

Stefan Topolovec, BSc

Magnetische Eigenschaften nanokristalliner Metalloxide unter elektrochemischer Beladung

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur

Masterstudium Technische Physik



Technische Universität Graz

Betreuer:

Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Roland Würschum

Institut für Materialphysik

Graz, Oktober 2010

Kurzfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Messungen zur Variation des magnetischen Momentes von nanokristallinen Metalloxiden (Maghemit und Nickelferrit) unter elektrochemischer Beladung. Durch Einbau der Proben als Arbeitselektrode in eine elektrochemische Zelle und Anlegen einer Beladungsspannung kommt es an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt, abhängig von der angelegten Spannung, entweder zur Anreicherung bzw. Verarmung von Ladungsträgern oder zu Adsorptions- und Desorptionsprozessen, welche mit chemischen Umwandlungen an der Elektrodenoberfläche verbunden sein können. Durch diese Prozesse ändern sich die physikalischen Eigenschaften an der Oberfläche der Nanoteilchen. Aufgrund des großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis können somit die makroskopischen Eigenschaften der Probe – darunter auch das magnetische Moment – reversibel verändert werden.

Um eine gut leitende Arbeitselektrode mit einem großen Oberfläche-zu-Volumenverhältnis zu erhalten, wurden die Metalloxid-Nanopartikel mit Platin-Nanopartikeln vermischt und zu einem porösen schwammartigen Pellet verpresst. Das magnetische Moment der Maghemit/Platin-Kompositproben konnte um bis zu -10.4% verändert werden. Messungen an einer reinen Platinelektrode zeigten, dass die bei den Metalloxid/Platin-Kompositproben beobachteten Änderungen des magnetischen Momentes hauptsächlich Effekten an den Metalloxid-Partikeln zugeordnet werden können. Anhand von Literatur konnte die große Änderung des magnetischen Momentes von über 10% einer chemischen Umwandlung an der Oberfläche der Maghemitteilchen zugeordnet werden. Bei der Nickelferrit/Platin-Kompositprobe konnten Variationen des magnetischen Momentes von bis zu 0.094% beobachtet werden.

Das verwendete Konzept des elektrochemischen Steuern des magnetischen Momentes könnte somit eine viel versprechende Alternative zum magnetoelektrischen Effekt in Multiferroika für die Realisierung eines elektrisch schaltbaren Magnetismus darstellen.

Abstract

This thesis deals with the variation of the magnetic moment of nanocrystalline metal-oxides (maghemite and nickel ferrite) under electrochemical charging. A specimen is used as working electrode in an electrochemical cell and a charging voltage is applied. On the interface between electrode and electrolyte charging gives rise to either an enhancement or a depletion of charge carriers or to adsorption and desorption processes that can be accompanied by chemical conversions on the electrode surface. Due to these processes the physical properties of the surface of the nanoparticles are modified. Because of the large surface-to-volume ratio of the specimen, the macroscopic properties of the sample – including the magnetic moment – can be changed reversibly in this way.

In order to obtain a well conducting working electrode with a large surface-to-volume ratio, the metal-oxide nanoparticles were mixed with platinum nanoparticles and pressed into a porous sponge-like pellet. The magnetic moment of the maghemite/platinum composite specimens could be changed reversibly up to -10.4%. Measurements on a pure platinum electrode indicated that the changes of the magnetic moment observed at the metal-oxide/platinum composite electrodes can be mainly attributed to effects at the metal-oxide particles. According to literature the major change of the magnetic moment by more than 10% can be assigned to a chemical conversion at the surface of the maghemite particles. For the nickel ferrite/platinum composite specimen reversible variations of the magnetic moment up to 0.094% could be observed.

The applied approach of electrochemical control of the magnetic moment may represent a promising alternative to the magnetoelectric effect in multiferroics for realizing a switchable magnetism.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Grundlagen | 5 |
| 2.1 | Konzept zur Variation makroskopischer Eigenschaften nanoskaliger Materialien mittels elektrochemischer Beladung | 5 |
| 2.1.1 | Phasengrenze Elektrode-Elektrolyt und elektrochemische Beladung | 6 |
| 2.2 | Überblick über die verschiedenen Eisenoxide und -hydroxide | 7 |
| 2.3 | Magnetismus von Metalloxiden. | 9 |
| 2.3.1 | Austauschwechselwirkungen | 9 |
| 2.3.2 | Spinellstruktur und Spinordnung | 11 |
| 2.4 | Magnetische Suszeptibilität von Platin | 13 |
| 2.4.1 | Pauli-Paramagnetismus | 14 |
| 2.4.2 | Bandferromagnetismus und Stoner-Verstärkung. | 15 |
| 2.5 | Superparamagnetismus kleiner Teilchen | 17 |
| 3 | Experimentelle Methoden und Vorgehensweisen | 19 |
| 3.1 | Herstellung poröser, nanoskaliger Elektroden. | 19 |
| 3.2 | Elektrochemische Charakterisierung | 22 |
| 3.2.1 | Zyklische Voltammetrie | 22 |
| 3.2.2 | Chronoamperometrie | 24 |
| 3.3 | Röntgendiffraktometrie | 25 |
| 3.4 | SQUID-Magnetometrie | 25 |
| 3.4.1 | ZFC/FC-Messung | 26 |
| 3.4.2 | AC-Suszeptibilitäts-Messung | 27 |

| | |
|---|-----------|
| 3.5 Zellenbau zur Messung der durchstimmbaren magnetischen Eigenschaften . . . | 28 |
| 3.6 Messung der durchstimmbaren magnetischen Eigenschaften und Auswertung der Messergebnisse | 30 |
| 4 Messergebnisse | 35 |
| 4.1 Überblick über die Proben zur Messung des durchstimmbaren magnetischen Momentes | 35 |
| 4.2 Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie | 37 |
| 4.3 Magnetische Charakterisierung der Ausgangsmaterialien | 38 |
| 4.3.1 Platinpulver | 39 |
| 4.3.2 Maghemitpulver | 40 |
| 4.3.3 Maghemit/Platin-Komposit | 43 |
| 4.4 Elektrochemische Vorcharakterisierung | 45 |
| 4.4.1 Zyklische Voltammetrie | 46 |
| 4.4.2 Chronoamperometrie | 51 |
| 4.4.3 Bestimmung der Spannungsbereiche für die 2 Elektrodengeometrie | 52 |
| 4.5 Bestimmung des magnetischen Untergrundsignals der elektrochemischen Mess- zelle | 55 |
| 4.6 Durchstimmpbarkeit des magnetischen Momentes von Platin | 56 |
| 4.6.1 Messergebnisse: <i>Pseudokapazitiver Bereich</i> | 56 |
| 4.6.2 Messergebnisse: <i>Chemischer Bereich</i> | 57 |
| 4.7 Durchstimmpbarkeit des magnetischen Momentes von Maghemit/Platin-Kom- positen | 64 |
| 4.7.1 Messergebnisse: Probe <i>MPt 1:3</i> | 64 |
| 4.7.2 Messergebnisse: Probe <i>MPt 1:1</i> | 65 |
| 4.7.3 Messergebnisse: Probe <i>MPt2 1:3</i> | 72 |
| 4.7.4 Vergleich der Messergebnisse der drei Maghemit/Platin-Kompositproben | 80 |
| 4.8 Durchstimmpbarkeit des magnetischen Momentes von Nickelferrit/Platin-Kom- positen | 83 |
| 4.9 Messungen an einer Referenzprobe zur Bestimmung der Messfehler | 89 |
| 5 Diskussion | 97 |
| 5.1 Einfluss von Platin auf die ladungszinduzierte Änderung des magnetischen Momentes der Kompositproben | 97 |

| | |
|---|------------|
| 5.2 Ladungsinduzierte Änderung des magnetischen Momentes der untersuchten Metalloxide | 98 |
| 6 Zusammenfassung | 103 |
| Literaturverzeichnis | 107 |
| Danksagung | 113 |

Einleitung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Durchstimmbbarkeit des magnetischen Momentes von nanoskaligen Materialien durch elektrochemische Beladung. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf Nanopartikeln des Eisenoxides Maghemit, welche mittels Mikrowellenplasmasynthese [1] am Karlsruher Institute of Technology hergestellt wurden.

Nanoskalige Materialien besitzen ein sehr hohes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis. Deswegen werden ihre makroskopischen Eigenschaften stark von Prozessen an ihren Grenzflächen bestimmt. Auf dieser Abhängigkeit von Grenzflächenphänomenen beruht auch das von Gleiter [2] vorgeschlagene Konzept zur spannungsinduzierten reversiblen Variation der Elektronendichte und den damit in Verbindung stehenden physikalischen Eigenschaften durch elektrochemische Beladung. Verwendet man poröse nanoskalige Materialien, welche in einen Elektrolyten getaucht werden, können mit dieser Beladungsmethode an der Grenzfläche zwischen der Probe und dem Elektrolyten sehr hohe Oberflächenladungsdichten erreicht werden, welche über eine von außen angelegte Spannung kontrolliert und reversibel verändert werden können. Mit Hilfe dieses Konzeptes konnten bei Metallen unter anderem reversible Änderungen der Gitterkonstante und der davon abhängigen makroskopischen Länge [3], des elektrischen Widerstandes [4, 5] und des optischen Reflexionsvermögens [6] beobachtet werden. Auch die magnetischen Eigenschaften von nanoskaligen Metallen und Legierungen konnten durch elektrochemische Beladung reversibel verändert werden: Drings [7] konnte die Suszeptibilität von Palladium um ca. 1% variieren und auch Änderungen beim magnetischen Moment einer nanokristallinen Palladium-Nickel-Legierung [8] beobachten. Ghosh konnte an Palladium-Cobalt-Legierungen [9] und Palladium-Nickel-Legierungen [10] Än-

derungen des magnetischen Momentes von maximal 3% bzw. 2.3% erzielen. Mishra [11] beobachtete bei einer Gold-Eisen-Legierung Änderungen des magnetischen Momentes von ca. 0.2%.

Im Rahmen dieser Arbeit werden nun erstmals nanokristalline Metalloxide (Maghemit und Nickelferrit) hinsichtlich der reversiblen Durchstimmpbarkeit des magnetischen Momentes mittels elektrochemischer Beladung untersucht. Damit eine elektrochemische Beladung der nichtleitenden Metalloxide stattfinden kann, werden diese mit Platin-Nanopartikeln vermischt. Um den Einfluss des Platins auf die Messergebnisse zu bestimmen, wurde auch eine Probe aus reinem Platin vermessen.

Bei den untersuchten Materialien liegt der Schwerpunkt auf dem nanokristallinen Maghemit. Dieses wurde von Dorothée Vinga Szabó mit Hilfe der Mikrowellenplasmasynthese am Karlsruher Institute of Technology hergestellt. Mit dieser Methode können sehr kleine Nanopartikel mit einer schmalen Größenverteilung erhalten werden [12]. Generell verhält sich Maghemit bei Raumtemperatur ferrimagnetisch, bei Partikelgrößen kleiner als 10 nm und fehlender Wechselwirkung der Teilchen untereinander tritt bei Raumtemperatur superparamagnetisches Verhalten auf [13]. Aufgrund seines magnetischen Verhaltens findet Maghemit Anwendung in der Datenspeicherung, der Medizin und als magnetische Pigmente [13]. Da das magnetische Verhalten von Maghemit-Nanoteilchen stark von Oberflächeneffekten abhängt [14], wird erwartet, dass sich dieses auch durch elektrochemische Prozesse an der Oberfläche beeinflussen lässt. Mit einer anderen Methode konnte Mikami [15] an Maghemit-Nanopartikeln reversible Änderungen des magnetischen Momentes von ca. 9% erzielen. Dabei wurden die Nanopartikel mit *n*-Octylamin und einem Amphiphil, das eine Azobenzeneinheit enthält, überzogen. Durch abwechselnde Bestrahlung mit UV-Licht und sichtbarem Licht kommt es zu einer *cis-trans*-Isomerisierung der Azobenzeneinheiten. Dies führt laut Mikami [15] zu Variationen im elektrostatischen Feld um die Maghemit-Nanoteilchen, welche die Änderungen des magnetischen Momentes verursachen.

Neben der neuen Materialklasse der Metalloxide gibt es in dieser Arbeit noch eine Erweiterung zu den bisherigen Messungen zur Durchstimmpbarkeit des magnetischen Momentes nach dem Konzept von Gleiter [2]. Bei den vorangegangenen Untersuchungen [7–11] wurden alle Messungen im elektrochemischen Doppelschichtbereich durchgeführt. Bei Messungen zur Veränderlichkeit des Widerstandes von nanoporösem Gold konnte gezeigt werden, dass die Änderungen in Spannungsbereichen, bei denen es zu Adsorptions- und Desorptionsprozessen auf der Probenoberfläche kommt, wesentlich größer sind als im Doppelschichtbereich [5].

Hiraoka [16] hat bei der Untersuchung von dünnen Nickel-Filmen gezeigt, dass sich auch das magnetische Moment in Spannungsbereichen, wo es zu Redox-Reaktionen an der Elektrodenoberfläche kommt, stärker ändert als im elektrochemischen Doppelschichtbereich. Im Hinblick auf eine Verstärkung der ladungsinduzierten Effekte wurden deswegen in dieser Arbeit neben dem Doppelschichtbereich auch Spannungsbereiche untersucht, in denen es zu elektrochemischen Reaktionen kommt.

Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen Grundlagen vermittelt werden. In Kapitel 2.1 wird das Konzept zur Variation der Elektronendichte nanoskaliger Materialien mittels elektrochemischer Beladung vorgestellt und die an der Phasengrenze Elektrode-Elektrolyt (Kapitel 2.1.1) ablaufenden Prozesse behandelt. Kapitel 2.2 gibt einen kurzen Überblick über die wichtigsten Eisenoxide und -hydroxide und ihre physikalischen Eigenschaften. In Kapitel 2.3 wird das Zustandekommen der magnetischen Ordnung in Metalloxiden erläutert. Kapitel 2.4 beschäftigt sich mit dem magnetischen Verhalten von Platin und in Kapitel 2.5 wird das superparamagnetische Verhalten von kleinen Teilchen beschrieben.

2.1 Konzept zur Variation makroskopischer Eigenschaften nanoskaliger Materialien mittels elektrochemischer Beladung

Ausgangspunkt dieser Arbeit ist das von Gleiter und Mitarbeitern [2] vorgeschlagene Konzept, die makroskopischen Eigenschaften von nanoskaligen Materialien durch spannungsinduzierte Variation der Elektronendichte zu verändern: Wird zwischen zwei elektrisch leitenden Materialien, zwischen denen sich ein Dielektrikum befindet (Kondensator), eine Spannung angelegt, ändert sich in beiden Materialien die Elektronendichte. Auf einer Seite kommt es in einer Randschicht mit der Dicke δ zu einer Verarmung, auf der anderen Seite zu einer Anreicherung von Elektronen. Die Dicke dieser Raumladungszone beträgt in Halbleitern ca. 100-1000 Gitterkonstanten. In Metallen beträgt sie, wegen der viel größeren Ladungsträgerdichte, nur ungefähr eine Gitterkonstante [17]. Somit kann bei Metallen

durch Anlegen einer Spannung nur die Elektronendichte der sich an der Oberfläche befindlichen Atome verändert werden. Wegen der geringen Anzahl dieser, verändern sich in einem grobkristallinen Metall die makroskopischen Eigenschaften, welche von der Elektronendichte abhängen, nicht. In Halbleitern, wird die Elektronendichte mehrerer Atome verändert, was zu einer Änderung der makroskopischen Eigenschaften führt. Verwendet man nun aber nanoskalige Strukturen, welche ein großes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis besitzen, lassen sich auch bei Metallen die makroskopischen Eigenschaften verändern.

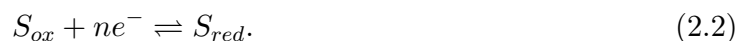
Eine Methode zur Erreichung hoher Flächenladungsdichten ist die elektrochemische Beladung. Wird ein poröses schwammartiges Netzwerk aus nanoskaligen Partikeln als Elektrode verwendet, so ist es möglich, durch Anlegen einer Spannung die Elektronendichte an der Oberfläche fast aller Partikel zu verändern. Dies sollte dann auch zu einer Änderung der von der Elektronendichte abhängigen makroskopischen Eigenschaften führen. Die Grundlagen der elektrochemischen Beladung werden im folgenden Unterkapitel erläutert.

2.1.1 Phasengrenze Elektrode-Elektrolyt und elektrochemische Beladung

Wird eine Metallelektrode in einen Elektrolyten getaucht, kommt es aufgrund unterschiedlicher chemischer Potentiale zwischen den beiden zu einer Ausgleichsreaktion, welche so lange abläuft bis das elektrochemische Gleichgewicht erreicht ist. Befinden sich im Elektrolyten die entsprechenden Metall-Ionen Me^{z+} , kommt es an der Oberfläche der Elektrode zur Reaktion [18]:



Ist die Elektrode vom Lösungsmittel nicht angreifbar und enthält die Lösung Substanzen S , die durch Elektronenabgabe- oder aufnahme ineinander übergehen können, kommt es zu einer Redox-Reaktion [18]:



Dabei bezeichnet S_{ox} den oxidierten Zustand, S_{red} den reduzierten Zustand und n die Wertigkeit der Elektrodenreaktion. Bei dieser Reaktion dient die Elektrode als Elektronendonator bzw. -akzeptor.

Je nach Richtung der Reaktionen verarmt die Elektrode an Elektronen, oder wird mit Elektronen angereichert. Sie lädt sich somit positiv oder negativ auf. Wegen der guten Leitfähigkeit von Metallen erfolgt die Aufladung nur in der Oberflächenschicht. Durch die positiven bzw. negativen Oberflächenladungen werden im Elektrolyten Anionen bzw. Kationen an die

Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt angezogen. Es bilden sich somit an der Phasengrenze zwei dünne Schichten mit entgegengesetzter gleich großer Ladung aus, die sogenannte elektrochemische Doppelschicht. Die Dicke der geladenen Schicht beträgt bei Metallen nur zirka 0.1 nm. Im Elektrolyten wird die Dicke der Schicht von der Ionenkonzentration im Elektrolyten bestimmt und beträgt typischerweise 0.5-2 nm [19]. Wegen ihrer Ladungsverteilung entspricht die elektrochemische Doppelschicht einem aufgeladenen Plattenkondensator mit extrem kleinen Plattenabstand und entsprechend hoher Kapazität bzw. Flächenladungsdichte. Im Gegensatz zu einem herkömmlichen Plattenkondensator ist kein Dielektrikum notwendig, da im Metall und Elektrolyt unterschiedliche Ladungsträger (Elektronen bzw. Ionen) vorliegen und diese nicht durch die Grenzfläche hindurchtreten können.

Legt man zwischen der betrachteten Elektrode und einer Gegenelektrode eine Gleichspannung an, wird das Potential der Elektrode verändert und somit das sich eingestellte elektrochemische Gleichgewicht gestört. Dadurch wird die Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht, und somit die Elektronendichte an der Oberfläche der Elektrode, je nach angelegter Spannung erhöht oder erniedrigt. In elektrochemisch aktiven Systemen kann es durch das Anlegen einer Spannung neben der Beladung der elektrochemischen Doppelschicht auch noch zu elektrochemischen Reaktionen, nach Gleichung (2.1) und (2.2) kommen [18].

2.2 Überblick über die verschiedenen Eisenoxide und -hydroxide

Da das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf der elektrischen Durchstimmbarkeit des magnetischen Momentes des Eisenoxides Maghemit liegt, soll in diesem Kapitel ein kurzer Überblick über die wichtigsten Eisenoxide und -hydroxide und ihre physikalischen Eigenschaften gegeben werden.

Insgesamt gibt es 15 verschiedene Eisenoxide, -hydroxide und -oxidhydrate [20]. Alle bestehen aus Fe -, O^{2-} - und/oder OH^- -Ionen. Sie unterscheiden sich aber in ihrer Zusammensetzung, ihrer Kristallstruktur und der Wertigkeit der Fe -Ionen. Damit sind auch Unterschiede in ihren physikalischen Eigenschaften, z.B. im magnetischen Verhalten, verbunden. In Tabelle 2.1 sind einige physikalische Eigenschaften der am häufigsten vorkommenden Eisenoxide und -hydroxide angeführt.

Für diese Arbeit sind neben den Eigenschaften des verwendeten Ausgangsmaterials Maghemit (γ - Fe_2O_3) auch jene von Magnetit (Fe_3O_4) und Feroxyhyt (δ - $FeOOH$) relevant.

| | Hämatit | Magnetit | Magnetit | Goethit | Lepidokrokit | Feroxyhyt |
|---|--|--------------------------------|-------------------------|--|--|------------------------|
| Formel | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | Fe_3O_4 | $\alpha\text{-FeOOH}$ | $\gamma\text{-FeOOH}$ | $\delta\text{-FeOOH}$ |
| Kristallsystem | trigonal | kubisch | kubisch | orthorhombisch | orthorhombisch | hexagonal |
| Gitterparameter [nm] | $a=0.5034$ $c=1.3752$ | $a=0.834$ | $a=0.839$ | $a=0.9956$ $b=0.3021$ $c=0.4608$ | $a=1.2520$ $b=0.3873$ $c=0.3071$ | $a=0.293$ $c=0.460$ |
| Dichte [g/cm³] | 5.26 | 4.87 | 5.18 | 4.26 | 4.09 | 4.20 |
| Farbe | rot | rotbraun | schwarz | bräunlich, rötlich | rötlich, gelb | bräunlich, gelb |
| Magnetismustyp | schwach ferromagnetisch oder antiferromagnetisch | ferrimagnetisch | ferrimagnetisch | antiferromagnetisch | antiferromagnetisch | ferrimagnetisch |
| Néeltemperatur [K] | 955 | _* | 850 | 400 | 77 | 440 |
| Sättigungsmagnetisierung [emu/g] | 0.4 | 80 | 90 | – | – | <10 |

Tabelle 2.1: Übersicht über einige physikalische Parameter der wichtigsten Eisenoxide und -hydroxide. Alle Werte, bis auf die Sättigungsmagnetisierungen stammen aus dem Buch von Schwertmann und Cornell [20]. Die Werte der Sättigungsmagnetisierung wurden aus der Arbeit von Posey-Dowty [21] entnommen. *_Es ist keine Néeltemperatur von Magnetit angegeben, da bei ca. 673 K [13] eine irreversible Phasenumwandlung zum thermodynamisch stabilen Hämatit stattfindet. Laut Berechnungen beträgt die Néeltemperatur von Magnetit 1020 K [22].

Magnetit besitzt so wie Maghemit eine inverse Spinellstruktur¹. Diese Struktur und das daraus resultierende ferrimagnetische Verhalten wird in Kapitel 2.3.2 beschrieben. Die genaue Struktur von Ferroxyhyt ist bis heute noch nicht bekannt [20]. Es wird aber angenommen, dass dieses Material aus Ebenen von hexagonal dichtest gepackten O^{2-} -Ionen besteht, wobei einige der O^{2-} -Ionen von H_2O -Atomen und/oder OH^- -Ionen ersetzt werden. Die Oktaeder-Zwischengitterplätze sind teilweise mit Fe^{3+} -Ionen aufgefüllt [20]. Auch Ferroxyhyt zeigt ferrimagnetisches Verhalten, allerdings ist das resultierende magnetische Moment viel kleiner als jenes von Maghemit und Magnetit (s. Tabelle 2.1).

2.3 Magnetismus von Metalloxiden

In diesem Kapitel wird das Zustandekommen der Spinordnung in den Metalloxiden Maghemit und Nickelferrit erläutert. In Abschnitt 2.3.1 werden die Austauschwechselwirkungen, welche bei Metalloxiden auftreten können, beschrieben. Danach folgt die Beschreibung der Spinellstruktur, in welcher die beiden Materialien kristallisieren, und die der Spinordnung, welche sich aufgrund dieser Struktur und der Austauschwechselwirkungen ausbildet.

2.3.1 Austauschwechselwirkungen

Bei den Metalloxiden kommt es wegen der großen Abstände zwischen den einzelnen Metallionen zu keiner direkten Austauschwechselwirkung [23]. Die Spinordnung entsteht durch den Superaustausch und den Doppelaustausch.

Bei der Superaustausch-Wechselwirkung wechselwirken zwei magnetische Ionen (Metallionen) über ein nichtmagnetisches Ion (Sauerstoff), welches sich zwischen den beiden befindet, miteinander [23]. Diese Wechselwirkung führt zu einer antiferromagnetischen Ordnung und soll am Beispiel von MnO erklärt werden. MnO kristallisiert in der $NaCl$ -Struktur, es gibt also eine lineare Anordnung Mangananion-Sauerstoffkation-Mangananion. Durch diese Anordnung überlappen die d-Orbitale der Mn^{2+} -Ionen mit den p-Orbitalen der O^{2-} -Ionen (Abb. 2.1(a)). Die Mn^{2+} -Ionen haben jeweils 5 Elektronen in ihrer d-Schale, welche aufgrund der Hundschen Regeln parallelen Spin besitzen. Die p-Orbitale der O^{2-} -Ionen sind mit 2 Elektronen, welche wegen des Pauliverbotes antiparallelen Spin haben müssen, voll gefüllt. Diese beiden Elektronen können, da sie sich gegenseitig abstoßen und von den Mn^{2+} -Ionen

¹ Hier soll angemerkt werden, dass es sich bei Maghemit um eine metastabile Phase handelt. Bei ca. 673 K [13] findet eine irreversible Phasenumwandlung zum thermodynamisch stabilen Hämatit statt.

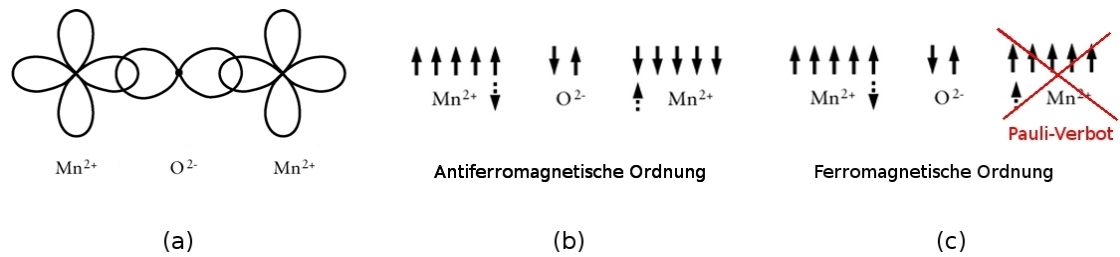


Abbildung 2.1: Zur Erklärung der Superaustauschwechselwirkung: (a) Überlappung der p-Orbitale der O^{2-} -Ionen mit den d-Orbitale der Mn^{2+} -Ionen. Anordnung der Spins bei (b) antiferromagnetischer und bei (c) ferromagnetischer Kopplung (nach [23]).

angezogen werden, durch Vergrößerung ihrer Entfernung zueinander und Anlagerung bei den Mn^{2+} -Ionen ihre elektrostatische Energie verringern. Eine solche Anlagerung ist aufgrund des Pauli-Verbotes nur möglich, wenn das zusätzliche Elektron antiparallelen Spin zu den schon bereits in der d-Schale der Mn^{2+} -Ionen befindlichen Elektronen hat. Bei antiferromagnetischer Anordnung der Mn^{2+} -Ionen ist somit eine Absenkung der elektrostatischen Energie möglich (Abb. 2.1(b)), bei ferromagnetischer nicht (Abb. 2.1(c)). Somit ist die antiferromagnetische Ordnung der energetisch günstigste Zustand.

Besitzt ein Oxid Metallionen unterschiedlicher Valenzen, welche über ein Sauerstoffion miteinander koppeln, kommt es statt zum Superaustausch zum Doppelaustausch, der zu einer ferromagnetischen Ordnung führt. Den Doppelaustausch kann man über den Elektronentransport in diesen Materialien verstehen [23,24]: Koppelt zum Beispiel ein Mn^{3+} -Ion über ein O^{2-} -Ion mit einem Mn^{4+} -Ion so kann ein Elektron des Mn^{3+} -Ions über das O^{2-} -Ion zum benachbarten Mn^{4+} -Ion hüpfen. Dabei springt gleichzeitig ein Elektron vom Mn^{3+} -Ion zum O^{2-} -Ion und ein anderes Elektron vom O^{2-} -Ion zum Mn^{4+} -Ion. Betrachtet man die Spinorientierung der bei diesem Vorgang beteiligten Elektronen (Abb. 2.2), sieht man,

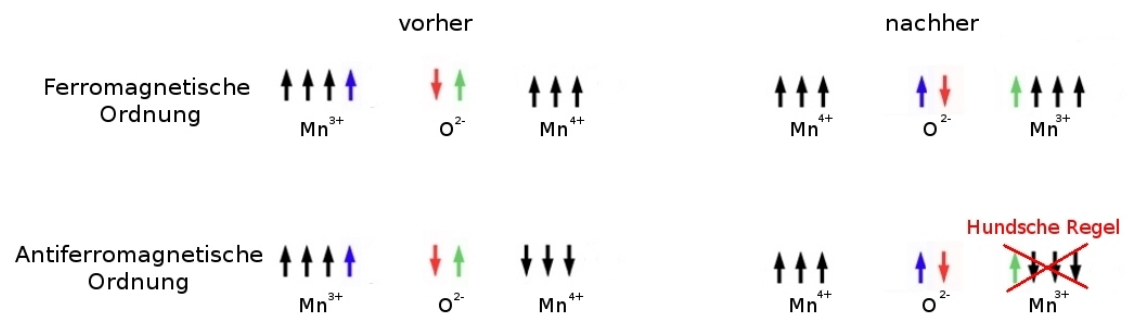


Abbildung 2.2: Zur Erklärung des Doppelaustausches: Spinordnung bei Kopplung zwischen einem Mn^{3+} -Ion mit einem Mn^{4+} -Ion über ein O^{2-} -Ion. Bei ferromagnetischer Ordnung ist ein Hüpfen des Spins vom Mn^{3+} -Ion zum Mn^{4+} -Ion möglich, bei antiferromagnetischer Ordnung nicht.

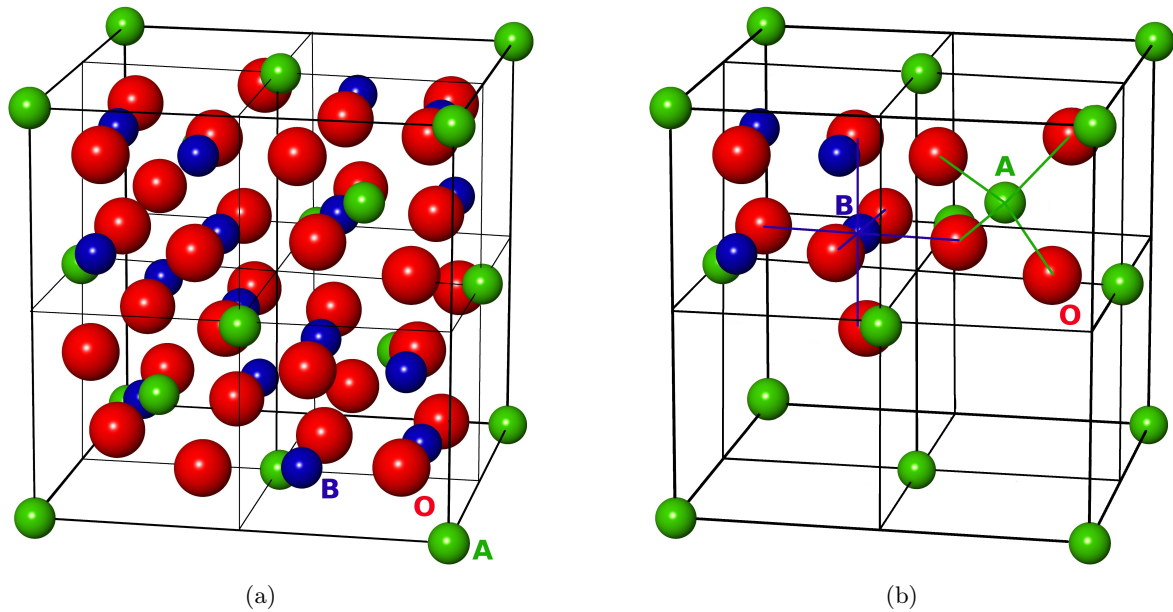


Abbildung 2.3: Einheitszelle der Spinellstruktur: (a) Die Sauerstoffatome (O) sind kubisch flächenzentriert angeordnet. Ein Achtel der Tetraeder-Zwischengitterplätze (A) und die Hälfte der Oktaeder-Zwischengitterplätze (B) sind mit Kationen besetzt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind in (b) nur für zwei Oktanten alle Ionen eingezeichnet. Die anderen Oktanten haben eine der beiden Strukturen, wobei sie so angeordnet sind, dass benachbarte Oktanten immer unterschiedliche Strukturen haben (nach [25], gezeichnet mit VESTA [26]).

dass bei einer ferromagnetischen Ordnung der Mn -Ionen nach dem Elektronentransfer ein Zustand vorliegt, der der 1.Hundschen Regel entspricht. Der Zustand den man bei antiferromagnetischer Ordnung erhält, widerspricht der 1.Hundschen Regel und ist somit energetisch ungünstiger. Somit kommt es durch den Doppelaustausch zu einer ferromagnetischen Kopplung zwischen den Metallionen.

2.3.2 Spinellstruktur und Spinordnung

Die Spinellstruktur besteht aus einem kubisch flächenzentrierten Gitter aus Sauerstoffionen. Ein Achtel der Tetraeder-Zwischengitterplätze (A-Plätze) und die Hälfte der Oktaeder-Zwischengitterplätze (B-Plätze) sind mit Kationen besetzt (Abb. 2.3). Bei der normalen Spinellstruktur werden die Tetraederplätze von Kationen einer Sorte (X-Kationen) und die Oktaederplätze von einer anderen Kationensorte (Y-Kationen) besetzt. Es ergibt sich somit die Schreibweise $(X)_A[Y_2]_B O_4$. Die Einheitszelle besteht aus acht solchen Formeleinheiten. Bei der inversen Spinellstruktur besetzen die X-Kationen Oktaederplätze. Die eine Hälfte der Y-Kationen sitzt auf Tetraederplätzen die andere auf Oktaederplätzen. Somit ergibt sich die Formel $(Y)_A[XY]_B O_4$ [27].

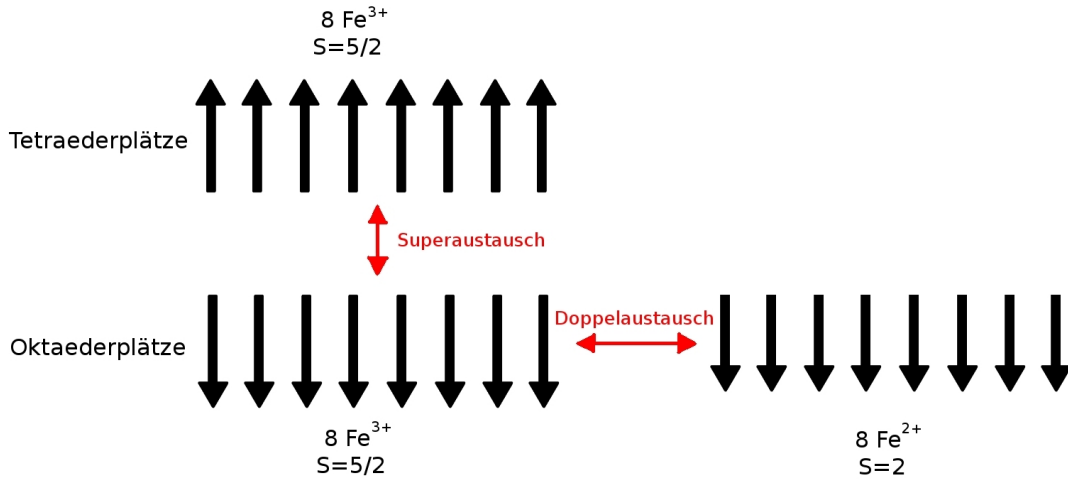


Abbildung 2.4: Spinordnung in Magnetit (Fe_3O_4): Die Fe^{3+} -Ionen und Fe^{2+} -Ionen auf den Oktaederplätzen koppeln ferromagnetisch via Doppelaustausch. Zwischen den Fe^{3+} -Ionen auf den Oktaederplätzen und den Fe^{3+} -Ionen auf den Tetraederplätzen kommt es durch den Superaustausch zu einer antiferromagnetischen Kopplung. Somit tragen nur die Fe^{2+} -Ionen zur Magnetisierung bei (nach [30]).

Ein Beispiel für eine solche inverse Spinellstruktur ist Magnetit (Fe_3O_4). Da Magnetit und Nickelferrit eine sehr ähnliche Struktur wie Magnetit aufweisen, soll die Spinordnung von Magnetit näher betrachtet werden (s. Abb. 2.4): Bei Magnetit ist ein Achtel der Tetraeder-Zwischengitterplätzen mit Fe^{3+} -Ionen besetzt und jeweils ein Viertel der Oktaeder-Zwischengitterplätze mit Fe^{3+} -Ionen und Fe^{2+} -Ionen. Die Einheitszelle besteht somit aus 32 O^{2-} -Ionen, 16 Fe^{3+} -Ionen und 8 Fe^{2+} -Ionen. Die Fe^{3+} -Ionen und Fe^{2+} -Ionen auf den Oktaederplätzen koppeln durch den Doppelaustausch ferromagnetisch. Da sich die Energie der d-Orbitale eines Kations, welches sich auf einen Oktaederplatz befindet, von der Energie des gleichen Kations auf einem Tetraederplatz unterscheidet, kommt es zwischen den Fe^{3+} -Ionen auf den Tetraederplätzen und den Fe^{2+} -Ionen auf den Oktaederplätzen zu keinem Doppelaustausch [28]. Die Fe^{3+} -Ionen auf den Oktaederplätzen koppeln durch den Superaustausch mit dem Fe^{3+} -Ionen auf den Tetraederplätzen antiferromagnetisch. Durch diese antiferromagnetische Kopplung heben sich die magnetischen Momente der Fe^{3+} -Ionen gegenseitig auf. Nur die magnetischen Momente der Fe^{2+} -Ionen tragen zum Gesamtmoment bei².

Die theoretische Sättigungsmagnetisierung $M_{S,theo}$ von Magnetit lässt sich mit der Gleichung

$$M_{S,theo} = \frac{xm}{a^3\rho} \left[\frac{A \text{ m}^2}{\text{kg}} = \frac{\text{emu}}{\text{g}} \right] \quad (2.3)$$

² Es soll angemerkt werden, dass es auch andere Erklärungen zur Entstehung der Spinanordnung in Magnetit gibt, welche auf der Richtungsabhängigkeit der Superaustausch-Kopplung beruhen [29].

berechnen [28]. Dabei ist x die Anzahl der Ionen in der Einheitszelle, welche zum Gesamtmoment beitragen (in diesem Fall die Anzahl der Fe^{2+} -Ionen), m ist das magnetische Moment der einzelnen Ionen, a die Gitterkonstante und ρ die Dichte. Die 8 Fe^{2+} -Ionen haben den Spin $S=2$ und somit ein magnetisches Moment von $m=4\mu_B$. Somit ergibt sich mit $a=0.839$ nm [20] und $\rho=5.18$ g/m³ [20] für Magnetit eine theoretische Sättigungsmagnetisierung von $M_{S,theo}=96.8$ emu/g. Der experimentelle Wert der Sättigungsmagnetisierung ist aufgrund der in Gleichung (2.3) nicht berücksichtigten thermischen Bewegung der Atome etwas niedriger als der in Tabelle 2.1 angegebene experimentell bestimmte Wert.

Maghemit ($\gamma\text{-}Fe_2O_3$) besitzt eine ähnliche Struktur wie Magnetit. Es gibt aber zwei Unterschiede. Der Erste ist, dass Maghemit nur dreiwertige Eisenionen enthält. Des weiteren gibt es einen Unterschied in der Besetzung der Zwischengitterplätze: Es sind acht Tetraederplätze besetzt aber nur $13\frac{1}{3}$ der Oktaederplätze. Bei Magnetit sind 16 Oktaederplätze besetzt. Durch die Superaustauschwechselwirkung zwischen Fe^{3+} -Ionen auf den Oktaederplätzen und denen auf den Tetraederplätzen sind die Spins auf den unterschiedlichen Zwischengitterplätzen antiparallel zueinander orientiert. Dadurch heben sich die magnetischen Momente der Fe^{3+} -Ionen teilweise gegenseitig auf und nur $5\frac{1}{3}$ Fe^{3+} -Ionen tragen zur Nettomagnetisierung bei. Die theoretische Sättigungsmagnetisierung ergibt sich nach Gleichung (2.3) mit $x=5\frac{1}{3}$, $m=5\mu_B$, $a=0.834$ nm [20] und $\rho=4.87$ g/cm³ [20] zu $M_{S,theo}=87.5$ emu/g und ist somit geringer als die von Magnetit.

Nickelferrit ($NiFe_2O_4$) hat dieselbe inverse Spinellstruktur wie Magnetit. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Fe^{2+} -Ionen durch Ni^{2+} -Ionen ersetzt sind. Auch die magnetische Ordnung ist gleich wie bei Magnetit. Die Momente von den Fe^{3+} -Ionen heben sich gegenseitig auf, nur die Ni^{2+} -Ionen tragen zum Gesamtmoment bei. Ein Ni^{2+} -Ion hat ein Moment von $m=2\mu_B$. Mit der Dichte $\rho=5.268$ g/cm³ [31] und der Gitterkonstanten $a=0.8339$ nm [31] ergibt sich eine theoretische Sättigungsmagnetisierung von $M_{S,theo}=48.57$ emu/g.

2.4 Magnetische Suszeptibilität von Platin

Bei Platin stammt der Hauptbeitrag der magnetischen Suszeptibilität von den Elektronenspins der Leitungselektronen im d-Band [32]. Deswegen kann die Suszeptibilität näherungsweise mit dem Modell des Pauli-Paramagnetismus (Kapitel 2.4.1) und der Stoner-Verstärkung (Kapitel 2.4.2) beschrieben werden.

