(1)	58,19(1)	10
VPS6	PA6	R + F	3,876(1)	90,26(3)	58,21(3)	10
VPS7	PA7	C	3,834(1)		56,35(2)	8
NPS1	P1	R	3,909(1)	90,13(2)	59,72(3)	8
NPS2	P2	R	3,892(1)	90,52(2)	58,96(2)	14
NPS3	P3	R	3,896(1)	90,47(1)	59,11(1)	10
NPS4	P4	R	3,893(1)	90,46(1)	58,98(2)	15
NPS5	P5	R	3,879(1)	90,23(1)	58,36(2)	10
NPS6	P6	C	3,863(1)		57,66(2)	7
NPS7	P7	C	3,842(1)		56,72(2)	4

F: Fremdphase, R: Rhomboedrisch, C: Kubisch.

Die VPS- und NPS-Schichten zeigen die gleichen Beugungslinien wie ihre Ausgangspulver. Unterschiedlich ist, daß die Beugungspeaks der Schichten breiter sind als die der gesinterten Pulver. Dies wird auf schlechtere Kristallisation durch die rasche Abkühlung zurückgeführt. Eine Verbesserung der Kristallisation erreicht man durch eine nochmalige Temperung der Proben.

Die NPS-Schichten können röntgenographisch als phasenrein angesehen werden, während die Schichten VPS2, 4, 5, und 6 geringe Menge der Fremdphase $La(OH)_3$ und der La_2O_3-Überreste aufweisen.

Vergleicht man die Sstrukturtype der PA-Pulver und der VPS-Schichten, kommt man zu dem Schluß, daß das VPS-Plasmaspritzen die Struktur des Perowskits $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ bei $x < 0,5$ nicht beeinflußt. VPS 6 mit $x = 0,5$ ist rhomboedrisch und ist verschieden vom Ausgangspulver. VPS 7 besitzt sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hohen Temperaturen gleichen Strukturtyp.

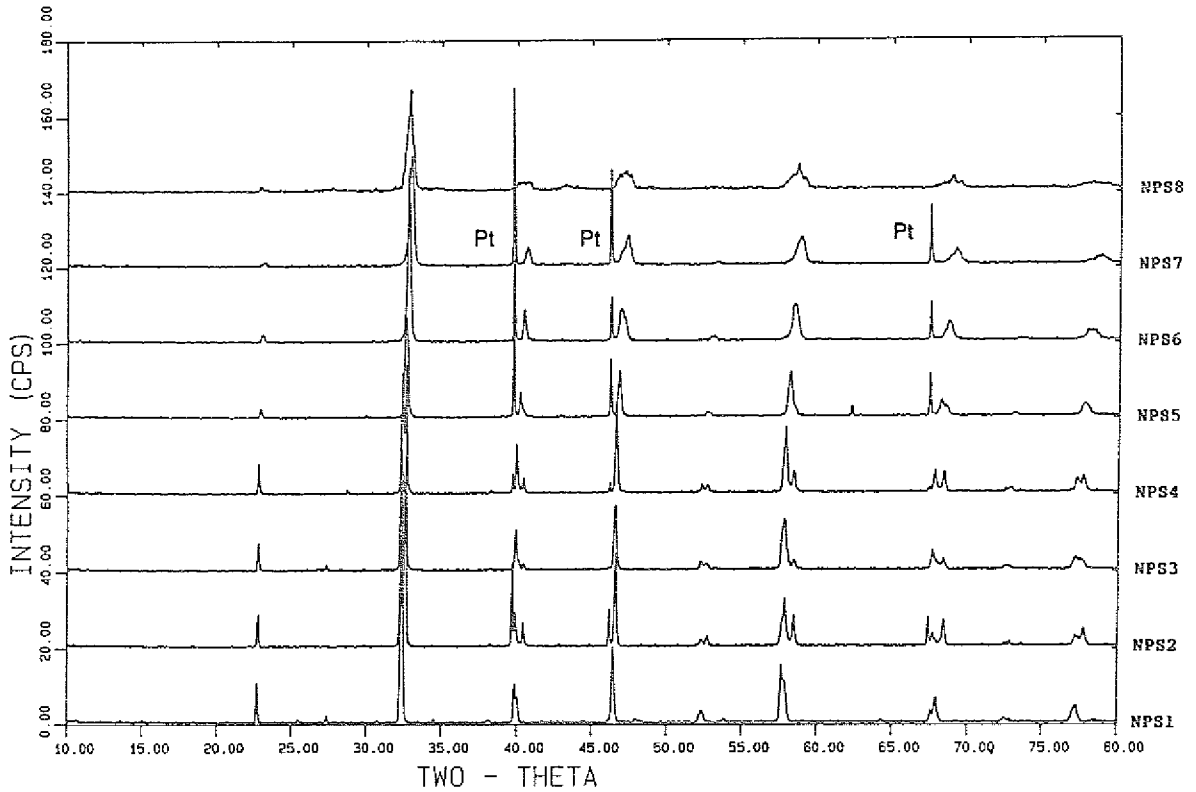


Abb. 14: Röntgenbeugungsdiagramme der NPS-Schichten

Pt: Linien der aufgedampten Pt zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

3.1.3 Verarbeitarkeit der Pulver durch Plasmaspritzen

Die über Festkörperreaktionen hergestellten $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Pulver lassen sich durch VPS-, NPS- oder APS-Plasmaspritzen unter bestimmten Spritzparametern auf poröse CaSZ- oder MgO-Substraten auftragen. Die Schichten sind porös. Die Haftung der Schicht auf jedem der beiden Substraten ist ausreichend gut. Auch nach mehrmaligen Thermoschockversuchen und mechanischen Bearbeitungen ist kein Abplatzen der Schichten zu beobachten. Unter dem Rasterelektronenmikroskop bis zu 5000 x findet man keine Interdiffusionszonen und Mikrorisse zwischen den Schichten und den Substraten. Die Schichten lassen sich durch die Zahl der Beschichtungspassagen auf verschiedene Dicke einstellen.

3.2 Formgebung über Pressen-Sintern

Zur Herstellung der Formkörper wurde das übliche Pressen-Sinter-Verfahren benutzt. Die P- und PA-Pulver mit Korngröße von 5-63 µm wurden ohne Bindermaterial in einer Preßvorrichtung uniaxial gepreßt. Die Preßvorrichtung besteht aus einer

hohlzylinderförmigen Matrize (30 mm Innendurchmesser) und zwei darin beweglichen Stempel mit polierter Oberfläche. Bei der Formgebung der Pulver wurde eine Pulvermenge von ca. 5 Gramm in die Matritze gegeben. Sie wurde zwischen den beiden Stempel hydraulisch gepreßt. Nach bestimmter Haltzeit wurde der Druck langsam abgebaut. Man erhielt dadurch ein scheibenförmiges Preßling mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Dicke von ca. 2,5 mm. Die optimalen Preßparameter waren: Druck von 305 MPa (22 t) und Haltezeit von zwei Minuten.
Diese Preßlinge wurden anschließend an Luft bei Temperaturen von 1600 °C wie folgt gesintert:

$$RT \xrightarrow{5K/min} 1600°C/2h \xrightarrow{5K/min} 1050°C \xrightarrow{\text{Abkühlen in der Luft}} RT$$

Die dünnen Preßlinge wurden während des Sinterns mit CaSZ-Scheiben abgedeckt, damit eine Aufwellung verhindert werden konnte. Um den Einfluß der Hochtemperatur-Interdiffusion zwischen dem Preßling und der CaSZ-Scheibe auf die Werkstoffeigenschaften zu vermeiden, wurden die gesinterten Formkörper von ca. 2 mm auf ca. 1 mm mechanisch abgeschliffen. Sie wurden danach auf eine Abmessung von 26x5x1 mm für Eigenschaftsermittlung abgetrennt. Bevor man die Proben maß, wurden sie zur Befreiung der während der mechanischen Verarbeitungen entstandenen Spannung sowie zur Platin-Kontaktierung bei 1050 °C zwei Stunden lang getempert.

3.2.1 Gefüge der Formkörper

Das Gefüge der Formkörper FK aus P-Pulvern zeigt Abb. 15. Die Dicke und Porosität der Proben wurden nach oben dargestellten Verfahren gemessen. Sie sind in der Tabelle 13 wiedergegeben.