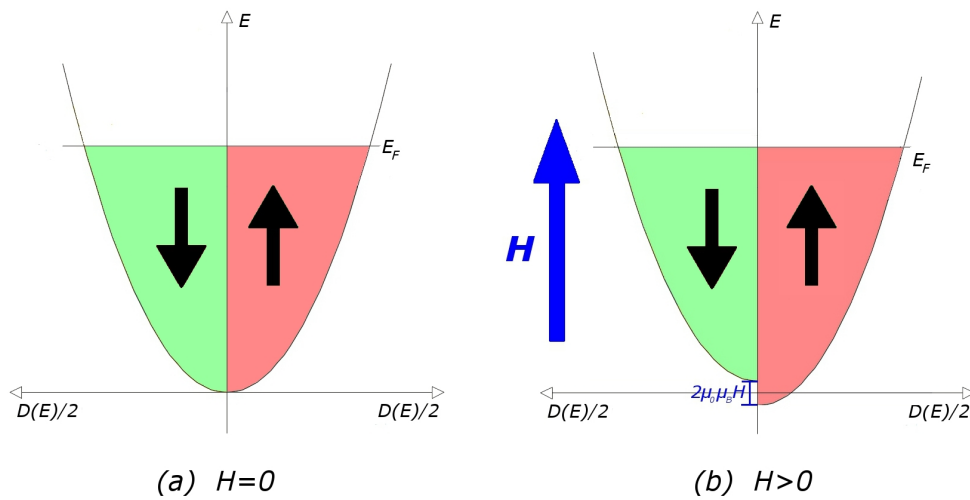


Abbildung 2.5: Zustandsdichte $D(E)$ des freien Elektronengases: (a) ohne äußeres Magnetfeld, (b) mit äußerem Magnetfeld H (nach [23]).

2.4.1 Pauli-Paramagnetismus

Die Leitungselektronen in einem Metall können sich beinahe frei bewegen. Deswegen kann man den Magnetismus der Leitungselektronen mit dem Modell des freien Elektronengases erklären [23]: Bei $T=0$ K sind alle Zustände bis zur Fermikante mit zwei Elektronen unterschiedlichen Spins gefüllt. Die Energie der Elektronen beträgt [30]

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}. \quad (2.4)$$

Die Zustandsdichte $D(E)$ beträgt an der Fermikante [30]

$$D(E_F) = \frac{3n}{2E_F}, \quad (2.5)$$

wobei n die Elektronendichte ist.

Abbildung 2.5(a) zeigt die Besetzung der Zustände für das ideale Elektronengas ohne äußeres Magnetfeld. Jeder Zustand bis zur Fermikante ist mit einem Elektron mit Spin down und einem mit Spin up besetzt. Wird nun ein äußeres Magnetfeld H angelegt, kommt es je nach Spinorientierung zu einer Zunahme oder Abnahme der Elektronenenergie. Diese beträgt

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \pm \mu_0 \mu_B H. \quad (2.6)$$

Die Differenz zwischen der Energie der beiden Subbänder beträgt $2\mu_0 \mu_B H$. Die Bänder werden wieder bis zur Fermikante gefüllt. Dadurch gibt es mehr Elektronen mit Spin up als mit Spin down (Abb. 2.5(b)). Da jedes Elektron ein magnetisches Moment von einem

Bohrschen Magneton μ_B besitzt, führt dieser Unterschied in den Elektronendichten zur Magnetisierung:

$$M = \mu_B(n_\uparrow - n_\downarrow). \quad (2.7)$$

Die Elektronendichten sind gegeben durch [30]:

$$n_\uparrow = \frac{1}{2} \int_{-\mu_B\mu_0 H}^{E_F} f(E)D(E + \mu_B\mu_0 H)dE \cong \frac{1}{2} \int_0^{E_F} f(E)D(E)dE + \frac{1}{2}\mu_B\mu_0 H D(E_F), \quad (2.8a)$$

$$n_\downarrow = \frac{1}{2} \int_{\mu_B\mu_0 H}^{E_F} f(E)D(E - \mu_B\mu_0 H)dE \cong \frac{1}{2} \int_0^{E_F} f(E)D(E)dE - \frac{1}{2}\mu_B\mu_0 H D(E_F), \quad (2.8b)$$

mit $f(E)$ der Fermi-Dirac-Funktion. Die verwendete Näherung gilt für niedrige Temperaturen ($k_B T \ll E_F$). Mit den Gleichungen (2.8a), (2.8b), (2.7), (2.5) erhält man somit für die Magnetisierung

$$M = D(E_F)\mu_B^2\mu_0 H = \frac{3n\mu_B^2\mu_0 H}{2E_F}, \quad (2.9)$$

und für die Pauli-Suszeptibilität

$$\chi_{Pauli} = \frac{M}{H} = D(E_F)\mu_B^2\mu_0 = \frac{3n\mu_B^2\mu_0}{2E_F}. \quad (2.10)$$

Die Suszeptibilität ist somit näherungsweise proportional zu der Zustandsdichte an der Fermikante.

2.4.2 Bandferromagnetismus und Stoner-Verstärkung

Beim Modell des Pauli-Paramagnetismus wurde die Wechselwirkung zwischen den Elektronen untereinander vernachlässigt. Die Wechselwirkungen können aber dazu führen, dass es für das System energetisch günstiger ist, wenn es sich ferromagnetisch anordnet. Weiters können sie zu einer Erhöhung der Suszeptibilität führen [23].

Nun soll betrachtet werden, wann es für das System energetisch günstiger wäre, ohne äußeres Feld einen ferromagnetischen Zustand einzunehmen. Um einen ferromagnetischen Zustand zu erreichen, müssten Elektronen aus dem Spin down Zustand von selbst in den Spin up Zustand wechseln (Abb. 2.6). Dabei würden $\frac{\delta E}{2}D(E_F)$ Elektronen ihren Spinzustand ändern und das würde pro Elektron eine Zunahme der Energie um δE bedeuten. Insgesamt würde somit durch die Einnahme eines ferromagnetischen Zustandes die kinetische Energie des Systems um

$$\Delta E_{kin} = \frac{1}{2}D(E_F)(\delta E)^2 \quad (2.11)$$

erhöht werden. Durch den Unterschied in den Elektronendichten kommt es zu einer Magnetisierung

$$M = \mu_B(n_\uparrow - n_\downarrow) = \mu_B D(E_F)\delta E. \quad (2.12)$$

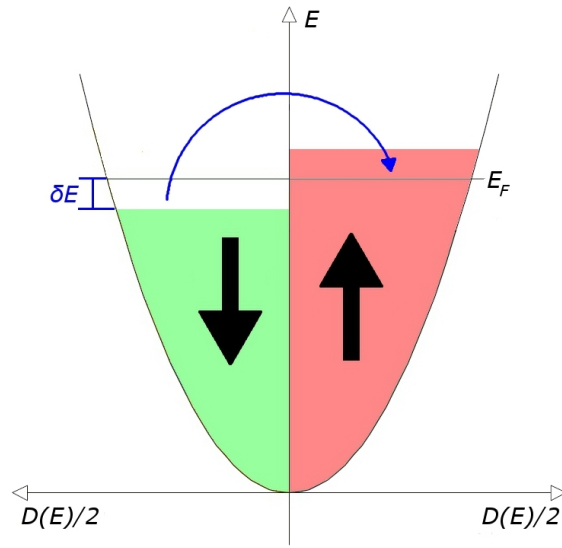


Abbildung 2.6: Zustandsdichte bei spontaner Ausbildung eines ferromagnetischen Zustandes (nach [23]).

Die Wechselwirkung der Spins untereinander wird mittels des Molekularfeldes λM berücksichtigt. Darunter versteht man das mittlere Feld, welches ein Elektron spürt und welches von allen anderen Elektronen stammt. Die Stärke des Molekularfeldes wird durch den Parameter λ angegeben. Durch die Wechselwirkung der Spins steht der Erhöhung der kinetischen Energie ein Gewinn an potentieller Energie um [23]

$$\Delta E_{pot} = -\frac{1}{2}\mu_0\lambda M^2 \quad (2.13)$$

gegenüber. Führt man die Wechselwirkungskonstante $U = \mu_0\mu_B^2\lambda$ ein, erhält man für die gesamte Energieänderung durch die spontane Einnahme eines ferromagnetischen Zustandes:

$$\Delta E = \Delta E_{kin} + \Delta E_{pot} = \frac{1}{2}D(E_F)(\delta E)^2(1 - UD(E_F)). \quad (2.14)$$

Ist die Änderung der Gesamtenergie negativ, liegt spontaner Ferromagnetismus vor. Dies ist der Fall, wenn das sogenannte Stoner-Kriterium

$$UD(E_F) \geq 1 \quad (2.15)$$

erfüllt ist. Das Stoner-Kriterium ist für *Fe*, *Co* und *Ni* erfüllt [23].

Ist das Stoner-Kriterium nicht erfüllt, kommt es durch die Wechselwirkung der Elektronen zu einer Erhöhung der Pauli-Suszeptibilität χ_{Pauli} : Bei einem äußeren Magnetfeld H kommt es durch die Verschiebung der beiden Subbänder nach Gleichung (2.9) zur Magnetisierung M . Bei der Änderung der Gesamtenergie ΔE nach Gleichung (2.14) muss nun auch die

potentielle Energie des magnetischen Momentes im äußeren Magnetfeld $-\mu_0MH$ berücksichtigt werden:

$$\Delta E = \frac{1}{2}D(E_F)(\delta E)^2(1 - UD(E_F)) - \mu_0MH = \frac{M^2}{2}(1 - UD(E_F)) - \mu_0MH. \quad (2.16)$$

Der Zuwachs an Energie muss minimal sein ($\frac{\partial \Delta E}{\partial M} = 0$), was zu

$$M = \mu_0H \frac{\mu_B^2 D(E_F)}{1 - UD(E_F)} \quad (2.17)$$

führt. Somit erhält man mit Gleichung (2.10) für die Suszeptibilität:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 D(E_F)}{1 - UD(E_F)} = \frac{\chi_{Pauli}}{1 - UD(E_F)} \quad (2.18)$$

Die Suszeptibilität ist aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen untereinander um einen Faktor $R = \frac{1}{1 - UD(E_F)}$ größer als die Pauli-Suszeptibilität. Man spricht von Stoner-Verstärkung und den Stoner-Verstärkungsfaktor R . Dieser beträgt für Platin $R=3.7$ [32]. Betrachtet man Gleichung (2.18), ist eine starke Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Zustandsdichte an der Fermikante $D(E_F)$ zu erkennen. Da sich die Lage der Fermikante durch das Aufbringen von Ladung verändern lässt, ist auch eine Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der aufgebrachten Ladung zu erwarten. Drings [8] konnte zeigen, dass die Ergebnisse seiner Messungen zur Veränderlichkeit der Suszeptibilität an porösem nanoskaligen Palladium mit einem einfachen Modell, welches auf Gleichung (2.18) basiert, erklärt werden können.

2.5 Superparamagnetismus kleiner Teilchen

Unter dem Superparamagnetismus versteht man die Änderung der Magnetisierung von kleinen ferromagnetischen Teilchen. Diese können aufgrund thermischer Anregung ihr magnetisches Verhalten plötzlich ändern und sich wie ein Paramagnet mit einem hohen magnetischen Moment Verhalten.

Zur Erklärung des Superparamagnetismus betrachten wir ein ferromagnetisches Eindomänenteilchen. Im thermischen Gleichgewicht wird das Teilchen versuchen seine Magnetisierung so einzustellen, dass die Anisotropieenergie minimal wird. Für ein Eindomänenteilchen lässt sich die Anisotropieenergie durch [33]

$$E_A = KV \sin^2 \Theta \quad (2.19)$$

ausdrücken. Dabei ist K die effektive Anisotropiekonstante, V das Teilchenvolumen und Θ ist der Winkel zwischen der Magnetisierung und der leichten Achse (d.h. der Richtung bei

der die Anisotropieenergie minimal ist). Somit ist es energetisch am günstigsten, wenn sich die Magnetisierung parallel oder antiparallel zur leichten Achse ausrichtet. Wenn sich die Magnetisierung von paralleler zu antiparalleler Ausrichtung bezüglich der leichten Achse drehen möchte, muss eine Energiebarriere der Höhe

$$E_B = KV \tag{2.20}$$

überwunden werden. Ist die thermische Energie der Teilchen $k_B T$ größer als die Energiebarriere E_B , kann diese überwunden werden und die magnetischen Momente der einzelnen Teilchen können ständig ihre Magnetisierungsrichtung ändern.

Betrachtet man nun ein Ensemble von nicht miteinander wechselwirkenden Teilchen, so sind die einzelnen Magnetisierungen durch die Fluktuationen ohne äußeres Magnetfeld willkürlich ausgerichtet. Sie verhalten sich gleich wie die Atome eines Paramagneten: Die einzelnen Magnetisierungen der Teilchen heben sich gegenseitig auf, sodass es zu keinem resultierenden Gesamtmoment kommt. Liegt ein äußeres Feld an, richten sich die einzelnen magnetischen Momente der Teilchen bevorzugt in diese Richtung aus, was zu einem Gesamtmoment größer Null führt.

Die Relaxationszeit, mit der das magnetische Moment fluktuiert, ist gegeben durch [23]

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_B}{k_B T}}, \tag{2.21}$$

wobei der Vorfaktor τ_0 typischerweise 10^{-10} s [23] beträgt. Ist τ kleiner als die Messzeit τ_M beobachtet man superparamagnetisches Verhalten. Ist die Relaxationszeit größer als die Messzeit, ist kein superparamagnetisches Verhalten mehr zu beobachten. Da die Höhe der Energiebarriere E_B vom Volumen, und somit von der dritten Potenz der Teilchengröße abhängt, tritt Superparamagnetismus nur bei kleinen Teilchen auf. Weiters muss die Temperatur genügend hoch sein, um die Energiebarriere überwinden zu können. Die Temperatur T_B , unter welcher, bei einer bestimmten Messzeit τ_M , keine Fluktuationen des magnetischen Momentes mehr beobachtet werden können, wird Blocking-Temperatur genannt. Da dies der Fall ist, wenn $\tau_M \approx \tau$, erhält man aus Gleichung (2.21) für die Blockingtemperatur:

$$T_B = \frac{E_B}{k_B \ln \frac{\tau_M}{\tau_0}}. \tag{2.22}$$

Experimentelle Methoden und Vorgehensweisen

In diesem Kapitel soll ein kurzer Überblick über die verwendeten experimentellen Methoden und Vorgehensweisen geschaffen werden. In Kapitel 3.1 wird die Herstellung der nanoporösen Elektroden beschrieben. Danach folgt eine Erläuterung der für die elektrochemische Charakterisierung verwendeten Methoden (Kapitel 3.2) und der Röntgendiffraktometrie (Kapitel 3.3), welche zur strukturellen Charakterisierung der Proben eingesetzt wurde. In Kapitel 3.4 werden Aufbau und Funktionsweise des SQUID-Magnetometers erklärt, sowie zwei Messverfahren zur magnetischen Charakterisierung vorgestellt. Des Weiteren wird in Kapitel 3.5 der Bau einer elektrochemischen Zelle beschrieben, mit der es möglich ist, die Probe im SQUID-Magnetometer zu beladen. In Kapitel 3.6 wird geschildert, wie bei den in-situ Messungen zur elektrischen Durchstimbarkeit des magnetischen Momentes vorgegangen wurde und wie die erhaltenen Messergebnisse in dieser Arbeit dargestellt werden.

3.1 Herstellung poröser, nanoskaliger Elektroden

Die hinsichtlich ihrer durchstimmbaren magnetischen Eigenschaften untersuchten porösen, nanoskaligen Elektroden wurden aus folgenden kommerziell verfügbaren oder von Kooperationspartnern zur Verfügung gestellten Ausgangsmaterialien hergestellt:

- Maghemit-Pulver ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$): Das Pulver wurde von Dorothée Vinga Szabó mittels Mikrowellenplasmasynthese am Karlsruher Institute of Technology (KIT) hergestellt [1, 12]. Als Prekursor wurde $\text{Fe}(\text{CO})_5$ verwendet und das Reaktionsgas bestand aus

80 % Ar und 20 % O_2 . Im Rahmen dieser Arbeit wurden Pulver der Chargen C-221 und C-177 verwendet.

- Nickelferrit-Pulver ($NiFe_2O_4$): Das Nickelferritpulver wurde von Kashif Nadeem an der Karl-Franzens-Universität Graz (KFU) mittels Kopräzipitationsmethode hergestellt [34]. Dazu wurde Eisen(III)-Chlorid-Hexahydrat ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) und Nickel(II)-Chlorid-Hexahydrat ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) in destilliertem Wasser aufgelöst und im Molverhältnis $Ni:Fe=1:2$ miteinander vermischt. Unter ständigem Rühren wurden Tropfen einer wässrigen $NaOH$ -Lösung zugegeben bis der pH-Wert im Bereich 12-13 lag. Danach wurde die Lösung unter Rühren für 45 Minuten auf $70^\circ C$ erhitzt und zur Stabilisierung der wachsenden $NiFe_2O_4$ -Partikel einige Tropfen Ölsäure zugegeben. Die Ölsäuremoleküle bilden eine Ligandenhülle um die Ferritteilchen. Danach wurde das Präzipitat mit destilliertem Wasser gewaschen, zentrifugiert und über Nacht bei $100^\circ C$ getrocknet. Abschließend wurde das erhaltene Pulver für 6 Stunden bei $600^\circ C$ angelassen.
- Platin-Pulver: Kommerzielles „Platinum-black“-Pulver der Firma ChemPur mit einer spezifischen Oberfläche von $20-40 m^2/g$ und der Chargennummer Ch.60400.

Da es sich bei Maghemit und Nickelferrit um Materialien mit einer niedrigen elektrischen Leitfähigkeit [35, 36] handelt, mussten diese beiden Pulver, um eine zur Variation ihrer magnetischen Eigenschaften hinreichend große Ladungsmenge auf ihre Oberfläche bringen zu können, mit einem gut leitenden Pulver gemischt werden. Dabei fiel die Wahl auf Platin, da es sich dabei um einen Paramagneten handelt und somit das im SQUID gemessene magnetische Moment von den Komposit-Proben hauptsächlich vom Maghemit bzw. Nickelferrit stammt. Der Volumsanteil des Platinpulvers muss dabei so hoch sein, dass ein perkolierendes Platin-Netzwerk entsteht. Es wird davon ausgegangen, dass sich an den Platin-Maghemit/Nickelferrit-Grenzflächen die Ladungen, welche sich an der Platinoberfläche anlagern, auch an den Maghemit/Nickelferrit-Teilchen anlagern, und somit auch deren Eigenschaften ändern.

Um bei den Komposit-Elektroden eine homogene Durchmischung der beiden Ausgangspulver zu erreichen, wurden sie zuerst mit einem Spatel miteinander vermischt und danach für ca. 10 Minuten in ein Ultraschallbad (Fa. Bandelin, *Sonorex RK 31*) gegeben. Danach wurde das gemischte Pulver in eine Pressmatrize (Abb. 3.1) gefüllt und mit Hilfe eines Handschraubstockes zu einem porösen Pellet mit 3 mm Durchmesser und einer Höhe von 0.5-1 mm gepresst. Der beim Pressen ausgeübte Druck musste dabei groß genug sein, um

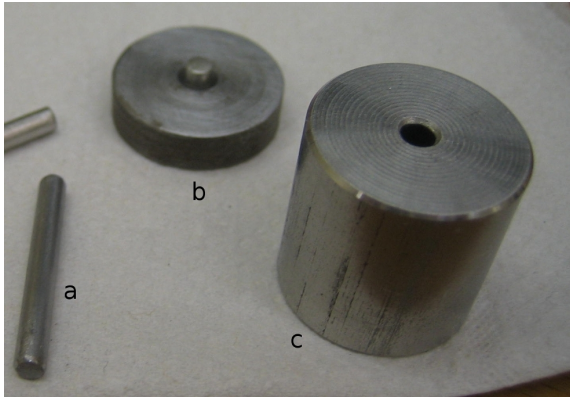
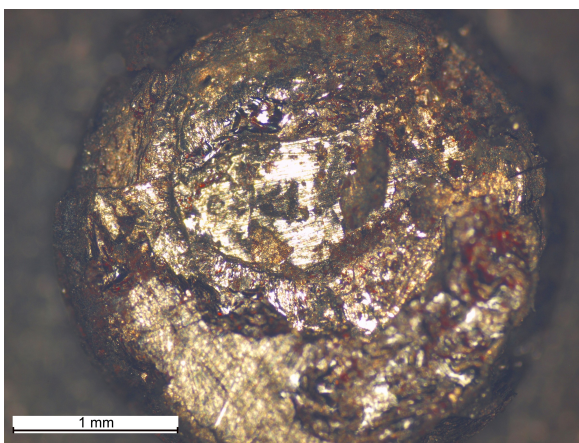


Abbildung 3.1: (a) Pressstempel, (b) Pressmatrizenboden und (c) Pressmatrize ($\text{\O}_{\text{innen}}=3\text{ mm}$) zur Herstellung von nanoporösen Elektroden.

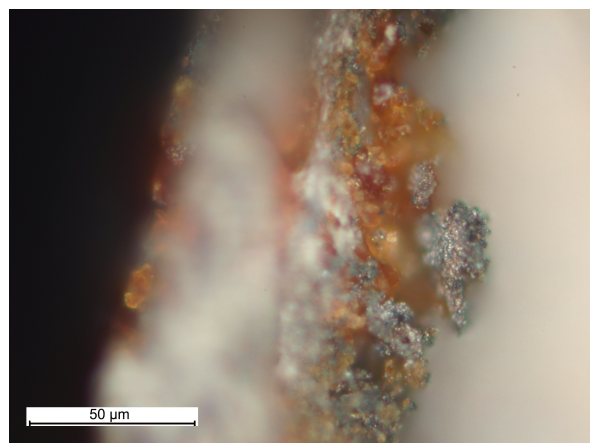


Abbildung 3.2: Fotografie eines mit Golddraht umwickelten porösen Pellets.

ein stabiles Pellet zu erhalten, sollte allerdings auch nicht zu groß sein, da ansonsten keine schwammartige poröse Struktur erhalten wird. Zur Kontaktierung wurde das Pellet 5 bis 10 mal mit einem Golddraht (ChemPur, $\text{\O}=0.1\text{ mm}$, 99.9%) umwickelt. Gold wurde wegen seines Diamagnetismus und somit seinem geringen Einfluss auf das Messsignal im SQUID verwendet. Abbildung 3.2 zeigt eine so erhaltene, mit Golddraht kontaktierte, poröse Arbeitselektrode. In Abbildung 3.3 sind Mikroskopaufnahmen eines Pellets aus Maghemit und Platin mit einem Gewichtsverhältniss 1:3 zu sehen. Das linke Bild zeigt eine Übersichtsaufnahme vom gesamten Pellet. Man erkennt, dass das rötliche Maghemit nicht komplett homogen über das gesamte Pellet verteilt ist. Es gibt Bereiche mit einem höheren



(a)



(b)

Abbildung 3.3: Mikroskopische Aufnahmen eines Probenpellets aus Maghemit und Platin mit einem Gewichtsverhältniss 1:3. (a) Übersicht über das gesamte Pellet, (b) Detailaufnahme vom Rand des Pellets.

und welche mit niedrigerem Maghemitanteil. Im rechten Bild ist eine Aufnahme vom Rand des Pellets zu sehen. Hier lässt sich die poröse Struktur und eine gute Durchmischung von Maghemit und Platin erkennen.

3.2 Elektrochemische Charakterisierung

Bei elektrochemischen Untersuchungen ist man an den Prozessen interessiert, die an der Phasengrenze zwischen einer Elektrode (Arbeitselektrode) und dem Elektrolyten ablaufen. Eine zweite Elektrode (Gegenelektrode) ist notwendig, um einen Stromfluss zu ermöglichen. Weiters ist man am Potential der Arbeitselektrode interessiert. Dieses kann aber nicht gegen die Gegenelektrode gemessen werden, da durch den Stromfluss deren Potential nicht konstant ist. Man benötigt also eine dritte Elektrode (Referenzelektrode), durch welche kein Strom fließt und gegen welche das Potential der Arbeitselektrode gemessen wird. Alle Messungen zur elektrochemischen Vorcharakterisierung wurden in einer solchen 3-Elektrodengeometrie durchgeführt. Dabei wurden die porösen Probenpellets als Arbeitselektrode eingesetzt. Als Gegenelektrode wurde wegen der großen Oberfläche und des elektrochemisch inerten Verhaltens ein Kohlenstofftuch (Fa. Epcos, *Standardtuch 99*) verwendet. Als Referenzelektrode diente eine kommerzielle *Ag/AgCl*-Elektrode in gesättigter *KCl*-Lösung (Fa. Eco Chemie). Alle in dieser Arbeit angegebenen Spannungswerte in 3-Elektrodengeometrie sind auf diese Referenzelektrode bezogen. Als Elektrolyt wurde 1 M *KOH* verwendet. Dieser Elektrolyt wurde verwendet, da er einen guten Leitwert besitzt und da durch die Arbeit von Martin Sagmeister [6] schon Erfahrungswerte des elektrochemischen Verhaltens von Platin in 1 M *KOH* vorlagen.

Die elektrochemische Charakterisierung der Proben erfolgt mit zwei unterschiedlichen Methoden: Der zyklischen Voltammetrie (Kapitel 3.2.1) und der Chronoamperometrie (Kapitel 3.2.2). Beide Untersuchungen werden mit Hilfe eines Potentiostaten durchgeführt. Wenn nicht anders angemerkt, wurde der Potentiostat *PGSTAT128N* der Firma Autolab verwendet. Einige Messungen wurden mit dem Potentiostaten *VoltaLab PGZ 100* der Firma Radiometer Analytical durchgeführt.

3.2.1 Zyklische Voltammetrie

Bei der zyklischen Voltammetrie wird zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode eine sich zeitlich ändernde, dreiecksförmige Spannung U (Abb. 3.4(a)) angelegt und der Strom-

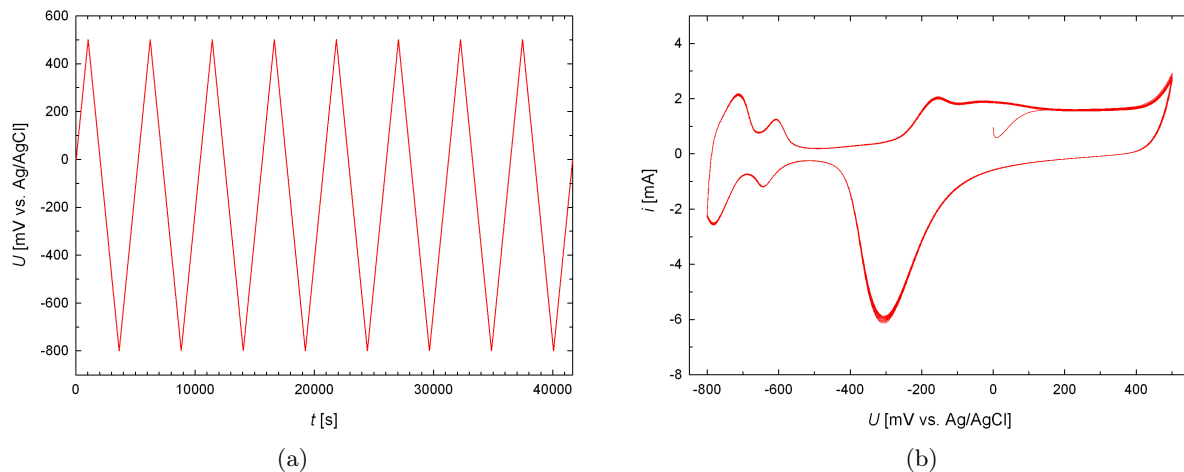


Abbildung 3.4: Zur Erklärung der zyklischen Voltammetrie anhand eines Platin-Zyklovoltammogrammes: (a) Beispiel eines Spannungsverlaufes bei der Aufnahme eines Zyklovoltammogrammes. (b) Abhängigkeit des Stromes i von der Spannung U für den in (a) dargestellten Spannungsverlauf.

fluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode als Funktion der Spannung U - das sogenannte Zyklovoltammogramm - aufgezeichnet (Abb. 3.4(b)). Die Änderung der Spannung erfolgt mit der Vorschubgeschwindigkeit $v = \frac{dU}{dt}$. Typische Vorschubgeschwindigkeiten liegen im Bereich von einigen mV/s bis zu 10^4 V/s [19] und hängen von der Geschwindigkeit der untersuchten Prozesse ab. Bei nanostrukturierten Elektroden laufen die Prozesse im allgemeinen langsam ab, deswegen werden niedrigere Vorschubgeschwindigkeiten benötigt.

Mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie kann man einen Überblick über das Verhalten eines elektrochemischen Systems erhalten. Man kann erkennen, in welchen Spannungsbereichen nur Doppelschichtbeladung stattfindet und in welchen es zu chemischen Reaktionen an der Elektrode kommt. Der Doppelschichtbereich ist durch einen konstanten Strom im Zyklovoltammogramm gekennzeichnet. Die Strompeaks entsprechen elektrochemischen Reaktionen, welche oft mit Adsorptions- bzw. Desorptionsprozessen in Verbindung stehen.

Bei den in dieser Arbeit dargestellten Zyklovoltammogrammen wurde der erste Zyklus nicht dargestellt. Seine Form hängt nämlich von den herrschenden Anfangsbedingungen ab und er liefert deswegen keine Aussage über das elektrochemische Verhalten eines Systems beim mehrfachen Potentialdurchlauf (bzw. bei mehrfacher Anlegen unterschiedlicher Spannungen, wie es bei den SQUID-Messungen gemacht wurde).

3.2.2 Chronoamperometrie

Bei der Chronoamperometrie wird mit Hilfe des Potentiostaten zwischen der Arbeitselektrode und der Referenzelektrode eine konstante Spannung angelegt. Der zeitliche Verlauf des Stromes i zwischen Arbeits- und Gegenelektrode wird aufgenommen. Vor allem interessiert man sich dabei für den zeitlichen Verlauf des Stromes nach einem Spannungssprung (d.h. den zeitlichen Verlauf des Stromes, nachdem die Spannung von einem konstanten Wert auf einen anderen konstanten Wert geändert wurde). Im Idealfall sollte nach einem solchen Spannungssprung der Strom mit der Zeit abnehmen und nach einer gewissen Zeit $i=0$ werden [18]. In der Praxis wird der Strom allerdings nie Null. Es fließt immer ein konstanter Leckstrom i_{leck} , welcher durch sehr langsam ablaufende Reaktionen an der Elektrode oder durch Elektrolyse verursacht wird.

Anhand der Chronoamperometriekurven kann man nun zwei wichtige Größen bestimmen: Die Zeit, welche zur vollständigen Beladung der Probe notwendig ist, und die bei einem Spannungssprung auf die Probe aufgebrachte Ladung ΔQ . Die Ladung erhält man durch Integration der Stromkurve über die Zeit. Allerdings muss dabei darauf geachtet werden, dass der Leckstrom i_{leck} nicht zur Beladung beiträgt. Somit ergibt sich die leckstromkorrigierte Ladung, welche bei einem Beladeschritt auf die Probe aufgebracht wird durch

$$\Delta Q_{korr} = \int_0^{t_{mess}} \left[i(t) - \lim_{t \rightarrow \infty} i \right] dt, \quad (3.1)$$

wobei t_{mess} die Messdauer ist. Wird die Messdauer so gewählt, dass die Chronoamperometriekurve bis auf den konstanten Leckstrom i_{leck} abgeklungen ist, kann für Gleichung (3.1) die Näherung

$$\Delta Q_{korr} = \int_0^{t_{mess}} i(t) dt - i_{leck} t_{mess} \quad (3.2)$$

verwendet werden. Werden mehrere Beladungsschritte (d.h. Spannungssprünge) hintereinander durchgeführt, erhält man die auf die Probe aufgebrachte Gesamtladung Q_{korr} durch Summation der Ladungswerte der einzelnen Schritte:

$$Q_{korr} = \sum_{\text{Beladungsschritte}} \Delta Q_{korr}. \quad (3.3)$$

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Berechnung der Ladung nach den Gleichungen (3.2) und (3.3) in einem von Patrick Wahl programmierten Matlab-Programm [5]. Da der Leckstrom geringen Schwankungen unterliegt, wird sein Wert i_{leck} in diesem Programm durch Mittelung des Stromes über die letzten 10% der Messpunkte bestimmt. Deswegen musste

bei der Aufnahme von Chronoamperometrie-Kurven stets darauf geachtet werden, dass die Messzeit so gewählt wurde, dass die Kurve ganz abgeklungen war und der beinahe konstante Leckstrom noch für etwas längere Zeit (mindestens 10 % der Messzeit) floss.

3.3 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie dient dazu, die verwendeten Ausgangspulver hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer Kristallitgröße zu charakterisieren.

Die Messung der Röntgendiffraktogramme erfolgt mit dem Diffraktometer *D8 Advance* der Firma Bruker. Die Zusammensetzung der Proben wurde durch Vergleich mit der Datenbank des *International Centre of Diffraction Data* bestimmt. Die Bestimmung der Kristallitgröße D erfolgt nach der Scherrer-Formel [37]:

$$D = \frac{G\lambda}{b_{FWHM} \cos \Theta}. \quad (3.4)$$

Dabei ist G ein Geometriefaktor, der für kubische Systeme $G=0.9$ beträgt, b_{FWHM} ist die Halbwertsbreite der Peaks und $\lambda=0.154$ nm die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung. Bei der Bestimmung der Kristallitgröße nach der Scherrer-Formel wird vernachlässigt, dass auch Verzerrungen zur Peakverbreiterung beitragen können. Somit kann die nach Gleichung (3.4) bestimmte Kristallitgröße etwas größer sein als die tatsächliche Kristallitgröße.

3.4 SQUID-Magnetometrie

Die magnetischen Messungen erfolgten in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Heinz Krenn an der Karl-Franzens-Universität Graz. Die Messungen wurden von Thomas Traußnig im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt. Das verwendete SQUID (**S**uperconducting **Q**uantum **I**nterface **D**evice)-Magnetometer (*MPMS-XL-7*, Fa. Quantum Design) hat laut Herstellerangaben [38] einen Messfehler unter 10^{-8} emu bei Feldern kleiner als 2500 Oe und unter $6 \cdot 10^{-7}$ emu bei Feldern bis zu 7 Tesla.

Die Messung des magnetischen Momentes mit Hilfe des SQUID-Magnetometer funktioniert folgendermaßen [39]: Ein supraleitender Magnet erzeugt ein homogenes Magnetfeld, welches die Probe aufmagnetisiert. Im Zentrum dieses Magnetfeldes befinden sich eine supraleitende Detektionsspule³. Die Probe wird in diskreten Schritten durch die Detektionsspule bewegt

³ Es handelt sich dabei nicht nur um eine einzige Spule, sondern um ein System von Spulen in Form eines Gradiometers 2.Ordnung.

und induziert in dieser einen Strom, welcher proportional zur Änderung des magnetischen Flusses ist. Der induzierte Strom wird über eine weitere supraleitende Spule, welche mit der Detektionsspule in Reihe geschaltet ist, induktiv an den SQUID-Sensor gekoppelt. Dieser besteht aus einem supraleitenden Ring mit einem Josephson-Kontakt und ist sehr empfindlich auf die Änderung des magnetischen Flusses. Eine Änderung des magnetischen Flusses erzeugt eine Änderung des Abschirmstromes im SQUID-Sensor. Der Abschirmstrom wird für jede diskrete Probenposition mit Hilfe eines Schwingkreises als Spannung abgegriffen. Somit erhält man als Messsignal des SQUIDs ein Spannungssignal als Funktion der Probenposition. Durch dieses Signal wird eine Fitfunktion gelegt, welche das ideale Spannungssignal eines punktförmigen magnetischen Dipols beschreibt. Aus den Fit-Parametern erhält man das magnetische Moment der Probe.

Der Probenhalter des SQUID-Magnetometers ist ein strohhalmförmiges Kunststoffröhrchen. Die untersuchten Pulverproben wurden in eine kleine Kapsel aus Kunststoff eingefüllt, welche danach in den Probenhalter festgeklebt wurde. Damit sich das Pulver bei hohen Magnetfeldern nicht im Inneren der Kapsel bewegt und somit zu einem verrauschten Messsignal führt, wurde die Kapsel mit einem Wattebausch ausgefüllt. Die elektrochemischen Messzellen wurden direkt in das Probenhalterröhrchen eingeklemmt (s. Kapitel 3.5). Der Probenhalter wird an einem festen Probenhalterstab angesteckt, welcher während der Messung durch das Magnetometer bewegt wird. Bei allen Messungen dieser Arbeit wurde die Probe über einen Weg von 6 cm bewegt und 64 Messpunkte aufgenommen.

3.4.1 ZFC/FC-Messung

Bei der ZFC/FC-Messung (zero field cooled/field cooled) wird die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes untersucht. Mit Hilfe dieser Messmethode kann überprüft werden, ob Superparamagnetismus vorliegt. Des weiteren kann die Blocking-Temperatur T_B bestimmt werden.

Für die ZFC-Kurve wird die Probe ohne äußeres Magnetfeld auf $T=4.2$ K abgekühlt. Ist die Temperatur erreicht, wird ein schwaches äußeres Magnetfeld H angelegt. Die Probe wird aufgeheizt und das magnetische Moment m wird als Funktion der Temperatur T gemessen. Bei der FC-Kurve wird das äußere Feld schon vor dem Abkühlen angelegt. Das magnetische Moment m wird während des Abkühlprozesses als Funktion der Temperatur T gemessen.

In einer superparamagnetischen Probe laufen während der Aufnahme der ZFC- und der FC-

Kurve folgenden Prozesse ab: Wird die Probe ohne Feld abgekühlt, sind die magnetischen Momente der einzelnen Teilchen in der Probe zufällig ausgerichtet. Wird nun das äußere Feld eingeschaltet, drehen sich einige Momente mittels ihrer thermischen Energie in Richtung des Feldes. Mit steigender Temperatur steigt auch die thermische Energie und somit drehen sich immer mehr magnetische Momente in die Richtung des äußeren Feldes. Die Magnetisierung nimmt mit zunehmender Temperatur zu. Steigt die Temperatur nun aber über die Blocking-Temperatur T_B an, kommt es zu Fluktuationen der magnetischen Momente (s. Kapitel 2.5). Dadurch nimmt die Magnetisierung wieder ab. Somit entspricht die Temperatur, bei welcher die ZFC-Kurve ihr Maximum hat, der Blocking-Temperatur. Senkt man bei anliegendem äußeren Magnetfeld die Temperatur unter die Blocking-Temperatur, bleiben die magnetischen Momente teilweise ausgerichtet (sie „frieren“ ein), sodass die gemessene Magnetisierung bei der FC-Kurve höher ist als die bei der ZFC-Kurve. Für Temperaturen größer als die Blocking-Temperatur haben die FC-Kurve und die ZFC-Kurve für superparamagnetische Teilchen den gleichen Verlauf.

3.4.2 AC-Suszeptibilitäts-Messung

Bei der Messung der AC-Suszeptibilität wird dem statischen Magnetfeld H_{DC} ein magnetisches Wechselfeld mit der Amplitude H_{AC} und der Frequenz f überlagert. Dieses Wechselfeld führt dazu, dass sich das magnetische Moment der Probe mit der Zeit ändert. Durch das variierende magnetische Moment wird auch ohne Bewegung der Probe ein Strom in die Detektionsspule des SQUIDs induziert. Bei hohen Frequenzen bleibt das magnetische Moment etwas hinter dem angelegten Wechselfeld zurück. Mit dem SQUID werden dann zwei Größen gemessen: Der Wert der Suszeptibilität χ und die Phasenverschiebung φ relativ zum angelegten Wechselfeld. Alternativ kann man sich die Suszeptibilität in 2 Komponenten aufgeteilt vorstellen. Einer realen Komponente $\chi' = \chi \cos \varphi$, welche in Phase mit dem angelegten Wechselfeld ist und eine imaginäre Komponente $\chi'' = \chi \sin \varphi$, welche gegenüber dem Feld um $\frac{\pi}{2}$ phasenverschoben ist.

Misst man den realen und den imaginären Teil der Suszeptibilität als Funktion der Temperatur T , ist es möglich mit Hilfe dieser Messungen zu bestimmen, ob es sich um superparamagnetische Teilchen handelt [40]: Die imaginäre Suszeptibilität χ'' hat ein Maximum bei der Blocking-Temperatur T_B . Misst man bei unterschiedlichen Frequenzen f , entspricht das unterschiedlichen Messzeiten $\tau_M = \frac{1}{f}$. Liegen superparamagnetische Teilchen vor, soll sich die Blocking-Temperatur mit der Frequenz nach Gleichung (2.22) ändern. Weicht die

Änderung von Gleichung (2.22) ab, spricht das dafür, dass es zu Wechselwirkungen zwischen den Teilchen kommt. Der reale Teil der Suszeptibilität χ' sollte bei Vorliegen von Superparamagnetismus für $T > T_B$ ein paramagnetisches Curie-Verhalten ($\frac{1}{\chi} \propto T$) zeigen.

3.5 Zellenbau zur Messung der durchstimmbaren magnetischen Eigenschaften

Zur Messung der durchstimmbaren magnetischen Eigenschaften der porösen nanoskaligen Elektroden (Herstellung s. Kapitel 3.1) ist es notwendig, eine elektrochemische Zelle zu bauen, welche von ihren Dimensionen in den SQUID-Probenhalter passt und eine in-situ Beladung der Probe im SQUID ermöglicht. Die Zelle sollte aus diamagnetischen Materialien konstruiert werden, damit das von ihr erzeugte magnetische Untergrundsignal möglichst gering ist (zur Bestimmung des Untergrundsignal siehe Kapitel 4.5) und somit der Großteil des Messsignals vom Probenpellet stammt.

Abbildung 3.5 zeigt eine Skizze der verwendeten Zellen. Sie bestehen aus einem zylinderförmigen Teflonbecher mit einem Außendurchmesser von ca. 5 mm, einer Höhe von ca. 12 mm und einer Wandstärke von ca. 0.3 mm. Als Gegenelektrode wurde ein ca. $12 \times 10 \text{ mm}^2$ großes

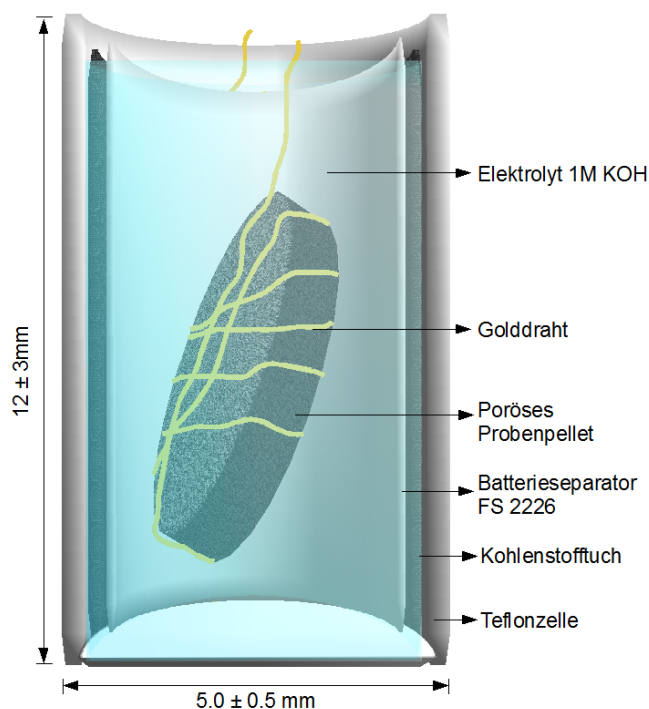


Abbildung 3.5: Skizze der Messzelle zur Messung der durchstimmbaren magnetischen Eigenschaften.

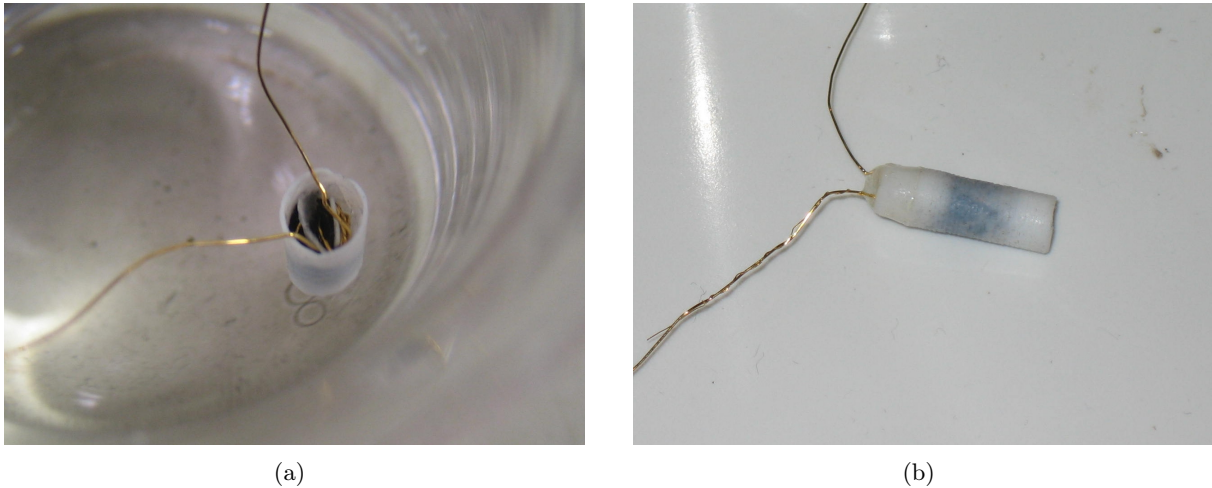


Abbildung 3.6: Fotografien der zur Messung der durchstimmbaren magnetischen Eigenschaften verwendeten Messzelle: (a) Unverschlossene Zelle zur elektrochemischen Vorcharakterisierung und zur Bestimmung der Spannungsbereiche für SQUID-Messungen, (b) Verschlossene Zelle für SQUID-Messungen.

Kohlenstofftuch (Fa. Epcos, *Standardtuch 99*) verwendet, welches zur Kontaktierung mit einem Golddraht (Fa. ChemPur, $\varnothing=0.25$ mm, 99.9%) umwickelt wurde. Damit es in der Zelle zu keinem internen Kurzschluss zwischen der Gegenelektrode und dem Probenpellet (Arbeitselektrode) kommt, wurden diese durch einen Batterieseparator (Fa. Freudenberg, *FS 2226*) elektronisch voneinander isoliert. Um den Bau der Zelle zu erleichtern, wurde das Kohlenstofftuch mit einem kleinen Stück doppelseitigen Klebeband (Fa. 3M, *Scotch-Tape*) auf den etwas größeren Batterieseparator geklebt und danach gemeinsam so in die Teflonzelle eingesetzt, dass sich das Kohlenstofftuch zwischen Batterieseparator und Zellenwand befand. Die über den Batterieseparator hinausstehenden Fasern des Kohlenstofftuches wurden mit Hilfe einer Pinzette entfernt. Das als Arbeitselektrode dienende poröse Probenpellet (Herstellung s. Kapitel 3.1) wurde ebenfalls mit einem Golddraht (Fa. ChemPur, $\varnothing=0.1$ mm, 99.9%) kontaktiert und in die Mitte der Teflonzelle eingesetzt. Danach wurde die Zelle für einige Stunden in ein mit Elektrolyt (1 M *KOH*) gefülltes Becherglas gegeben, damit sich die Arbeits- und die Gegenelektrode mit Elektrolyt vollsaugen konnten. Gegebenenfalls wurden in der Zelle gebildete Luftblasen mit Hilfe einer Pasteurpipette abgesaugt. Dies ist notwendig, da im SQUID-Probenraum Unterdruck herrscht (*He*-Atmosphäre, $p \approx 25$ mbar), und sich die Luftblasen somit nach dem Boyle-Marriotschen Gesetz im SQUID ausdehnen würden. Dies würde bei einer verschlossenen Zelle zu einem Überdruck in der Messzelle gegenüber der SQUID-Kammer und somit zu einer Zerstörung der Messzelle führen. Abbildung 3.6(a) zeigt eine so erhaltene offene Zelle, wie sie zu elektrochemischen Vorcharak-

terisierungen und zur Bestimmung der Spannungsbereiche für die SQUID-Messungen (s. Kapitel 4.4.3) verwendet wurden.

Für die Messung der durchstimmbaren magnetischen Eigenschaften im SQUID musste die Zelle noch abgedichtet werden, um ein Abdampfen des Elektrolytens zu verhindern. Dazu wurde der Teflonbecher mit einem Deckel aus Teflon verschlossen. Der Deckel enthält zwei Bohrungen für die beiden Golddrähte, mit welchen Arbeits- und Gegenelektrode kontaktiert wurden. Da der Golddraht, mit dem das Probenpellet kontaktiert wurde, zu kurz ist, um damit den Kontakt am SQUID-Probenhalterstab zu erreichen, wurde durch die Bohrung im Deckel von außen ein zweiter Golddraht eingeführt und mit dem anderen Draht verdreht. Mit Hilfe eines Zweikomponenten-Epoxidharzklebers (*UHU plus endfest 300*) wurde der Deckel mit der Zelle verklebt und die Bohrungen, in denen sich die Golddrähte befinden, abgedichtet. In Abbildung 3.6(b) ist eine so erhaltene zugeklebte, für die SQUID-Messungen einsatzbereite Zelle zu sehen.

Ein Nachteil der verwendeten Zellengeometrie ist, dass wegen der Kleinheit der Zelle kein Platz für eine Referenzelektrode bleibt. Die Messung der durchstimmbaren magnetischen Eigenschaften muss daher in 2-Elektrodengeometrie durchgeführt werden. Dies führt dazu, dass es nicht mehr möglich ist, genaue Aussagen darüber zu treffen, in welchem Spannungsbereich eines in 3-Elektrodengeometrie aufgenommenen Zyklovoltammogramms man sich befindet. Ein Näherungsverfahren, mit dem von den Spannungen in 3-Elektrodengeometrie auf die entsprechenden Spannungen in 2-Elektrodengeometrie geschlossen werden kann, wird in Kapitel 4.4.3 vorgestellt.

3.6 Messung der durchstimmbaren magnetischen Eigenschaften und Auswertung der Messergebnisse

Zur Messung der durchstimmbaren magnetischen Eigenschaften musste die Messzelle in das SQUID-Magnetometer (Fa. Quantum Design, *MPMS-XL-7*) eingebaut und mit dem Potentiostaten (Fa. Radiometer Analytical, *VoltaLab PGZ 100*) verbunden werden: Vor dem Einbau der Zelle in den strohhalmförmigen SQUID-Probenhalter wurde noch einer der beiden Golddrähte mit Hilfe eines Schrumpfschlauches abisoliert. Der Durchmesser der Zelle wurde so gewählt, dass sie in den meisten Fällen von selbst im Probenhalter hielt, ansonsten wurde die Zelle mit einem kleinen Stück doppelseitigen Klebeband (Fa. 3M, *Scotch-Tape*) im Probenhalter festgeklebt. Abbildung 3.7(a) zeigt eine im Probenhalter fixierte Zelle. Am

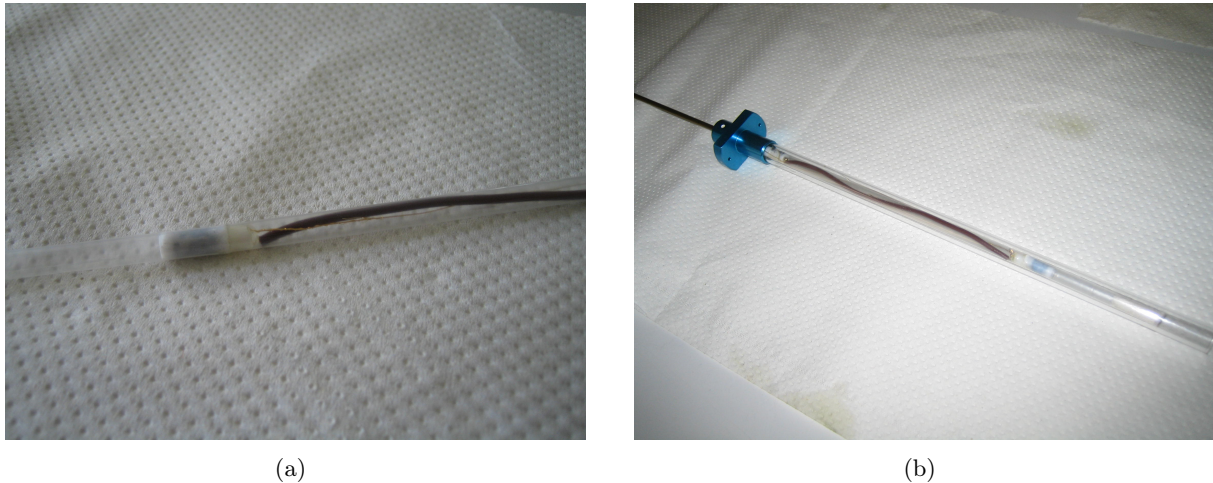


Abbildung 3.7: Messzelle zur Messung der durchstimmbaren magnetischen Eigenschaften (a) im strohalmförmigen SQUID-Probenhalter eingebaut, (b) kontaktiert mit SQUID-Probenhalterstab.

unteren Ende des Probenhalters wurde noch ein Papiertuch eingeklemmt, welches bei einer Beschädigung der Messzelle den auslaufenden Elektrolyten aufsaugen hätte können. Der Probehalter wurde an einem speziellen Probenhalterstab befestigt, welcher zwei Zuleitungen für die Arbeits- und Gegenelektrode besitzt, und die Golddrähte mit den Kontakten dieser Zuleitungen verbunden (Abb. 3.7(b)). Die Kontakte am oberen Ende des SQUID-Probenhalterstabes wurden so mit dem Potentiostaten verbunden, dass das Probenpellet die Arbeitselektrode und das Kohlenstofftuch zugleich Gegen- und Referenzelektrode war.

Bei den Messungen wurde wie folgt vorgegangen: Zwischen den beiden Elektroden wurde eine Spannung U angelegt⁴ und die Chronoamperometrieurve aufgenommen. Es wurde zugewartet, bis die Kurve abgeklungen war und nur noch ein konstanter Leckstrom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode floss. War dies der Fall, wurde die Messung des magnetischen Momentes m mit dem SQUID-Magnetometer gestartet. Die Messung erfolgte bei einer Temperatur von $T=300$ K. Bei den verwendeten Einstellungen (1 Scan, 6 cm Scanlänge, 64 Messpunkte pro Scan) benötigte das Magnetometer 23 s für die Messung des magnetischen Momentes. Nachdem der Messpunkt aufgezeichnet war, wurde die Spannung zwischen den beiden Elektroden verändert und nach Abklingen der Chronoamperometrieurve das magnetische Moment erneut gemessen. Bei den meisten Messungen wurde die Spannung zwischen zwei Werten variiert, bei einigen Messungen erfolgte eine Variation in mehreren Schritten. Bei den Messungen an der Probe *MPt 1:3* (zur Definition der Pro-

⁴ Hier soll noch einmal angemerkt werden, dass es sich bei allen Spannungswerten, die bei den Messungen des durchstimmbaren magnetischen Momentes angegeben sind, um Spannungen in 2-Elektrodengeometrie handelt.

benbezeichnung s. Kapitel 4.1) wurde die Messung des magnetischen Momentes nach Erreichen des konstanten Leckstromes händisch gestartet und nach Beendigung der Messung die Spannung geändert. Bei den anderen Messungen wurde der Vorgang automatisiert. Dazu wurde im Steuerungsprogramm des Potentiostaten eine Beladungssequenz geschrieben. Die Dauer der einzelnen Beladungsschritte wurde dabei so gewählt, dass ein Beladezustand nach Erreichen des konstanten Leckstromes noch für zirka 60 Sekunden beibehalten wurde. Mit Hilfe des SQUID-Steuerprogrammes wurde eine Sequenz geschrieben, die im gleichen Zeitabstand, den die einzelnen Beladungszustände andauern, automatisch die Messung des magnetischen Momentes startet. Die SQUID-Sequenz wurde gestartet, nachdem beim ersten Beladungsschritt der Leckstrom erreicht war. Da das SQUID-Magnetometer manchmal automatisch einen zweiten Scan durchführt, um ein brauchbares Signal zu erhalten, mussten die beiden Sequenzen so aufeinander abgestimmt werden, dass, falls dies einmal der Fall ist, die Messung des magnetischen Momentes noch beendet wird, bevor der nächste Beladungszustand gestartet wurde.

Die erhaltenen Messergebnisse wurden in dieser Arbeit wie folgt dargestellt: Die zwischen den beiden Elektroden angelegte Spannung U und das gemessene magnetische Moment m wurden über die Zeit t aufgetragen (s. z.B. Abbildung 4.23). In diesen Abbildungen fehlen oft die ersten Messpunkte, da ein gewisses „einzyklieren“ notwendig war, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Aus den Chronoamperometrie Kurven wurde die auf das Probenpellet aufgebrachte Ladung Q_{korr} nach Gleichung (3.3) berechnet. Dabei wurde beim ersten Messpunkt (d.h. zur Zeit $t=0$ s) der Ladungsnullpunkt $Q_{korr}=0$ mC gesetzt. Vom gemessenen magnetischen Moment m wurde das Untergrundsignal der Messzelle (s. Kapitel 4.5) abgezogen. Die somit erhaltene Magnetisierung des Probenpellets m_{Probe} und die Ladung Q_{korr} wurden wieder über die Zeit aufgetragen (s. z.B. Abbildung 4.24).

Um die Abhängigkeit der Magnetisierung vom Magnetfeld darzustellen, wurde aus allen Messpunkten bei einem bestimmten Feld der Mittelwert \overline{m}_{Probe} gebildet und dieser in Abhängigkeit des Magnetfeldes H dargestellt (s. z.B. Abbildung 4.34). Bei der Bildung des Mittelwertes wurde darauf geachtet, dass gleich viele Messpunkte von den beiden unterschiedlichen Beladungszuständen verwendet wurden.

Die mittlere Änderung des magnetischen Momentes $\overline{\Delta m}$ bei einem bestimmten Magnetfeld H wurde erhalten, indem über den Betrag der einzelnen Änderungen zwischen zwei Beladungsschritten gemittelt wurde (s. z.B. Abbildung 4.20). Auch hier wurde bei der Berechnung des Mittelwertes darauf geachtet, dass gleich viele Änderungen des magnetischen

Momentes in eine bestimmte Richtung verwendet wurden, da sich so eine Drift des magnetischen Momentes, nicht auf den Mittelwert auswirkt. Das Vorzeichen von $\overline{\Delta m}$ wurde so definiert, dass es positiv ist, wenn das magnetische Moment mit positiver Beladung ansteigt und negativ, wenn es mit positiver Beladung sinkt. Die Fehlerbalken in diesen Abbildungen entsprechen der größten bzw. der kleinsten beobachteten Änderung zwischen zwei Beladungsschritten.

Die relative Änderung wurde erhalten, indem die mittlere Änderung $\overline{\Delta m}$ durch das mittlere magnetische Moment \overline{m}_{Probe} dividiert wurde (s. z.B. Abbildung 4.21). Auch hier entsprechen die Fehlerbalken den Werten der maximalen und minimalen Änderung.

Messergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführten Messungen vorgestellt. Kapitel 4.1 gibt einen Überblick über die Proben zur Messung des durchstimmbaren magnetischen Momentes. Die verwendeten Ausgangsmaterialien wurden mittels XRD-Messungen (Kapitel 4.2) und magnetischen Messungen (Kapitel 4.3) charakterisiert. In Kapitel 4.4 werden die Ergebnisse der elektrochemischen Vorcharakterisierung der Proben präsentiert. Kapitel 4.5 beschäftigt sich mit der Bestimmung des Untergrundsignals der elektrochemischen Messzelle. Danach folgen die Ergebnisse der Messungen der durchstimmbaren magnetischen Eigenschaften von Platin (Kapitel 4.6), Maghemit/Platin (Kapitel 4.7) und Nickelferrit/Platin (Kapitel 4.8). Abschließend werden in Kapitel 4.9 die Ergebnisse von Messungen an einer Referenzprobe präsentiert, welche dazu dienen sollten, die Größe der Messfehler zu bestimmen.

4.1 Überblick über die Proben zur Messung des durchstimmbaren magnetischen Momentes

In diesem Kapitel soll ein kurzer Überblick darüber geschaffen werden, welche porösen nanoskaligen Proben hinsichtlich ihres durchstimmbaren magnetischen Momentes untersucht wurden.

Die Herstellung der Proben erfolgte wie in Kapitel 3.1 beschrieben. Alle Proben, ihre Massen, die verwendeten Ausgangsmaterialien, ihr Gewichts- und Volumsverhältnis sind in Tabelle 4.1 angeführt. Bei den angegebenen Gewichtsverhältnissen und den daraus berechneten

| Probe | Masse [mg] | 1. Ausgangs-material | 2. Ausgang-material | Gewichts-verhältnis | Volums-verhältnis* [%] |
|-----------------|------------|-------------------------------------|------------------------|---------------------|------------------------|
| <i>MPt 1:3</i> | 24,74 | Platinum black ChemPur, Ch.60400 | Maghemit KIT, C-221 | 3:1 | 40.9 : 59.1 |
| <i>MPt 1:1</i> | 14,77 | Platinum black ChemPur, Ch.60400 | Maghemit KIT, C-221 | 1:1 | 18.8 : 81.2 |
| <i>MPt2 1:3</i> | 20,44 | Platinum black ChemPur, Ch.60400 | Maghemit KIT, C-177 | 3:1 | 40.9 : 59.1 |
| <i>Pt-pur</i> | 44,82 | Platinum black ChemPur, Ch.60400 | - | - | - |
| <i>NPt 1:1</i> | 22,4 | Platinum black ChemPur, Ch.60400 | Nickelferrit KFU | 1:1 | 20.0 : 80.0 |

Tabelle 4.1: Übersicht über die Proben zur Messung der durchstimmbaren magnetischen Eigenschaften. *Das Volumsverhältnis ist auf die in Tabelle 2.1 angegebenen Dichten bezogen.

Volumsverhältnissen handelt es sich um nominale Angaben. Das heißt, die Ausgangspulver wurden in diesem Verhältnis mit Hilfe einer Mikrowaage (Fa. Sartorius, *MC5*) eingewogen. Allerdings war bei den weiteren Herstellungsschritten der Probenpellets der Abrieb der Pulver unterschiedlich (vor allem beim Platinpulver geringer), sodass die tatsächliche Zusammensetzung etwas von der nominalen abweichen kann. Zur Bestimmung der Probenmasse wurden die Pellets direkt nach dem Pressen gewogen. Teilweise sind bei der anschließenden Kontaktierung mit dem Golddraht und beim Bau der Messzelle kleine Stücke von den Pellets weggebrochen. Waren diese groß genug um separat gewogen zu werden, wurde ihre Masse von der zuerst bestimmten Pelletmasse abgezogen, um die in Tabelle 4.1 angegebene und für weitere Berechnungen verwendete Probenmasse zu erhalten. Allerdings war wegen ihrer Kleinheit die Bestimmung der Masse der weggebrochenen Stücke nicht immer möglich, sodass die angegebenen Probenmassen in manchen Fällen etwas zu groß sein können.

Die ersten Messungen wurden an der Probe *MPt 1:3* durchgeführt. Bei diesem Gewichtsverhältnis beträgt der Volumsanteil von Platin über 40 %. Die Perkolationsgrenze für dicht gepackte sphärische Teilchen liegt bei 15 % [41]. Bei porösen Strukturen liegt die Grenze bei einem etwas höheren Volumsanteil. Bei 40 % ist allerdings sichergestellt, dass es ein perkolierendes Platinnetzwerk gibt. Später wurde noch eine zweite Maghemit-Platin-Kompositelektrode mit dem selben Gewichtsverhältniss (*MPt2 1:3*) hergestellt, welche in anderen Spannungsbereichen untersucht wurde.

Es wurden auch Proben (*MPt 1:1*, *NPt 1:1*) mit einem Gewichtsverhältnis 1:1 hergestellt. Der Vorteil dieser Proben besteht darin, dass der Anteil des eigentlich interessanten Oxid-Materials viel höher ist. Allerdings ist der Platinanteil schon so gering, dass nicht davon

ausgegangen werden kann, dass die Platinteilchen vollständig perkolieren. Es wurde auch eine reine Platinprobe (*Pt-pur*) untersucht, um herauszufinden, welcher Anteil, der bei den Kompositelektroden beobachteten Änderungen des magnetischen Momentes, von Effekten des darin enthaltenen Platins hervorgerufen wird.

4.2 Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie

Die verwendeten Ausgangspulver wurden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie bezüglich ihrer Zusammensetzung und ihrer Kristallitgröße charakterisiert.

Abbildung 4.1 zeigt ein Röntgendiffraktogramm des durch die Kopräzipitationsmethode hergestellten $NiFe_2O_4$ -Pulvers. Durch Vergleich mit der Datenbank des *International Centre of Diffraction Data* [42–45] konnte festgestellt werden, dass das Pulver nicht reines $NiFe_2O_4$ ist, sondern auch NiO , $\alpha-Fe_2O_3$ und $NaCl$ enthält. Da die im Spektrum erkennbaren Peaks meist aus der Überlagerung von mehreren unterschiedlichen Peaks zustande kommen, war es nur anhand der ersten beiden $NiFe_2O_4$ -Peaks möglich, die Kristallitgröße mit Hilfe der Scherrerformel (Gl. (3.4)) zu bestimmen. Es ergab sich eine Kristallitgröße von 15-20 nm.

Auch das kommerzielle „Platinum-black“ Pulver wurde mittels Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Im Diffraktogramm (Abb. 4.2) sind neben den Platinpeaks [46] auch noch

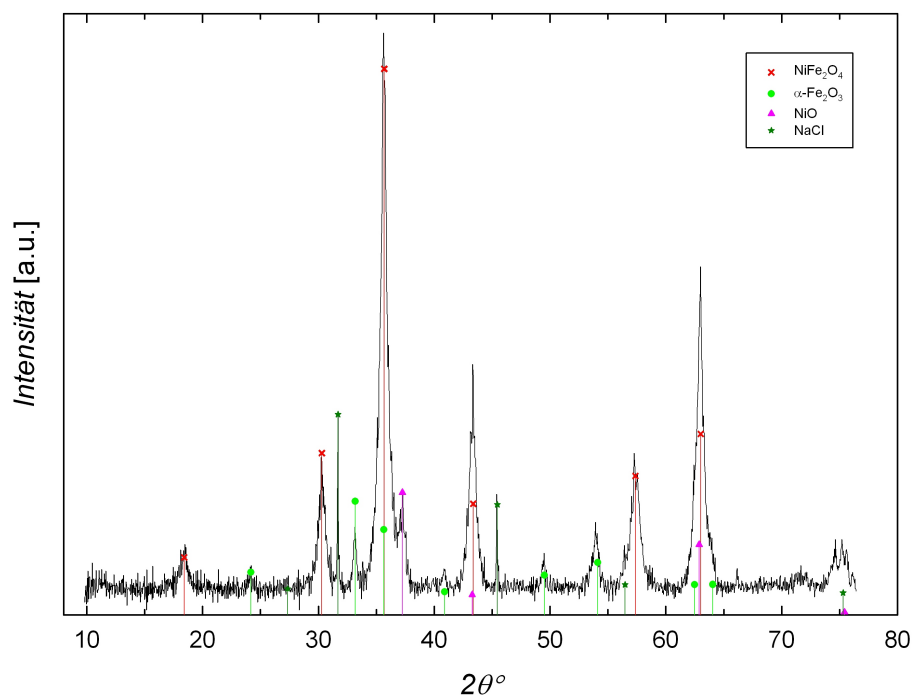


Abbildung 4.1: Röntgendiffraktogramm von $NiFe_2O_4$ -Pulver, Referenzlinien [42–45].

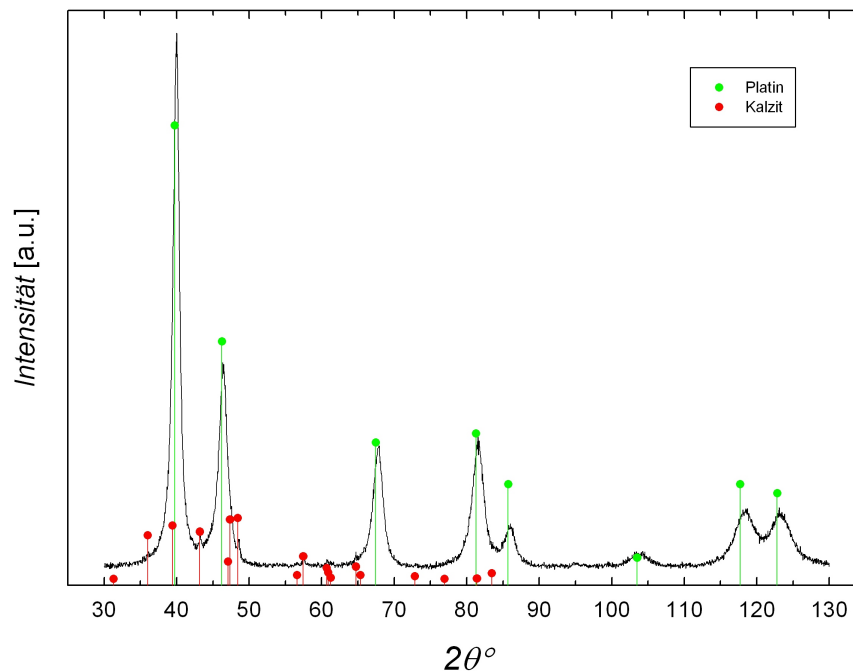


Abbildung 4.2: Röntgendiffraktogramm von „Platinum-black“-Pulver, Referenzlinien [46, 47].

Kalzit-Peaks [47] zu erkennen, welche vom Probenhalter herrühren. Für die Bestimmung der Kristallitgröße nach Scherrer wurden die ersten vier Peaks herangezogen. Es ergab sich eine Kristallitgröße von 6-8 nm.

Dass es sich beim durch die Mikrowellenplasmasynthese hergestellten Maghemitpulver um reines $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ handelt, wurde mittels Elektronenbeugung nachgewiesen [1]. Die mittels Elektronenmikroskopie bestimmte Partikelgröße beträgt 4-5 nm [1]. Diese Ergebnisse konnten im Rahmen dieser Arbeit durch XRD-Messungen bestätigt werden. Die nach der Formel von Scherrer (Gleichung (3.4)) bestimmte Kristallitgröße beträgt 5.5 nm.

4.3 Magnetische Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

Die für die Herstellung der nanoporösen Probenpellets verwendeten Ausgangsmaterialien (Maghemit- und Platinpulver) wurden hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften charakterisiert. Des Weiteren wurde auch ein Gemisch der beiden Pulver und ein daraus gepresstes Pellet untersucht. Zur besseren Übersicht sind alle bei der magnetischen Charakterisierung untersuchten Proben in Tabelle 4.2 angeführt. Bei den Messergebnissen ist zu beachten, dass keine Korrektur des Untergrundsignals vom Probenhalter, des Wattebaues und der Kapsel durchgeführt wurde.

| Probe | Zustand | Masse [mg] | 1. Ausgangs-material | 2. Ausgang-material | Gewichts-verhältnis |
|--|----------|------------|-------------------------------------|------------------------|---------------------|
| <i>Pt-Pulver</i> | lose | 87.71 | Platinum black ChemPur, Ch.60400 | - | - |
| γ - <i>Fe₂O₃-Pulver</i> | lose | 2.5 | Maghemit KIT, C-221 | - | - |
| <i>Komposit-Pulver</i> | lose | 13.6 | Platinum black ChemPur, Ch.60400 | Maghemit KIT, C-177 | 3:1 |
| <i>Komposit-Pellet</i> | gepresst | 5.5 | Platinum black ChemPur, Ch.60400 | Maghemit KIT, C-177 | 3:1 |

Tabelle 4.2: Übersicht über die Proben zur magnetischen Charakterisierung.

4.3.1 Platinpulver

Die untersuchte Probe enthielt 87.71 mg des „Platinum black“-Pulvers der Firma ChemPur. Um die Suszeptibilität des Pulvers zu bestimmen wurde bei fünf verschiedenen Feldern H das magnetische Moment m jeweils fünf mal gemessen. Aus den einzelnen Messpunkten wurde der Mittelwert \bar{m} gebildet und als Funktion des Feldes dargestellt (Abb. 4.3). Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt sich die Suszeptibilität $\chi_{Pt-Pulver}=4.13 \cdot 10^{-7}$ emu/g. Dieser Wert ist in etwa halb so groß wie der Literaturwert von grobkristallinem Platin $\chi_{Pt}=9.7 \cdot 10^{-7}$ emu/g [32]. Der Unterschied zwischen den Werten ist durch die nicht durchgeführte Korrektur des Untergrundsignals erklärbar.

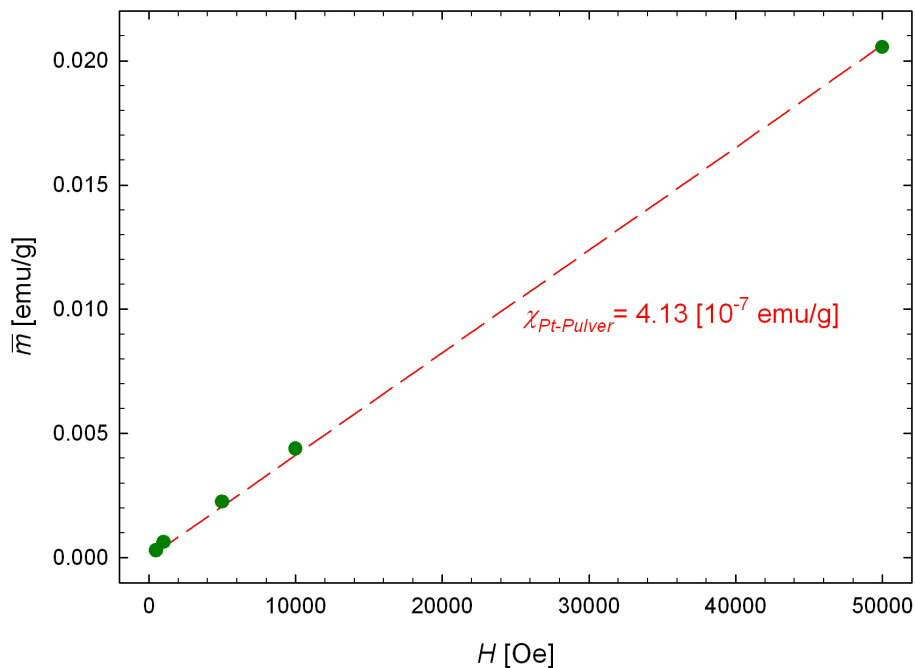


Abbildung 4.3: Abhängigkeit des magnetischen Momentes \bar{m} des Platinpulvers vom Magnetfeld H . Bestimmung der Suszeptibilität durch eine Ausgleichsgerade.

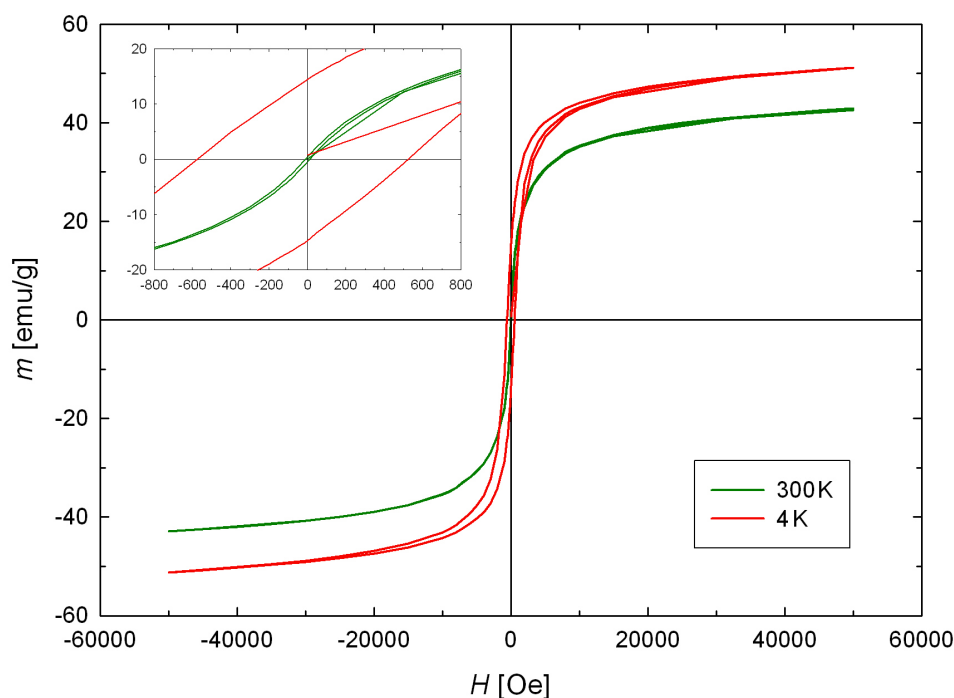


Abbildung 4.4: Magnetisierungskurven von γ - Fe_2O_3 -Pulver bei $T=4$ K und 300 K.

4.3.2 Maghemitpulver

Die magnetischen Messungen erfolgten an 2.5 mg des mittels Mikrowellenplasmasynthese hergestellten Maghemitpulvers der Charge C-221. Die wichtigste Aussage, die getroffen werden sollte, ist, ob bei Raumtemperatur Superparamagnetismus vorliegt oder nicht.

Abbildung 4.4 zeigt die Magnetisierungskurven bei 4 K und bei 300 K. Die Hysterese nimmt mit zunehmender Temperatur ab, ist aber auch bei Raumtemperatur noch deutlich zu erkennen. Bei 4 K beträgt die Koerzitivfeldstärke $H_c=550$ Oe und bei 300 K $H_c=11.3$ Oe. Es liegt also kein idealer Superparamagnetismus vor. Die nicht ganz verschwindende Koerzitivfeldstärke deutet auf eine Störung des superparamagnetischen Verhaltens hin.

Auch wenn die Magnetisierung in Abbildung 4.4 noch nicht ganz gesättigt ist, kann der Wert bei $H=500000$ Oe als Näherung für die Sättigungsmagnetisierung angenommen werden. Er beträgt bei 4 K $m_{S,4K}=51$ emu/g und bei 300 K $m_{S,300K}=43$ emu/g. Diese Werte sind wesentlich kleiner als jener von grobkristallinem Maghemit (80 emu/g [21]). Eine solche Abnahme der Sättigungsmagnetisierung mit der Teilchengröße wurde schon bei vielen Nanopartikeln [48], darunter auch Maghemit [49], beobachtet. Eine Erklärung dafür ist, dass die Spins auch bei hohen Feldern nicht komplett in Feldrichtung ausgerichtet sind (sogenanntes „Spin-Canting“) [50].

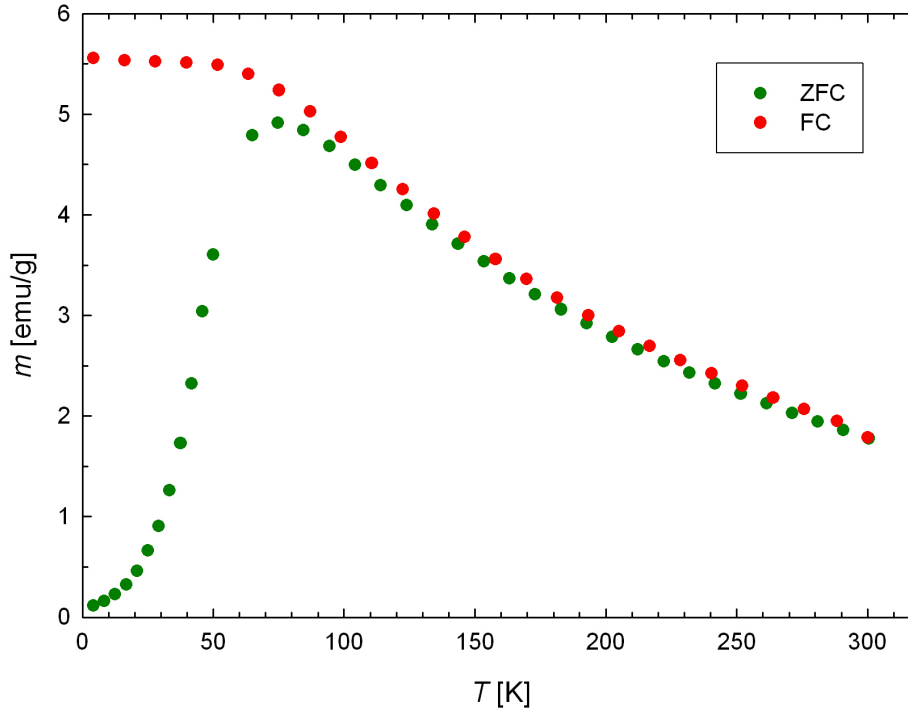


Abbildung 4.5: ZFC- und FC-Kurve von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Pulver bei $H=50$ Oe.

Abbildung 4.5 zeigt die ZFC- und FC-Kurve des Maghemit-Pulvers, welche bei einem äußeren Magnetfeld von $H=50$ Oe aufgenommen wurden. Die Kurven zeigen die in Kapitel 3.4.1 beschriebene, typische Form für einen Superparamagneten. Die Blocking-Temperatur beträgt $T_B=75$ K. Für Temperaturen $T > T_B$ ist ein Unterschied zwischen den beiden Kurven zu erkennen. Diese Differenz zwischen den beiden Kurven entsteht durch Hystereseeffekte und ist somit auch ein Zeichen dafür, dass sich nicht alle Teilchen im Pulver ideal superparamagnetisch verhalten.

Die Messungen der AC-Suszeptibilität wurden ohne statisches Feld H_{DC} durchgeführt. Die Amplitude des Wechselfeldes betrug $H_{AC}=5$ Oe und seine Frequenz 1000 Hz bzw. 1 Hz. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Blocking-Temperatur (entspricht dem Peak der imaginären Suszeptibilität χ'') verändert sich mit der Frequenz. Sie beträgt bei 1000 Hz $T_B=75$ K und bei 1 Hz $T_B=65$ K. Setzt man den Wert bei 1000 Hz in Gleichung (2.22) ein, erhält man für die Energiebarriere $E_B=0.104$ eV. Setzt man diesen Wert mit der Frequenz von 1 Hz wieder in Gleichung (2.22) ein, erhält man eine Blocking-Temperatur von 55 K, welche somit um 10 K geringer ist, als die experimentell bestimmte. Dieser Unterschied zwischen Theorie und Experiment spricht dafür, dass es zu Wechselwirkungen zwischen den Teilchen kommt, die ein ideales superparamagnetisches Verhalten verhindern [40].

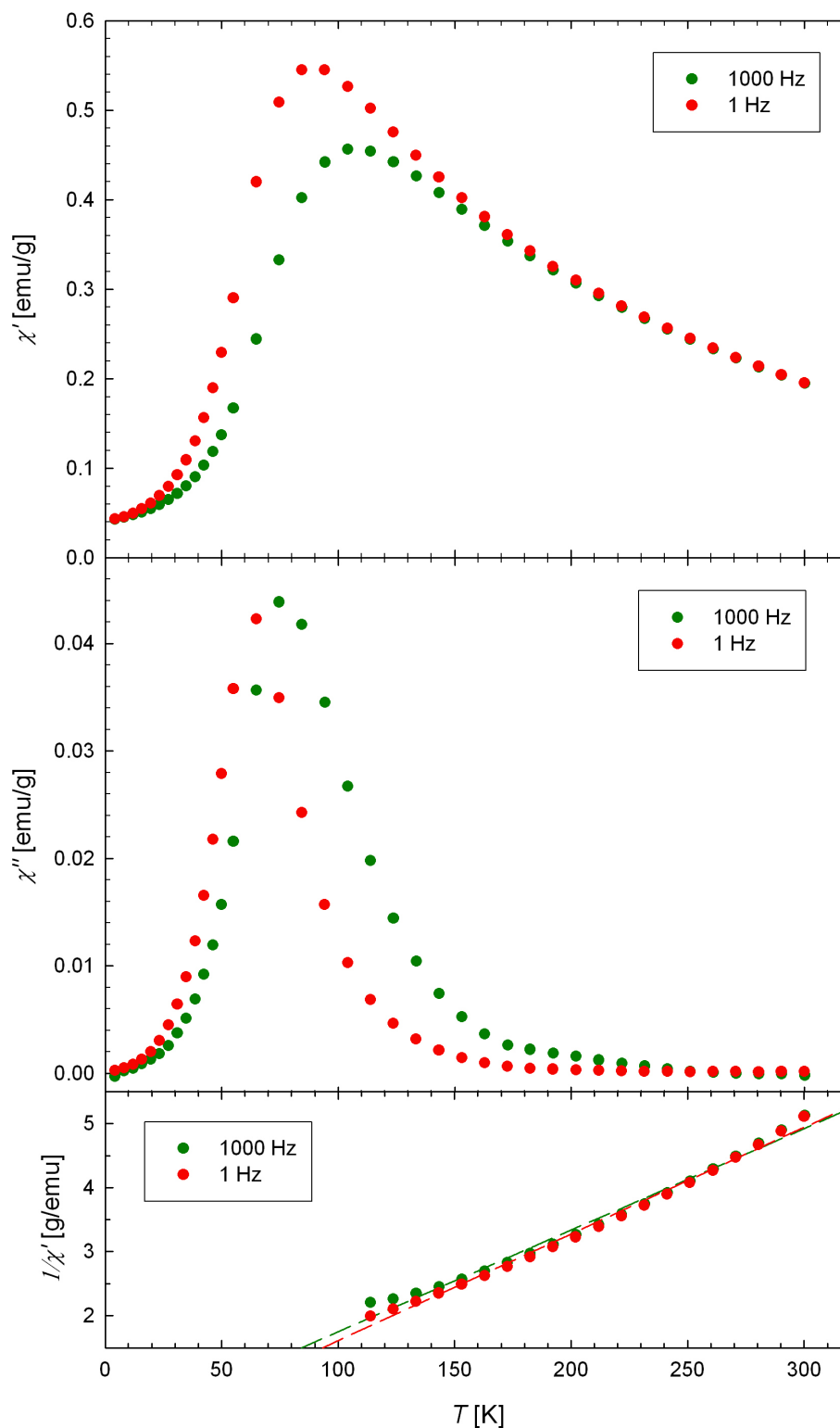


Abbildung 4.6: AC-Suszeptibilität von γ - Fe_2O_3 -Pulver in Abhängigkeit von der Temperatur bei zwei unterschiedlichen Frequenzen. $H_{DC}=0$ Oe, $H_{AC}=5$ Oe.