Tabelle 13: Dicke und Porosität der Formkörper FK

Formkörper	Pulver	Dicke (mm)	Porosität (%)
FK1	P1	1.20	49,37
FK2	P2	1,20	58,47
FK3	P3	1,20	58,09
FK4	P4	0,90	59,58
FK5	P5	1,20	34,79
FK6	P6	1,10	41,33
FK7	P7	1,10	20,57
FK8	P8	1,20	28,73

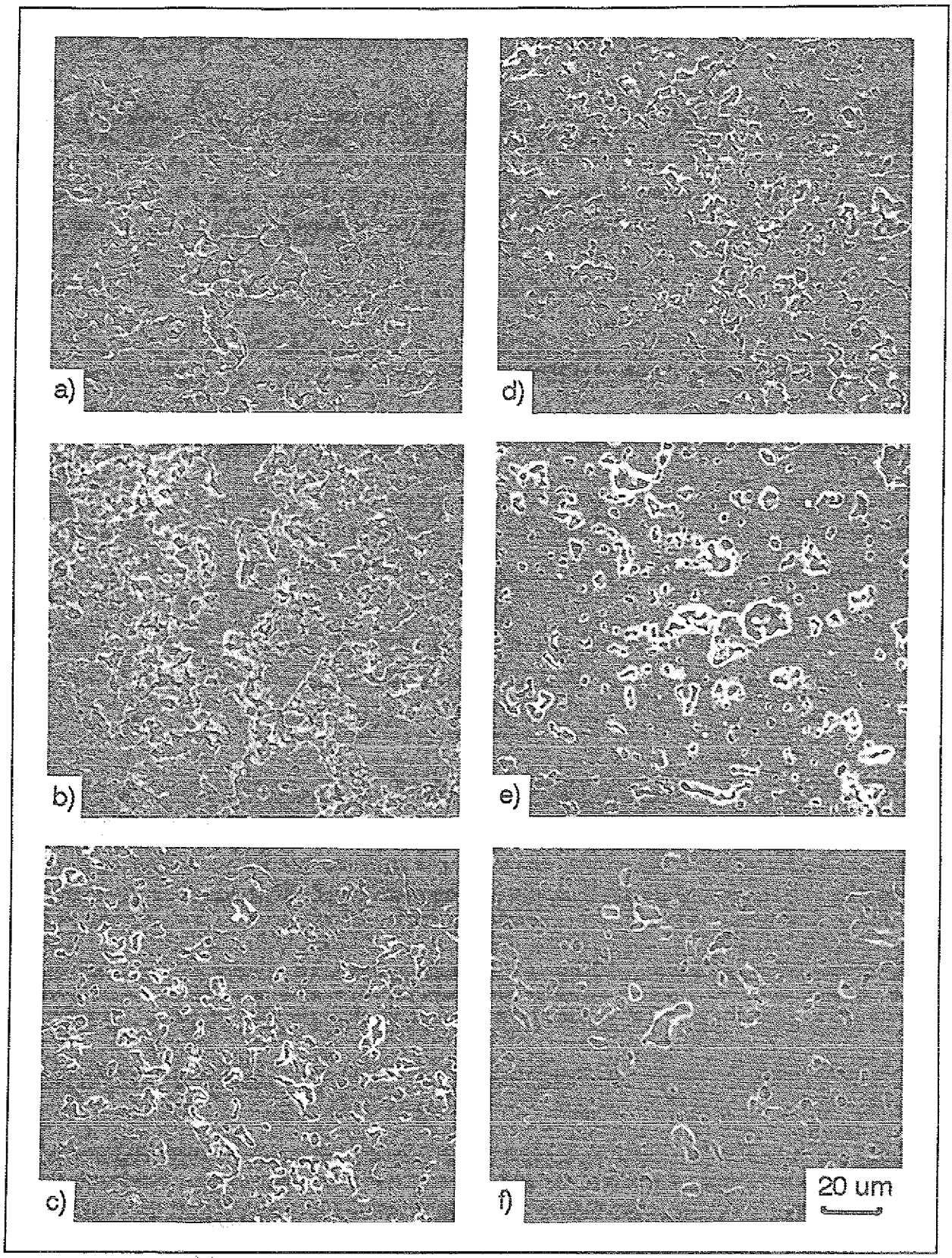


Abb. 15: REM-Gefügeaufnahme des Formkörpers aus
a) $LaMnO_{3,062}$, b) $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{2,946}$, c) $La_{0,65}Sr_{0,35}MnO_{2,925}$, d) $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{2,879}$, e) $La_{0,3}Sr_{0,7}MnO_{2,849}$, f) $La_{0,1}Sr_{0,9}MnO_{2,844}$

Die FK-Proben sind relativ porös. Bei FK1-4 liegt die Porosität bei ca. 50 % oder über 50 %.(Abb. 15 a), b), c), d) und bei anderen Proben ist die Porosität niedriger (Abb. 15 e) und f)). Die Porosität vermindert sich mit zunehmendem Sr-Gehalt. Dies hängt von der Verformbarkeit und der Schmelztemperatur der Pulver ab. Die Pulver mit weniger Sr-Gehalt weisen eine glatte und kleinere Oberfläche auf. Sie sind schlecht verformbar beim Pressen. Die anderen haben dagegen eine rauhe und größere Oberfläche. Sie sind bei niedrigen Temperaturen sinterbar. Bei gleichen hohen Temperaturen (1600 °C) lassen sich die Proben aus den Pulvern mit hohem Sr-Gehalt relativ dicht sintern. Für eine hohe Porosität müssen daher die Proben bei niedrigen Temperaturen gesintert werden.

3.2.2 Röntgenographische Untersuchungen der Formkörper

Die Kristallparameter der Formkörper FK sind in der Tabelle 14 wiedergegeben.
Die Formkörper haben bei $x \leq 0{,}35$ und $x = 0{,}7$ den gleichen Kristalltyp wie ihre Ausgangspulver. FK6 ($x = 0{,}5$) wie die VPS6 weist R-Phase auf. Die FK7 ist kubisch.

Tabelle 14

Probe	Pulver		Gitterparameter			
		typ	a [A]	α [°]	Vol. [A^3]	Anz. Ref.
FK1	P1	R	3,892(1)	90,53(1)	58,95(1)	18
FK2	P2	R	3,889(1)	90,48(1)	58,81(1)	16
FK3	P3	R	3,893(1)	90,55(1)	59,00(1)	17
FK4	P4	R	3,890(1)	90,46(1)	58,87(1)	18
FK5	P5	R	3,883(1)	90,41(1)	58,52(2)	16
FK6	P6	R	3,870(1)	90,27(1)	57,96(1)	15
FK7	P7	C	3,838(1)		56,26(1)	14

3.3. Zersetzung einiger Schichten und Formkörper

Die plasmagespritze Schicht der Probe VPS2, 4, 5, 6 und der Formkörper FKA2, 5 und 6 zersetzt sich bei der Lagerung an der Luft. Zur Erklärung des Phänomens wurden die Proben sowohl im festen als auch im zersetzten Zustand röntgenographisch untersucht. Es erwies sich, daß diese Proben wie ihre Ausgangs-PA-Pulver geringe Menge an Fremdphasen $La(OH)_3$ und La_2O_3-Überreste enthielten. Die Ursache dafür sind vor allem die Überreste des La_2O_3, die bei der Lagerung an Luft Feuchtigkeit aufnehmen und in $La(OH)_3$ übergehen. Das $La(OH)_3$ kann sich beim Aufheizen durch Freisetzung des

Wassers wieder in La_2O_3 umwandeln, aber das in den Proben übriggebliebene La_2O_3 kann nicht mehr mit dem stabilen $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Teil reagieren. Die Löslichkeit des La-Elements in einem bestimmten $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ ist eine Konstante.
Die La_2O_3-Überreste stammen vor allem aus den verunreinigten Ausgangsmaterialien. Durch die röntgenographischen Analysen der Ausgangsmaterialien ist nachgewiesen, daß das gelieferte La_2O_3 durch $La(OH)_3$ bzw. das Mn_3O_4 durch Mn_2O_3 verunreinigt wurde. Die verunreinigten Substanzen wurden als phasenrein eingewogen und vermischt. Als Folge wurde das Elementverhältnis in den Gemischen verfälscht.
Nach Klärung der Ursachen und Beseitigung der Verunreinigungen in den Ausgangsmaterialien wurden P-Pulver sowie NPS- und APS Schichten hergestellt. Röntgenographische Untersuchungen belegen, daß diese Proben keine Fremdphasen enthalten. Sie sind daher an Luft stabil.