Betrachtet man in Abbildung 4.6 für $T > T_B$ die Abhängigkeit von $\frac{1}{\chi}$ von der Temperatur, kann man erkennen, dass es nur geringe Abweichungen vom linearen Zusammenhang gibt, welcher ein Zeichen für paramagnetisches Curie-Verhalten und somit für vorliegenden Superparamagnetismus ist.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass sich das Maghemitpulver wie ein Superparamagnet verhält. Es gibt aber Abweichungen vom idealen superparamagnetischen Verhalten, welche vermutlich durch Wechselwirkungen zwischen einzelnen Teilchen verursacht werden.

4.3.3 Maghemit/Platin-Komposit

Neben den reinen Ausgangspulvern Maghemit und Platin wurde auch ein Gemisch der beiden Pulver und ein daraus gepresstes Pellet magnetisch charakterisiert. Der Gewichtsanteil von Maghemit betrug bei beiden Proben 25 %. Die untersuchte Pulverprobe hatte ein Gewicht von 13.6 mg. Bei dem untersuchten Pellet (5.5 mg) handelte es sich um ein Bruchstück einer porösen Elektrode, deren Herstellung in Kapitel 3.1 beschrieben wurde.

Abbildung 4.7 zeigt die Ergebnisse der ZFC/FC-Messungen bei einem Magnetfeld von $H=50$ Oe. Bei beiden Kompositproben gibt es für $T > T_B$ eine große Differenz zwischen der ZFC- und der FC-Kurve. Dieser Unterschied zwischen der ZFC- und FC-Kurve ist sowohl für

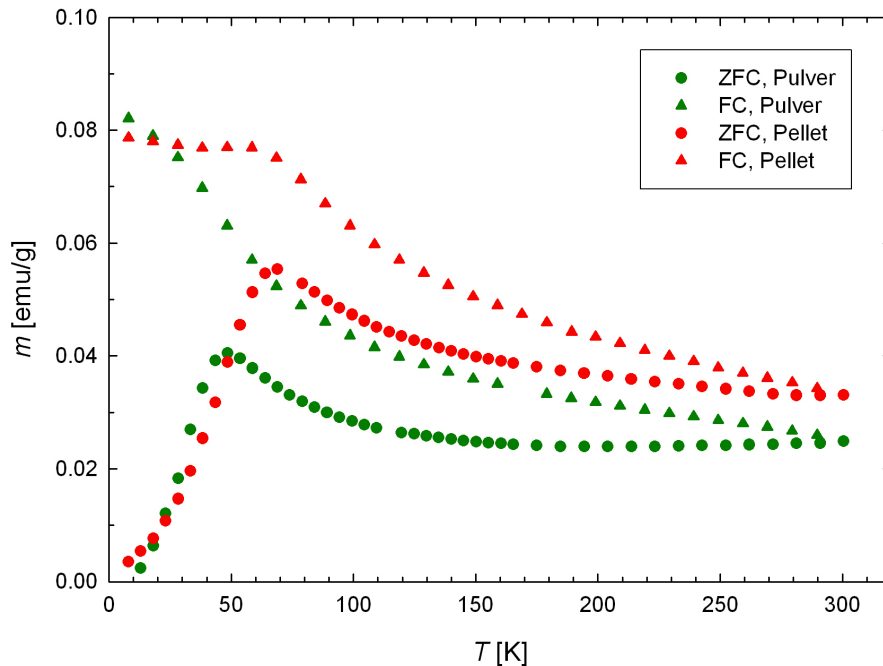


Abbildung 4.7: ZFC- und FC-Kurve bei $H=50$ Oe von Maghemit-Platin-Komposit im Gewichtsverhältnis 1:3 als Pulver und als Pellet.

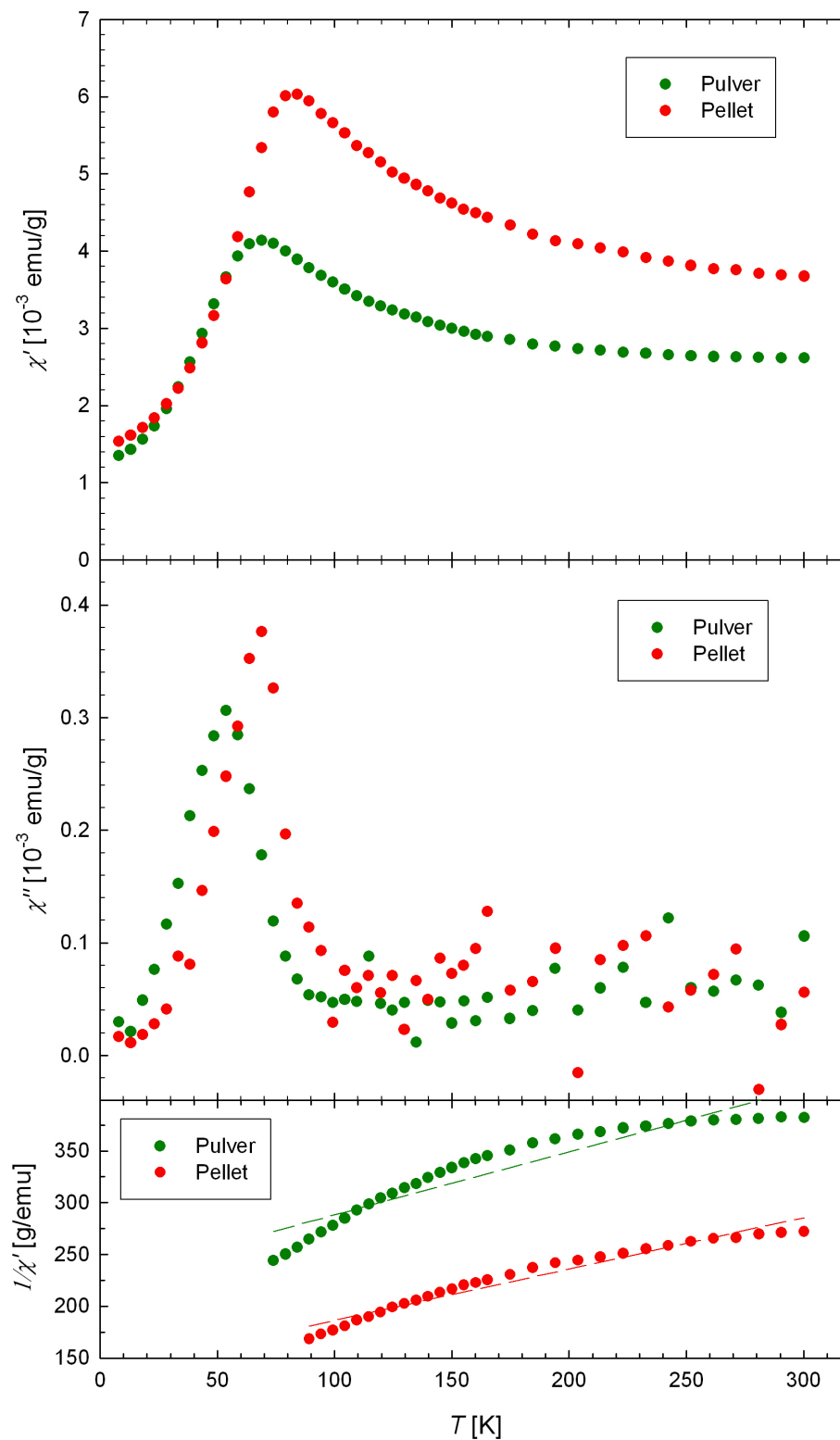


Abbildung 4.8: AC-Suszeptibilität von Maghemit-Platin-Komposit mit Gewichtsverhältnis 1:3 als Pulver und als Pellet in Abhängigkeit von der Temperatur. $H_{DC}=0$ Oe, $H_{AC}=5$ Oe, $f=1000$ Hz.

die kompaktierte als auch für die unkompaktierte Kompositprobe wesentlich größer als jener bei reinem Maghemit-Pulver (s. Abb. 4.5). Das spricht dafür, dass durch das Beimischen des Platins die Wechselwirkung unter den Teilchen verstärkt und damit die Abweichung vom idealen superparamagnetischen Verhalten vergrößert wird.

Vergleicht man die ZFC- und FC-Kurven der beiden unterschiedlichen Kompositproben miteinander, kann man erkennen, dass die Pulverprobe, mit Ausnahme des Tieftemperaturbereiches, ein niedrigeres magnetisches Moment besitzt. Dieser Unterschied kam möglicherweise durch Ungenauigkeiten beim Einwiegen der Pulver bzw. durch unterschiedlich starken Abrieb des Maghemitpulvers bei den beiden Proben (siehe dazu Kapitel 4.1) zustande. Des weiteren weisen die Kurven der beiden Proben verschiedene Blocking-Temperatur auf. Die erhöhte Blocking-Temperatur des Pellets kann durch verstärkte Wechselwirkungen der Teilchen infolge des geringeren gegenseitigen Abstandes erklärt werden [51,52]. Des weiteren gibt es einen Unterschied im Verlauf der FC-Kurven der beiden Kompositproben für $T < T_B$. Die FC-Kurve der Pulverprobe steigt unterhalb der Blockingtemperatur kontinuierlich an. Jene der kompaktierten Probe flacht ab. Auch dieses Abflachen ist ein Zeichen für verstärkte Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilchen [51].

Die Messung der AC-Suszeptibilität erfolgte ohne statisches Feld bei einem Wechselfeld mit der Amplitude $H_{AC}=5$ Oe und einer Frequenz von 1000 Hz. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Betrachtet man darin die Abhängigkeit von $\frac{1}{\chi'}$ von der Temperatur, sieht man, dass auch hier die Abweichung vom paramagnetischen Curie-Verhalten und somit vom idealen superparamagnetischen Verhaltens stärker ist, als bei der reinen Maghemitprobe (s. Abb. 4.6).

4.4 Elektrochemische Vorcharakterisierung

Bevor die Proben hinsichtlich ihrer durchstimmbaren magnetischen Eigenschaften untersucht wurden, erfolgte eine elektrochemische Vorcharakterisierung mittels Chronoamperometrie (Kapitel 3.2.2) und zyklischer Voltammetrie (Kapitel 3.2.1). Mit Hilfe der Zyklovoltammetrie wurden die für die SQUID-Messungen interessanten Spannungsbereiche bestimmt. Die bei der Vorcharakterisierung aufgenommenen Chronoamperometriekurven dienten dazu, um zu sehen, ob auf die Proben Ladung aufgebracht werden kann, ob die Beladung reversibel ist und um die Beladungszeit bis zum Erreichen des Leckstromes zu bestimmen. Ein weiterer wichtiger Teil der elektrochemischen Vorcharakterisierung war es, von den mit

Hilfe der Zyklovoltammetrie bestimmten Spannungsbereichen in 3-Elektrodengeometrie, auf Werte für die 2-Elektrodengeometrie zu schließen. Die Umsetzung wird in Kapitel 4.4.3 am Beispiel der Probe *Pt-pur* erklärt.

4.4.1 Zyklische Voltammetrie

4.4.1.1 Probe: *Pt-pur*

Abbildung 4.9 zeigt ein Zyklovoltammogramm der Probe *Pt-pur*, welches mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $v=500 \mu\text{V/s}$ in 1M KOH aufgenommen wurde. Es zeigt die typische Form eines Zyklovoltammogrammes von Platin in einem wässrigen Elektrolyten [3, 6, 18, 53–57]: In kathodischer Richtung ist zwischen -450 mV und -550 mV der elektrochemische Doppelschichtbereich zu erkennen. Die beiden Peaks in kathodischer Richtung bei -640 mV und -780 mV können Wasserstoffadsorptionsreaktionen zugeschrieben werden. In anodischer Richtung kommt es zuerst zur Wasserstoffdesorption (Peaks bei -710 mV und -610 mV), danach folgt der elektrochemische Doppelschichtbereich. Ab einer Spannung von ca. -250 mV kommt es zur Adsorption von OH^- - bzw. O^{2-} -Ionen auf der Platinelektrode und in weiterer Folge kommt es bei positiveren Spannungen zur Bildung eines Oxidfilmes an der Platinoberfläche. Der genaue Mechanismus zur Bildung dieser Oxidschicht wird in der Literatur unterschiedlich beschrieben. Laut Conway [53] chemisorbieren OH^- -Ionen an der Platinoberfläche. Danach kommt es zum Platztausch zwischen adsorbierten OH^- -Ionen und Platin-Oberflächenatomen. Durch weitere Oxidation der so gebildeten *PtOH*-Schicht wird schließlich eine *PtO*-Oberflächenschicht gebildet. Laut Jerkiewicz [54] findet die Bildung der Oxidschicht ohne Beteiligung von OH^- -Ionen statt. In dieser Darstellung chemisorbieren O^{2-} -Ionen an der Platinoberfläche. Wenn eine halbe Monolage von chemisorbierten O^{2-} -Ionen an der Platinoberfläche gebildet ist, kommt es durch einen Platztausch der obersten Schicht der *Pt*-Atome mit dem chemisorbierten Sauerstoff zur Bildung einer *PtO*-Oberflächenschicht. Ab einer Spannung von ca. +430 mV kommt es durch Elektrolyse zu Sauerstoffentwicklung an der Arbeitselektrode. In kathodischer Richtung wird die gebildete Oxidschicht wieder reduziert (Peak bei -310 mV).

Anhand dieses Zyklovoltammogrammes wurden zwei Spannungsbereiche ausgewählt in denen die Durchstimbarkeit des magnetischen Momentes untersucht werden sollte: Der erste Bereich reicht von -100 mV bis +200 mV (Abb. 4.9). Viswanath [55] bezeichnet das in diesen Spannungsbereich auftretende Plateau im Zyklovoltammogramm als „*pseudokapazitiven*

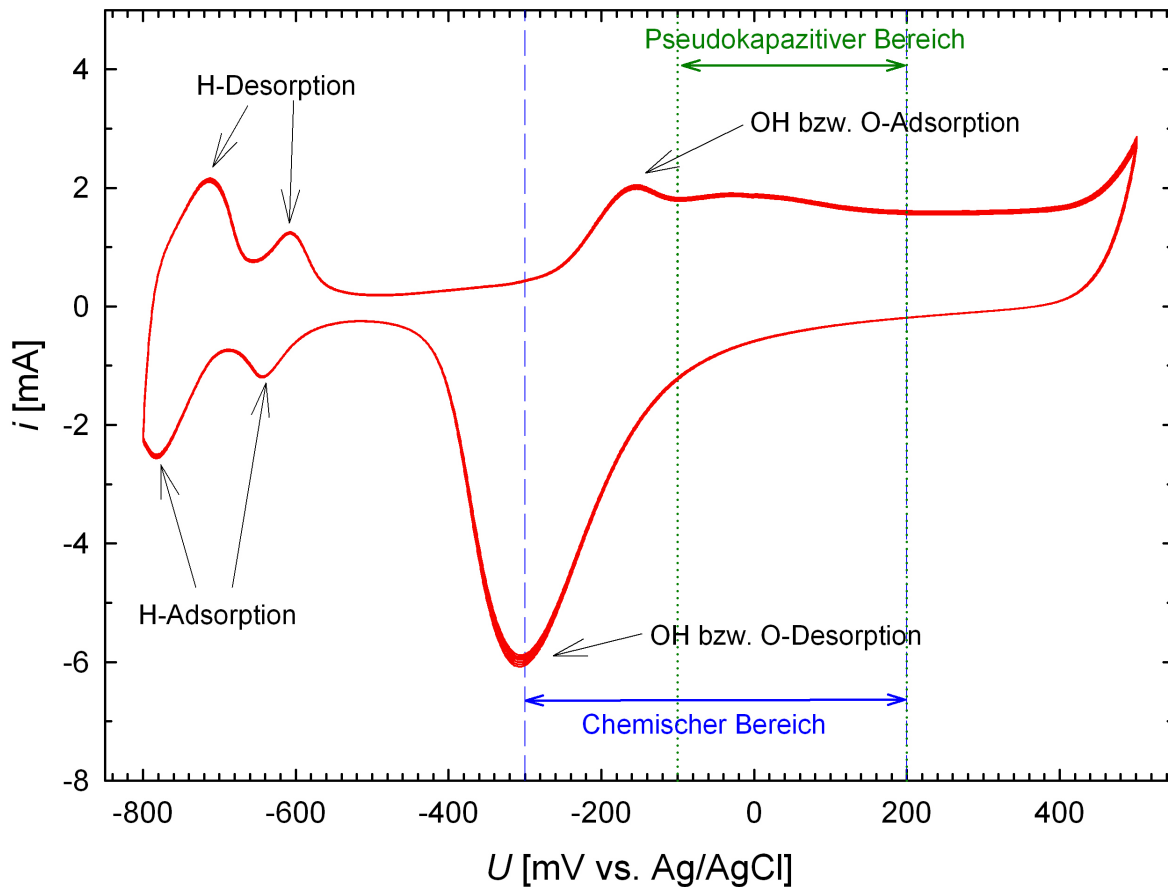


Abbildung 4.9: Zyklovoltammogramm der Probe *Pt-pur* in 1M KOH. Vorschubgeschwindigkeit: $v=500 \mu\text{V/s}$. Eingezeichnet sind die Spannungsbereiche in denen die Probe hinsichtlich ihres durchstimmbaren magnetischen Momentes untersucht wurde.

*Bereich*⁵. In diesem Bereich hat sich eine *PtO*-Oberflächenschicht gebildet. Zyklert man in diesem Bereich, finden neben der Beladung der elektrochemischen Doppelschicht auch noch reversible Adsorption- und Desorptionsprozesse auf der *PtO*-Oberflächenschicht statt.

Der zweite untersuchte Bereich reicht von -300 mV bis +200 mV (Abb. 4.9). Beim Zyklieren in diesem Bereich kommt es zur Adsorption und Desorption von OH^- - bzw. O^{2-} -Ionen und somit zur Bildung und Reduktion der Oxidschicht auf der Platinoberfläche. Da in diesem Bereich eine Änderung der chemischen Zusammensetzung der Oberflächenschicht der Arbeitselektrode stattfindet, wird dieser Bereich im folgenden „*chemischer Bereich*“ genannt.

⁵ Die Spannungswerte, bei welchen dieses Plateau auftritt, sind wegen Verwendung eines anderen Elektrolyten gegenüber der Arbeit von Viswanath [55] etwas verschoben

4.4.1.2 Maghemit/Platin-Kompositproben *MPt 1:3*, *MPt 1:1*, *MPt2 1:3*

Abbildung 4.10 zeigt Zyklovoltammogramme der Proben *MPt2 1:3* und *MPt 1:1*, welche mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $v=500 \mu\text{V/s}$ in 1 M KOH aufgenommen wurden. Zur besseren Vergleichbarkeit ist auch das Zyklovoltammogramm der Probe *Pt-pur* aus Abbildung 4.9 noch einmal dargestellt.

Alle in Kapitel 4.4.1.1 beschriebenen Peaks von der reinen Platin-Probe sind auch in den Zyklovoltammogrammen der Kompositelektroden zu erkennen. Allerdings sind die Peaks nicht mehr so deutlich ausgeprägt; ihre Höhe nimmt mit zunehmendem Maghemitanteil ab. Das Verhältnis der einzelnen Peakgrößen zueinander bleibt allerdings für jede einzelne Probe gleich. Man kann also davon ausgehen, dass die Platinteilchen in den Kompositproben das gleiche elektrochemische Verhalten zeigen, wie die in der reinen Platinprobe.

Zusätzlich zu den „Platinpeaks“ sind bei den Maghemit-Platin-Kompositelektroden noch zwei weitere Peaks zu erkennen. Ein kathodischer Peak bei -470 mV und ein breiter anodischer Peak mit einem Maximum bei -320 mV. Bei der reinen Platinprobe findet in diesem Bereich nur die Beladung der elektrochemischen Doppelschicht statt. Die Peaks müssen also von chemischen Prozessen an den Maghemitteilchen stammen. Im Inneren der Abbildung 4.10 sind Zyklovoltammogramme der drei Proben zu sehen, welche in dem Spannungsbereich aufgenommen wurden, wo diese Peaks auftreten. An diesen ist noch einmal deutlich zu erkennen, dass es bei der Probe *Pt-pur* in diesem Bereich zu keinen chemischen Prozessen kommt. Weiters sieht man, dass die an den Maghemitteilchen ablaufenden chemischen Prozesse reversibel sind.

Da es in der Literatur nur wenige elektrochemische Untersuchungen von Maghemit-Proben gibt, ist die Zuordnung der Peaks zu bestimmten chemischen Prozessen nicht so eindeutig wie es bei Platin der Fall war. Eine mögliche Erklärung zum Verhalten von Maghemit-Nanoteilchen in wässrigen Elektrolyten gibt Jacintho [58]: In dieser Darstellung bildet sich in wässrigen Elektrolyten an den Maghemit-Teilchen eine Oberflächenschicht aus einem nichtstöchiometrischen Oxi-hydroxid ($\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$) und Feroxyhyt ($\delta\text{-FeOOH}$). Durch Anlegen einer negativen Spannung wird diese Schicht zu Magnetit Fe_3O_4 reduziert. Durch darauf folgende Oxidation kann die Magnetit-Schicht wieder in eine Feroxyhyt-Schicht umgewandelt werden. Somit könnte der kathodische Peak bei -470 mV der Umwandlung von Feroxyhyt zu Magnetit und der anodische Peak bei -320 mV einer Umwandlung von Magnetit zu Feroxyhyt entsprechen.

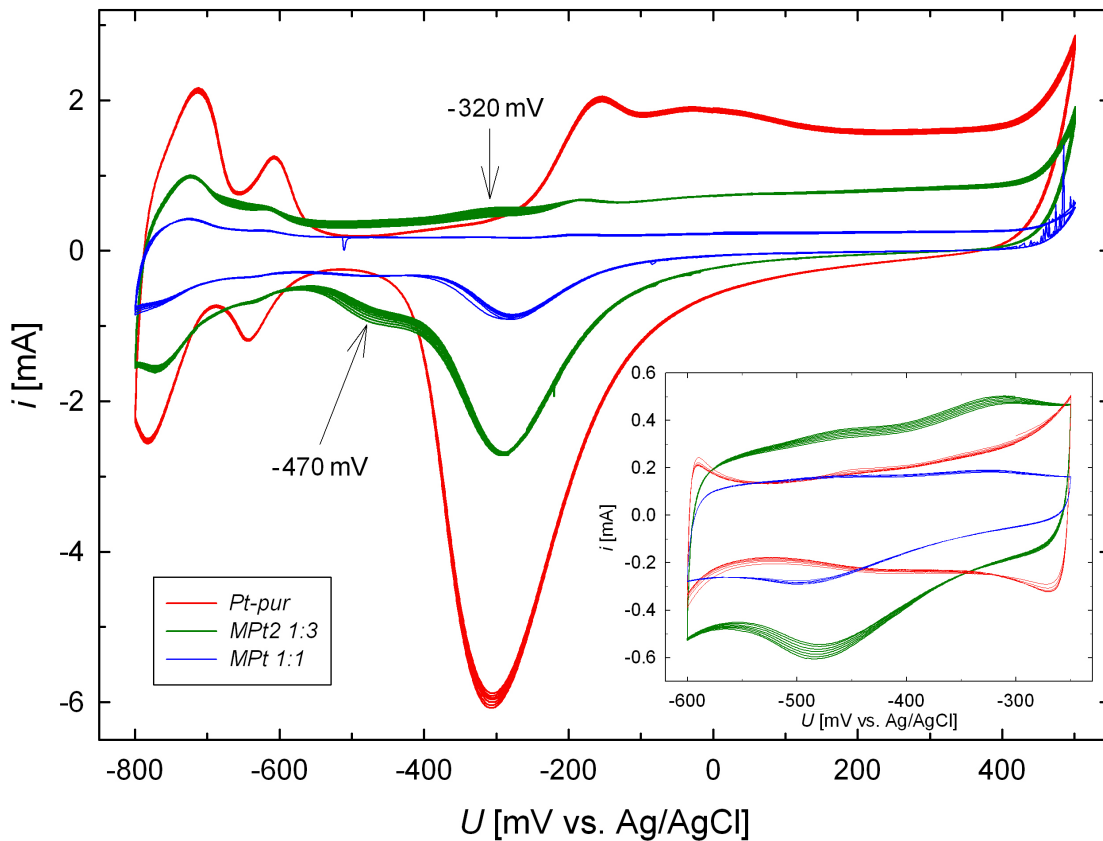


Abbildung 4.10: Zyklovoltammogramme der Proben *MPt2 1:3*, *MPt 1:1* und *Pt-pur* in 1M KOH. Scangeschwindigkeit: $500 \mu\text{V/s}$, Spannungsbereiche -800 mV bis $+500 \text{ mV}$ bzw. -600 mV bis -250 mV .

Die Höhe der „Maghemit-Peaks“ in den Zyklovoltammogrammen (Abb. 4.10) ist bei der Probe mit höherem Maghemitanteil (*MPt 1:1*) geringer als bei der mit niedrigerem Maghemitanteil (*MPt2 1:3*). Dies kann damit erklärt werden, dass, wie schon in Kapitel 4.1 erwähnt, bei der Probe *MPt 1:1* nicht davon ausgegangen werden kann, dass es ein vollständig perkolierendes Platinnetzwerk gibt. Es gibt somit in dieser Probe zwar mehr Maghemit-Platin Grenzflächen, aber es werden nicht alle Platinteilchen beladen, sodass die Anzahl der Grenzflächen zwischen beladenen Platinteilchen und Maghemitteilchen geringer ist als in der Probe mit dem Gewichtsverhältnis 1:3.

Da sich die Zyklovoltammogramme von den Maghemit/Platin-Kompositproben nicht wesentlich von denen der Platinprobe unterscheiden, wurden die Kompositelektroden ebenfalls wie die Platinprobe entweder im *pseudokapazitiven Bereich* oder im *chemischen Bereich* hinsichtlich der Durchstimmpbarkeit des magnetischen Momentes untersucht. Abbildung 4.11 zeigt die Spannungsbereiche, in denen die unterschiedlichen Kompositproben untersucht wurden. Da die untersuchten Bereiche für die unterschiedlichen Proben nicht immer ex-

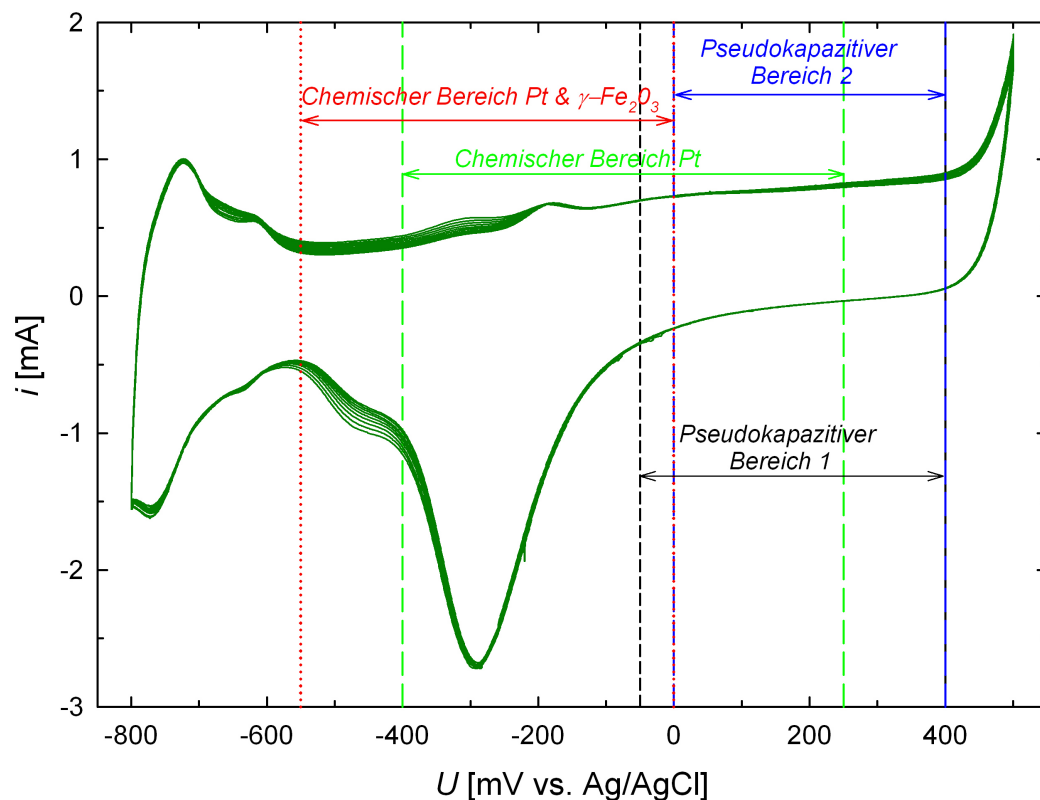


Abbildung 4.11: Zyklovoltammogramm der Probe *MPt2 1:3* zur Festlegung der in der Arbeit untersuchten Spannungsbereiche für die Maghemit/Platin-Kompositproben (vgl. Tab. 4.4).

akt gleich gewählt wurden, wird bei den Maghemit/Platin-Kompositproben zwischen dem *pseudokapazitiven Bereich 1* und dem *pseudokapazitiven Bereich 2* sowie dem *chemischen Bereich Pt* und dem *chemischen Bereich Pt & γ - Fe_2O_3* unterschieden. Dabei ist zu beachten, dass mit dem *chemischen Bereich Pt* der Bereich gemeint ist, in dem die Bildung und Reduktion des Oxidfilmes auf den Platinteilchen stattfindet. Es findet allerdings keine Umwandlung des Maghemits bzw. seiner Oberflächenschicht statt. Im *chemischen Bereich Pt & γ - Fe_2O_3* hingegen findet diese Umwandlung zusätzlich zur Bildung und Reduktion des Oxidfilms auf den Platinteilchen statt. In welchen dieser Bereiche die verschiedenen Maghemit/Platin-Kompositproben untersucht wurden, ist Tabelle 4.4 zu entnehmen.

4.4.1.3 Probe: *NPt 1:1*

Abbildung 4.12 zeigt ein Zyklovoltammogramm der Nickelferrit/Platin-Kompositprobe *NPt 1:1*, welches mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $v=100 \mu\text{V/s}$ in 1 M KOH aufgenommen wurde. Die Messung dieses Zyklovoltammogramms erfolgt mit dem Potentiostaten der Firma Voltalab.

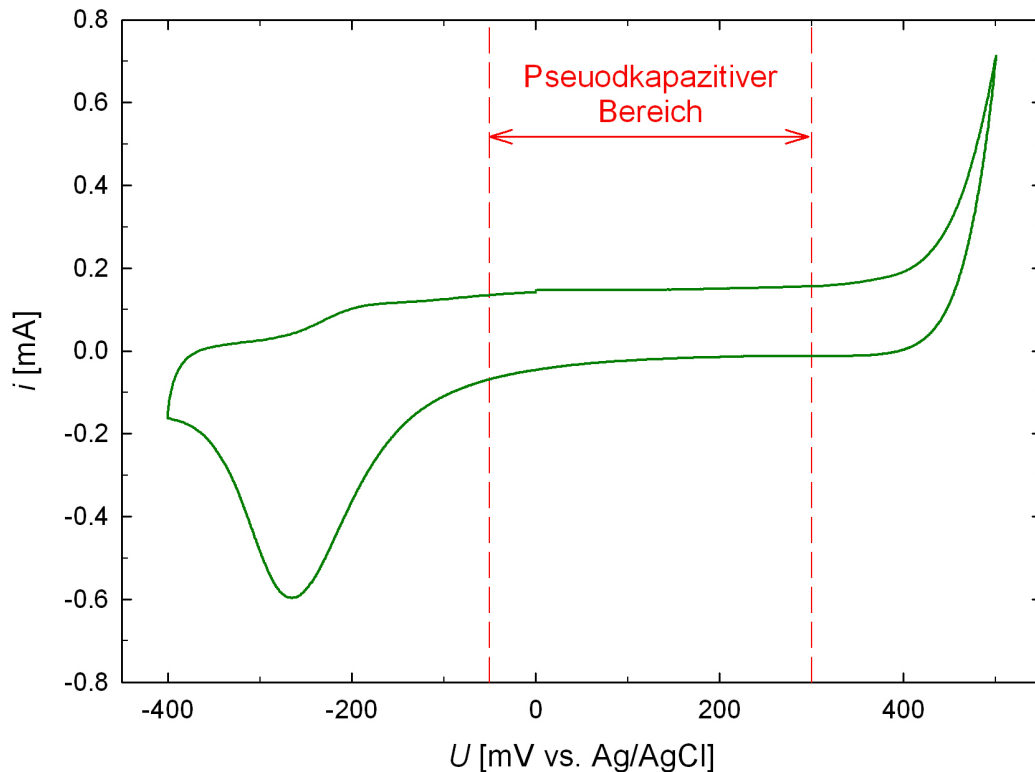


Abbildung 4.12: Zyklovoltammogramm der Nickelferrit/Platin-Kompositprobe *NPt 1:1* in 1M KOH. Scangeschwindigkeit: $v=100\ \mu\text{V/s}$. Der Spannungsbereich für die SQUID-Messungen ist mit rotem Pfeil angedeutet.

Das Zyklovoltammogramm unterscheidet sich in seiner Form nicht vom Zyklovoltammogramm der reinen Platin-Probe (Abb. 4.9). In den Spannungsbereichen des Zyklovoltammogramms kommt es also zu keiner elektrochemischen Umwandlung des Nickelferrites. Deswegen wurden für diese Probe die selben Spannungsbereiche für die SQUID-Messungen gewählt wie für die Platinprobe. Die Probe *NPt 1:1* wurde allerdings nur im *pseudokapazitiven Bereich* (Abb. 4.12) hinsichtlich der Durchstimmpbarkeit des magnetischen Momentes untersucht.

4.4.2 Chronoamperometrie

Wie schon auf Seite 45 erwähnt, dienen die bei der elektrochemischen Vorcharakterisierung aufgenommenen Chronoamperometriekurven dazu, um zu sehen, ob auf die Proben Ladung aufgebracht werden kann, ob die Beladung reversibel ist und um die Beladungszeit bis zum Erreichen des Leckstromes zu bestimmen. Sie dienen also nur zur Kontrolle und zur Bestimmung einiger Parameter und deswegen werden in diesem Kapitel nur einige Kurven beispielhaft dargestellt.

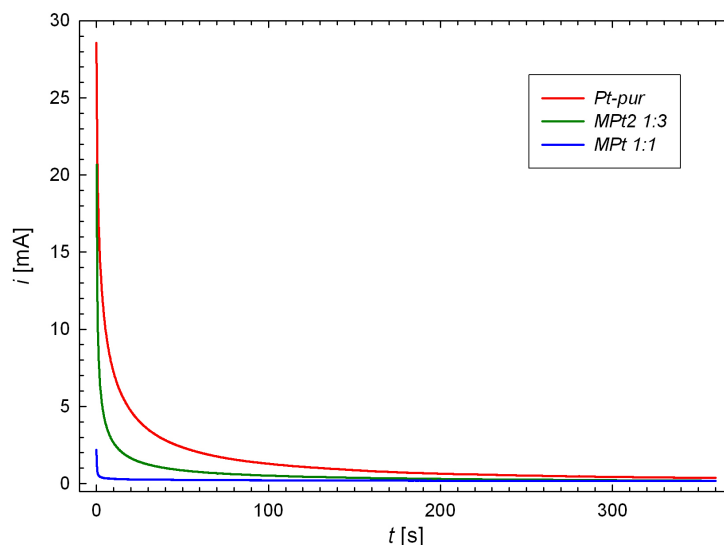


Abbildung 4.13: Chronoamperometrie kurven der Proben *Pt-pur*, *MPt2 1:3* und *MPt 1:1* bei einem Spannungssprung von $U=100$ mV auf $U=200$ mV.

In Abbildung 4.13 sind Chronoamperometrie kurven der Proben *Pt-pur*, *MPt2 1:3* und *MPt 1:1* bei einem Spannungssprung von $U=100$ mV auf $U=200$ mV dargestellt. Alle drei Kurven sind nach 300 Sekunden beinahe vollständig abgeklungen. Die nach Gleichung (3.2) berechneten Ladungen ΔQ_{korrr} sind in Tabelle 4.3 angeführt. Wie erwartet, nimmt die aufgebrauchte Ladung mit zunehmendem Maghemitanteil ab.

| Probe | ΔQ_{korrr} [C/g] |
|-----------------|--------------------------|
| <i>Pt-pur</i> | 8.70 |
| <i>MPt2 1:3</i> | 7.28 |
| <i>MPt 1:1</i> | 2.14 |

Tabelle 4.3: Chronoamperometrisch aufgebrauchte Ladung ΔQ_{korrr} (vgl. Abb. 4.13). ΔQ_{korrr} wurde gemäß Glg. (3.2) ermittelt.

4.4.3 Bestimmung der Spannungsbereiche für die 2 Elektrodengeometrie

Wie schon in Kapitel 3.5 erwähnt, besitzt die bei den SQUID-Messungen verwendete elektrochemische Messzelle nur zwei Elektroden. Damit man in 2-Elektrodengeometrie trotz fehlender Referenzelektrode den elektrochemischen Bereich zuordnen kann, musste eine Methode entwickelt werden, mit der man von Spannungswerten in 3-Elektrodengeometrie auf die in 2-Elektrodengeometrie rückschließen kann.

Dazu wurde eine offene Messzelle (s. Abb. 3.6(a)) in ein mit 1M KOH gefülltes Becherglas gegeben. Das Probenpellet wurde als Arbeitselektrode und das Kohlenstofftuch als Gegen­elektrode an den Potentiostaten angeschlossen. In das Becherglas wurde die *Ag/AgCl*-

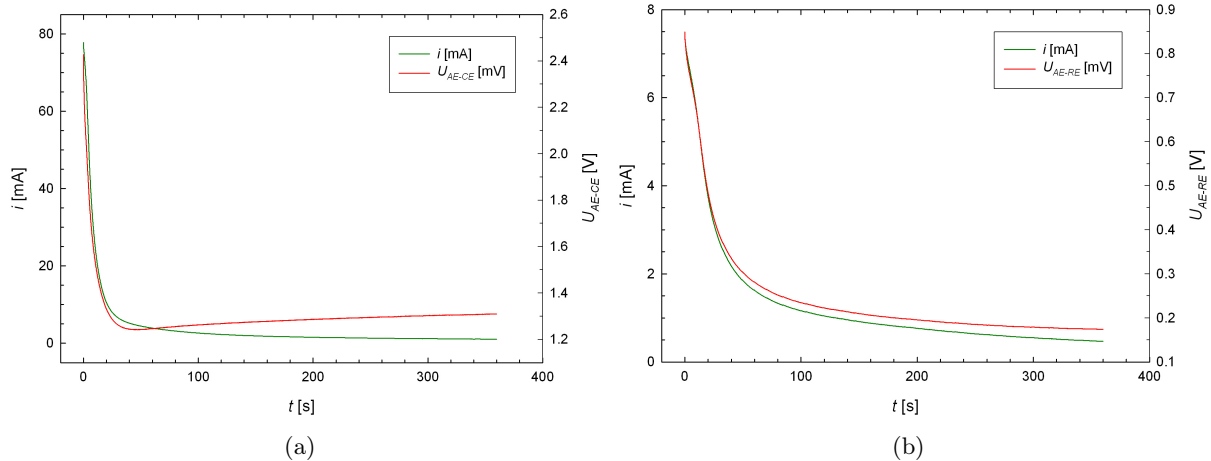


Abbildung 4.14: Bestimmung der Spannungsbereiche in 2-Elektrodengeometrie für die Probe *Pt-pur*. (a) Chronoamperometrie in 3-Elektrodengeometrie und gemessene Spannung U_{AE-CE} zwischen Arbeits- und Gegenelektrode bei $U_{AE-RE}=200$ mV, (b) Chronoamperometrie in 2-Elektrodengeometrie und gemessene Spannung U_{AE-RE} zwischen Arbeits- und Referenzelektrode bei $U_{AE-CE}=1250$ mV.

Referenzelektrode eingetaucht und ebenfalls an den Potentiostaten angeschlossen⁶. Zusätzlich wurde die Kohlenstoffelektrode noch an den Analog-Digital-Converter-Eingang (ADC-Eingang) des Potentiostaten angeschlossen. Danach wurden die gewünschten Spannungen in 3-Elektrodengeometrie U_{AE-RE} angelegt und die Chronoamperometrie aufgezeichnet. Zusätzlich wurde auch über den ADC-Eingang der Spannungsverlauf zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode U_{AE-CE} aufgezeichnet. Wenn der Leckstrom erreicht ist, bleibt auch die Spannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode beinahe konstant. Dieser Spannungswert wurde als Wert für die Spannung in 2-Elektrodengeometrie verwendet.