Die La_2O_3-Überreste und die Verunreinigungen verursachen nicht nur die Zersetzung der Bauteile, sondern führen zu einer starken Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit der Werkstoffe und der Schichten.

4. Elektrische Leitfähigkeit der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Werkstoffe und -Schichten

4.1 Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit σ

4.1.1 Meßverfahren

Für die Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von keramischen Werkstoffen gibt es keine vorgeschriebenen DIN-Normen. Dafür wird häufig das Vierpunktverfahren nach DIN 50430 u. 50431, welche für Leitfähigkeitsmessung an Silizium und Germanium vorgeschrieben sind , verwendet. Abb. 16 zeigt die Meßanordnung.

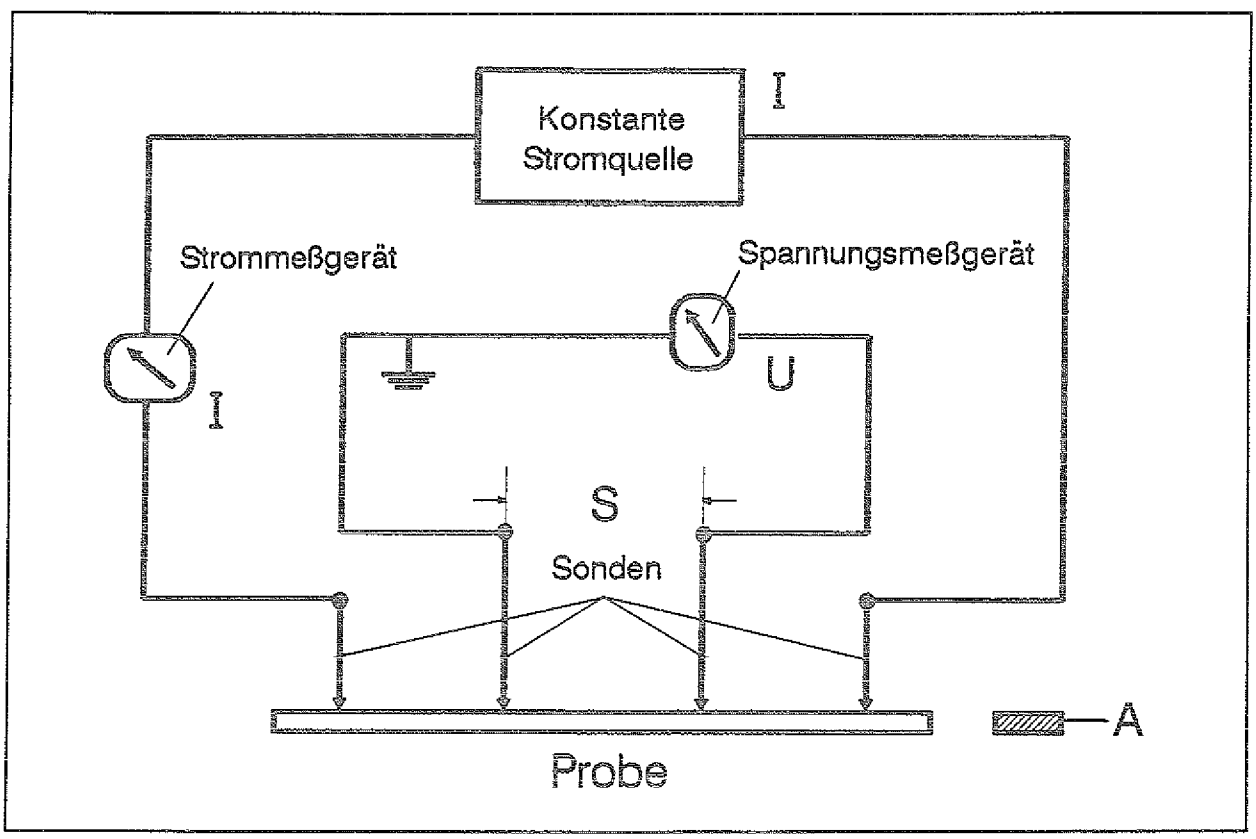


Abb. 16: Schaltplan der Meßanordnung für die Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit

Vier Sonden werden auf die schmale plattenförmige Probe gedrückt, wobei durch die beiden äußeren Sonden der Strom I in die keramische Probe einfließt und bei den mittleren Sonden die Spannung U gemessen wird.
Die spezifische elektrische Leitfähigkeit errechnet sich dann aus folgender Formel:

$$\sigma = \frac{I}{U} \frac{S}{A(1-P)} \qquad \text{(Siemens/cm)} \qquad (5)$$

wobei I der Strom, S der Abstand der mittleren Sonden, U die an den mittleren Sonden gemessene Spannung, A die Querschnittsfläche der Probe und P die Porosität der Probe ist.

4.1.2 Durchführung der Messung

Die Formkörper wurden mit einer Diamantscheibe auf eine Größe von 25 x 5 x 1 mm getrennt.

Der Übergangswiderstand zwischen den Platin-Rhodium-Sonden und der Keramik läßt sich durch Kontaktierungsbehandlung mit Platinpaste herabsetzen. Dazu wird Platinpaste von der Firma Emetron verwendet. Man schmiert die Paste mit einem Pinsel an die Probenoberfläche, wo die Sonden anliegen. Danach werden die Proben an der Luft bei 120°C eine Stunde getrocknet und bei 1050°C zwei Stunden geglüht. Es entsteht eine Punktkontaktierung.

Die Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit an den Schichten- und Formkörperproben wurde am vom Institut für Angewandte Physikalische Chemie selbst aufgebauten Vier-Punkt-Meßgerät an Luft bei Temperaturen zwischen RT und 1020°C durchgeführt. Der Gleichstrom lag je nach Probe bei 100 oder 150 mA. Die Spannung wurde an den mittleren Sonden mit einem Standardabstand von 0,798 cm kontinuierlich hinsichtlich der Temperaturen gemessen und registriert. Mit abgelesenen I, U, T, Werten und gemessenen Probenabmessungen, sowie Probenporosität errechnete man nach (5) den σ Wert jeder Probe aus.

4.2 Ergebnisse

4.2.1 Spezifische elektrische Leitfähigkeit der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Werkstoffe bei 1000 °C

Die Werte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Werkstoffe bei 1000 °C sind in der Tabelle 15 dargestellt. Der höchste σ Wert des Perowskits bei 1000°C beträgt 485 Siemens/cm. Diesen Wert liefert der Formkörper mit Sr-Gehalt von 0,5 Mol. Die anderen zwei Formkörper aus $La_{0.65}Sr_{0,35}MnO_{2,925}$ und $La_{0,3}Sr_{0,7}MnO_{2,849}$ besitzen eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von über 300 S/cm. Die NPS-Schicht mit Sr-Gehalt von 0,35 verfügt im Vergleich zu anderen Schichten über die beste elektrische Leitfähigkeit von 201,4 S/cm. Im allgemeinen besitzen die Formkörper FK aus P-Pulver eine fast doppelt so große spezifische elektrische Leitfähigkeit wie die NPS-Schichten mit gleicher chemischer Zusammensetzung
Die spezifische elektrische Leitfähigkeit der VPS- und FKA-Proben wird zum Vergleich

auch in die Tabelle eingetragen. Es zeigt sich, daß die mit La_2O_3 und $La(OH)_3$ verunreinigten Proben VPS2, 4, 5, 6 und FKA4, 5, 6 schlecht elektrisch leitend sind. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit der VPS-Proben wird außerdem noch von der während der Glühbehandlung auftretenden Rißbildung beeinflußt. Dieses wird in 4.2.3 diskutiert.