Abbildung 4.14 zeigt die Bestimmung einer Spannung für die Probe *Pt-pur*. In 4.14(a) ist die Chronoamperometrie und der Spannungsverlauf zwischen Arbeits- und Gegenelektrode bei Anlegen der Spannung $U_{AE-RE}=200$ mV zu sehen. Bei Erreichen des Leckstromes beträgt U_{AE-CE} zirka 1250 mV. Zur Kontrolle wurde der Versuchsaufbau etwas verändert. Das Probenpellet blieb die Arbeitselektrode, das Kohlenstofftuch wurde als Gegenelektrode und als Referenzelektrode an den Potentiostaten angeschlossen. Diese Elektrodenanordnung liegt auch bei den in-situ Messungen im SQUID vor. Zusätzlich wurde die *Ag/AgCl*-Referenzelektrode über den ADC-Eingang an den Potentiostaten angeschlossen. Nun wurde die Spannung $U_{AE-CE}=1250$ mV angelegt und neben der Chronoamperometrie

⁶ Hier soll angemerkt werden, dass bei Zyklovoltammogrammen, welche in dieser Elektrodenanordnung aufgenommen wurden, im Vergleich zu den in Kapitel 4.4.1 dargestellten Zyklovoltammogrammen, keine merklichen Verschiebungen der Spannungen aufgetreten sind

| Probe | Bereich | U_{AE-CE} [mV] | U_{AE-RE} [mV] | ZV* |
|----------|--|------------------|------------------|-----------|
| Pt-pur | Pseudokapazitiver Bereich | 850, 1250 | -100, 200 | Abb. 4.9 |
| Pt-pur | Chemischer Bereich | -450, 1250 | -300, 200 | Abb. 4.9 |
| MPt 1:3 | Pseudokapazitiver Bereich 1 | 100, 800 | -50, 400 | Abb. 4.11 |
| MPt 1:1 | Chemischer Bereich Pt | -1100, 1100 | -400, 250 | Abb. 4.11 |
| MPt2 1:3 | Pseudokapazitiver Bereich 2 | 850, 1250 | 0, 400 | Abb. 4.11 |
| MPt2 1:3 | Chemischer Bereich Pt & γ -Fe ₂ O ₃ | -850, 850 | (-550), 0 | Abb. 4.11 |
| NPt 1:1 | Pseudokapazitiver Bereich | 100, 1000 | -50, 300 | Abb. 4.12 |

Tabelle 4.4: Übersicht über die bei den SQUID-Messungen in 2-Elektrodengeometrie verwendeten Spannungen U_{AE-CE} und Werte der Spannungen in 3-Elektrodengeometrie U_{AE-RE} , welchen denen in 2-Elektrodengeometrie in etwa entsprechen (Probenbezeichnung vgl. Tabelle 4.1). *ZV=Zyklovoltammogramm mit eingezeichneten Spannungsbereichen.

auch noch der Spannungsverlauf U_{AE-RE} aufgezeichnet (Abb. 4.14(b)). Beim Erreichen des Leckstromes beträgt die Spannung U_{AE-RE} zirka 175 mV und liegt somit nicht allzu weit von der „gewünschten“ Spannung von 200 mV entfernt.

Wie dieses Beispiel zeigt, ist es mit dieser Methode nicht möglich, exakt von den Spannungswerten in 3-Elektrodengeometrie auf die in 2-Elektrodengeometrie zu schließen. Allerdings können Spannungen bestimmt werden, die mit einem Fehler von zirka ± 50 mV mit den gewünschten Spannungen übereinstimmen.

Mit Hilfe dieser Methode wurden alle Spannungen für die SQUID-Messungen bestimmt. In Tabelle 4.4 sind die bei den SQUID-Messungen verwendeten Spannungen und ihre entsprechenden Spannungen in 3-Elektrodengeometrie angeführt. Dabei ist anzumerken, dass bei den Proben *MPt 1:3* und *NPt 1:1* der Spannungsverlauf U_{AE-CE} nicht über den ADC-Eingang des Potentiostaten aufgezeichnet wurde, sondern mit einem Multimeter gemessen wurde. Die Messungen an der Probe *MPt 1:3* wurden am Potentiostaten der Firma Voltalab durchgeführt. Die für die Probe *MPt2 1:3* entsprechende 3-Elektrodenspannung zur Spannung $U_{AE-CE} = -850$ mV wurde nicht direkt gemessen. Aufgrund von Messungen bei anderen negativen Spannungen in 2-Elektrodengeometrie und den später bei den SQUID-Messungen erzielten Ergebnissen kann aber davon ausgegangen werden, dass bei der entsprechenden Spannung in 3-Elektrodengeometrie schon eine Umwandlung der Maghemit-Oberflächenschicht stattgefunden haben muss und die Spannung somit ca. $U_{AE-RE} = -550$ mV beträgt.

Bei den verschiedenen Proben entsprechen die gleichen Spannungswerte in 3-Elektrodengeometrie unterschiedlichen Spannungswerten in 2-Elektrodengeometrie. Dies kann einerseits mit der unterschiedlichen Zusammensetzung und somit der unterschiedlichen Leit-

fähigkeit der Proben erklärt werden. Allerdings treten auch bei Proben mit der gleichen Zusammensetzung (*MPt 1:3* und *MPt2 1:3*) Unterschiede auf. Diese könnten dadurch entstanden sein, dass eine der Proben bei der elektrochemischen Vorcharakterisierung stärker oxidiert ist als die andere, und sich die Proben somit hinsichtlich ihrer Zusammensetzung (Anteil von Oxidschicht, Feroxyhyt, Magnetit) unterscheiden.

4.5 Bestimmung des magnetischen Untergrundsignals der elektrochemischen Messzelle

Um das Untergrundsignal der in Kapitel 3.5 beschriebenen elektrochemischen Messzellen zu bestimmen und somit das magnetische Moment der Arbeitselektrode berechnen zu können, wurde eine Blindprobe hergestellt und untersucht. Sie war gleich aufgebaut wie die zur Bestimmung der durchstimmbaren Eigenschaften verwendeten Messzellen (inklusive Elektrolyt), aber das nanoporöse Probenpellet fehlte.

Das magnetische Moment der Zelle wurde bei 4 verschiedenen Magnetfeldern (2000 Oe, 5000 Oe, 20000 Oe und 70000 Oe) gemessen. Pro Feld wurden im Abstand von 83 Sekunden jeweils 14 Messpunkte aufgenommen, über welche danach gemittelt wurde. Die so erhaltenen Werte \bar{m}_{Zelle} sind in Abbildung 4.15 in Abhängigkeit des Feldes H dargestellt. Die Messzelle zeigt wie erwartet ein diamagnetisches Verhalten. Damit der Beitrag der Messzelle bei jedem beliebigen Feld H bestimmt werden kann, wurde die Suszeptibilität der Messzelle mit Hilfe

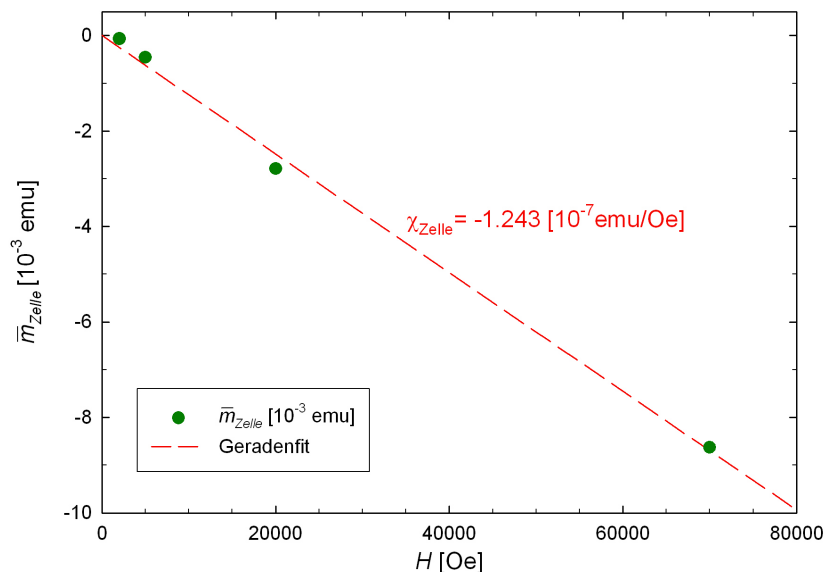


Abbildung 4.15: Bestimmung der Suszeptibilität der elektrochemischen Messzelle zur Korrektur des magnetischen Untergrundsignals.

eines Geradenfits bestimmt. Dabei ergab sich der Wert $\chi_{Zelle} = -1.243 \cdot 10^{-7}$ emu/Oe.

Die in weiterer Folge in dieser Arbeit angegebenen magnetischen Momente der untersuchten Proben m_{Probe} wurden erhalten, indem vom gemessenen magnetischen Moment m das aus dem Geradenfit in Abbildung 4.15 beim entsprechendem Feld erhaltene magnetische Moment der Messzelle m_{Zelle} abgezogen wurde. Dabei ist aber zu beachten, dass es bei den verschiedenen Messzellen herstellungsbedingte Unterschiede in ihrer Geometrie (Höhe, Wandstärke, Durchmesser), der Größe der Gegenelektrode und des Batterieseperators, der Menge des verwendeten Klebers, der Menge des in die Zelle gefüllten Elektrolyten, der Anzahl der Wicklungen bei der Kontaktierung mit den Golddrähten und somit natürlich auch in ihren diamagnetischen Signalen gibt. Es handelt sich hierbei also um keine exakte Korrektur des Untergrundsignals. Vor allem bei den Ergebnissen der Probe *Pt-pur* ist dies zu berücksichtigen, da dort das gemessene magnetische Moment m betragsmäßig von der selben Größenordnung ist wie das der Zelle. Bei den Komposit-Elektroden ist das gemessene magnetische Moment um 1-2 Größenordnungen größer als das der Blindprobe. Daher hat hier die Ungenauigkeit bei der Blindprobenkorrektur keinen großen Einfluss auf die erhaltenen Ergebnisse.

4.6 Durchstimbarkeit des magnetischen Momentes von Platin

Die Probe *Pt-pur* wurde in zwei unterschiedlichen Spannungsbereichen hinsichtlich ihres durchstimmbaren magnetischen Momentes untersucht (s. Tab. 4.4 und Abb. 4.9). Der erste Bereich $U = +850$ mV bis $+1250$ mV ist der *pseudokapazitive Bereich* im Zyklovoltammogramm, beim zweiten Bereich $U = -450$ mV bis $+1250$ mV handelt es sich um den *chemischen Bereich*, in dem es zur Bildung und Reduktion einer Oxidschicht kommt.

4.6.1 Messergebnisse: *Pseudokapazitiver Bereich*

Im *pseudokapazitiven Bereich* wurde die zwischen Arbeits- und Gegenelektrode anliegende Spannung U zwischen den beiden Werten $U = +850$ mV und $+1250$ mV variiert. Ein Beladeschritt dauerte 240 s und der Leckstrom betrug bei positiver Beladung ca. $500 \mu\text{A}$ und bei negativer Beladung ca. $-150 \mu\text{A}$. Bei den einzelnen Schritten wurde die auf der Arbeitselektrode aufgebrauchte Ladung um zirka 5 C/g verändert. Die Probe wurde bei zwei unterschiedlichen Magnetfeldern ($H = 5000$ Oe und 50000 Oe) hinsichtlich ihres durchstimmbaren magnetischen Momentes untersucht.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 4.16 bzw. 4.17 dargestellt. Bei $H=5000$ Oe ist eine spannungsinduzierte reversible Änderung des magnetischen Momentes m zu erkennen. Bei $H=50000$ Oe konnte bei den ersten Messpunkten keine systematische Änderung beobachtet werden. Erst die letzten sechs Messpunkte zeigen ein systematisches, reversibles Verhalten. Deswegen wurden nur diese Messpunkte für die Bestimmung der Größe der Änderung $\overline{\Delta m}$ verwendet. Bei beiden Feldern nimmt das magnetische Moment m mit positiver Beladung ab.

Betrachtet man die auf die Probe aufgebrachte Ladung Q_{korr} (Abb. 4.17), kann man eine leichte Drift erkennen. Dieser stammt vermutlich von systematischen Fehlern bei der Leckstromkorrektur, welche aufgrund der endlichen Messzeit entstehen.

Die mittlere Änderung des magnetischen Momentes steigt betragsmäßig mit dem Magnetfeld an (Abb. 4.20). Sie beträgt $\overline{\Delta m}=-5.4 \cdot 10^{-5}$ emu/g bei 5000 Oe bzw. $\overline{\Delta m}=-1.7 \cdot 10^{-4}$ emu/g bei 50000 Oe. Die relative Änderung (Abb. 4.21) nimmt mit dem Feld ab und beträgt -0.24 % bzw. -0.07 %⁷.

4.6.2 Messergebnisse: *Chemischer Bereich*

Bei den Messungen im *chemischen Bereich* ($U=-450$ mV und $+1250$ mV) betrug die Beladungszeit 300 s. Der Leckstrom betrug bei positiver Beladung ca. $450 \mu\text{A}$ und bei negativer Beladung ca. $-570 \mu\text{A}$. Die auf die Probe aufgebrachte Ladung wurde pro Beladeschritt um zirka 25 C/g verändert. Die SQUID-Messungen erfolgten bei den Feldern $H=1000$ Oe, 5000 Oe, 10000 Oe und 50000 Oe.

Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.18 und 4.19 zu sehen. Es ist bei allen Feldern eine reversible Variation des magnetischen Momentes zu erkennen. Auch in diesem Bereich nimmt das magnetische Moment beim Anlegen der positiveren Spannung ab.

In Abbildung 4.19 ist bei allen Feldern eine negative Ladungsdrift zu beobachten, welcher wesentlich stärker ist als jene im pseudokapazitiven Bereich. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass sich bei der elektrochemischen Vorcharakterisierung eine Oxidschicht gebildet hat. Bei Anlegen der Spannung $U=-450$ mV wird nun ein größerer Teil der Schicht reduziert,

⁷ Wie schon auf Seite 56 erwähnt, ist bei der Probe *Pt-pur* das gemessene magnetische Moment m in etwa gleich groß wie jenes der Messzelle. Deswegen unterscheidet sich die relative Änderung je nachdem ob man sie auf das gemessene magnetische Moment m oder auf das Moment der Probe m_{Probe} bezieht um bis zu einem Faktor 3. Die in dieser Arbeit angegebenen relativen Änderungen beziehen sich immer auf das magnetische Moment der Probe m_{Probe} .

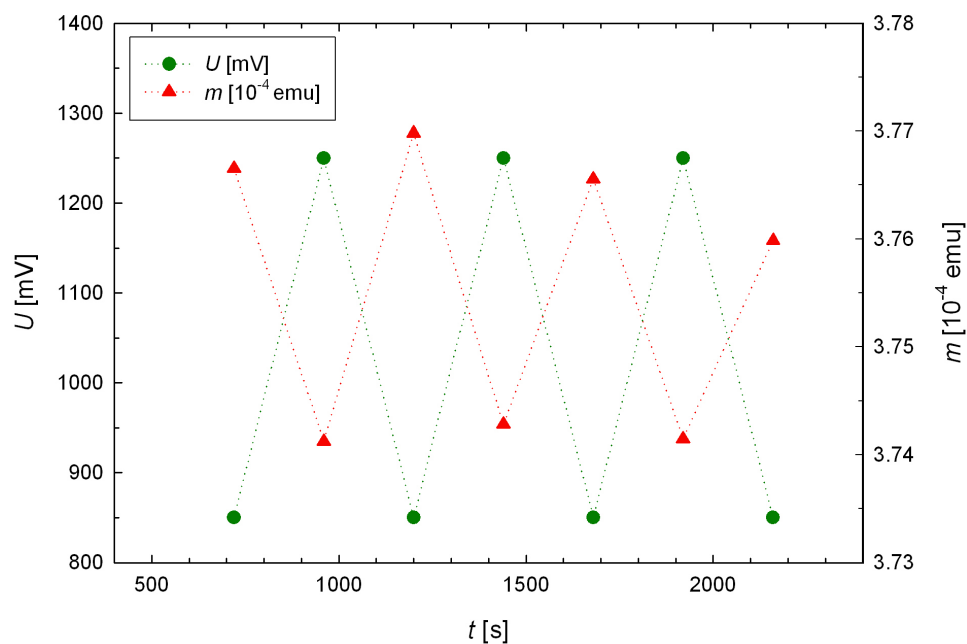
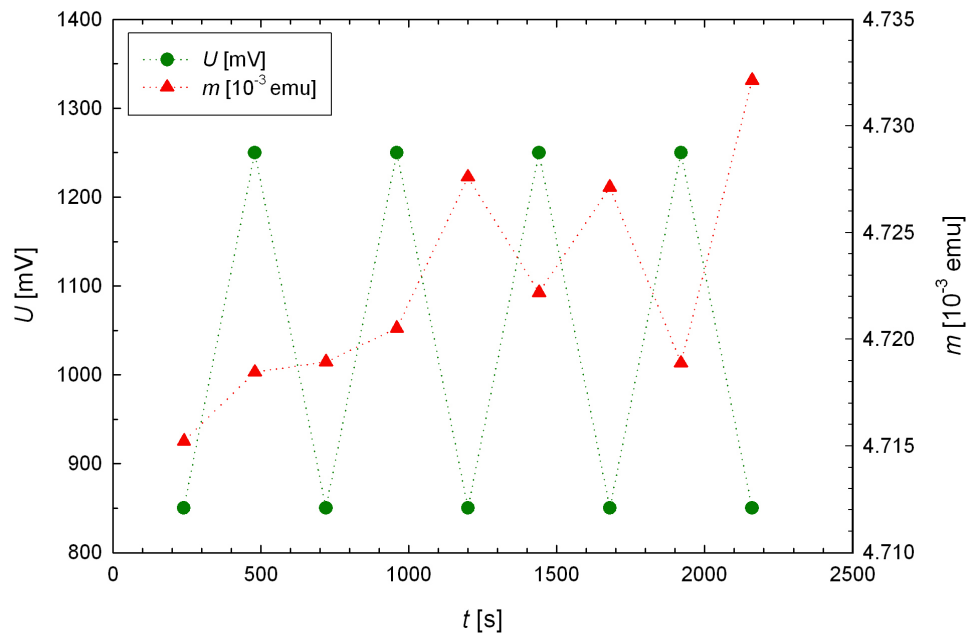
(a) $H=5000$ Oe(b) $H=50000$ Oe

Abbildung 4.16: Magnetisches Moment m von nanokristallinen Platin (Probe: *Pt-pur*) bei zeitlich aufeinanderfolgenden Anlegen der Beladungsspannungen $U=+850$ mV und $+1250$ mV (*pseudokapazitiver Bereich*).

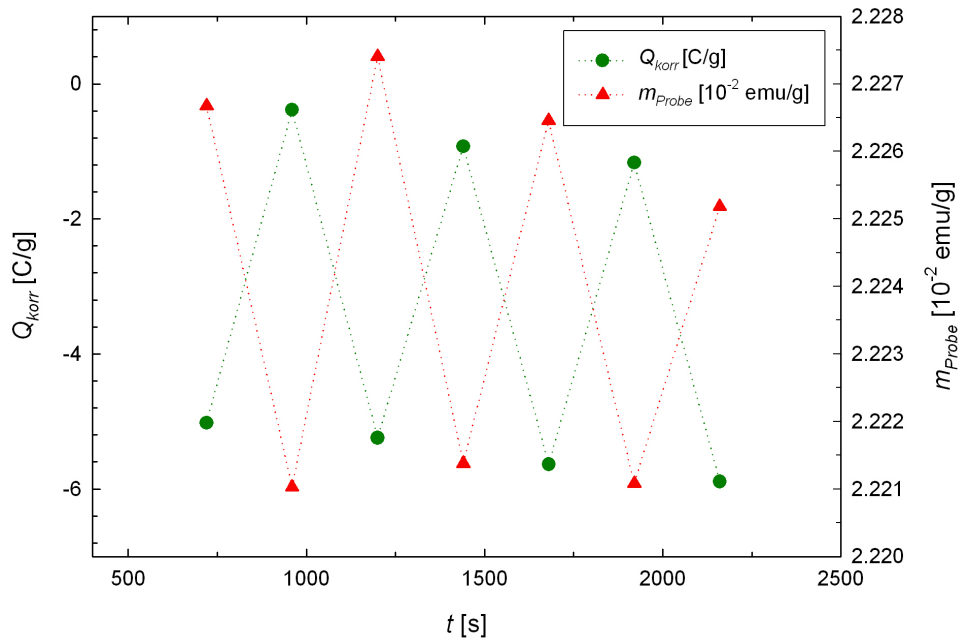
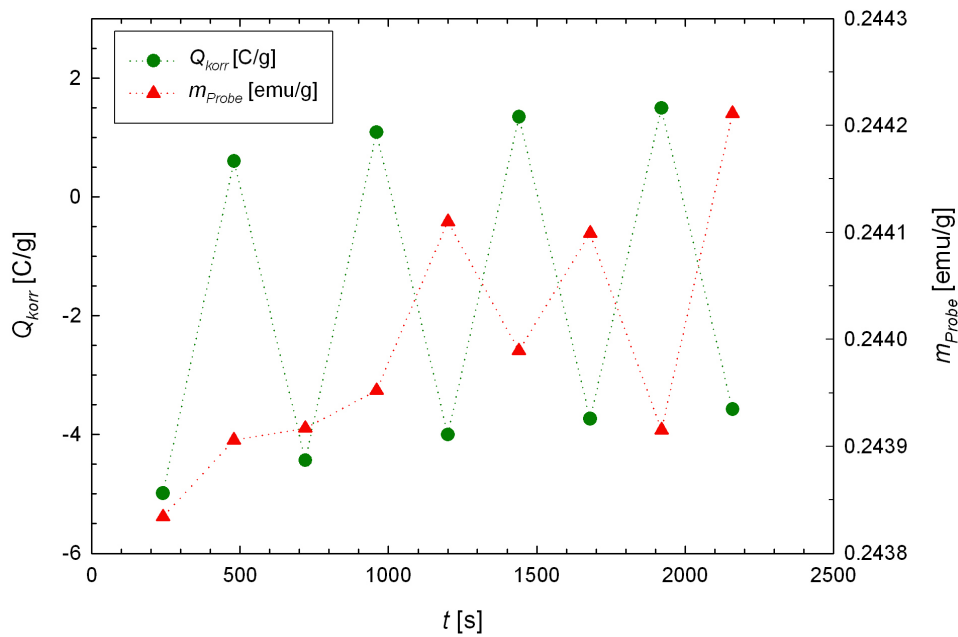

 (a) $H=5000$ Oe

 (b) $H=50000$ Oe

Abbildung 4.17: Magnetisches Moment m_{Probe} von nanokristallinen Platin (Probe: *Pt-pur*) und auf die Probe aufgebrachte Ladung Q_{korr} bei zeitlich aufeinanderfolgenden Anlegen der Beladungsspannungen $U=+850$ mV und $+1250$ mV (*pseudokapazitiver Bereich*). Bei m_{Probe} handelt es sich hierbei um das magnetische Moment der Probe unter Berücksichtigung der Korrektur des magnetischen Untergrundsignals der Messzelle.

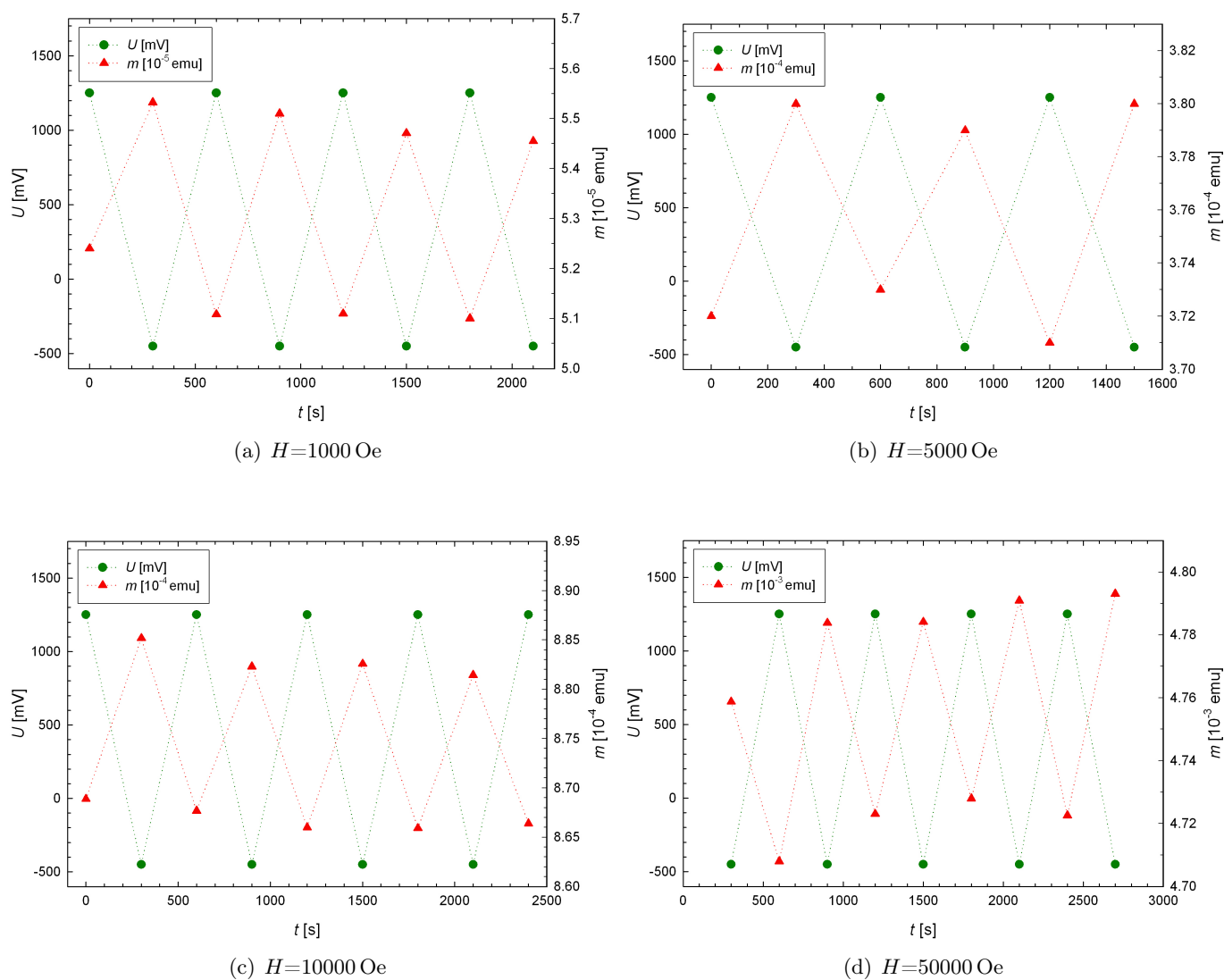


Abbildung 4.18: Magnetisches Moment m von nanokristallinen Platin (Probe: *Pt-pur*) bei zeitlich aufeinanderfolgenden Anlegen der Beladungsspannungen $U=-450$ mV und $+1250$ mV (*chemischer Bereich*).

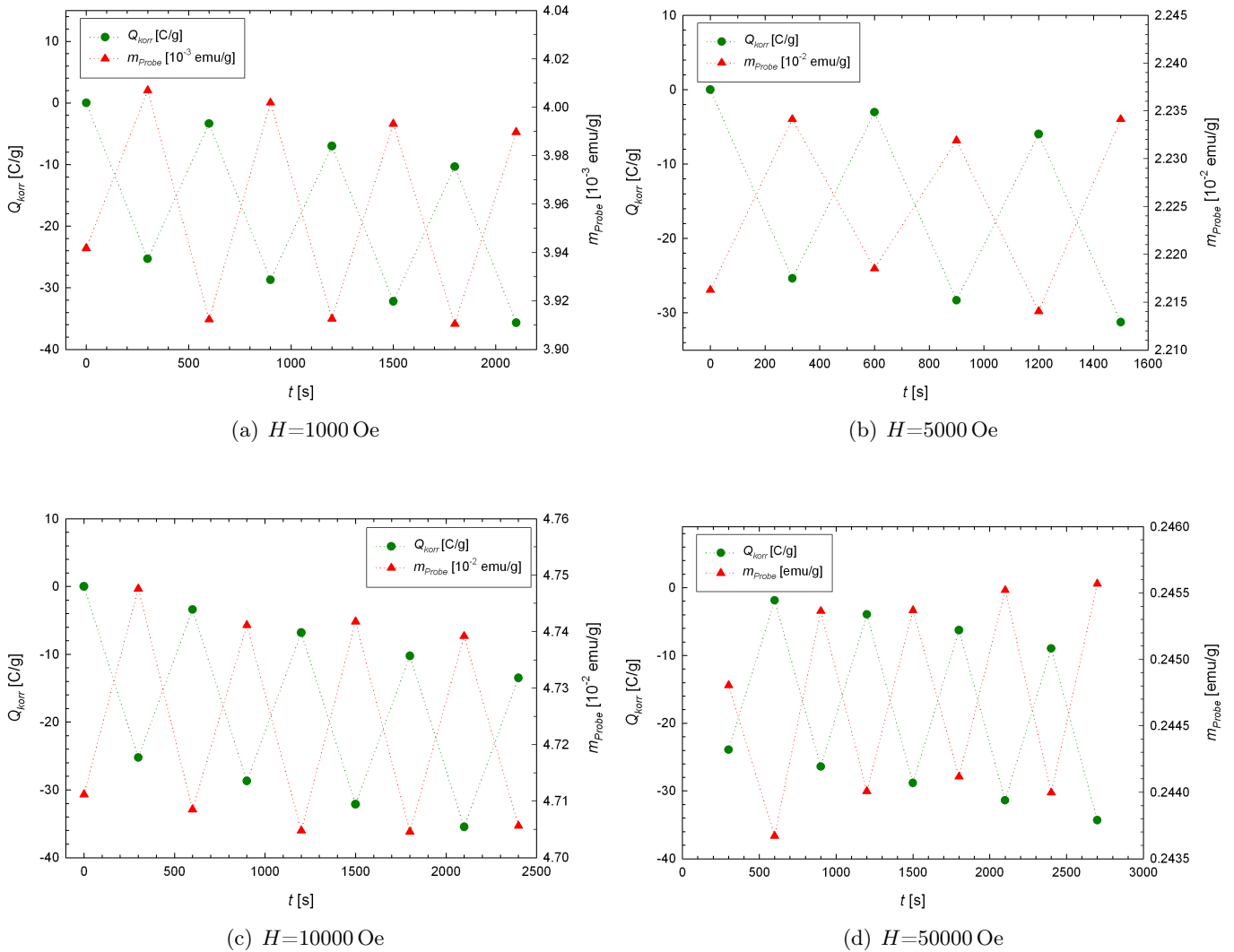


Abbildung 4.19: Magnetisches Moment m_{Probe} von nanokristallinen Platin (Probe: *Pt-pur*) und auf die Probe aufgebrauchte Ladung Q_{korr} bei zeitlich aufeinanderfolgenden Anlegen der Beladungsspannungen $U=-450$ mV und $+1250$ mV (*chemischer Bereich*). Bei m_{Probe} handelt es sich hierbei um das magnetische Moment der Probe unter Berücksichtigung der Korrektur des magnetischen Untergrundsignals der Messzelle.

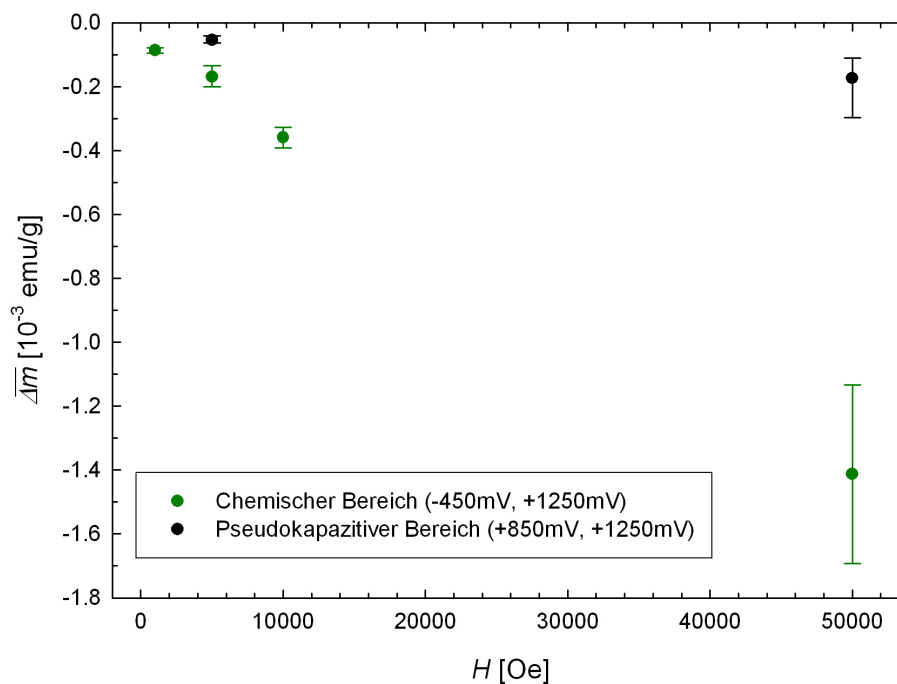


Abbildung 4.20: Abhängigkeit der mittleren Änderung des magnetisches Momentes $\overline{\Delta m}$ vom Magnetfeld H (Probe: *Pt-pur*).

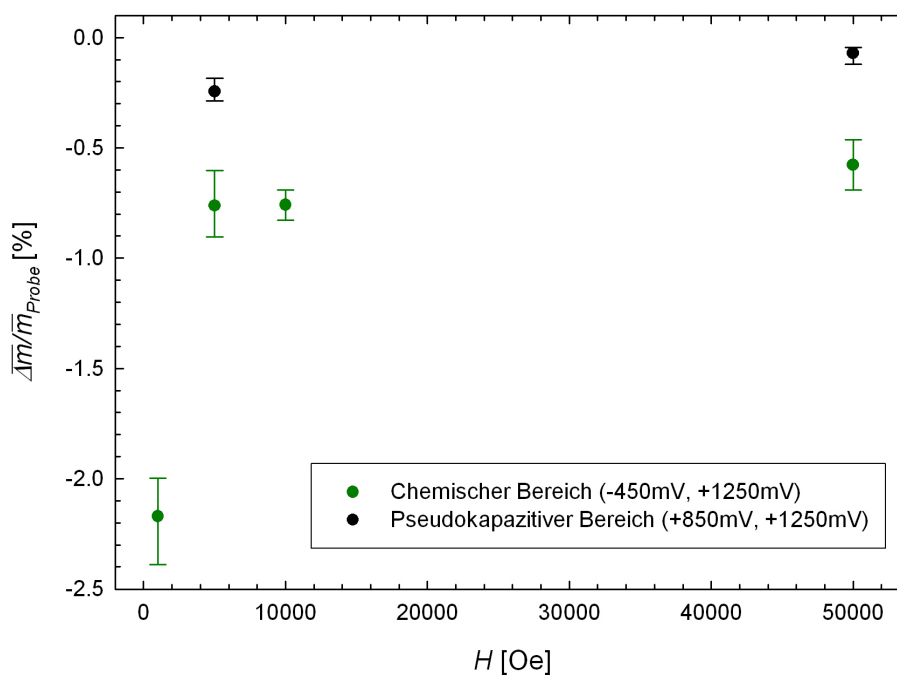


Abbildung 4.21: Abhängigkeit der mittleren relativen Änderung des magnetisches Momentes vom Magnetfeld H (Probe: *Pt-pur*).

als sich danach bei $U=+1250$ mV durch Adsorption wieder bildet. Gegen diese Vorstellung spricht allerdings, dass beim magnetischen Moment m keine Drift zu beobachten ist. Somit ist die Drift im *chemischen Bereich* vermutlich auch durch systematische Fehler bei der Leckstrombestimmung entstanden. Da im *chemischen Bereich* wesentlich mehr Zeit benötigt wird, bis die Beladungskurven vollkommen abgeklungen sind, als im *pseudokapazitiven Bereich*, sind die systematischen Fehler in diesem Bereich viel größer und somit auch die Drift stärker.

Abbildung 4.20 zeigt die bei den unterschiedlichen Feldern beobachtete mittlere Änderung des magnetischen Momentes. Die Änderung steigt im *chemischen Bereich* betragsmäßig beinahe linear mit dem Feld an. Die erzielten Änderungen betragen $\overline{\Delta m}=-1.7 \cdot 10^{-4}$ emu/g bei 5000 Oe und $\overline{\Delta m}=-1.4 \cdot 10^{-3}$ emu/g bei 50000 Oe. Sie sind somit zirka 3 bzw. 8 mal so groß als im *pseudokapazitiven Bereich*.

Die relative Änderung (Abb. 4.21) ist mit -2.17% bei 1000 Oe am größten. Sie nimmt mit steigendem Feld stark ab und liegt bei den höheren Feldern im Bereich von -0.76% bis -0.58%.

Aus den einzelnen in Abbildung 4.17 und 4.19 dargestellten Messreihen wurde der Mittelwert des magnetischen Momentes aufeinanderfolgender Messungen im selben Beladungszustand berechnet. Abbildung 4.22 zeigt die Abhängigkeit dieses Mittelwertes für den Beladungszustand $U=-450$ mV vom Magnetfeld H . Zur Bestimmung der Suszeptibilität wurde eine Ausgleichsgerade durch die Messpunkte gelegt, welche die Randbedingung $\overline{m}_{Probe}=0$ für

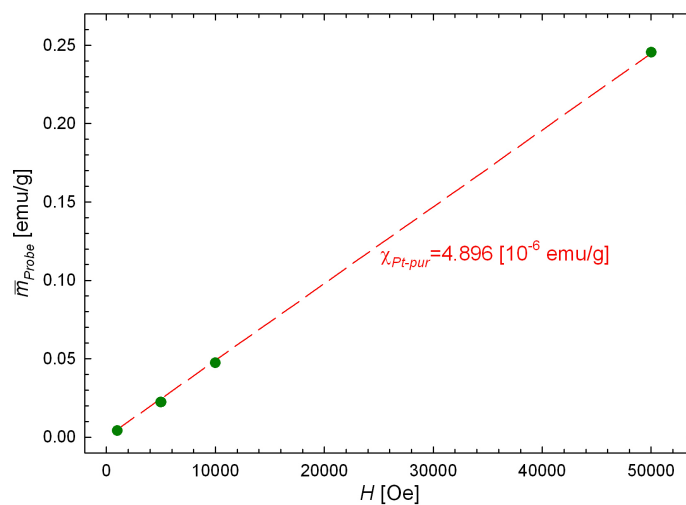


Abbildung 4.22: Abhängigkeit des Mittelwertes des magnetischen Momentes aufeinanderfolgender Messungen im Beladungszustand $U=-450$ mV vom Magnetfeld H . Bestimmung der Suszeptibilität mittels einer Ausgleichsgeraden (Probe: *Pt-pur*).

| Bereich | U [mV] | χ_{Pt-pur} [10^{-6} emu/g] |
|---------------------------|----------|------------------------------------|
| Chemischer Bereich | -450 | 4.896 |
| Chemischer Bereich | 1250 | 4.868 |
| Pseudokapazitiver Bereich | 1250 | 4.875 |
| Pseudokapazitiver Bereich | 850 | 4.878 |

Tabelle 4.5: Suszeptibilität χ_{Pt-pur} für die unterschiedlichen Beladungszustände der Probe *Pt-pur*.

$H=0$ erfüllt. Es ergab sich eine Suszeptibilität von $\chi_{Pt-pur}=4.896 \cdot 10^{-6}$ emu/g. Dieser Wert ist in etwa 10 mal so groß wie der Wert des Platin-Pulvers $\chi_{Pt-Pulver}=4.13 \cdot 10^{-7}$ emu/g (s. Kapitel 4.3.1). Diese Differenz kann mit dem schon in Kapitel 4.5 angesprochenen Ungenauigkeiten bei der Korrektur des Untergrundsignals der Messzelle erklärt werden: Das Signal des Platin-Pellets ist in etwa gleich groß wie das Untergrundsignal. Da sich die Untergrundsignale der einzelnen Messzellen unterscheiden, führt dies bei Platin zu einem großen Fehler bei der Berechnung des magnetischen Momentes der Probe m_{Probe} und somit auch zu einer Abweichung bei der Suszeptibilität χ_{Pt-pur} . Auf die gleiche Weise wurden auch die Suszeptibilitäten für die drei übrigen Beladungszustände bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 4.5 angeführt.

4.7 Durchstimbarkeit des magnetischen Momentes von Maghemit/Platin-Kompositen

4.7.1 Messergebnisse: Probe *MPt 1:3*

Bei der Maghemit/Platin-Kompositprobe mit dem Mischungsverhältnis 1:3 (Probe *MPt 1:3*) wurden bei den Messungen im SQUID-Magnetometer abwechselnd die Spannungen $U=+100$ mV und $U=+800$ mV angelegt. Diese Spannungen entsprechen dem *pseudokapazitiven Bereich 1* im Zyklovoltammogramm (s. Tabelle 4.4 und Abb. 4.11). Die bei diesen Spannungen nach einer Beladezeit von zirka 300 Sekunden auftretenden Leckströme waren sowohl bei positiver ($i_{leck} \approx -50 \mu\text{A}$), als auch bei negativer Beladung ($i_{leck} \approx -100 \mu\text{A}$) negativ. Die Messungen erfolgten bei vier unterschiedlichen Magnetfeldern (50 Oe, 500 Oe, 5000 Oe und 20000 Oe). Dabei ist aber anzumerken, dass die Messung bei 20000 Oe zwei Wochen später durchgeführt wurde als die andere Messungen, welche alle am selben Tag erfolgten. Da bei dieser Messung zum späteren Zeitpunkt auch andere Ergebnisse beobachtet wurden und damit auf Probenalterungseffekte hindeuten, werden die Ergebnisse der Messung bei 20000 Oe nicht in dieser Arbeit präsentiert.

Die Abbildungen 4.23 und 4.24 zeigen die Ergebnisse der Messungen. Es ist zu erkennen, dass es möglich war, das magnetische Moment durch Variation der Spannung zu verändern. Das magnetische Moment nimmt mit positiver Beladung ab. Der spannungsinduzierten Variation des magnetischen Momentes ist eine lineare Drift des magnetischen Momentes überlagert, welche mit zunehmendem Magnetfeld stärker wird.

In Abbildung 4.34 ist die Abhängigkeit des mittleren magnetischen Momentes des Probenpellets \overline{m}_{Probe} vom Magnetfeld H dargestellt. Die Mittelung erfolgte dabei über alle in Abbildung 4.24 bei einem bestimmten Magnetfeld H dargestellten Messpunkte. Zur besseren Vergleichbarkeit mit anderen Proben wurde das magnetische Moment in Abbildung 4.34 auf das magnetische Moment bei $H=5000$ Oe bezogen.

Die mittlere Änderung des magnetischen Momentes $\overline{\Delta m}$ nimmt betragsmäßig zuerst mit steigendem Magnetfeld zu und hat bei 500 Oe mit $\overline{\Delta m}=-2.1 \cdot 10^{-3}$ emu/g ein Maximum (s. Tab. 4.7). Bei 5000 Oe ist die Änderung nur noch halb so groß.

Die relative Änderung nimmt mit steigendem Magnetfeld betragsmäßig ab (Abb. 4.35). Die größte relative Änderung wurde mit -0.12 % bei 50 Oe erzielt. Bei 500 Oe beträgt sie nur noch -0.05 % und bei 5000 Oe sogar nur noch -0.01 %. Damit sind die erzielten relativen Änderungen zirka gleich groß, wie im *pseudokapazitiven Bereich* der Probe *Pt-pur* (Abb. 4.21).

4.7.2 Messergebnisse: Probe *MPt 1:1*

Bei der Maghemit/Platin-Kompositprobe mit dem Mischungsverhältnis 1:1 (Probe *MPt 1:1*) wurden die Spannung zwischen -1100 mV und +1100 mV variiert. Dies entspricht dem *chemischen Bereich Pt* im Zyklovoltammogramm (s. Tab. 4.4 und Abb. 4.11). Die Beladungszeit betrug 383 Sekunden, die Leckströme betragen durchschnittlich 100 μ A bei positiver Beladung und -100 μ A bei negativer Beladung.

Die Ergebnisse der Messungen bei vier verschiedenen Magnetfeldern (5 Oe, 50 Oe, 500 Oe und 5000 Oe) sind in den Abbildungen 4.25(a)–(d) bzw. 4.26(a)–(d) dargestellt. Bei den Messungen bei 500 Oe und 5000 Oe ist eine systematische Variation des magnetischen Momentes mit der angelegten Spannung zu erkennen; das magnetische Moment nimmt mit positiver Beladung ab. Der vierte Messpunkt in Abbildung 4.25(c) weicht vermutlich wegen schlechter Fitanpassung durch die Software des SQUID-Magnetometers vom systematischen

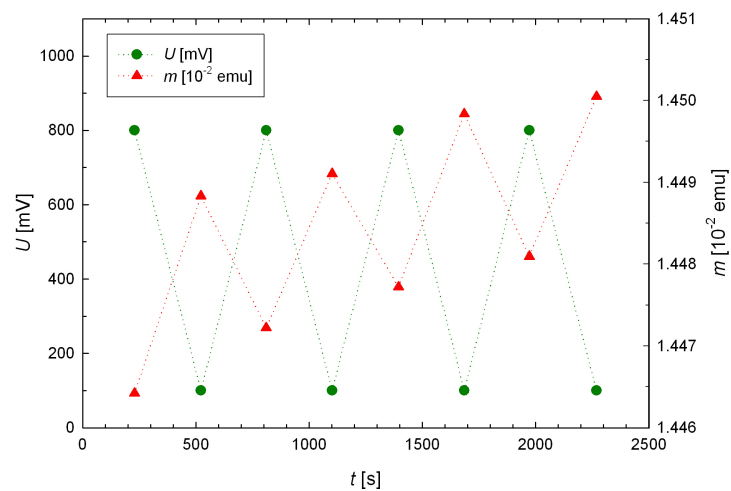
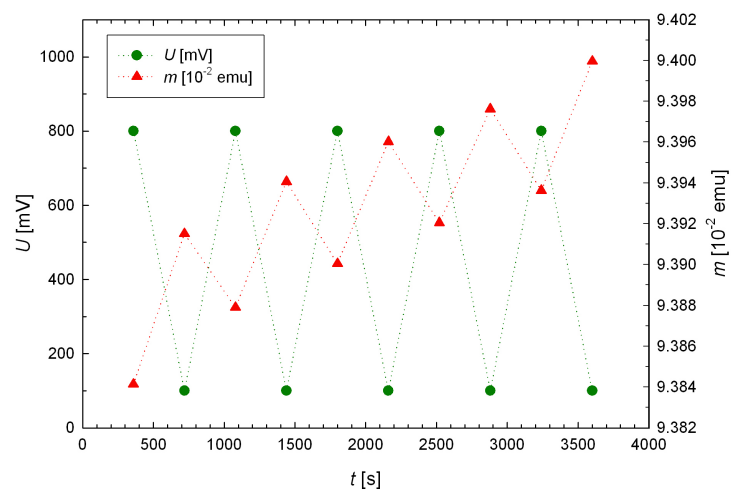
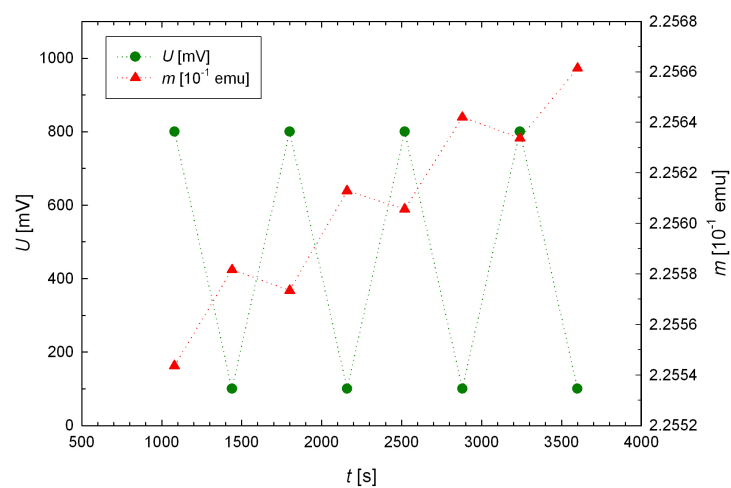
(a) $H=50$ Oe(b) $H=500$ Oe(c) $H=5000$ Oe

Abbildung 4.23: Magnetisches Moment m von nanokristallinen Maghemit/Platin-Komposit (Probe: MPt 1:3) bei zeitlich aufeinanderfolgenden Anlegen der Beladungsspannungen $U=+100$ mV und $+800$ mV (pseudokapazitiver Bereich 1).

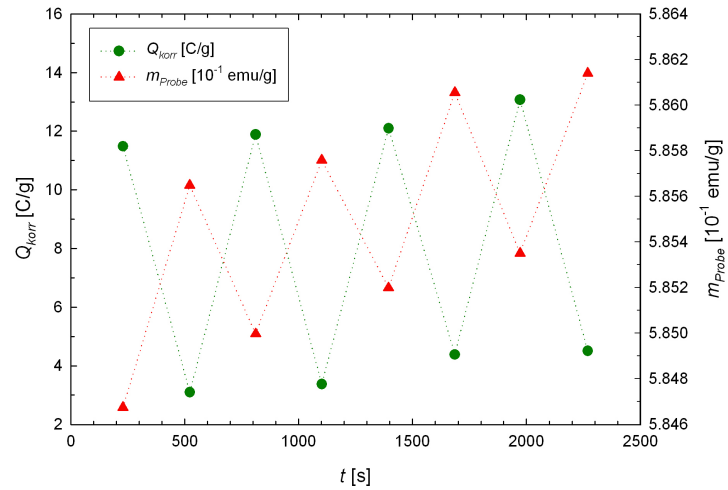
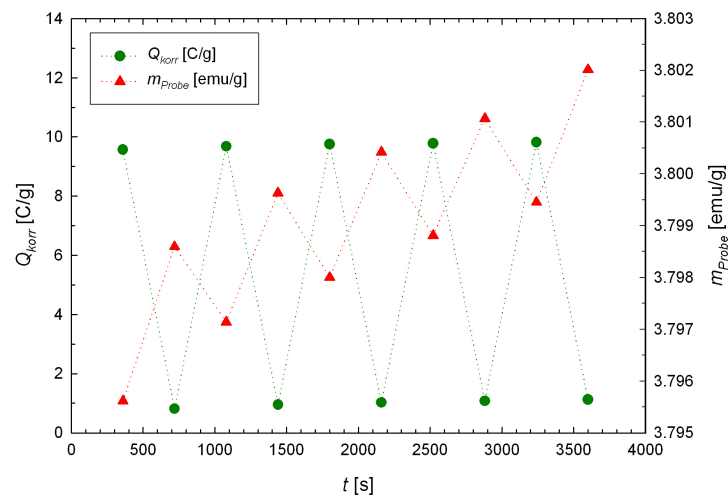
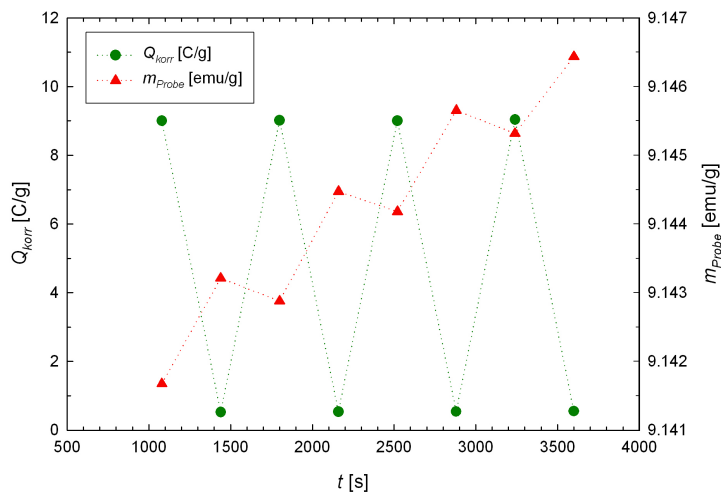

 (a) $H=50$ Oe

 (b) $H=500$ Oe

 (c) $H=5000$ Oe

Abbildung 4.24: Magnetisches Moment m_{Probe} von nanokristallinen Maghemit/Platin-Komposit (Probe: *MPt 1:3*) und auf die Probe aufgebrachte Ladung Q_{korr} bei zeitlich aufeinanderfolgenden Anlegen der Beladungsspannungen $U=+100$ mV und $+800$ mV (*pseudokapazitiver Bereich 1*). Bei m_{Probe} handelt es sich hierbei um das magnetische Moment der Probe unter Berücksichtigung der Korrektur des magnetischen Untergrundsignals der Messzelle.

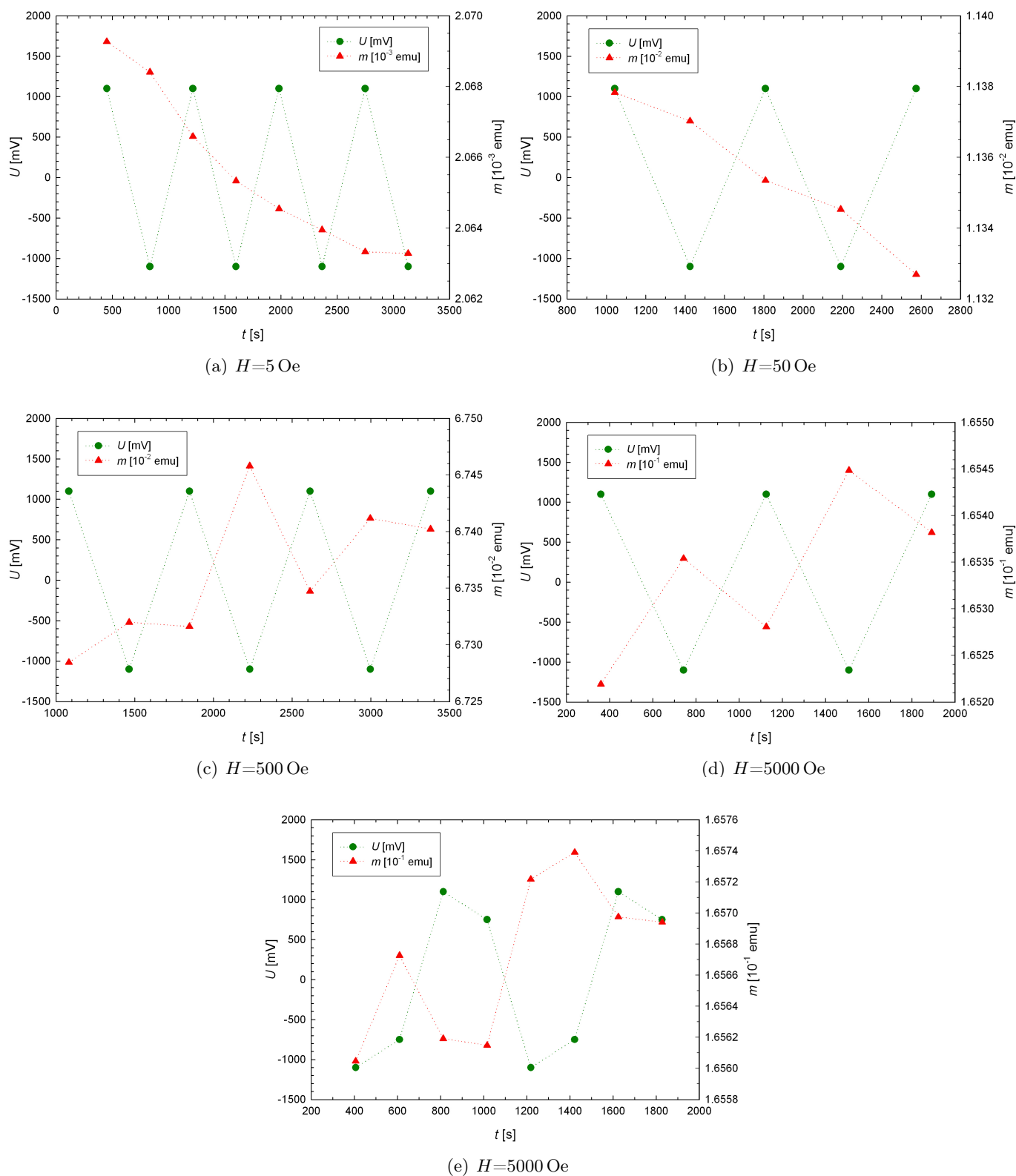


Abbildung 4.25: Magnetisches Moment m von nanokristallinen Maghemit/Platin-Komposit (Probe: *MPt 1:1*) bei zeitlich aufeinanderfolgenden Anlegen der Beladungsspannungen $U=-1100$ mV und $+1100$ mV (*chemischer Bereich Pt*) bzw. in (e) auch der Spannungen $U=\pm 750$ mV.

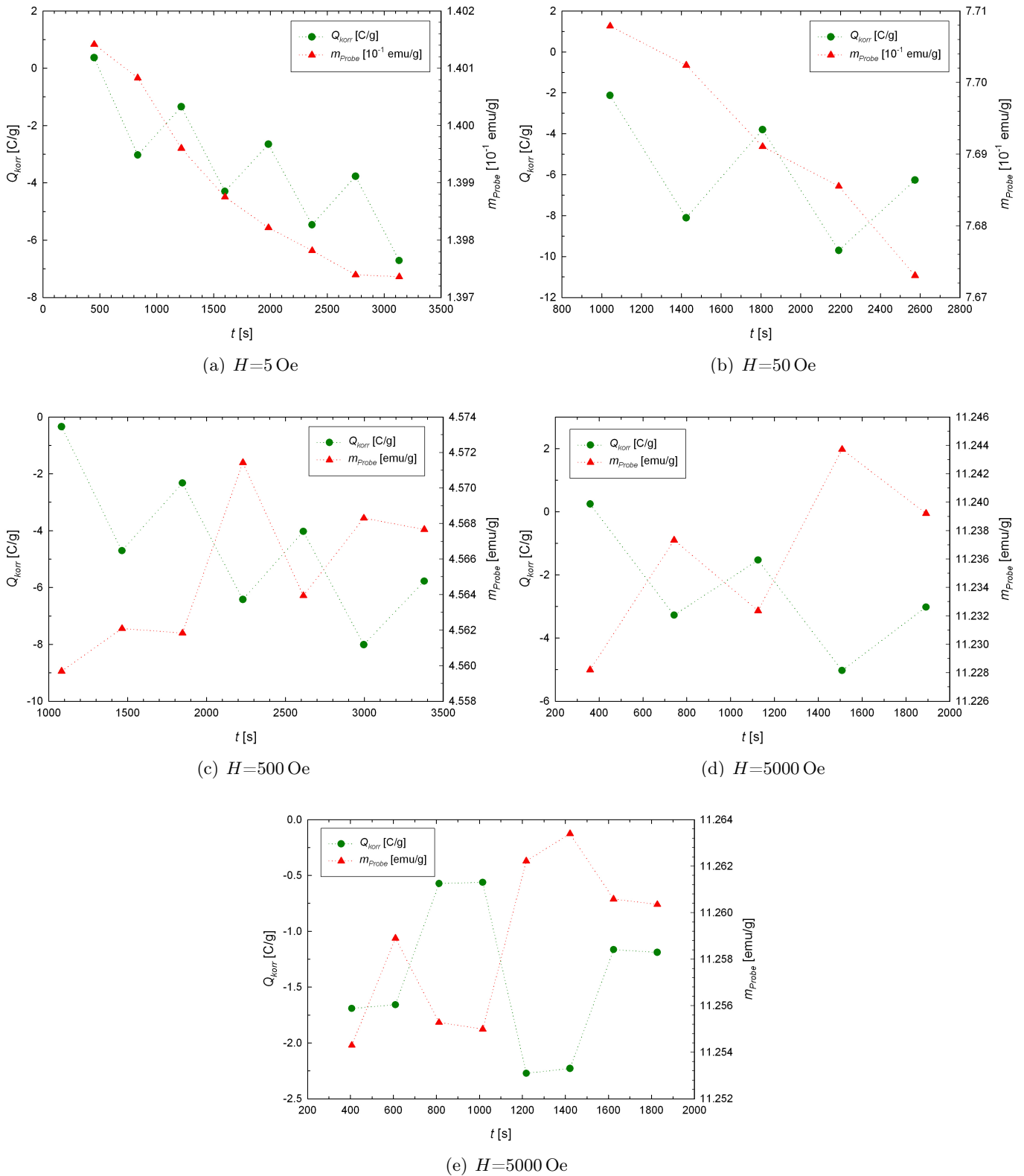


Abbildung 4.26: Magnetisches Moment m_{Probe} von nanokristallinen Maghemit/Platin-Komposit (Probe: *MPt 1:1*) und auf die Probe aufgebrachte Ladung Q_{korr} bei zeitlich aufeinanderfolgenden Anlegen der Beladungsspannungen $U=-1100$ mV und $+1100$ mV (*chemischer Bereich Pt*) bzw. in (e) auch der Spannungen $U=\pm 750$ mV. Bei m_{Probe} handelt es sich hierbei um das magnetische Moment der Probe unter Berücksichtigung der Korrektur des magnetischen Untergrundsignals der Messzelle.

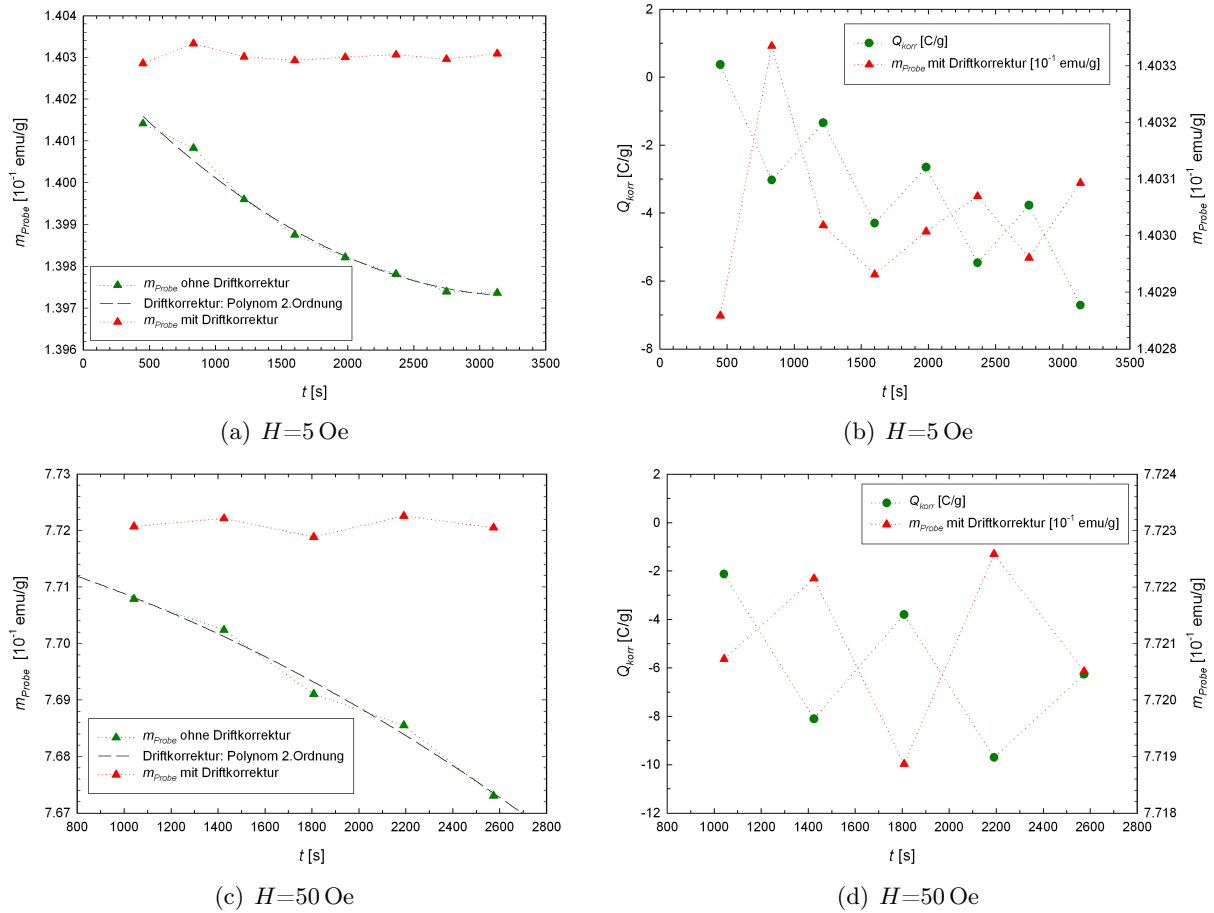


Abbildung 4.27: (a),(c) Korrektur der Drift des magnetischen Momentes der in den Abbildungen 4.26(a)–(b) dargestellten Messungen. Als Fitfunktion wurde ein Polynom 2.Ordnung verwendet. (b),(d) Driftkorrigiertes magnetisches Moment m_{Probe} und auf die Probe aufgebrachte Ladung Q_{korr} bei zeitlich aufeinanderfolgenden Anlegen der Beladungsspannungen $U=-1100$ mV und $+1100$ mV.

Verhalten ab und wurde deswegen bei der Bestimmung der mittleren Änderung $\overline{\Delta m}$ nicht berücksichtigt.

Bei 5 Oe und 50 Oe ist die Drift des magnetischen Momentes viel stärker als die spannungsinduzierte Variation. Um zu sehen ob die spannungsinduzierten Variation systematisch erfolgt, und um ihre Größe zu bestimmen, wurde für diese beiden Messungen die Drift mit Hilfe eines Fits korrigiert (Abb. 4.27). Dabei wurde als Fit-Funktion ein Polynom 2.Ordnung verwendet. Bei 50 Oe (Abb. 4.27(d)) ist nach der Driftkorrektur eine systematische Variation des magnetischen Momentes zu erkennen; auch hier nimmt das magnetische Moment mit positiver Beladung ab. Bei 5 Oe (Abb. 4.27(b)) hingegen ist keine Systematik zu erkennen. Dies kann daran liegen, dass die Drift nicht exakt durch ein Polynom 2.Ordnung beschrieben wird. Bei 50 Oe wurde die Größe der spannungsinduzierten Variation des magnetischen

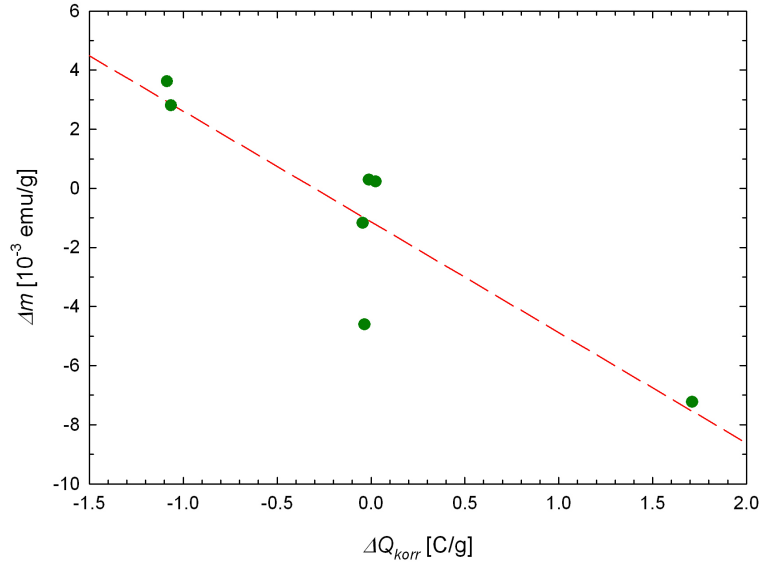


Abbildung 4.28: Änderung des magnetischen Momentes Δm in Abhängigkeit von der Ladung ΔQ_{korr} , die zwischen den in Abbildung 4.25(e) dargestellten Beladungsschritten aufgebracht wurde.

Momentes $\overline{\Delta m}$ aus den driftkorrigierten Daten in Abbildung 4.27(d) berechnet⁸.

Neben der Drift des magnetischen Momentes ist auch bei der auf die Probe aufgebrachten Ladung Q_{korr} eine Drift zu beobachten (Abb. 4.26). Eine solche negative Ladungsdrift wurde schon bei den Messungen im *chemischen Bereich* der Probe *Pt-pur* beobachtet (s. Seite 57). Diese Drift stammt vermutlich von systematischen Fehlern bei der Leckstrombestimmung.

Das mittlere magnetische Moment der Kompositelektrode \overline{m}_{Probe} , gemittelt über alle in Abbildung 4.26 dargestellten Messpunkte bei einem bestimmten Magnetfeld, zeigt den für einen Ferrimagnet typischen Anstieg mit dem Magnetfeld (Abb. 4.34). Die mittlere Änderung des magnetischen Momentes nimmt betragsmäßig mit steigendem Magnetfeld zu (Tab. 4.7). Sie beträgt $\overline{\Delta m} = -2.6 \cdot 10^{-4}$ emu/g bei 50 Oe, $\overline{\Delta m} = -1.9 \cdot 10^{-3}$ emu/g bei 500 Oe und $\overline{\Delta m} = -7.5 \cdot 10^{-3}$ emu/g bei 5000 Oe. Auch die relative Änderung nimmt mit steigendem Magnetfeld leicht zu (Abb. 4.35). Die maximale relative Änderung, welche bei 5000 Oe auftritt, beträgt -0.067 %.

Zusätzlich zu den Messungen bei denen die Spannung zwischen zwei Werten (± 1100 mV) variiert wurde, wurde bei dieser Probe auch noch eine Messung durchgeführt, bei der die Span-

⁸ Wenn nicht anders angemerkt, erfolgte die Berechnung der mittleren Änderung $\overline{\Delta m}$ des magnetischen Momentes direkt aus den Messdaten, ohne vorherige Korrektur der Drift. In den meisten Fällen, bei denen die Drift kleiner ist als die spannungsinduzierte Variation, ist die Drift beinahe linear. Somit mittelt sich die Drift bei der Berechnung von $\overline{\Delta m}$ heraus, wenn gleich viele Änderungen des magnetischen Momentes in jede Richtung berücksichtigt werden. Dadurch unterscheiden sich die vor der Driftkorrektur berechneten Änderungen $\overline{\Delta m}$ nicht von jenen die erst nach der Driftkorrektur berechnet wurden.

nung mit einem Zwischenschritt (± 750 mV) verändert wurde (Abb. 4.25(e) bzw. 4.26(e)). Die Beladezeit betrug bei dieser Messung 203 Sekunden. Die Änderung des magnetischen Momentes bei den einzelnen Beladungsschritten Δm ist in Abbildung 4.28 in Abhängigkeit der aufgebrauchten Ladung ΔQ_{korrr} dargestellt. Es ist ein linearer Zusammenhang zu erkennen. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt $-3.75 \cdot 10^{-3}$ emu/C.

4.7.3 Messergebnisse: Probe *MPt2 1:3*

Bei der Probe *MPt2 1:3* erfolgten die Messungen zur Durchstimmpbarkeit des magnetischen Momentes im *pseudokapazitiven Bereich 2* und im *chemischen Bereich Pt & γ -Fe₂O₃* des Zyklovoltammogrammes (s. Tab. 4.4 und Abb. 4.11).

4.7.3.1 *Pseudokapazitiver Bereich 2*

Bei den Messungen im *pseudokapazitiven Bereich 2* wurde die an die Zelle angelegte Spannung entweder in einem Schritt oder in 100 mV-Schritten, zwischen +850 mV und +1250 mV, verändert (Abb. 4.29). Die Beladezeit betrug im Normalfall 300 s, bei der Messung in Abbildung 4.29(e) waren es nur 180 s. Der durchschnittliche Leckstrom betrug $i_{\text{leck}} \approx -50 \mu\text{A}$ bei +850 mV und $i_{\text{leck}} \approx 120 \mu\text{A}$ bei +1250 mV.

Die Abbildungen 4.29(b)–(c) bzw. 4.30(b)–(c) zeigen Messungen bei 500 Oe und 5000 Oe, bei denen die Spannung in einem Schritt zwischen +850 mV und +1250 mV geändert wurde. Es ist eine systematische Veränderung des magnetischen Momentes mit der Spannung zu erkennen; das magnetische Moment nimmt bei positiver Beladung ab und bei negativer Beladung zu.

Bei der Messung bei $H=50$ Oe (Abb. 4.29(a)) wurde die Spannung zuerst in nur einem Schritt zwischen +850 mV und +1250 mV verändert. Danach erfolgte eine Änderung von +850 mV auf +1250 mV, und zurück, in 100 mV-Schritten. Das magnetische Moment zeigt sowohl bei den großen als auch bei den kleinen Spannungsschritten eine systematische Variation. Bei $H=50000$ Oe (Abb. 4.29(f) bzw. 4.30(f)) konnte nur andeutungsweise eine systematische Durchstimmpbarkeit des magnetischen Momentes beobachtet werden.

Die bei den unterschiedlichen Magnetfeldern erzielten mittleren Änderungen $\overline{\Delta m}$ des magnetischen Momentes sind in Tabelle 4.7 (S. 80) angeführt. Die angegebenen Änderungen stammen von den Messungen, bei denen die Spannung in nur einem Schritt zwischen +850 mV und +1250 mV geändert wurde. Es ist betragsmäßig ein Anstieg der Änderung mit

zunehmendem Magnetfeld zu erkennen. Bei 50000 Oe konnte allerdings keine systematische Veränderlichkeit des magnetischen Momentes beobachtet werden. Die relative Änderung (Abb. 4.35) ist bei 50 Oe mit -0.32 % betragsmäßig am größten und nimmt mit zunehmendem Magnetfeld ab.

Nun soll die Messung bei $H=50$ Oe (Abb. 4.29(a)) noch einmal detaillierter betrachtet werden: Bei den ersten beiden 100 mV-Schritten ist nur eine kleine Änderung des magnetischen Momentes zu erkennen. Betrachtet man die Änderung der auf die Probe aufgebrauchten Ladung bei diesen Schritten (Abb. 4.30(a)), ist auch diese etwas geringer als bei den folgenden Schritten. Bei den 100 mV-Schritten zurück von +1250 mV zu +850 mV wird die Änderung des magnetischen Momentes bei jedem Schritt etwas geringer. Insgesamt ist die bei den vier 100 mV-Schritten beobachtete Änderung des magnetischen Momentes zirka gleich groß wie die Änderungen bei nur einem 400 mV-Schritt. In Abbildung 4.31(a) ist die Änderung des magnetischen Momentes bei den einzelnen Beladungsschritten Δm in Abhängigkeit der bei den entsprechenden Beladungsschritt auf die Probe aufgebrauchten Ladung ΔQ_{korrr} dargestellt. Es ist ein linearer Zusammenhang zu erkennen. Die Steigung der Ausgleichsgerade beträgt $-8.76 \cdot 10^{-6}$ emu/C.

Bei 5000 Oe wurden zusätzlich zu der in Abbildung 4.29(c) dargestellten Messung noch zwei weitere Messungen durchgeführt, bei denen die Spannung nun in 100 mV-Schritten verändert wurde. Bei der ersten dieser Messungen (Abb. 4.29(d) bzw. 4.30(d)) zeigte das magnetische Moment nicht bei allen Messpunkten das erwartete Verhalten - bei den letzten drei Messpunkten wurde wieder ein Anstieg des magnetischen Momentes erwartet, es ist aber abgesunken. Auffällig an diesen Messwerten ist, dass das magnetische Moment bei zwei aufeinanderfolgenden Messpunkten exakt gleich groß ist (bei Messwerten mit 8 Kommastellen). Dies legt die Vermutung nahe, dass das unerwartete Verhalten der letzten drei Messpunkte möglicherweise durch einen Fehler beim SQUID-Magnetometer bzw. der dazugehörigen Software (Fitanpassung etc.) zustande kam. Deswegen wurde die Messung ein weiteres mal durchgeführt (Abb. 4.29(e) bzw. 4.30(e)). Die Änderungen des magnetischen Momentes erfolgten bei dieser Messung alle in die erwartete Richtung. Bei den vier 100 mV Schritten von +850 mV zu +1250 mV beträgt die Gesamtänderung $\Delta m = -2.2 \cdot 10^{-4}$ emu/g und ist somit fast gleich groß wie die mittlere Änderung bei nur einem Spannungsschritt (Abb. 4.29(c)), welche $\overline{\Delta m} = -2.4 \cdot 10^{-4}$ emu/g beträgt. In Abbildung 4.31(b) ist die Änderung des magnetischen Momentes Δm in Abhängigkeit der aufgebrauchten Ladung ΔQ_{korrr} für alle drei Messungen bei 5000 Oe (Abb. 4.30(c)-(e)) dargestellt (Die oben genannten letzten drei

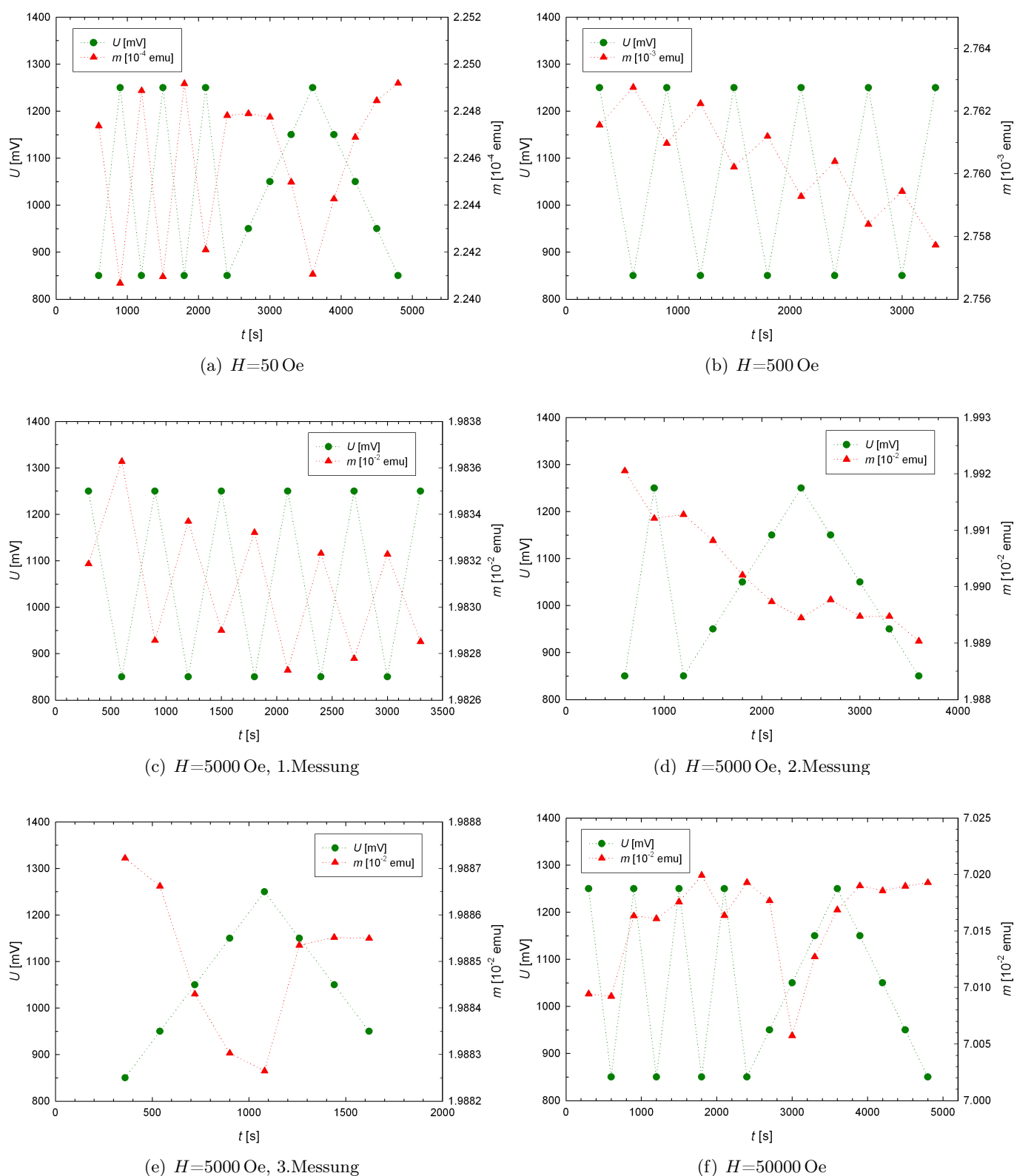


Abbildung 4.29: Magnetisches Moment m von nanokristallinen Maghemit/Platin-Komposit (Probe: *MPT2 1:3*) bei zeitlich aufeinanderfolgenden Anlegen von Beladungsspannungen im Bereich von $U=+850$ mV bis $+1250$ mV (*pseudokapazitiver Bereich 2*).

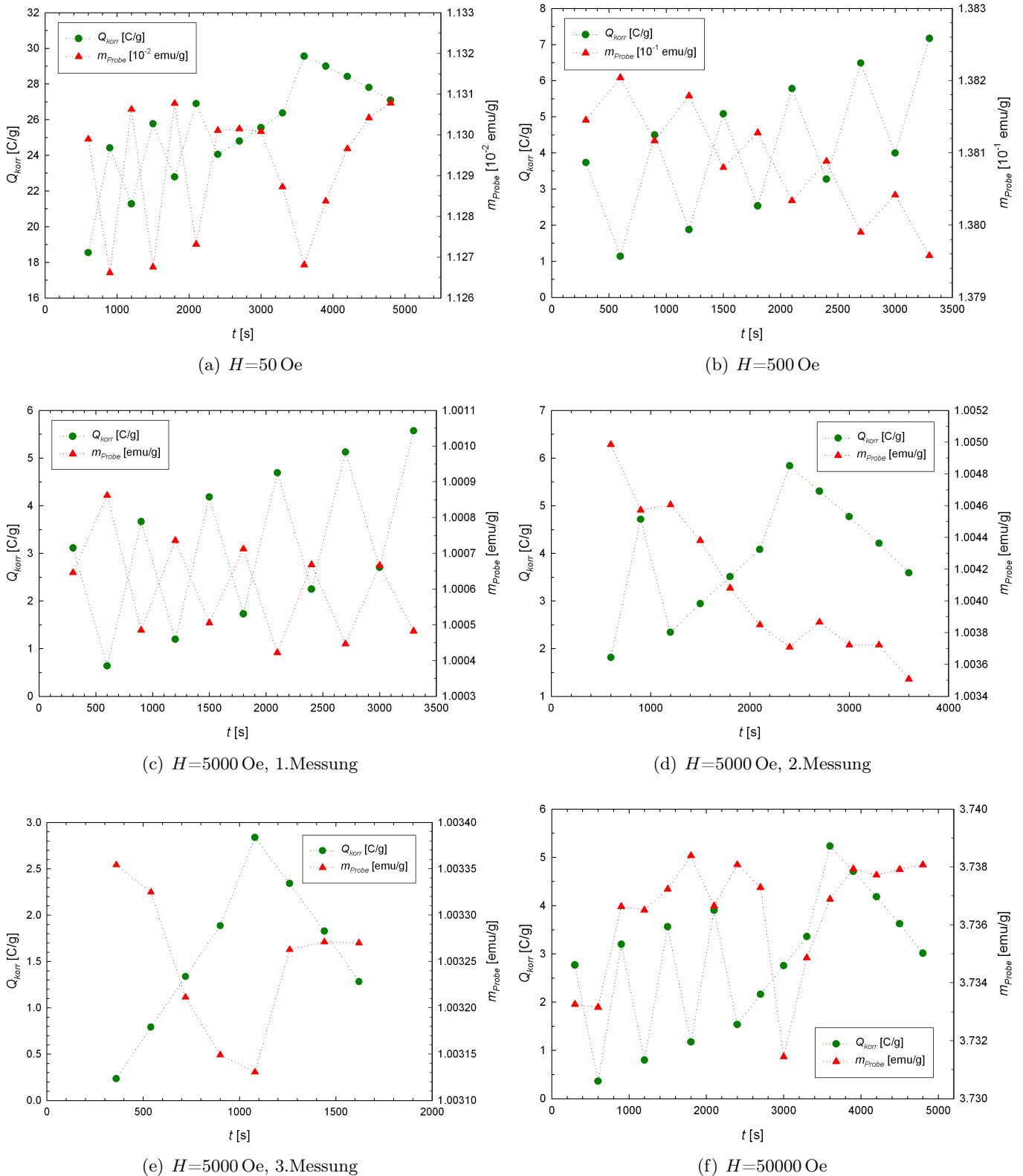


Abbildung 4.30: Magnetisches Moment m_{Probe} von nanokristallinen Maghemit/Platin-Komposit (Probe: *MPt2 1:3*) und auf die Probe aufgebrachte Ladung Q_{korr} bei zeitlich aufeinanderfolgenden Anlegen von Beladungsspannungen im Bereich von $U=+850$ mV bis $+1250$ mV (*pseudokapazitiver Bereich 2*). Bei m_{Probe} handelt es sich hierbei um das magnetische Moment der Probe unter Berücksichtigung der Korrektur des magnetischen Untergrundsignals der Messzelle.

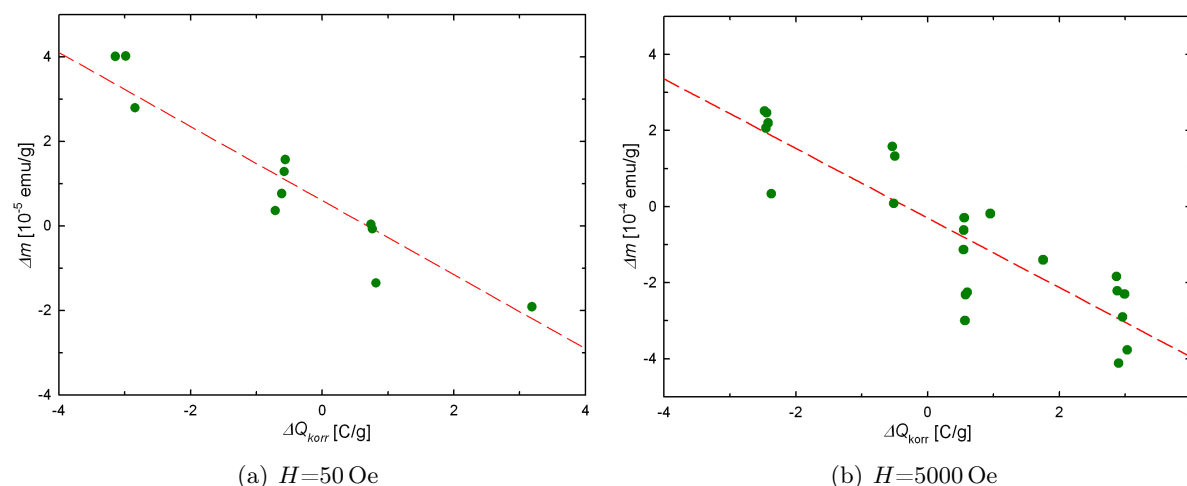


Abbildung 4.31: Änderung des magnetischen Momentes Δm in Abhängigkeit von der Ladung ΔQ_{korr} , die zwischen den in den Abbildungen 4.30(a) bzw. 4.30(c)-(e) dargestellten Beladungsschritten aufgebracht wurde.