Tabelle 15: σ-Werte der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Werkstoffe bei 1000°C

	σ-Wert in (S/cm)				
Nr.	NPS-Schi.	VPS-Schi.	APS-Schi.	FK	FKA
1	99,84	212,63		164,44	175,16
2	130,40	120,00		200,17	
3	143,91	128,19	164,19	263.34	253,62
4	164,5	96,83		293,77	114,44
5	201,4	58,14		349,78	194,35
6	146,87	84,76		484,95	224,76
7	109,10	106,67		336,43	363,59
8	54,13	23,33		36,63	40,01

4.2.2 Spezifische Elektrische Leitfähigkeit der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Werkstoffe in Abhängigkeit des Sr-Gehalts (der Temperatur, des Mn4+-Ionnengehalts, der Sauerstoffleerstelle und der Kristallstruktur)

Spezifische Elektrische Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit des Sr-Gehalts:

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Werkstoffe in Abhängigkeit des Sr-Gehalts bei verschiedenen Temperaturen ist in Abb. 17 dargestellt.
Die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ erhöht sich mit ansteigendem Sr-Gehalt bis x = 0,55. Danach geht sie zunächst langsam zurück und ab x = 0,7 fällt sie drastisch ab. Die Kurven lassen sich in zwei Bereich: den hohen und den niedrigen elektrisch leitenden Bereich teilen. Der hohe elektrisch leitende Bereich befindet sich zwischen Sr-Gehalten 0,3 und 0,7 und wird mit σ Werten von über 300 S/cm bezeichnet. Bei hohen Temperaturen zwischen 770 und 1000 °C wird die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ mit ca 500 S/cm angegeben (Abb. 17). Bei Raumtemperatur läßt sich ein maximaler Wert von 1089 S/cm aus dem $La_{0.65}Sr_{0,35}MnO_{2,925}$ erkennen.

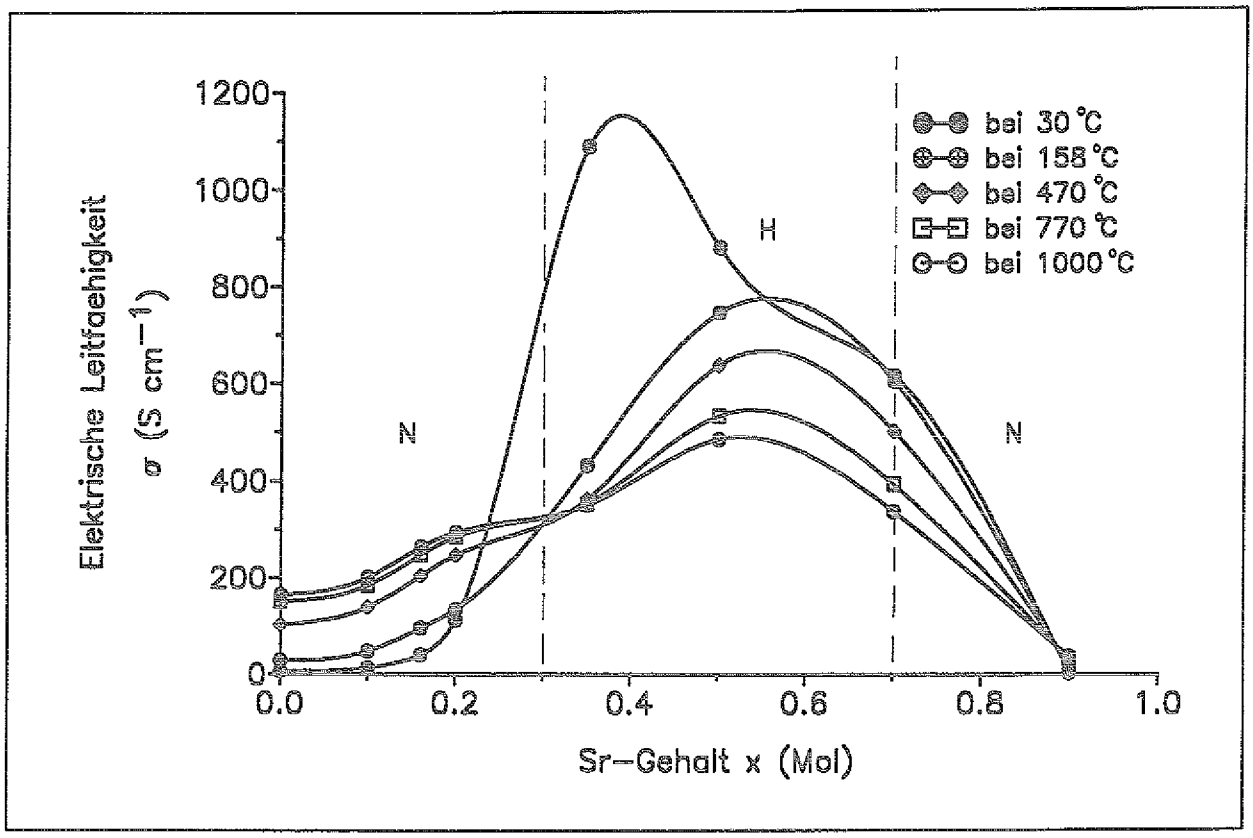


Abb. 17: Spezifische elektrische Leitfähigkeit σ der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ in Abhängigkeit des Sr-Gehalts bei verschiedenen Temperaturen

Spezifische Elektrische Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit von der Temperatur:

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ eines Halbleiters (Halbleiter sind die Stoffe mit spezifischen Widerstanden im Bereich von 10^{-4} bis 10^{7} Ω m) mit Eigenleitung in Abhängigkeit der Temperatur kann nach Brostow /20/ wie folgt dargestellt werden:

$$\ln \sigma = -\frac{d\, e_f}{d_0\, k\, T} \qquad (6)$$

wobei d_0 ein Parameter ist, der von der Beweglichkeit der Elektronen und der Löcher sowie von den Zustandsdichten abhängt, e_f die Fermi-Energie und k die Boltzmann-Kokonstante ist. Bleibt der Parameter d_0 konstant , ist eine lineare Beziehung zwischen ln σ und der reziproken Temperatur gegeben.

Abb. 18 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit σ der Formkörper und der Temperatur.
Die Untersuchungsergebnisse liefern keine lineare Beziehung zwischen der Leitfähigkeit und der Temperatur. Das log σ-T-Verhältnis läßt sich grundsätzlich in zwei Arten:

metallische und nicht metallische gliedern. Die oberen Kurven stellen die metallische elektrische Leitfähigkeit dar. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Die starke Abnahme beginnt bei der Probe mit Sr-Gehalt 0,5 und 0,7 ab 300 °C, während sie bei der Probe mit x = 0,35 unterhalb 300 °C beendet ist. Die anderen Kurven weisen dagegen einen positiven Temperaturkoeffizient, nämlich nicht metallisch elektrische Leitfähigkeit, auf. Das starke Steigen der Leitfähigkeit erfolgt meistens unterhalb der Temperatur von 800 °C.