Messpunkte der 2. Messung fehlen bei dieser Darstellung). Auch hier ist, wie schon bei der Messung bei 50 Oe, ein linearer Zusammenhang zu erkennen. Die Steigung der Ausgleichsgerade beträgt $-8.96 \cdot 10^{-5}$ emu/C und ist somit um zirka eine Größenordnung größer als jene bei 50 Oe.

4.7.3.2 Chemischer Bereich Pt & γ - Fe_2O_3

Im *chemischen Bereich Pt & γ - Fe_2O_3* wurde die Spannung in nur einem Schritt zwischen -850 mV und +850 mV verändert. Die Beladezeit betrug 300 Sekunden, die durchschnittlichen Leckströme betragen $i_{leck} \approx -75 \mu A$ bei -850 mV und $i_{leck} \approx -50 \mu A$ bei +850 mV.

Die Messungen erfolgten bei fünf unterschiedlichen Magnetfeldern (5 Oe, 50 Oe, 500 Oe, 5000 Oe und 50000 Oe) und es konnte bei allen Feldern eine reversible Änderung des magnetischen Momentes beobachtet werden (Abb. 4.32 bzw. 4.33) - auch hier kommt es mit positiver Beladung zu einer Verringerung des magnetischen Momentes. Weiters tritt bei allen Feldern eine positive Drift des magnetischen Momentes auf. Betrachtet man die auf dem Pellet aufgebrachte Ladung Q_{korr} (Abb. 4.33), ist eine negative Drift zu erkennen. Da die Ladungsdrift und die Drift des magnetischen Momentes in entgegengesetzte Richtung laufen, kann hier nicht ausgeschlossen werden, dass die Ladungsdrift durch nur teilweise reversible ablaufende elektrochemische Prozesse zustande kam.

Die mittlere Änderung $\overline{\Delta m}$ nimmt im *chemischen Bereich Pt & γ - Fe_2O_3* mit dem Magnet-

| $H[\text{Oe}]$ | Pseudokapazitiver Bereich 2 | Chemischer Bereich Pt & $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
|----------------|------------------------------------|--|
| 5 | - | $-9.53 \cdot 10^{-6}$ |
| 50 | $-8.76 \cdot 10^{-6}$ | $-2.66 \cdot 10^{-5}$ |
| 500 | $-2.54 \cdot 10^{-5}$ | $-2.85 \cdot 10^{-4}$ |
| 5000 | $-8.96 \cdot 10^{-5}$ | $-1.16 \cdot 10^{-3}$ |
| 50000 | - | $-8.61 \cdot 10^{-3}$ |

Tabelle 4.6: Ladungskoeffizienten $\frac{\Delta m}{\Delta Q_{\text{korr}}} \left[\frac{\text{emu}}{\text{C}} \right]$ bestimmt durch Ausgleichsgeraden der Form wie in Abbildung 4.31.

feld betragsmäßig zu (s. Tab. 4.7). Die Änderungen im *chemischen Bereich Pt & $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$* sind um 1-2 Größenordnungen größer als jene im *pseudokapazitiven Bereich 2*. Der Unterschied zwischen den in den beiden Bereichen erzielten Änderungen nimmt mit steigendem Magnetfeld zu.

Abbildung 4.35 zeigt die Abhängigkeit der relativen Änderung des magnetischen Momentes vom Magnetfeld. Die größte relative Änderung des magnetischen Momentes trat mit -10.4 % bei 50000 Oe auf, aber auch jene bei 5 Oe ist mit -10.2 % nicht wesentlich kleiner.

Für einen weiteren Vergleich zwischen den Messergebnissen im *chemischen* und *pseudokapazitiven Bereich*, wurde für den *chemischen Bereich Pt & $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$* die Änderung des magnetischen Momentes in Abhängigkeit der aufgebrachten Ladung ΔQ_{korr} in Analogie zum *pseudokapazitiven Bereich 2* (Abb. 4.31) bestimmt. Für den *chemischen Bereich Pt & $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$* wurde, sowie es für den *pseudokapazitiven Bereich 2* der Fall war, eine lineare Abhängigkeit zwischen Δm und ΔQ_{korr} angenommen. Die so erhaltenen Ladungskoeffizienten $\frac{\Delta m}{\Delta Q_{\text{korr}}}$ sind in Tabelle 4.6 angeführt. Die Ladungskoeffizienten im *chemischen Bereich Pt & $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$* sind deutlich größer als jene im *pseudokapazitiven Bereich 2*. Es ist somit im *chemischen Bereich Pt & $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$* viel weniger Ladung notwendig, um das magnetische Moment im gleichen Ausmaß zu ändern, als im *pseudokapazitiven Bereich 2*.

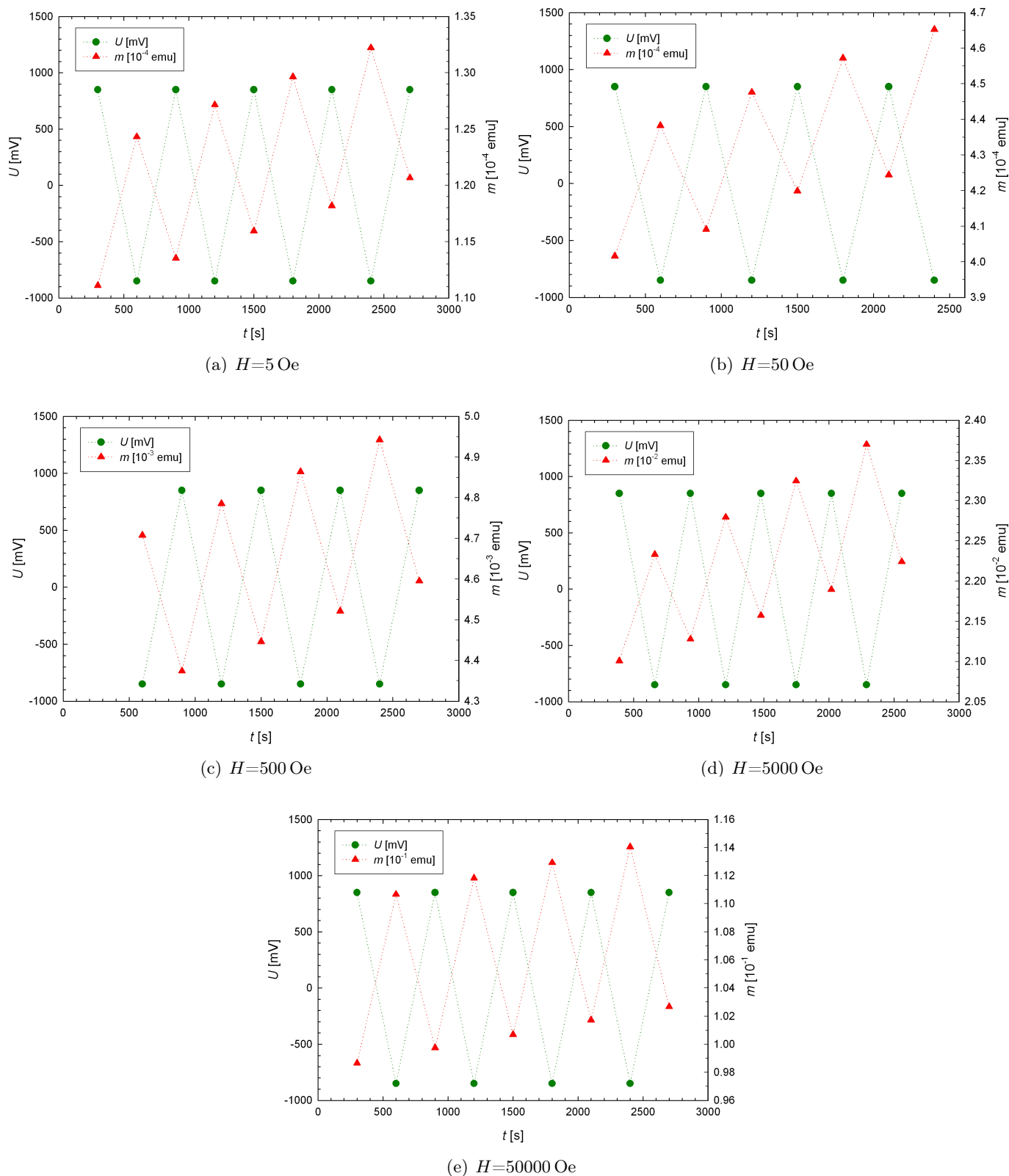


Abbildung 4.32: Magnetisches Moment m von nanokristallinen Maghemit/Platin-Komposit (Probe: $MPt2$ 1:3) bei zeitlich aufeinanderfolgenden Anlegen der Beladungsspannungen $U=-850$ mV und $+850$ mV (*chemischer Bereich Pt & γ - Fe_2O_3*).

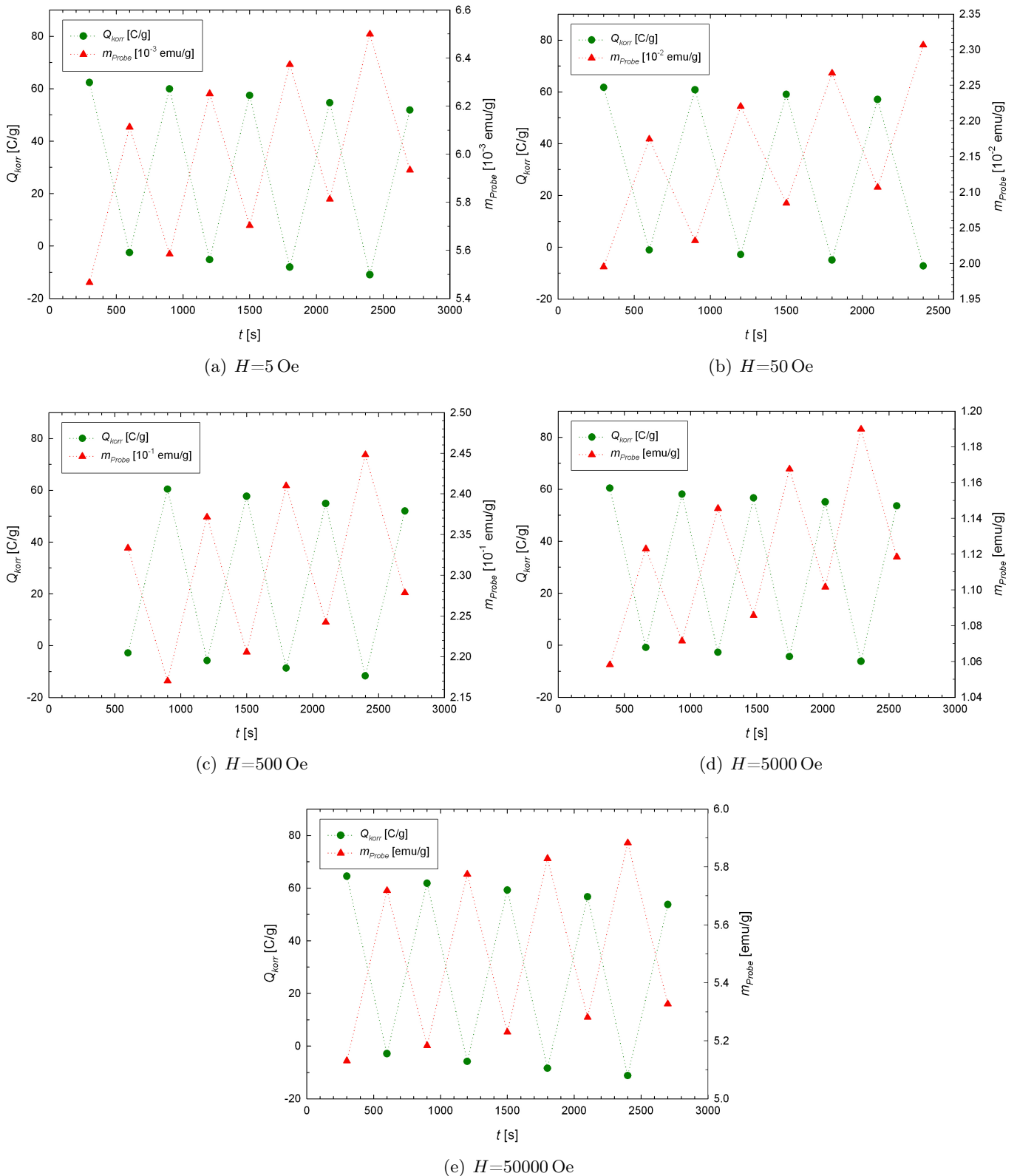


Abbildung 4.33: Magnetisches Moment m_{Probe} von nanokristallinen Maghemit/Platin-Komposit (Probe: MPt_2 1:3) und auf die Probe aufgebrachte Ladung Q_{korr} bei zeitlich aufeinanderfolgenden Anlegen der Beladungsspannungen $U=-850$ mV und $+850$ mV (*chemischer Bereich Pt & γ - Fe_2O_3*). Bei m_{Probe} handelt es sich hierbei um das magnetische Moment der Probe unter Berücksichtigung der Korrektur des magnetischen Untergrundsignals der Messzelle.

4.7.4 Vergleich der Messergebnisse der drei Maghemit/Platin-Kompositproben

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen an den drei Maghemit/Platin-Kompositproben (*MPt 1:3*, *MPt 1:1* und *MPt2 1:3*) miteinander verglichen. Alle bei diesen Proben erhaltenen Messergebnisse sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Abbildung 4.34 zeigt das mittlere magnetische Moment der Proben, gemittelt über die verschiedenen Beladungszustände, in Abhängigkeit vom Magnetfeld H . Zur besseren Vergleichbarkeit wurde das magnetische Moment in dieser Abbildung auf das magnetische Moment bei $H=5000$ Oe bezogen. Dadurch spielen die in Kapitel 4.1 erwähnten experimentellen Ungenauigkeiten bezüglich der Probenmasse und des tatsächlichen Maghemitanteils keine Rolle. Zum Vergleich ist auch die Magnetisierungskurve des reinen Maghemitpulvers aus Kapitel 4.3.2 dargestellt. Der Verlauf der magnetischen Momente der Proben *MPt 1:3* und *MPt 1:1* zeigt eine gut Übereinstimmung mit der Pulvermessung. Bei der Probe *MPt2 1:3* ist hingegen ein von der Pulvermessung abweichender Anstieg des magnetischen Momentes mit dem Magnetfeld zu beobachten. Dieser unterschiedliche Anstieg ist vermutlich ein Zeichen dafür, dass sich diese Probe in ihrer Zusammensetzung von den übrigen Proben unterscheidet. Eine unterschiedliche Zusammensetzung kann damit erklärt werden, dass diese Probe nicht nur bei den SQUID-Messungen sondern auch bei der elektrochemischen Vorcharakterisierung in Spannungsbereichen untersucht wurde, in denen es zu chemischen

| Probe | Bereich | H [Oe] | \bar{m}_{Probe} [emu/g] | $\Delta\bar{m}$ [10^{-3} emu/g] | $\frac{\Delta\bar{m}}{\bar{m}_{Probe}}$ [%] |
|-----------------|---|----------|---------------------------|------------------------------------|---|
| MPt 1:3 | <i>Pseudokapazitiver Bereich 1</i> (Abb. 4.24) | 50 | 0.586 | -0.720 | -0.123 |
| | | 500 | 3.799 | -2.057 | -0.054 |
| | | 5000 | 9.144 | -0.926 | -0.010 |
| MPt 1:1 | <i>Chemischer Bereich Pt</i> (Abb. 4.26) | 5 | 0.140 | - | - |
| | | 50 | 0.769 | -0.264 | -0.034 |
| | | 500 | 4.564 | -1.918 | -0.042 |
| | | 5000 | 11.236 | -7.493 | -0.067 |
| MPt2 1:3 | <i>Pseudokapazitiver Bereich 2</i> (Abb. 4.30) | 50 | 0.011 | -0.036 | -0.316 |
| | | 500 | 0.138 | -0.074 | -0.053 |
| | | 5000 | 1.001 | -0.244 | -0.024 |
| | | 50000 | 3.736 | - | - |
| MPt2 1:3 | <i>Chemischer Bereich Pt & γ-Fe₂O₃</i> (Abb. 4.33) | 5 | 0.006 | -0.609 | -10.200 |
| | | 50 | 0.021 | -1.694 | -7.883 |
| | | 500 | 0.231 | -18.575 | -8.049 |
| | | 5000 | 1.118 | -69.711 | -6.235 |
| | | 50000 | 5.484 | -570.608 | -10.404 |

Tabelle 4.7: Zusammenfassung der bei den unterschiedlichen Maghemit/Platin-Kompositproben erhaltenen Messergebnisse.

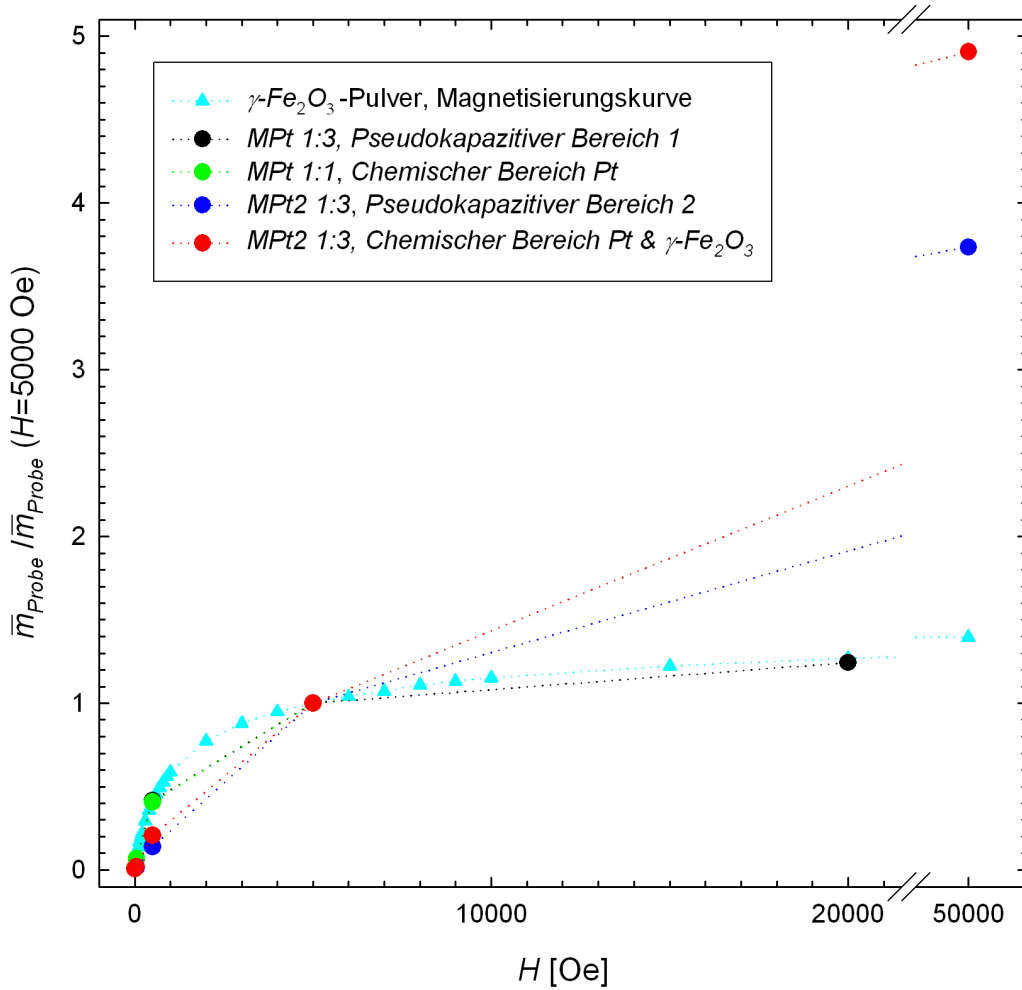


Abbildung 4.34: Mittleres magnetischen Moment \bar{m}_{Probe} , gemittelt über die verschiedenen Beladungszustände, für die unterschiedlichen Maghemit/Platin-Kompositproben in Abhängigkeit vom Magnetfeld H . Zum Vergleich ist auch die Magnetisierungskurve des Maghemitpulvers aus Abbildung 4.4 eingezeichnet. Das magnetische Moment ist auf das jeweilige magnetische Moment bei $H=5000$ Oe bezogen.

Umwandlungen an der Oberflächenschicht der Maghemitteilchen kommt. Dadurch besteht die Oberflächenschicht dieser Probe, im Gegensatz zu den anderen Proben, vermutlich auch zum Teil aus Magnetit und nicht nur aus Feroxyhyt, was zu einem unterschiedlichen Anstieg des magnetischen Momentes mit dem Magnetfeld führt. Weiters ist in Abbildung 4.34 ein Unterschied zwischen den magnetischen Momenten der Probe MPt2 1:3 im *pseudokapazitiven Bereich 2* und im *chemischen Bereich Pt & $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$* zu erkennen. Dieser Unterschied entstand vermutlich durch Hystereseeffekte⁹ und durch die starke Drift des magnetischen Momentes im *chemischen Bereich Pt & $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$* .

⁹ Die Messungen im *chemischen Bereich Pt & $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$* erfolgten nach jenen im *pseudokapazitiven Bereich 2*. Dadurch war die Probe bei diesen Messungen bereits aufmagnetisiert.

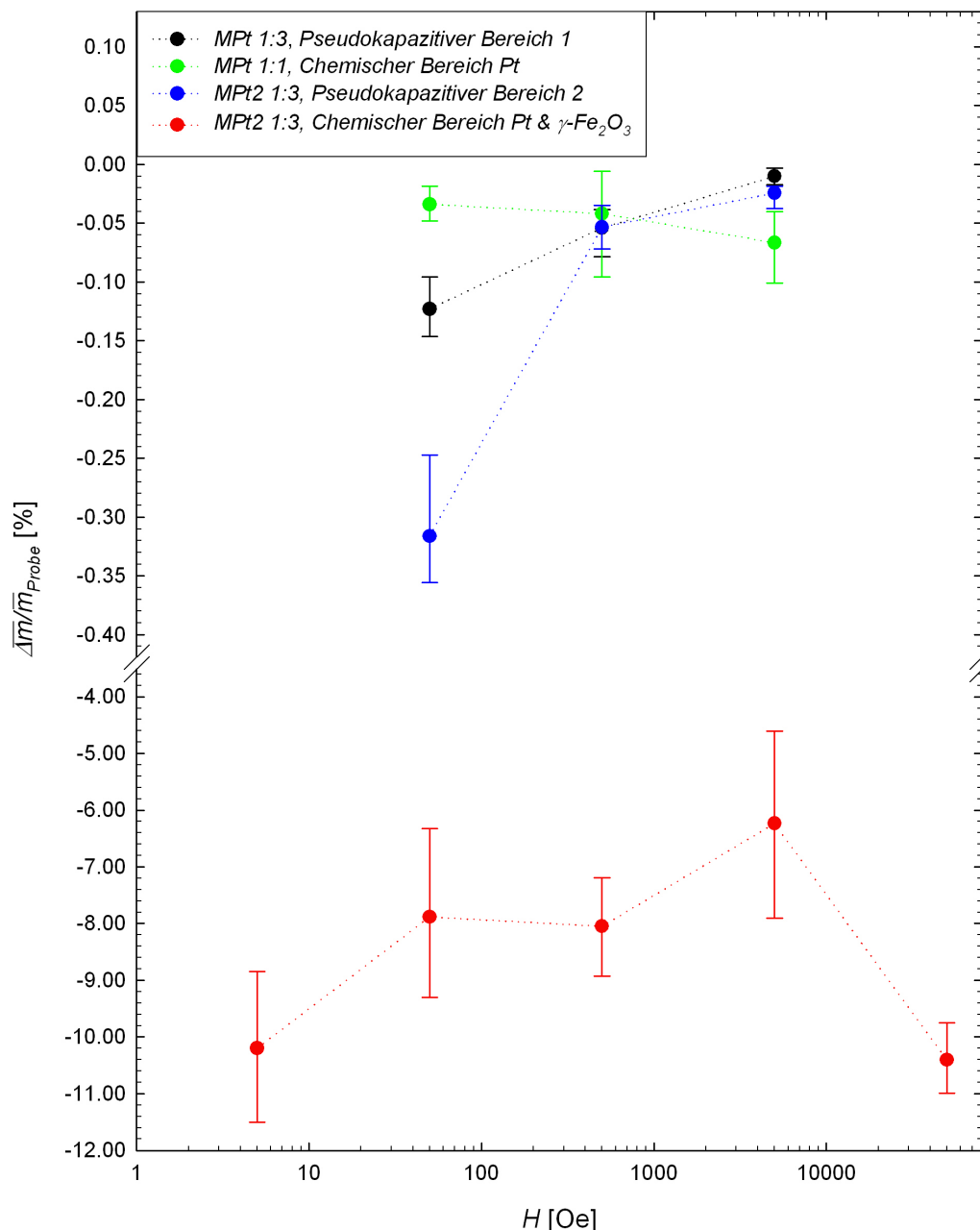


Abbildung 4.35: Abhängigkeit der mittleren relativen Änderung des magnetischen Momentes vom Magnetfeld H für die unterschiedlichen Maghemit/Platin-Kompositproben.

Abbildung 4.35 vergleicht die relativen Änderungen des magnetischen Momentes. Die relativen Änderungen bei der Probe *MPt2 1:3* im *chemischen Bereich Pt & γ -Fe₂O₃* sind deutlich größer als jene bei den anderen Messungen. Dies lässt darauf schließen, dass in diesem Bereich ein zusätzlicher Effekt auftritt, welcher das magnetische Moment verändert. Generell ist eine Abnahme der relativen Änderung mit zunehmendem Magnetfeld zu erkennen, mit Ausnahme der Messungen an der Probe *MPt 1:1* und der Messung bei 50000 Oe im *chemischen Bereich Pt & γ -Fe₂O₃* an der Probe *MPt2 1:3*.

4.8 Durchstimmbarkeit des magnetischen Momentes von Nickelferrit/Platin-Kompositen

Die Nickelferrit/Platin-Kompositprobe *NPt 1:1* wurde im *pseudokapazitiven Bereich* hinsichtlich der Durchstimmbarkeit des magnetischen Momentes untersucht. Diesem Bereich entsprachen die beiden Spannungen $U=+100$ mV und $U=+1000$ mV (s. Abb. 4.12 und Tab. 4.4). Die Beladezeit betrug 300 Sekunden bei der Messung bei $H=5000$ Oe bzw. 241 Sekunden bei den übrigen Messungen. Die aufgetretenen Leckströme betragen $i_{leck} \approx -80$ μ A bei +100 mV und $i_{leck} \approx -25$ μ A bei +1000 mV. Die auf die Probe aufgebrachte Ladung wurde mit jedem Beladeschritt um ca. ± 7.9 C/g verändert.

In den Abbildungen 4.36(a)–(d) bzw. 4.37(a)–(d) sind die Messergebnisse für vier unterschiedliche Magnetfelder dargestellt. Es ist bei allen Feldern ein Anstieg des magnetischen Momentes mit positiver Beladung und ein Abfallen mit negativer Beladung zu beobachten. Die Richtung der Änderung ist bei dieser Probe somit umgekehrt wie bei der Platin-Probe und den Maghemit-Platin-Kompositproben. Bei niedrigen Feldern (50 Oe, 500 Oe) ist die Drift des magnetischen Momentes stärker als die durch die Beladung hervorgerufene Änderung des magnetischen Momentes. Um dennoch die Größe der spannungsinduzierten Änderung bestimmen zu können, wurde die Drift bei diesen Messungen mittels eines Fits korrigiert (Abb. 4.38(a)–(d)). Als Fit-Funktion wurde dabei ein Polynom 2. Ordnung verwendet.

Die erste Messung war jene bei 50 Oe, danach wurde das Magnetfeld von Messung zu Messung erhöht. Da bei der Messung bei 50000 Oe keine Drift auftrat, wurde nach dieser Messung eine zweite Messung bei 50 Oe (Abb. 4.36(e)) durchgeführt, um zu sehen, ob auch hier nun die Drift verschwindet. Die Drift ist wieder gleich wie bei der ersten Messung bei 50 Oe (Abb. 4.36(a)) und scheint somit vom Magnetfeld H und nicht von der Zeit abhängig zu sein. Auch bei dieser Messung wurde die Drift mit Hilfe eines Fits korrigiert (Abb. 4.38(e)–(f)). Auch nach der Driftkorrektur ist bei dieser Messung keine systematische Variation des magnetischen Momentes zu erkennen. Ein Grund dafür könnte sein, dass das magnetische Moment, durch die vorhergehende Messung bei 50000 Oe, gepinnt ist.

In Abbildung 4.39 ist die Abhängigkeit des mittleren magnetischen Momentes \bar{m}_{Probe} , gemittelt über die verschiedenen Beladungszustände, vom angelegten Magnetfeld dargestellt. Auffällig ist, dass das magnetische Moment bei 50000 Oe kleiner ist, als das bei 5000 Oe.

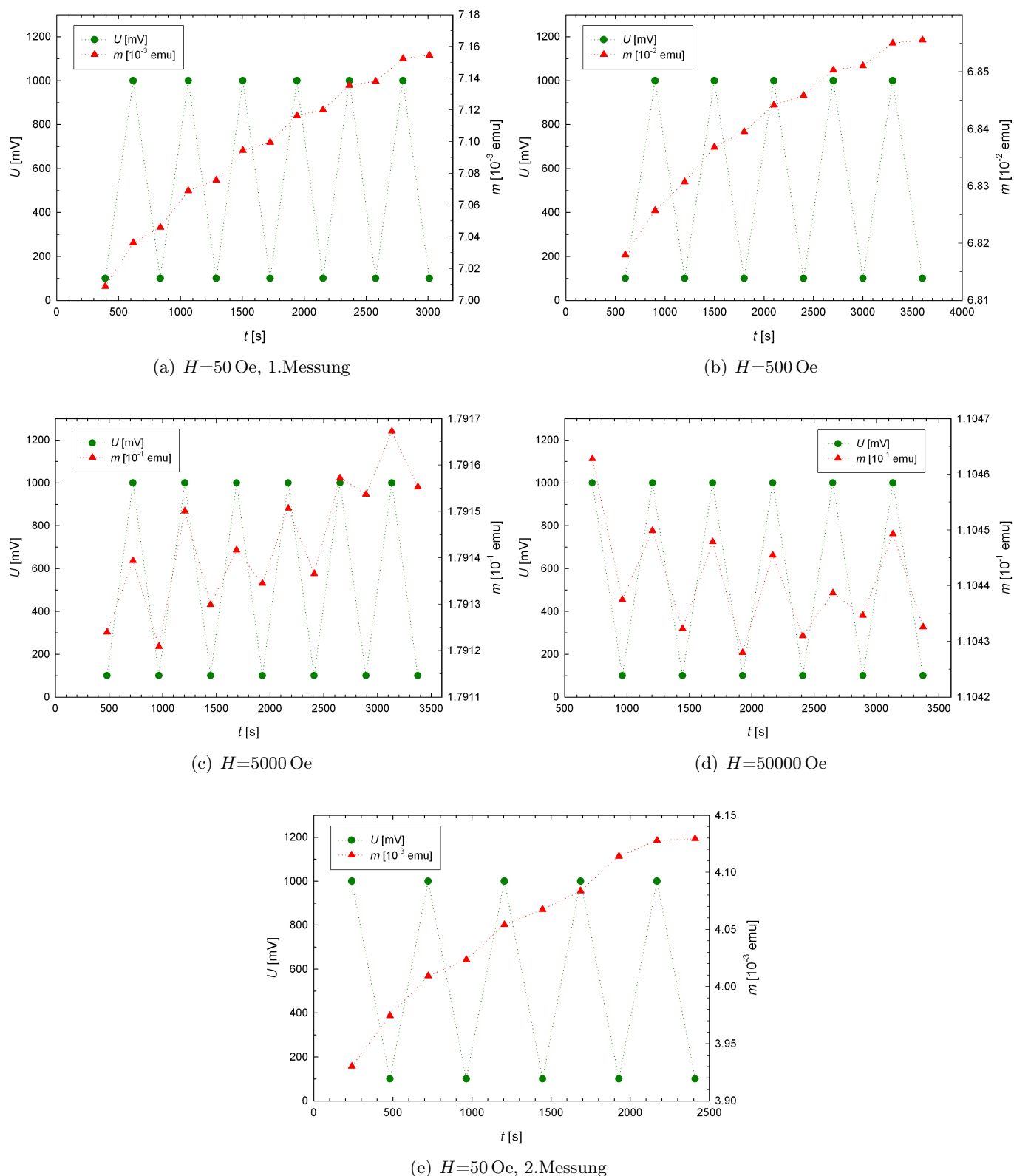


Abbildung 4.36: Magnetisches Moment m von nanokristallinen Nickelferrit/Platin-Komposit (Probe: NPt 1:1) bei zeitlich aufeinanderfolgenden Anlegen der Beladungsspannungen $U=+100$ mV und $+1000$ mV (*pseudokapazitiver Bereich*).

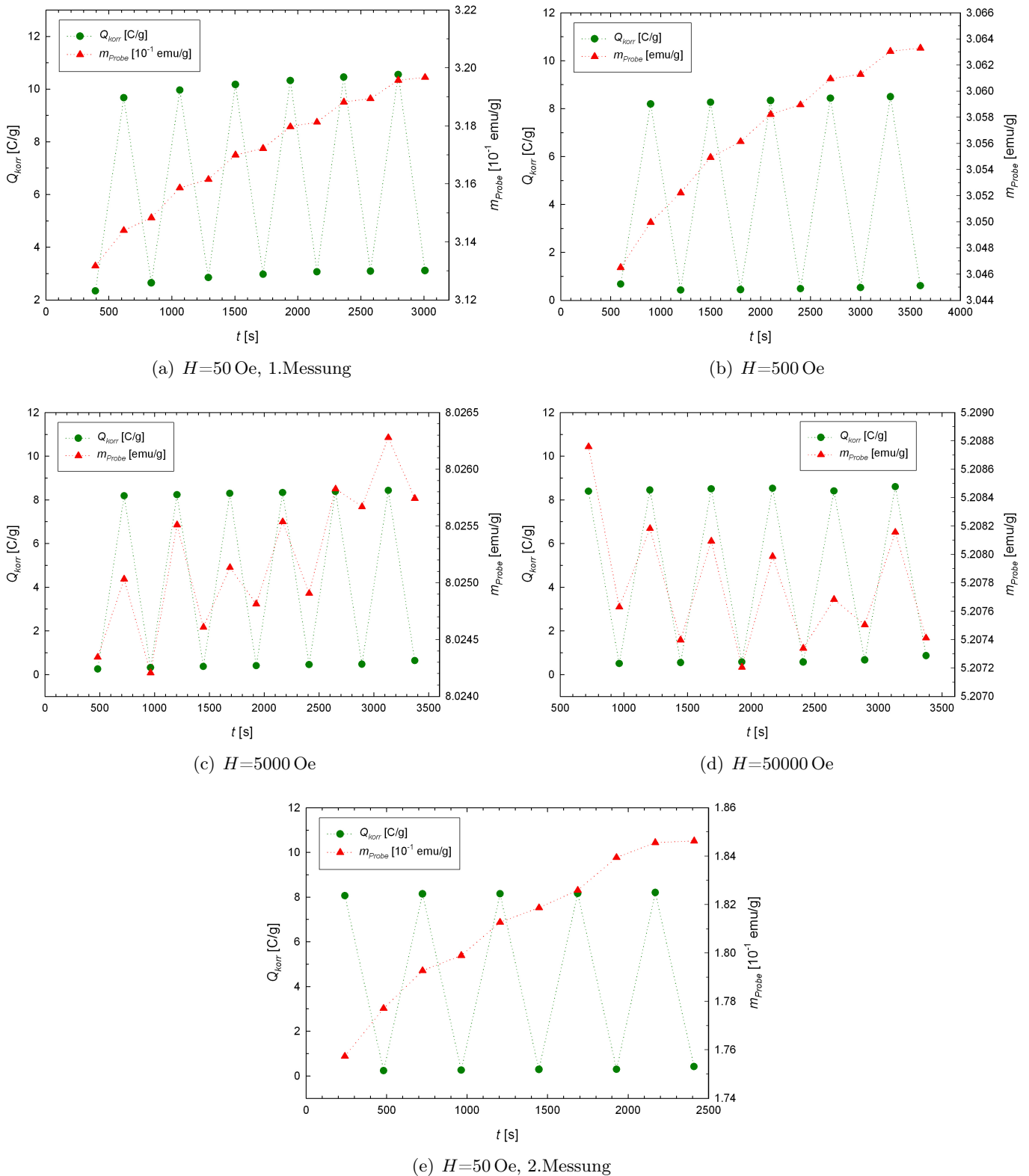


Abbildung 4.37: Magnetisches Moment m_{Probe} von nanokristallinen Nickelferrit/Platin-Komposit (Probe: NPt 1:1) und auf die Probe aufgebrachte Ladung Q_{korr} bei zeitlich aufeinanderfolgenden Anlegen der Beladungsspannungen $U=+100$ mV und $+1000$ mV (*pseudokapazitiver Bereich*). Bei m_{Probe} handelt es sich hierbei um das magnetische Moment der Probe unter Berücksichtigung der Korrektur des magnetischen Untergrundsignals der Messzelle.

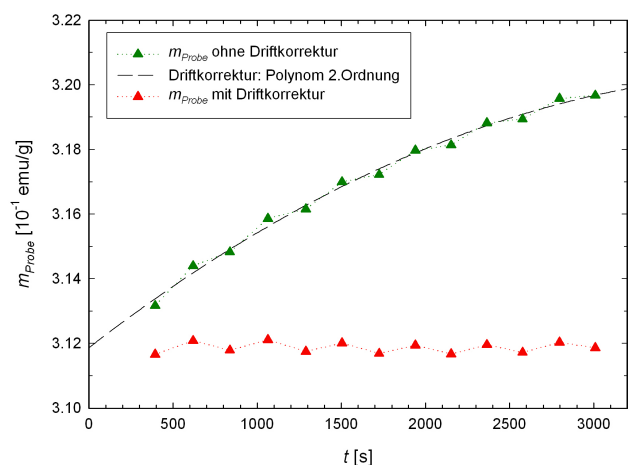
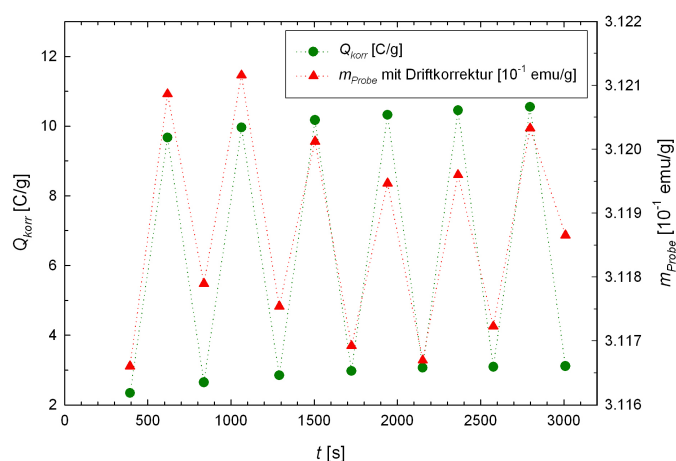
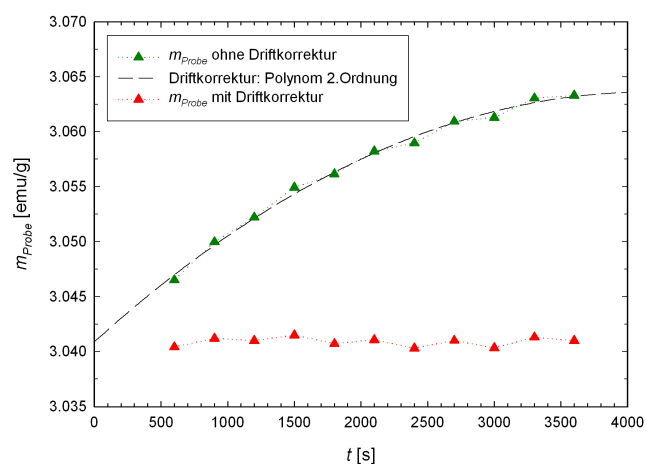
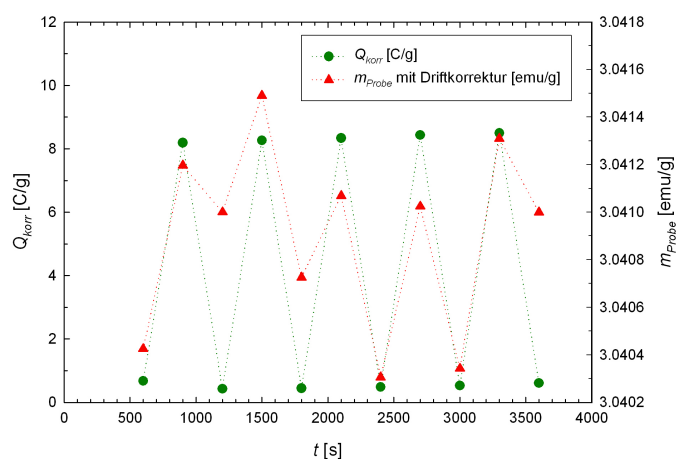
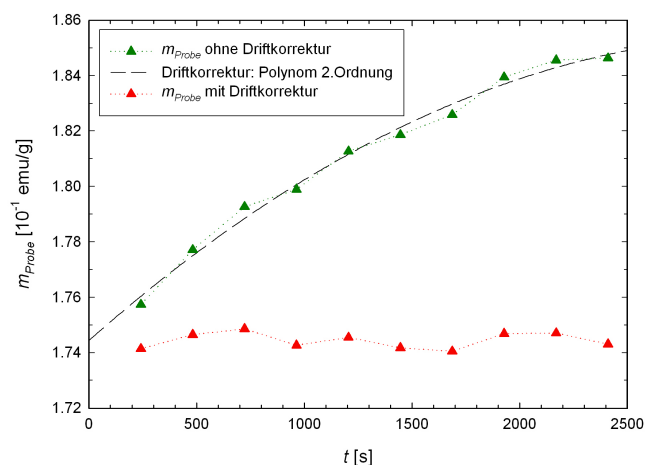
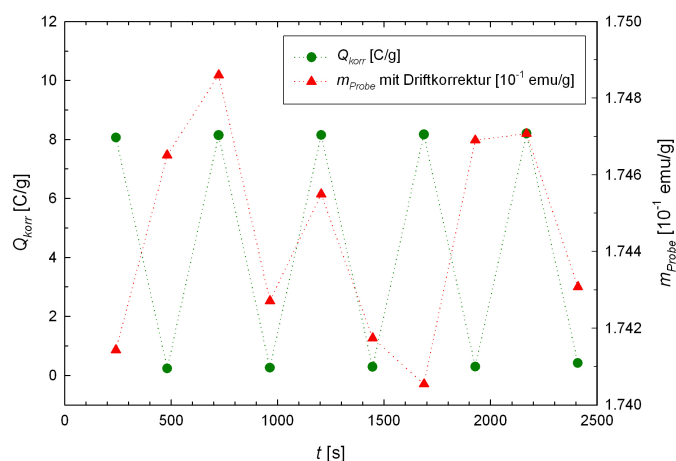
(a) $H=50$ Oe, 1.Messung(b) $H=50$ Oe, 1.Messung(c) $H=500$ Oe(d) $H=50000$ Oe(e) $H=50$ Oe, 2.Messung(f) $H=50$ Oe, 2.Messung

Abbildung 4.38: (a),(c),(e) Korrektur der Drift des magnetischen Momentes der in den Abbildungen 4.37(a),(b) und (e) dargestellten Messungen. Als Fitfunktion wurde ein Polynom 2.Ordnung verwendet. (b),(d),(f) Driftkorrigiertes magnetisches Moment m_{Probe} und auf die Probe aufgebrachte Ladung Q_{korr} bei zeitlich aufeinanderfolgenden Anlegen der Beladungsspannungen $U=+100$ mV und $+1000$ mV.