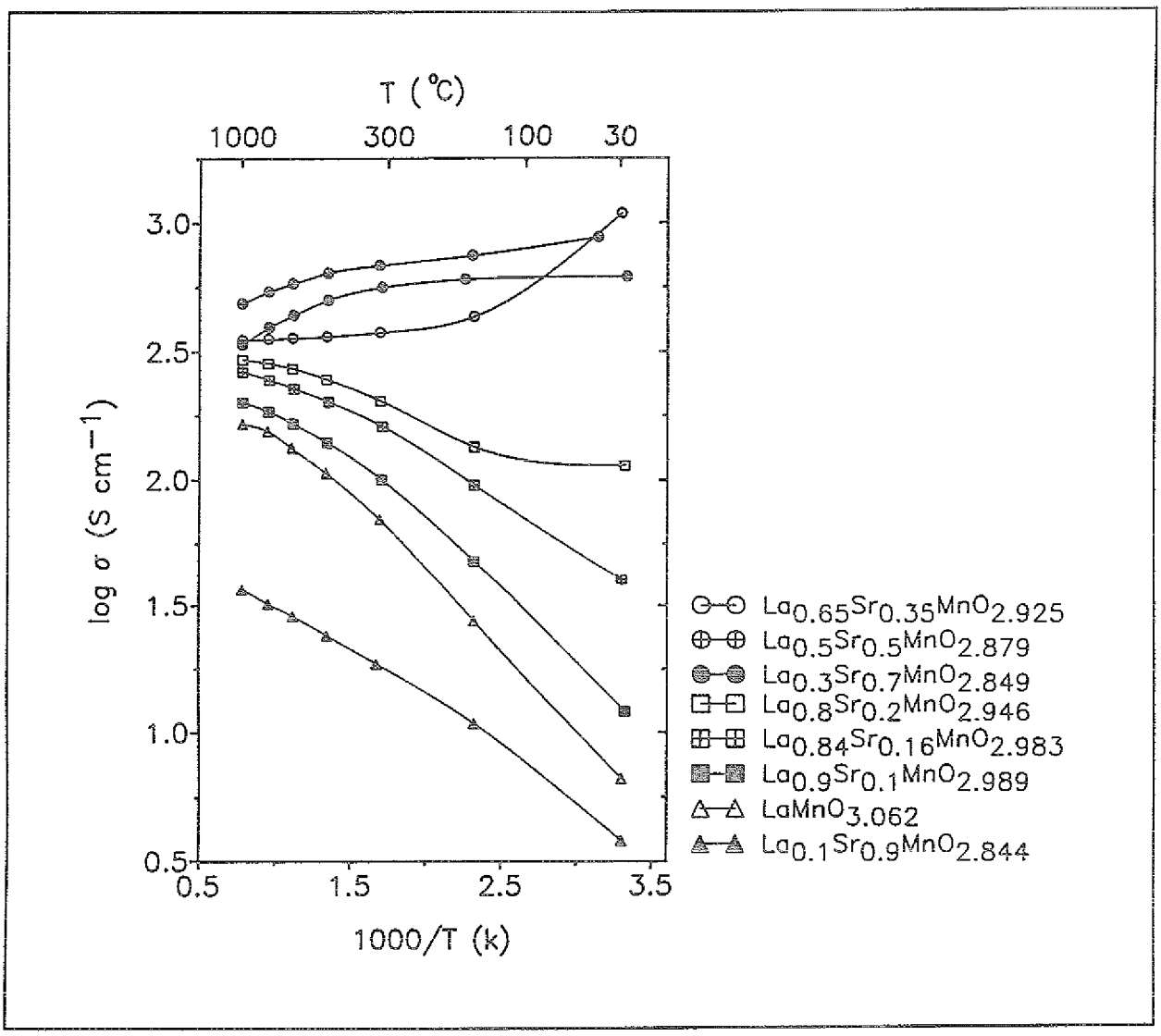


Abb. 18: Zusammenhang zwischen der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit σ und der Temperatur.

Das metallische oder nicht metallische Leitfähigkeit-Temperatur-Verhältnis sowie die Steigerungstendenz ist vor allem von den Parametern: Mn^{4+}-Ionengehalt, Sauerstoffleerstelle und Kristallstruktur abhängig.

Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Mn^{4+}-Ionnengehalts, der Sauerstoffleerstelle und der Kristallstruktur :

Die ersten zwei Parameter, wie Mn^{4+}-Ionenmenge und Sauerstoffleerstellen bestimmen die Zahl der Elektronenträger und der letztere die Beweglichkeit des Elektronenträgers.
In der Tabelle 6 wird die Mn^{4+}-Ionenmenge der Proben bei verschiedenen Temperaturen angegeben. Korreliert man den metallischen oder nicht metallischen Charakter der elektrischen Leitfähigkeit und den Mn^{4+}-Ionenanteil zusammen (Tabelle 16), scheint ein Mn^{4+}-Ionenprozentanteil von 20 sowohl bei hohen Temperaturen als auch bei RT ein Grenzenwert zu sein. Über der Grenze läßt sich der metallische Charakter erkennen. Unter der Grenze sind die Proben nicht metallisch elektrisch leitend.

Die elektrische Leitfähigkeit der Perowkite wird sicherlich von der Sauerstoffleerstellenkonzentration beeinflußt. Zwischen dem Charakter der Leitfähigkeit und der Sauerstoffleerstellekonzentration (Tabelle 5) wird jedoch kein deutlicher Zusammenhang sichtbar.

Die Beweglichkeit des Elektronenträgers wird wesentlich von Gittertyp und -parameter bestimmt. In der Tabelle 16 ist der Zusammenhang zwischen dem elektrischen Charakter und dem Gittertyp ablesbar. Die metallische Art verbindet sich vor allem mit dem kubischen Gittertyp, während sich der nicht metallische Charakter auf rhomboedrische Modifikation bezieht. Ein Ausnahme gibt es bei P5 bei RT. Dies wird später intensiv untersucht.

Tabelle 16: Zusammenhang zwischen der elektrische Eigenschaftsart und dem Mn^{4+}-Ionenanteil und
dem Gittertyp

Form-körper	x	Elektr. Charakter	Mn^{4+} RT	Mn^{4+} 1000 °C	Gittertyp RT	Gittertyp 1000°C
FK1	0,0	nicht metallisch	0,125	-0,14	R	
FK2	0,10	" "	0,078	10,8	R	
FK3	0,16	" "	0,126		R	R
FK4	0,20	" "	0,093	17,6	R	
FK5	0,35	metallisch	0,199	24,1	R	K
FK6	0,50	" "	0,258	33,0	T	K
FK7	0,70	" "	0,398	30,1	K	K

4.2.3 Spezifische Elektrische Leitfähigkeit der Schichten in Abhängigkeit des Sr-Gehalts und der Temperatur

Spezifische Elektrische Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit des Sr-Gehalts:

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ der Schichten in Abhängigkeit des Sr-Gehalts zeigt Abb 19. Für $x \leq 0{,}35$ sind die spezifische elektrische Leitfähigkeit und der Sr-Gehalt direkt proportional zueinander und bei $x \geq 0{,}35$ umgekehrt proportional. Das lineare Verhältnis der beiden ist bei 1000 °C besonders deutlich. Bei allen Temperaturen ist die NPS-Schicht aus dem $La_{0.65}Sr_{0,35}MnO_{2,925}$ am besten elektrisch leitend. Ihr maximaler Wert von 201 S/cm liegt bei 1000 °C.

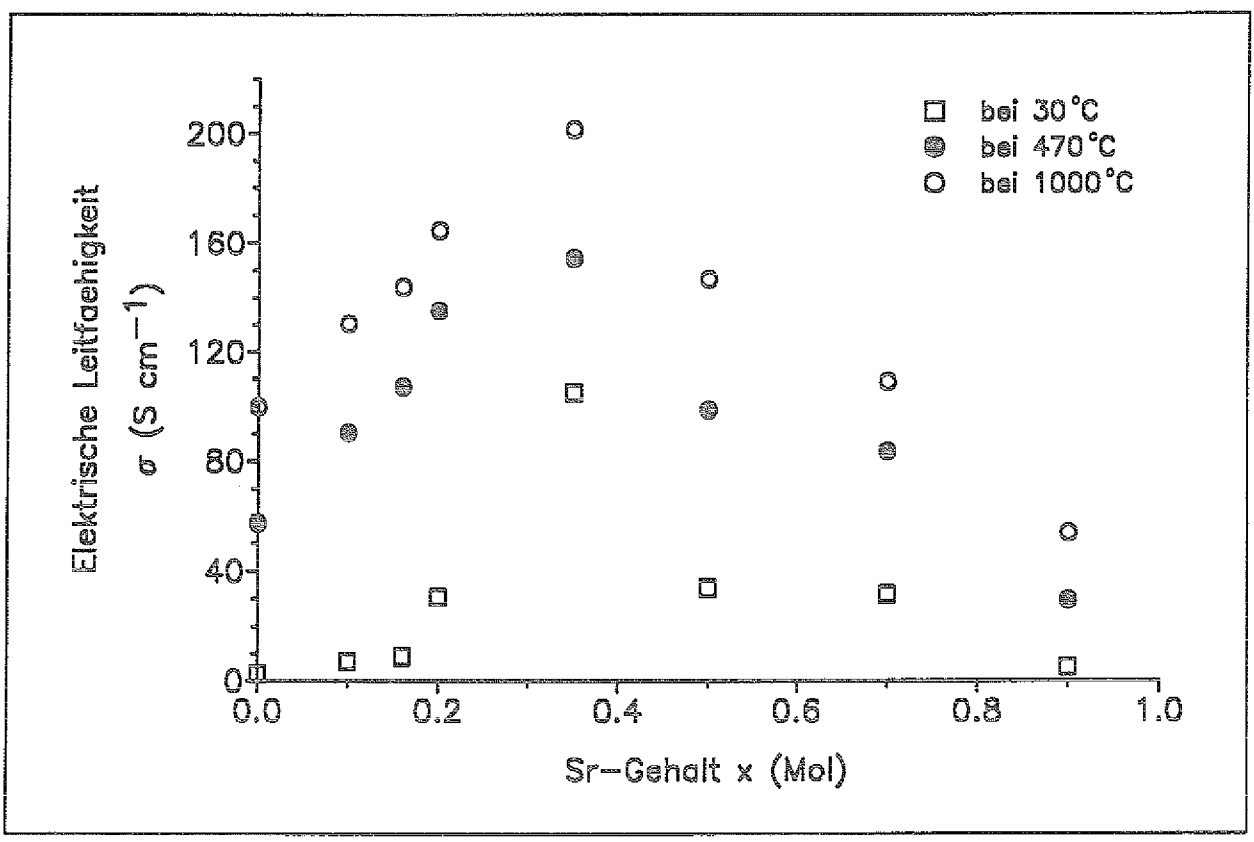


Abb. 19: spezifische elektrische Leitfähigkeit σ der Schichten in Abhängigkeit des Sr-Gehalts

Spezifische elektrische Leitfähigkeit σ der Schichten in Abhängigkeit der Temperatur:

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ der Niederdruck-plasmagespritzten Schichten (NPS-Schicht) ist in Abb. 20 dargestellt.

Im Unterschied zu den Formkörpern weisen die Schichten keinen metallischen

elektrischen Charakter außer der Schicht aus $La_{0,65}Sr_{0,35}MnO_{3-\delta}$ bei niedrigen Temperaturen auf. Die elektrische Leitfähigkeit steigt bei ansteigender Temperatur. Der Temperaturkoeffizient ist ähnlich dem der Formkörper. Er ist bei den besser elektrisch leitenden Schichten kleiner. Bei $x \leq 0,35$ besteht keine lineare Beziehung zwischen log σ und T. Bei den Schichten mit $x > 0,35$ nimmt log σ mit sinkender Temperatur linear ab.

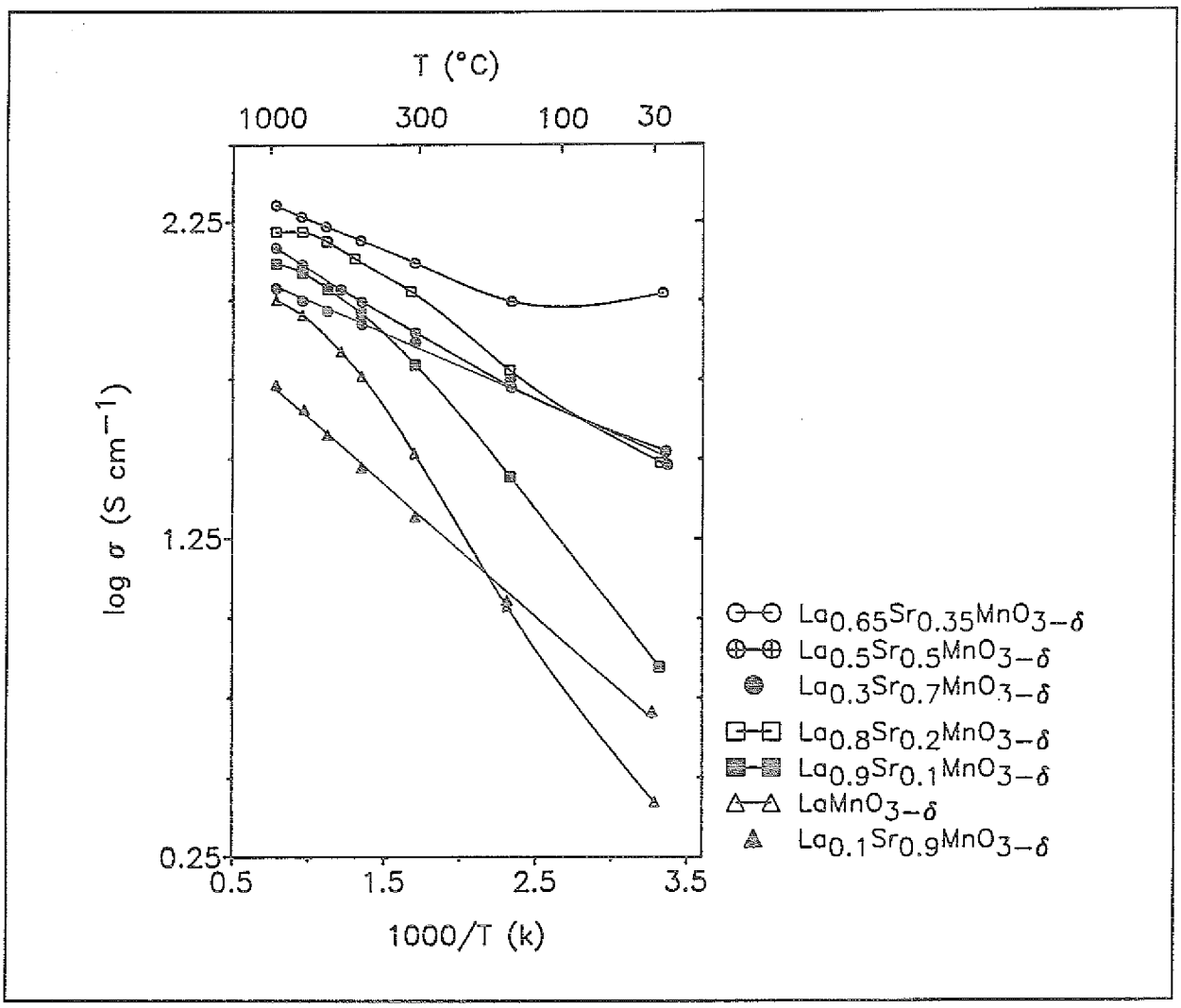


Abb. 20: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ der NPS-Schichten

Der Unterschied des log σ-T-Verhältnises zwischen den Formkörper- und Schichtenproben ist vor allem auf die Verarbeitungsverfahren und den damit verbundenen Kristallisierungsgrad, den Sauerstoffgehalt und die Mn^{4+}-Ionmenge zurückzufuhren. Die röntgenographische Analyse (3.1.2) belegt, daß die Schicht einen niedrigen Kristallisierungsgrad aufweist. Die verzerrten Gitter und das lamellenartige Gefüge behindern die Bewegung der Elektronen und der Löcher.

Das Freisetzen des Sauerstoffs des Perowskits bei den Temperaturen oberhalb 1000°C ist

ungünstig für Hochvakuum-Plasmaspritzen und Schutzgas-Plasmaspritzen. Die freigesetzte Sauerstoffmenge kann aufgrund des niedrigen Sauerstoffpartialdrucks der Spritzkammer nicht oder nur ungenügend zurückgewonnen werden. Es führt zum Sauerstoffmangel und schlimmstenfalls zur Fremdphasenbildung. Der Sauerstoffunterschuß kann zwar die Sauerstofleerstellenzahl erhöhen, aber die Mn^{4+}-Ionenzahl wird entsprechend verringert.
Die schlechte Kristallisierung mit dem Sauerstoffmangel und eventuelle Fremdphasen üben stark negative Einflüsse auf die elektrische Eigenschaften der Schichten aus. Abb. 21 veranschaulicht die Wirkung des Spritzkammerdrucks auf den Widerstand der Schichten.

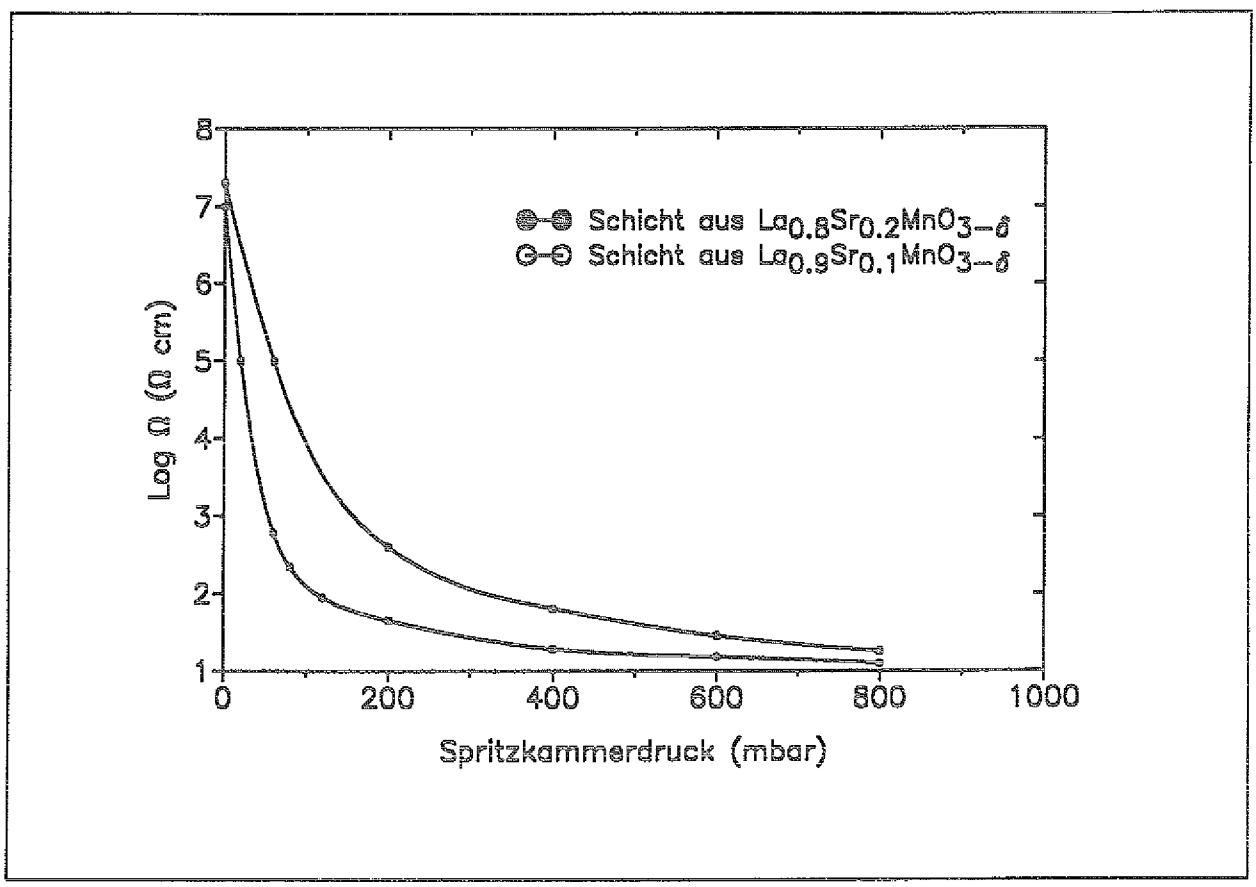


Abb. 21: Einfluß des Spritzkammerdrucks auf den Widerstand der Schichten

Die unter hoch evakuierter Bedingung gespritzten Schichten haben einen Widerstand von 1 bis 2 Million Ω cm. Sie können als Isolator bezeichnet werden. Die NPS-Schichten, die unter dem Kammerdruck von 800 mbar hergestellt sind, besitzen nur den Widerstand von 10 bis 20 Ω cm.

Der niedrige Kristallisierungsgrad und der Sauerstoffmangel kann durch langzeitiges Tempern bei hohen Temperaturen beseitigt werden. Durch die Wiederaufnahme des

Sauerstoffs und die Rekristallisierung wird jedoch Rißbildung (Abb. 22) verursacht. Das Rißnetzwerk kann den ganzen Schichtbereich überdecken. Die elektrisch leitende Funktion der Schichten wird hierdurch stark vermindert oder geht verloren.

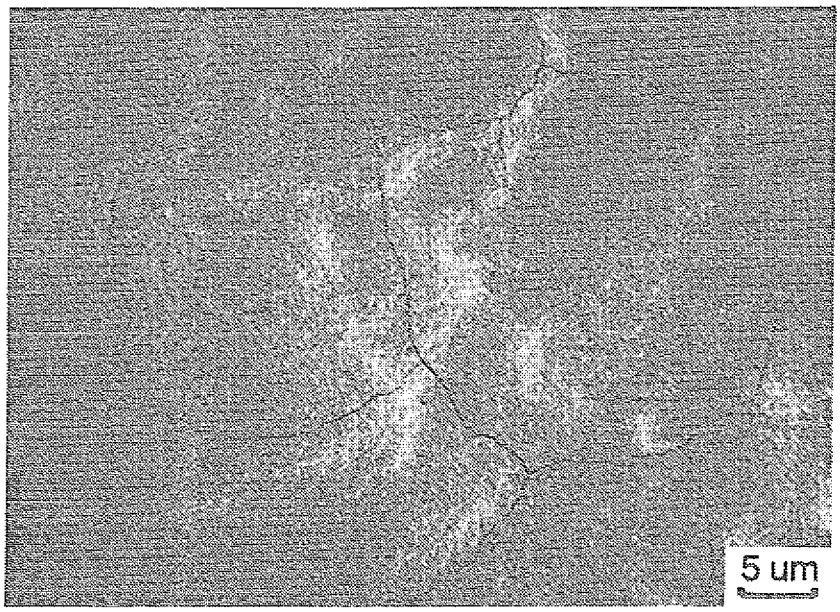


Abb. 22: Rißbildung in der geglühten Schicht aus $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{2,989}$

5. Zusammenfassung

Perowskit $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Pulver

Perowskit $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Pulver (x = 0,0 - 0,9) wurden aus feinem La_2O_3, Mn_3O_4 und $SrCO_3$ durch Festkörperreaktionsverfahren an Luft hergestellt. Sie sind durchaus nicht stöchiometrisch. Die Pulver $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (x > 0) haben bei Raumtemperatur einen Sauerstoffunterschuß und $LaMnO_{3+\delta}$ hat dagegen einen Überschuß. Der Sauerstoffgehalt der Perowskitsoxide ist temperaturabhängig. Je nach der chemischen Zusammensetzung gibt das $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ im Temperaturbereich RT bis 1400°C Sauerstoff ab oder nimmt Sauerstoff auf. Oberhalb 1400°C setzen alle $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ Sauerstoff frei.
Ein anderer Charakter der Oxide ist das Vorkommen eines Anteils an Mn^{4+}-Ionen. Die Mn^{4+}-Ionenmenge steht mit dem Sr-Gehalt in einer positiven Beziehung, sie wird aber auch vom Sauerstoffgehalt beeinflußt. Der maximale Mn^{4+}-Ionengehalt in diesem Oxidsystem beträgt im Verhältnis zu Mn^{3+}-Ion bei 1000°C 0,45 Mol.
Die Phasenreinheit der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Pulver ist von der Reinheit der Ausgangsmaterialien stark abhängig. Eine Vorbehandlung zur Beseitigung der Fremdphasen ist zur erfolgreichen Herstellung unentbehrlich.
Der Oberflächenzustand und die Partikelform der nach mechanischem Verfahren zerkleinerten Pulver ist vom Sr-Gehalt abhängig. Bei niedrigem Sr-Gehalt besitzen die Pulverpartikel eine relativ glatte Oberfläche und eine relativ runde Form, welche eine gute Fließbarkeit bedingen.

$La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Schichten

Die Perowskit-$La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Pulver wurden anhand des APS-, NPS- und VPS-Verfahrens auf keramisches Substrat aus Calzium stabilisiertem ZrO_2 oder MgO aufgetragen.
Die Haftung der Schichten auf dem Substrat ist ausreichend gut. Die Porosität der Schichten liegt je nach Spritzverfahren und -parametern zwischen 3,3 und 34,6 %. Der Kristallisierungsgrad aller Schichten ist niedrig.
Im Vergleich zum APS und NPS eignet sich das VPS-Spritzen bei der Anwendung der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Pulver für die Herstellung der Kathode der Hochtemperatur-Brennstoffzelle nicht. Die Schichten sind zu sauerstoffarm. Eine Glühbehandlung zur Beseitigung des Sauerstoffmangels und des niedrigen Kristallisierungsgrades verursacht starke Rißbildung in den Schichten.

Die hergestellten $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Pulver lassen sich durch Pressen-Sintern zu Formkörpern verarbeiten.

Kristallstrukturtyp und Phasenumwandlungen

Der Kristallstrukturtyp der Pulver, der Schichten und der Formkörper wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Temperaturen bis 1000°C röntgenographisch untersucht.

Phasenreinheit:

Die aus sorgfältig vorbehandelten Ausgangsmaterialien hergestellten $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Pulver mit $x \leq 0{,}7$, deren Schichten und Formkörper sind einphasig. Im $La_{0,1}Sr_{0,9}MnO_{3-\delta}$ wie auch in dessen Produkten wird außer $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ noch $SrMnO_{3-\delta}$ gefunden. Die $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Proben: Pulver, Formkörper und VPS-Schichten, die aus teilweise verunreinigten Ausgangsmaterialien hergestellt wurden, enthalten sehr geringe Mengen an Fremdphasen $La(OH)_3$ und La_2O_3.

Kristallisierungsgrad:

Der Kristallisierungsgrad aller Schichten ist im Vergleich zu den Pulvern und Formkörpern niedriger.

Gittertyp bei Raumtemperatur:

Die $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Proben: Pulver, Formkörper sowie NPS- und VPS-Schichten bis $x < 0.5$ weisen die rhomboedrische Modifikation (kurz als R bezeichnet) auf. Bei $x = 0.5$ ist der Gitttertyp des Formkörpers und der VPS- Schicht rhomboedrisch und der des Pulvers tetragonal. Für $x = 0.7$ zeigt das Pulver und die VPS-Schicht eine kubische und der Formkörper eine kubisch verzerrte trikline Symmetrie. Bei $x = 0.9$ bestehen alle drei Sorten der Proben aus einer Mischung von mehreren Phasen.

Plasmaspritzen ändert den Gittertyp des $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ bei $x \leq 0.35$ nicht.

Gittertyp bei hohen Temperaturen und Phasenumwandlung:

Für $x \leq 0.16$ bleibt die rhomboedrische Phase der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Oxide bis 1000°C erhalten.

Bei $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_{3-\delta}$ geht die Raumtemperatur rhomboedrische Modifikation zwischen 500 und 750°C in die kubische Phase über. Bei $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{3-d}$-Pulver wandelt sich die tetragonale Phase bei Temperaturen oberhalb 250°C in eine kubische Phase um. Die beiden Phasenumwandlungen erfolgen nicht schlagartig.

$La_{0.3}Sr_{0.7}MnO_{3-\delta}$-Pulver ist von Raumtemperatur bis 1000°C kubisch.

Ein vorläufiges Phasendiagramm für die Zusammensetzung $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ bei $0.0 \leq x \leq 0{,}7$ und Temperatur bis 1000 °C wurde erstellt.

Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Der thermische Ausdehnungskoeffizient der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ wurde auf der Basis der Hochtemperatur-Röntgenbeugungsanalyse ermittelt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit sind die ermittelten Werte mit dem des Yttrium- stabilisierten Zirkondioxids vergleichbar.

Schicht- und Formkörperzersetzung

Die Schichten und Formkörper, die Fremdphasen als $La(OH)_3$ und La_2O_3-Überreste enthalten, zersetzen sich bei der Lagerung an der Luft. Dabei spielt die Volumenzunahme beim Übergang von La_2O_3 in $La(OH)_3$ eine maßgebende Rolle.

Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der Schichten und Formkörper wurde anhand des Vierpunktverfahrens bei Temperaturen bis 1000°C an Luft ermittelt.
Die spezifische elektrische Leitfähigkeit der gesinterten Formkörper liegt zwischen 40 und 485 Siemens/cm bei 1000°C und die der NPS-Schichten zwischen 50 und 201 Siemens/cm. Die Schichten weisen eine fast halb so große elektrische Leitfähigkeit wie die Formkörper mit gleicher chemischen Zusammensetzung auf.
Die spezifische elektrische Leitfähigkeit wird durch die Phasenverunreinigung stark herabgesetzt.
Die spezifische elektrische Leitfähigkeit der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Werkstoffe (Formkörper) in Abhängigkeit des Sr-Gehalts und der Temperatur lassen sich in einen hohen und einen niedrigen elektrisch leitenden Bereich aufteilen. Der hohe elektrisch leitende Bereich mit einem σ Wert von über 300 S/cm befindet sich zwischen Sr-Gehalt $x = 0{,}35$ und $x = 0{,}7$. Die in diesem Bereich liegenden Werkstoffe weisen eine kubische Kristallphase bei Temperaturen oberhalb 500°C, einen Mn^{4+}-Ionengehalt von über 20 Mol% und einen negativen Leitfähigkeit-Temperaturkoeffizient auf. Die übrigen Werkstoffe des Systems gehören zum niedrigen elektrisch leitenden Bereich, der sich mit σ-Werten unterhalb 300 S/cm, der rhomboedrischen Kristallmodifikation, mit wenigerem Mn^{4+}-Ionengehalt als 20 Mol% und einem positiven Temperaturkoeffizienten verbindet.
Nach dem Plasmaspritzen gehen die dargestellten Zusammenhänge der $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Werkstoffe teilweise verloren. Es kommt keine so deutliche Bereichaufteilung mehr vor. Die $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_{3-\delta}$-Schicht besitzt ein Maximum der elektrischen Leitfähigkeit und einen bei niedrigen Temperaturen auftretenden negativen Temperaturkoeffizient.

Fazit

Aus den Untersuchungsergebnissen ergibt sich, daß Varianten erhöhter elektrischer Leitfähigkeit aus $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-Werkstoffen herstellbar sind. Für den Kathodenbau der Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist deren Verwendbarkeit genauer zu untersuchen.

6. Literatur

/1/ Rohr, F.J.
in Solid electrolyte, eds. P. Hagenmuller and W. van Gool
(Academic Press, New York, 1978) 431

/2/ Rohr, F.J.
Proc. EUCHEM-Conf., Elmau/W.-Germany (1975)

/3/ Westinghouse Electric Corporation, " Thin Film-Fuel Cell/Battery Power Generating System", C-1197-13 annual Report, April 1, 1978 - March 31, 1979, p. 100, Westinghouse R. and R. Center, Pittsburgh (April 1979)

/4/ Ohno, Y., Nagata, S. und H. Sato
Solid State Ionics 3/4 (1981) 439-442

/5/ Yamamoto, O., Takeda, Y., Kanno, R. und M. Noda
Solid State Ionics 22 (1987) 241-246

/6/ Hammouche, A., Schouler, E.J.L. und M. Henault
Solid State Ionics 28-30 (1988) 1205-1207

/7/ Priestnall, M.A. und B.C.H. Steele
Proceedings of the First International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, ed. by Sabhash C. Singhal, Westinghouse Research und Development Center, Pittsburgh, Pennsylvania (1989) 157-169

/8/ Schiessl, M., Ivers-Tiffee, E. und W. Wersing
Ceramics Today - Tomorrow's Ceramics, ed. P. Vincenzin, Elsevier Science Publishers B.V.,(1991) 2607-2614

/9/ Kertesz, M., Riess, I., Tannhauser, D.S., Langpape, R. und F.J. Rohr
Journal of Solid State Chemistry 42 (1982) 125-129

/10/ Pechini, M.P.
USA-Patent No.: 3330697 (1967)

/11/ Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie
Band: Seltenerdelemente, Teil C1, Sc, Y, La und Lanthanide

/12/ Jonker, G. H. und J. H. van Santen
Physica 16 (1950) S. 337/49

/13/ Watanabe, H.
J. Phys.Soc. Japan 16 (1961) S. 433/39

/14/ Volger, J.
Physica 20 (1954) S. 49/66

/15/ Otashi, S., Takamitsu, H. u. s. w.
J. Electrochem.Soc., Vol. 138, No. 5, May 1991

/16/ Matsumoto, G.
J. Phys. Soc. Japan 29 (1970) S. 606/15

/17/ Wold, A. und R.J. Arnoff :
Phys. Chem. Solids 9 (1959), S. 176/80

/18/ Wollan, L. . und W. C. Koehler :
Phys. Rev. [2] 100 (1955) S. 545/63, 557/58

/19/ Harwood, M. G. :
Proc. Phys. Soc. London, B68 (1955) S. 586/592

/20/ Brostow, W.,:
Einstieg in die moderne Werkstoffwissenschaft,
Carl Hanser Verlag Müchen/Wien 1984

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2725
Februar 1993
ISSN 0366-0885