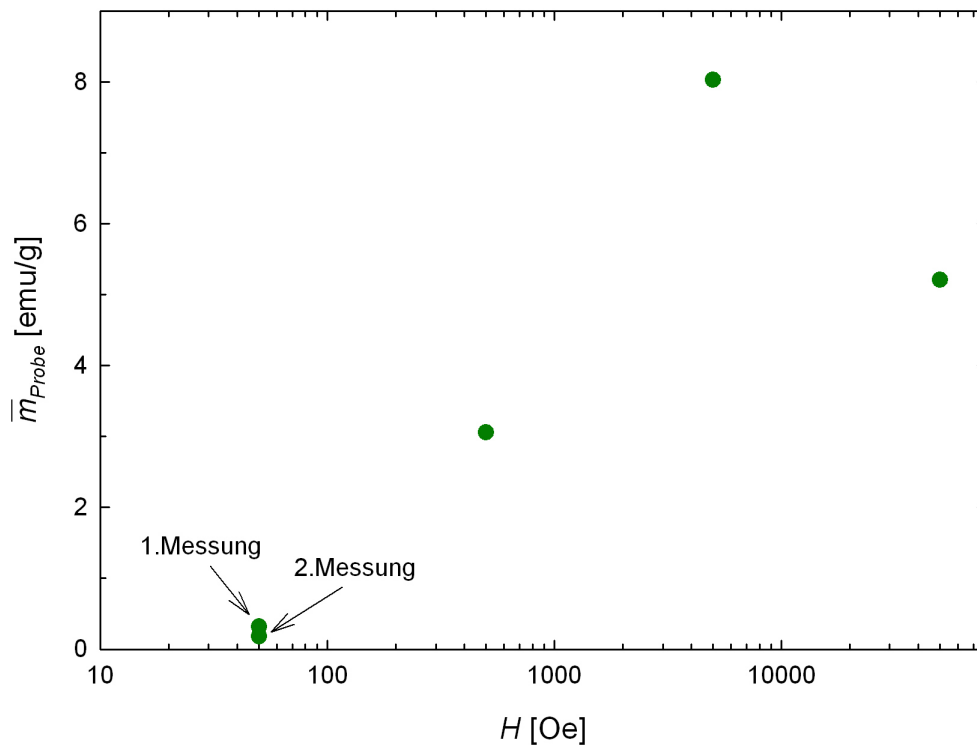


Abbildung 4.39: Abhängigkeit des mittleren magnetischen Momentes \bar{m}_{Probe} , gemittelt über die verschiedenen Beladungszustände, vom Magnetfeld H (Probe: *NPt 1:1*, pseudokapazitiver Bereich).

Auch bei der zweiten Messung bei 50 Oe, welche nach der Messung bei 50000 Oe durchgeführt wurde, ist das Moment um den Faktor 1.75 kleiner, als bei der 1. Messung. Dies lässt darauf schließen, dass zwischen den Messungen bei 5000 Oe und 50000 Oe etwas mit der Probe passiert ist, wodurch das gemessene magnetische Moment drastisch verringert wurde. Was genau geschehen ist, konnte nicht festgestellt werden. Zwei Möglichkeiten, welche zur Änderung des magnetischen Momentes führen hätten können, können aber ausgeschlossen werden: Bei der auf die Probe aufgetragenen Ladung Q_{korr} tritt bei diesen beiden Messungen kein Unterschied zu den übrigen Messungen auf (Abb. 4.37). Somit kann man eine elektrochemische Umwandlung, die zu einer Verringerung des magnetischen Momentes führt, ausschließen. Eine weitere Vermutung für das Auftreten dieser Abweichung war, dass die Messzelle im Probenhalter verrutscht ist, und deswegen das gemessene Signal geringer wurde. Das SQUID-Magnetometer speichert allerdings bei jeder Messreihe das Spannungssignal des letzten Messpunktes. Anhand dieser Spannungssignale konnte festgestellt werden, dass die Probe bei allen Messungen exakt zentriert war, womit ein Verrutschen der Probe ausgeschlossen werden kann.

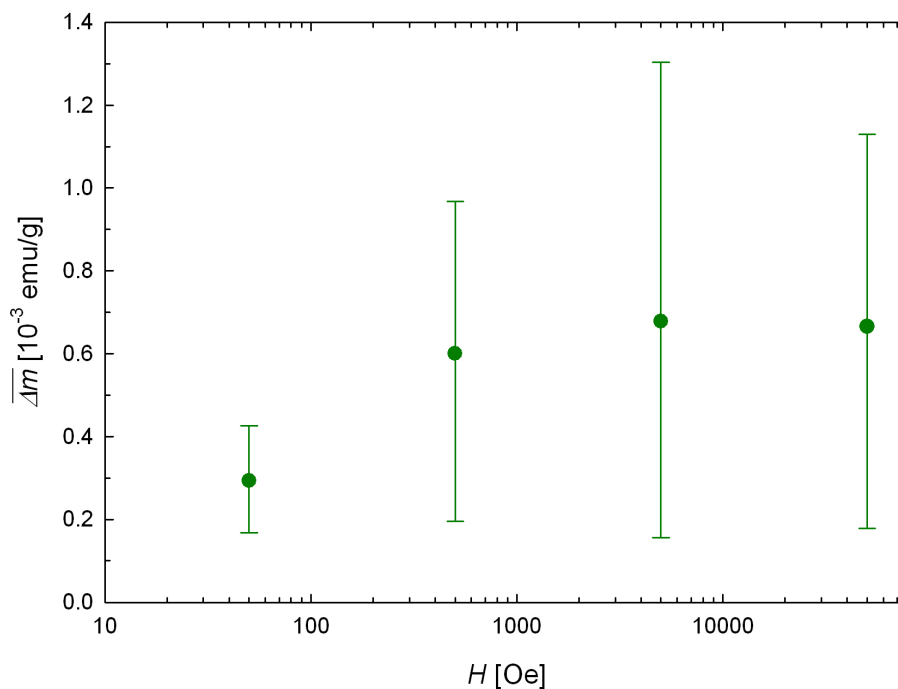


Abbildung 4.40: Abhängigkeit der mittleren Änderung des magnetischen Momentes $\overline{\Delta m}$ vom Magnetfeld H (Probe: *NPt 1:1*, pseudokapazitiver Bereich).

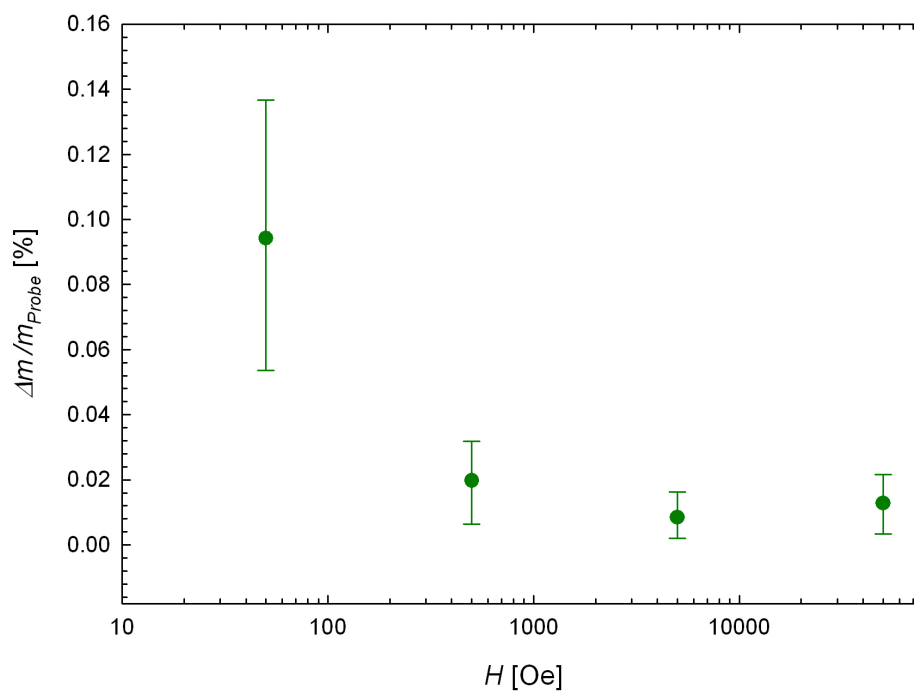


Abbildung 4.41: Abhängigkeit der mittleren relativen Änderung des magnetischen Momentes vom Magnetfeld H (Probe: *NPt 1:1*, pseudokapazitiver Bereich).

Abbildung 4.40 zeigt die Abhängigkeit der mittleren Änderung des magnetischen Momentes vom Magnetfeld. Sie nimmt zuerst mit steigendem Magnetfeld zu und bleibt danach beinahe konstant. Die größte Änderung wurde mit $\overline{\Delta m}=6.78 \cdot 10^{-4}$ emu/g bei 5000 Oe erzielt. Die Änderungen sind etwas kleiner als in den *pseudokapazitiven Bereichen* der Maghemit/Platin-Kompositproben (s. Tab. 4.7).

Die mittlere relative Änderung (Abb. 4.41) ist mit 0.094 % bei 50 Oe am größten und nimmt danach mit steigendem Magnetfeld ab. Auch die relativen Änderungen sind bei der Probe *NPt 1:1* etwas kleiner als in den *pseudokapazitiven Bereichen* der Maghemit/Platin-Kompositproben (Abb. 4.35).

4.9 Messungen an einer Referenzprobe zur Bestimmung der Messfehler

Um festzustellen, ob die spannungsinduzierte Änderung des magnetischen Momentes nur durch Effekte an der Arbeitselektrode zustande kommt, oder durch gleichzeitig auftretende parasitäre Effekte verursacht wird, wurden Messungen an einer Referenzzelle durchgeführt. Die Referenzzelle war bis auf die Arbeitselektrode gleich aufgebaut wie alle anderen Messzellen. Als Arbeitselektrode diente statt dem porösen Probenpellet ein Kohlenstofftuch.

Ein möglicher parasitärer Effekt, der gleichzeitig zu der Änderung des magnetischen Momentes der Arbeitselektrode auftreten könnte, ist eine spannungsinduzierte Änderung des magnetischen Momentes der Gegenelektrode. Drings [7, 8] konnte bei nanoporösem Gold, welches wie die von uns verwendete Kohlenstoff-Gegenelektrode diamagnetisch ist, keine spannungsinduzierte Variation des magnetischen Momentes beobachten. Allerdings stammte bei dieser Messung der Großteil des gemessenen magnetischen Momentes von der Zelle und nicht von der Gold-Elektrode [7].

Des Weiteren muss darauf geachtet werden, dass während der Messung des magnetischen Momentes ein Leckstrom zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode fließt. Der Leckstrom ist mit einem magnetischen Fluss verbunden, welcher das vom SQUID gemessene magnetische Moment beeinflussen kann. So verwendeten zum Beispiel Jette und MacVicar [59] ein SQUID-Magnetometer, um den Strom, der bei der Aufnahme eines Zyklovoltammogramms zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließt, zu messen. Juzeliūnas hingegen kommt in seinem Review [60] zu dem Schluss, dass nur ein Teil der elektrochemischen Ströme mit einem SQUID detektiert werden können, da sich der Großteil der ionischen Ströme durch ihre

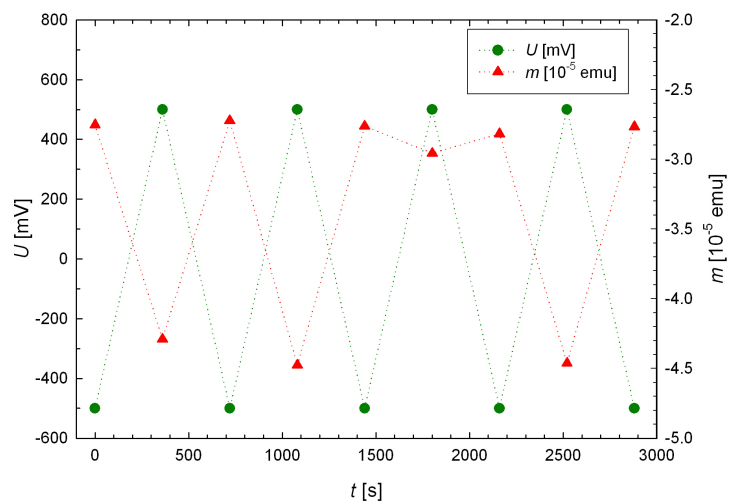
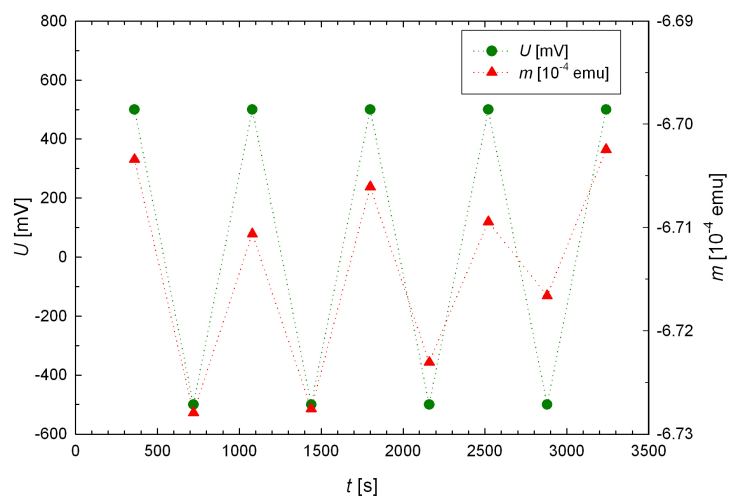
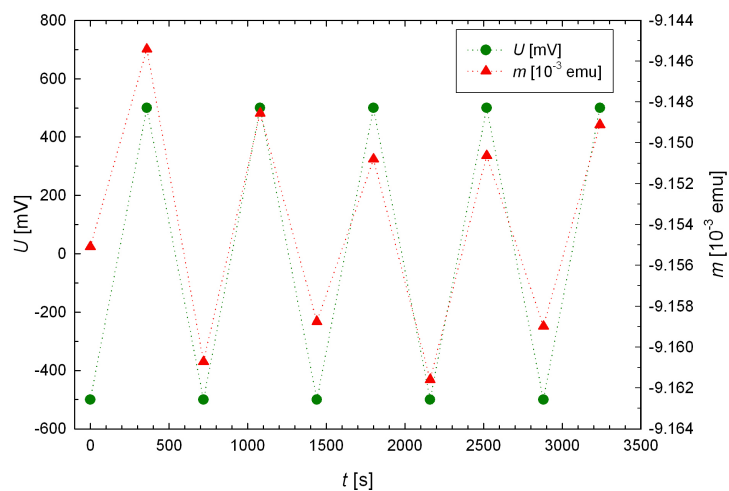
(a) $H=1000$ Oe(b) $H=5000$ Oe(c) $H=50000$ Oe

Abbildung 4.42: Magnetisches Moment m der Referenzprobe bei zeitlich aufeinanderfolgenden Anlegen der Beladungsspannungen $U=-500$ mV und $+500$ mV.

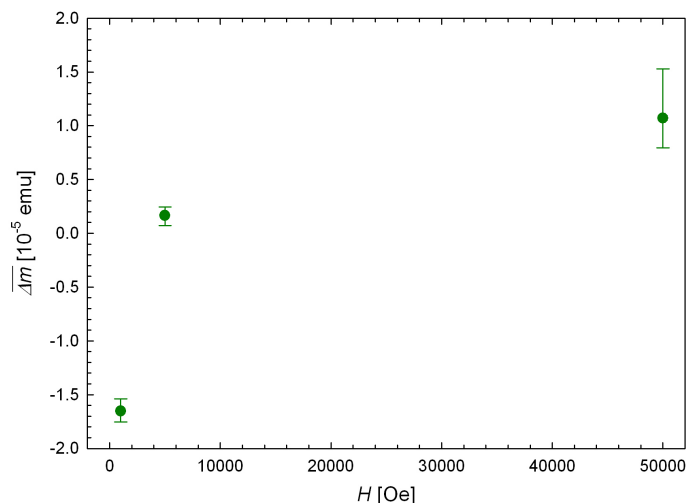


Abbildung 4.43: Abhängigkeit der mittleren Änderung des magnetischen Momentes $\overline{\Delta m}$ vom Magnetfeld H (Probe: *Referenzprobe*).

unterschiedlichen Richtungen gegenseitig aufhebt. Bei den von uns durchgeführten Messungen zur Durchstimmbarkeit des magnetischen Momentes traten bei positiver und negativer Beladung unterschiedliche Leckströme auf. Daher ist in Betracht zu ziehen, ob und inwieweit die Änderung des magnetischen Momentes durch strominduzierte Momente beeinflusst wird.

Um die Größe der möglicherweise auftretenden, parasitären Effekte zu bestimmen, wurde die Referenzzelle gleich wie alle anderen Messzellen vermessen. Die beiden Spannungen, die an die Zelle angelegt wurden, wurden so gewählt, dass die auftretenden Leckströme von ihrer Größe ungefähr mit denen, die bei den untersuchten Proben auftraten, übereinstimmen. Dies war bei $U = \pm 500$ mV der Fall, wo die Leckströme zirka $-250 \mu\text{A}$ bzw. $+150 \mu\text{A}$ betragen. Ein Beladeschritt dauerte 360 Sekunden. Die Messung des magnetischen Momentes wurde 285 Sekunden nach Beginn eines neuen Beladungsschrittes gestartet.

Abbildung 4.42 zeigt die Ergebnisse der Messungen bei drei unterschiedlichen Magnetfeldern (1000 Oe, 5000 Oe und 50000 Oe). Es ist bei allen Feldern eine spannungsinduzierte reversible Änderung des magnetischen Momentes m zu erkennen. Beim sechsten Messpunkt bei $H = 1000$ Oe handelt es sich um einen Ausreißer, welcher vermutlich durch eine schlechte Fitanpassung durch das SQUID-Magnetometer zustande kam. Deswegen wurde dieser Messpunkt bei der Berechnung der mittleren Änderung des magnetischen Momentes $\overline{\Delta m}$ nicht berücksichtigt. Auffällig an den Ergebnissen ist, dass bei 1000 Oe das magnetische Moment mit positiver Beladung abnimmt, bei den höheren Feldern hingegen zunimmt.

Die Abhängigkeit der mittleren Änderung des magnetischen Momentes $\overline{\Delta m}$ vom Magnetfeld

H ist in Abbildung 4.43 dargestellt. Die betragsmäßig größte Änderung tritt bei $H=1000$ Oe auf und beträgt $\overline{\Delta m}=-1.65 \cdot 10^{-5}$ emu, die Änderung bei $H=50000$ Oe ist nicht viel kleiner, allerdings erfolgt sie in die andere Richtung. Die Ursache für diese Vorzeichenumkehr könnte sein, dass die Änderung des magnetischen Momentes durch zwei verschiedenen Effekte verursacht wird, die beide eine unterschiedliche Feldabhängigkeit zeigen.

Um den Einfluss des Stromes genauer zu untersuchen, wurde bei 5000 Oe und 50000 Oe noch folgendes Experiment durchgeführt: Das magnetische Moment m wurde zu drei unterschiedlichen Zeitpunkten ($t=3, 10, 285$ s) nach Start eines Be- bzw. Entladungsschrittes gemessen (s. Abb. 4.44(a),(d)). Der durchschnittliche Strom, der während der 23 Sekunden Messzeit floss, wird Messstrom i_{mess} genannt und wurde durch Mittelung aus den Chronoamperometrie Kurven erhalten. Die Abbildungen 4.44(b) und 4.44(e) zeigen die Variation des magnetischen Momentes m und des Messstromes i_{mess} bei Be- und Entladung. Die Änderung des magnetischen Momentes ist umso größer, je größer der Unterschied zwischen den Messströmen bei aufeinanderfolgenden Beladungsschritten ist. Um zu sehen, ob die Größe des magnetischen Momentes m mit dem Messstrom korreliert, wurde die Abhängigkeit dieser beiden Größen voneinander dargestellt (Abb. 4.44(c),(f)). Es lässt sich bei beiden Feldern eine lineare Abhängigkeit erkennen. Diese Ergebnisse sprechen also dafür, dass der Strom, der während der Messung des magnetischen Momentes zwischen den beiden Elektroden fließt, einen Einfluss auf das gemessene magnetische Moment hat. Da bei den Messungen zur Durchstimmpbarkeit des magnetischen Momentes nur ein niedriger Leckstrom floss ((Messbereich 1 in Abb. 4.44(a),(d)), ist bei diesen Messungen dieser Einfluss des Stromes auf das gemessene magnetische Moment aber i.a. vernachlässigbar klein.

In Abbildung 4.14(b) sieht man, dass der Abfall des Stromes in einer Chronoamperometrie Kurve (Abb.4.44(a),(d)) bei der elektrochemischen Vorcharakterisierung mit einem Abfall der Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode verbunden ist. Eine Änderung der Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode entspricht auch einer Änderung des vorliegenden elektrochemischen Zustandes. Somit könnte es sein, dass die beobachtete Abhängigkeit des magnetischen Momentes vom Messstrom (Abb. 4.44) einer Abhängigkeit von der Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode und somit einer Abhängigkeit vom vorliegenden elektrochemischen Zustandes zuzuordnen ist.

Nun sollen die an der Referenzzelle beobachteten Änderungen des magnetischen Momentes mit jenen der untersuchten Proben verglichen werden. Dazu sind in Tabelle 4.8 die ladungsinduzierten Änderungen des magnetischen Momentes der untersuchten Proben zu-

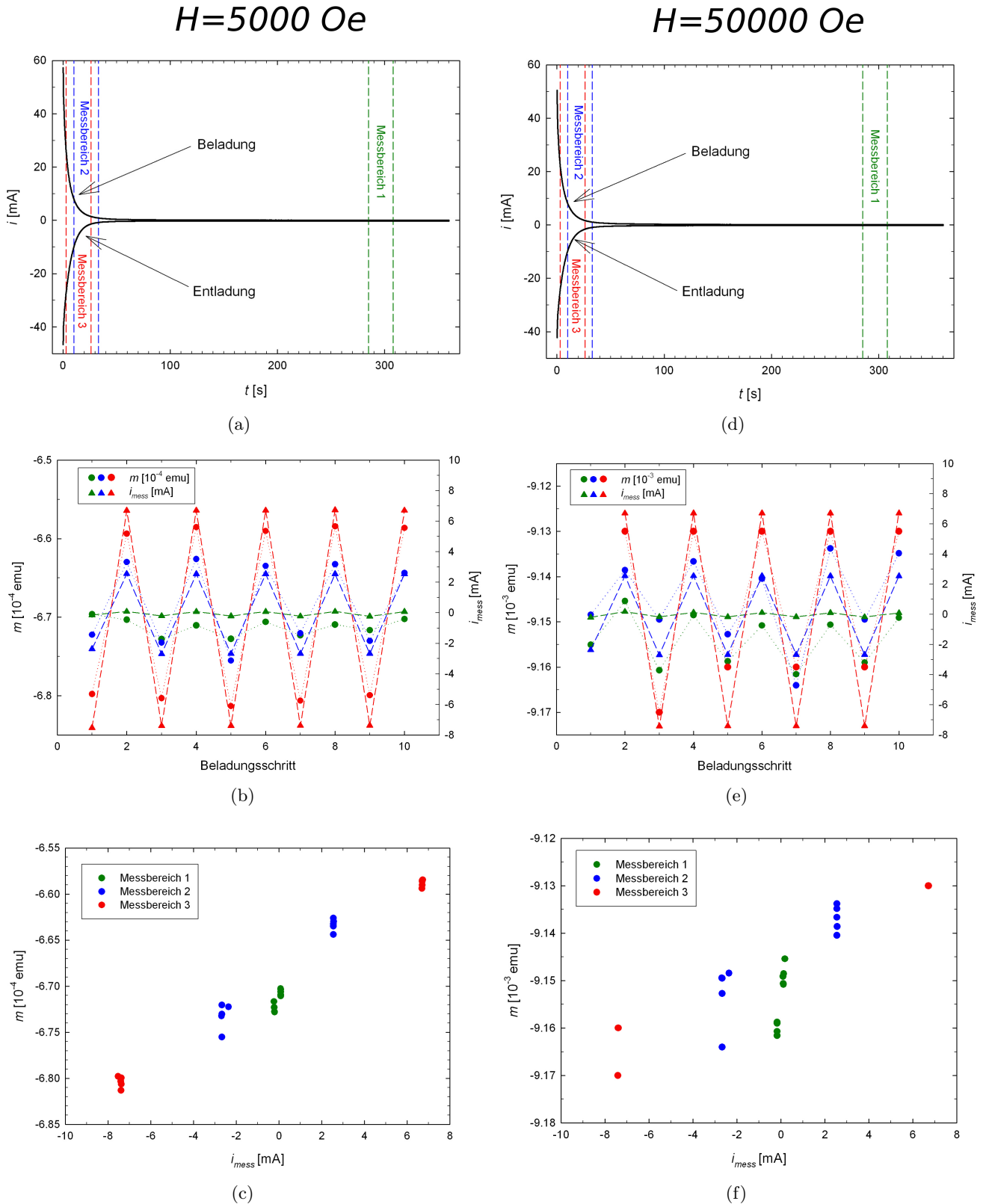


Abbildung 4.44: Einfluss des Ladestromes auf das magnetische Moment der Referenzzelle (gemessen bei (a)–(c) 5000 Oe bzw. (d)–(f) 50000 Oe) (a),(d) Chronoamperometrieurven mit verschiedene Messzeitpunkten, zu denen das magnetische Moment m gemessen wurde, (b),(e) Variation des magnetischen Momentes m und des während der Messung fließenden, durchschnittlichen Stromes i_{mess} , (c),(f) Abhängigkeit des magnetischen Momentes m von i_{mess} .

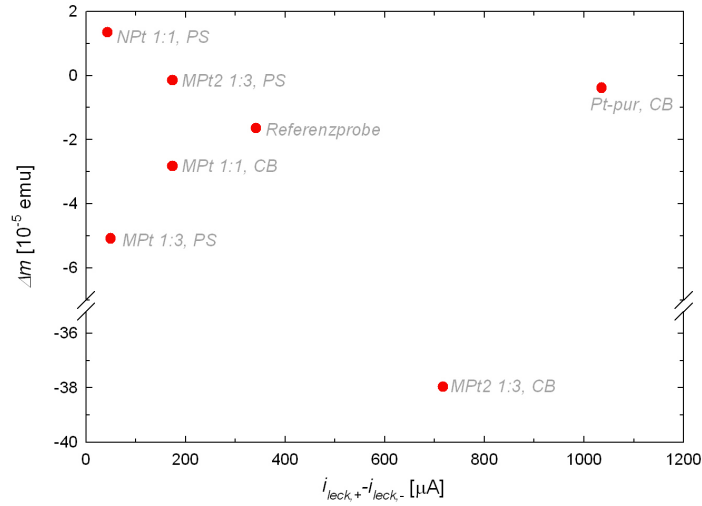
| Probe | Bereich | $\overline{\Delta m}$ [10^{-5} emu] | | |
|---------------|--|--|-------------|--------------|
| | | $H=1000$ Oe | $H=5000$ Oe | $H=50000$ Oe |
| Referenzprobe | - | -1.65 | 0.16 | 1.07 |
| Pt-pur | Pseudokapazitiver Bereich | - | -0.24 | -0.78 |
| Pt-pur | Chemischer Bereich | -0.39 | -0.76 | -6.33 |
| MPt 1:3 | Pseudokapazitiver Bereich 1 | -5.09* | -2.29 | - |
| MPt 1:1 | Chemischer Bereich Pt | -2.83* | -11.07 | - |
| MPt2 1:3 | Pseudokapazitiver Bereich 2 | -0.15* | -0.49 | - |
| MPt2 1:3 | Chemischer Bereich Pt & γ -Fe ₂ O ₃ | -37.97* | -142.49 | -1166.32 |
| NPt 1:1 | Pseudokapazitiver Bereich | 1.34* | 1.52 | 1.49 |

Tabelle 4.8: Vergleich der bei den unterschiedlichen Proben (inklusive Referenzprobe) erzielten mittleren Änderungen $\overline{\Delta m}$ des magnetischen Momentes. *Ergebnis stammt von Messreihe bei einem Magnetfeld von $H=500$ Oe.

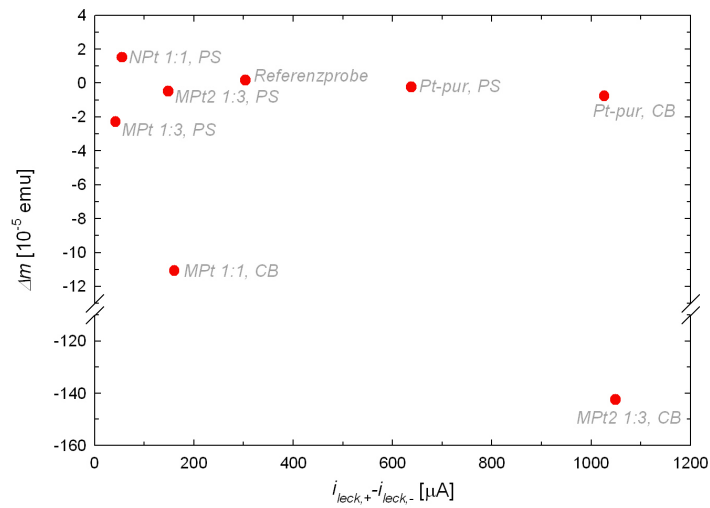
sammengefasst. Abbildung 4.45 zeigt die Änderungen $\overline{\Delta m}$ des magnetischen Momentes in Abhängigkeit der Differenz der Leckströme bei positiver Beladung ($i_{leck,+}$) und bei negativer Beladung ($i_{leck,-}$). Aus dieser Abbildung ist klar ersichtlich, dass keine Korrelation zwischen der Größe der Änderungen des magnetischen Momentes und der Differenz der Leckströme besteht. Somit ist ausgeschlossen, dass die Änderungen des magnetischen Momentes ausschließlich durch den parasitären Stromeffekt verursacht wurden.

Beim Vergleich der bei den Proben erzielten Änderungen mit denen der Referenzprobe, kann nicht davon ausgegangen werden, dass die durch die parasitären Effekte verursachten Änderungen bei den einzelnen Messzellen exakt gleich groß sind wie bei der Referenzprobe. Es ergeben sich Unterschiede aufgrund der verschiedenen Leckströme, der nicht ganz gleichen Zellengeometrie und vor allem durch die Tatsache, dass bei der Referenzprobe jeweils ein Kohlenstofftuch als Arbeits- und als Gegenelektrode, bei den Messzellen dieses nur als Gegenelektrode verwendet wurde¹⁰. Wenn die gemessene Änderung des magnetischen Momentes nicht deutlich größer ist als jene bei der Referenzprobe, ist es somit nicht möglich exakt abzuschätzen, wie groß der Anteil der durch Effekte an der Arbeitselektrode verursachten Änderung des magnetischen Momentes im Vergleich zu der durch parasitäre Effekte verursachten Änderung ist.

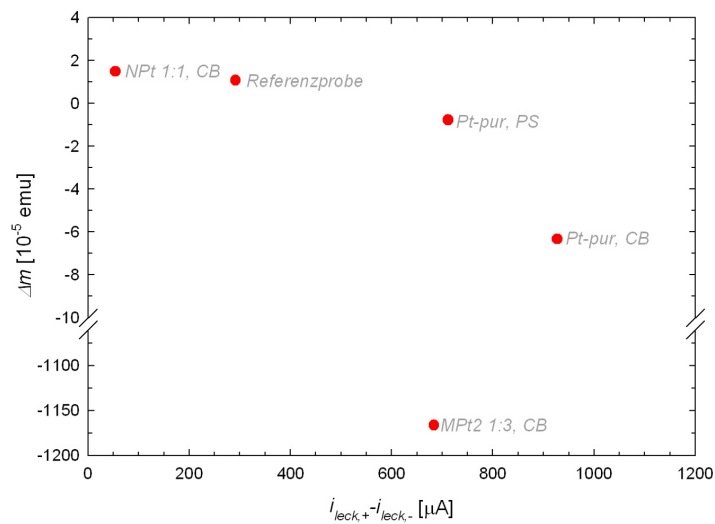
¹⁰Bei der Referenzprobe wurde ein Kohlenstofftuch als Arbeits- und als Gegenelektrode verwendet. Bei Anlegen einer Beladungsspannung wird eine der Elektroden beladen, die andere entladen. Falls es beim Kohlenstoff zu einer ladungsinduzierten Änderung des magnetischen Momentes kommt, würde es bei einer Elektrode erhöht, bei der anderen erniedrigt werden. Die durch Effekte am Kohlenstoff verursachte messbare Änderung des magnetischen Momentes der Gesamtzelle würde somit für eine Zelle mit zwei Kohlenstoffelektroden (Referenzprobe) niedriger sein als für eine Zelle mit nur einer Kohlenstoffelektrode (übrige Messzellen). Da sich die beobachteten Änderungen des magnetischen Momentes bei den verschiedenen Proben unterscheiden, und das unter anderem auch im Vorzeichen, kann aber ausgeschlossen werden, dass ein parasitärer Effekt an der Kohlenstoffelektrode für den Hauptteil der Änderung des magnetischen Momentes verantwortlich ist.



(a) $H=500$ bzw. 1000 Oe



(b) $H=5000$ Oe



(c) $H=50000$ Oe

Abbildung 4.45: Bei den verschiedenen Proben beobachtete mittlere Änderungen des magnetischen Momentes in Abhängigkeit von der Differenz der Leckströme bei positiver Beladung ($i_{leck,+}$) und negativer Beladung ($i_{leck,-}$).

Bei der Platinprobe *Pt-pur* sind nur die beiden Änderungen im *chemischen Bereich* bei 5000 Oe und 50000 Oe deutlich größer (um einen Faktor 5-6) als jene bei der Referenzprobe. Somit kann davon ausgegangen werden, dass bei diesen beiden Messreihen der Hauptteil der Änderung des magnetischen Momentes durch Effekte an der Platinelektrode und nicht durch parasitäre Effekte verursacht worden ist. Bei den übrigen Messungen an der Probe *Pt-pur* ist die Unterscheidung zwischen den Effekten nicht mehr so eindeutig: Hier sind die Beträge der Änderungen kleiner bzw. gleich groß wie bei der Referenzprobe, die Vorzeichen sind allerdings teilweise verschieden. Die unterschiedlichen Vorzeichen sprechen dafür, dass auch hier zumindest Teile der beobachteten Änderungen von Effekten an der Platinelektrode herrühren.

Vergleicht man in Tabelle 4.8 die bei den Maghemit/Platin-Kompositproben erzielten Änderungen des magnetischen Momentes mit jenen bei der Referenzprobe, sieht man, dass die erzielten Änderungen bei den Kompositproben, bis auf einen Wert, deutlich größer (mindestens doppelt so groß) sind als jene bei der Referenzprobe. Damit ist der Einfluss der parasitären Effekte bei diesen Messungen vernachlässigbar klein – die Änderungen stammen von Effekten an den Kompositproben.

Bei der Probe *NPt 1:1* ist nur die Änderung bei 5000 Oe betragsmäßig deutlich größer als die Änderung bei der Referenzprobe beim selben Feld. Da bei dieser Probe im Gegensatz zur Referenzprobe kein Vorzeichenwechsel auftritt, kann aber davon ausgegangen werden, dass auch bei dieser Probe die parasitären Effekte keinen entscheidenden Einfluss haben.

Diskussion

5.1 Einfluss von Platin auf die ladungsinduzierte Änderung des magnetischen Momentes der Kompositproben

In diesem Kapitel soll durch Vergleich der Messergebnisse festgestellt werden von welcher Phase der Metalloxid/Platin-Kompositproben die beobachteten ladungsinduzierten Änderungen des magnetischen Momentes hauptsächlich verursacht werden.

Da die beobachteten Änderungen des magnetischen Momentes bei den Maghemit/Platin-Kompositproben wesentlich größer sind als jene in den entsprechenden Bereichen der Probe *Pt-pur* (s. Tab. 4.8), kann generell davon ausgegangen werden, dass sie hauptsächlich durch Effekte an den Maghemit-Teilchen entstanden sind. Vergleicht man des Weiteren den Absolutwert des magnetischen Momentes der Probe *MPt2 1:3* im *pseudokapazitiven Bereich 2* (Abb. 4.34) mit jenem der Probe *Pt-pur* (Abb. 4.22), ist der der Kompositprobe mindestens um einen Faktor 15 größer als jener der Probe mit dem reinen Platin-Pellet. Auch bei der Nickelferrit/Kompositprobe *NPt 1:1* ist das magnetische Moment um eine Größenordnung größer als bei der Probe *Pt-pur*. Auch dieser Vergleich zeigt, dass das Platin in den Kompositproben nicht für die Änderung des magnetischen Momentes ausschlaggebend ist. Zusätzlich erfolgt bei der Probe *NPt 1:1* die Änderung des magnetischen Momentes in die entgegengesetzte Richtung als bei der Probe *Pt-pur*. Auch das spricht dafür, dass bei dieser Probe Effekte an den Nickelferrit-Teilchen, für den Großteil der Änderung des magnetischen Momentes verantwortlich sind.

5.2 Ladungsinduzierte Änderung des magnetischen Momentes der untersuchten Metalloxide

Die größten relativen Änderungen des magnetischen Momentes (bis zu -10.4 %) konnten an der Probe *MPt2 1:3* im *chemischen Bereich Pt & γ -Fe₂O₃* beobachtet werden. Wie schon in Kapitel 4.7.4 erwähnt, muss in diesem Spannungsbereich im Vergleich zu den Spannungsbereichen, in denen die übrigen Messungen an den Maghemit/Platin-Kompositproben durchgeführt wurden, ein zusätzlicher Effekt auftreten, der zu diesen großen Änderungen des magnetischen Momentes führt. Nun soll zuerst das Zustandekommen dieser großen Änderungen des magnetischen Momentes erklärt werden, bevor auf die Effekte eingegangen wird, welche für die kleineren Änderungen des magnetischen Momentes in den anderen Spannungsbereichen bzw. bei den anderen Proben verantwortlich sind.

In den bisherigen Arbeiten zur Durchstimmpbarkeit des magnetischen Momentes, welche auf dem Konzept von Gleiter [2] beruhen, wird das Zustandekommen der Änderung des magnetischen Momentes unterschiedlich diskutiert: Drings [7, 8] erklärt die Änderung der magnetischen Suszeptibilität von nanokristallinen Palladium um 1 % in einem Modell starrer Bänder durch die Änderung der Elektronendichte an der Oberfläche der Palladium-Nanopartikel infolge der Beladung und der damit in Verbindung stehenden Änderung der Pauli-Suszeptibilität (Gleichung (2.18)). Nach diesem Modell nimmt das magnetische Moment mit positiver Beladung zu. Da bei den meisten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen das magnetische Moment mit positiver Beladung abnahm, sind die erhaltenen Ergebnisse nicht mit diesem Modell erklärbar. Eine solche Abnahme des magnetischen Momentes mit positiver Beladung beobachteten Ghosh [9, 10] und Mishra [11] an nanokristallinen Palladium-Cobalt- (-3 %), Palladium-Nickel- (-2.3 %) bzw. Gold-Eisen-Legierungen (-0.2 %). Sie begründen diese Abnahme mit einer ladungsinduzierten Änderung der Grenzflächenspannung und einer damit in Verbindung stehenden Änderung des von der Oberfläche auf das Volumen ausgeübten Druckes, welcher über die magnetoelastische Kopplung das magnetische Moment beeinflusst. Obwohl für die von uns untersuchten Metalloxidproben keine Information über eine ladungsinduzierte Änderung der Grenzflächenspannung vorliegt, scheint eine Änderung des magnetischen Momentes von über 10 % als magnetoelastische Antwort auf Oberflächenladungen höchst unwahrscheinlich zu sein. Somit muss es einen anderen Effekt geben, der diese große Änderung des magnetischen Momentes verursacht.

Vergleicht man in Abbildung 4.11 die bei den verschiedenen Maghemit/Platin-Kompositproben untersuchten Spannungsbereiche miteinander, kann man erkennen, dass nur der *chemische Bereich Pt & γ -Fe₂O₃*, in dem diese großen Änderungen des magnetischen Momentes aufgetreten sind, die Maghemit-Peaks im Zyklovoltammogramm umfasst. Es kommt somit nur in diesem Spannungsbereich zu einer chemischen Umwandlung an den Maghemitteilchen, welche somit vermutlich für die großen Änderungen des magnetischen Momentes verantwortlich ist. Nach Jacintho [58] findet eine reversible Umwandlung einer Feroxyhyt-Oberflächenschicht¹¹ in eine Magnetit-Oberflächenschicht statt. Diese Umwandlung, bei der es bei positiver Beladung zu einer Oxidation von Fe₃O₄ zu δ -FeOOH kommt, stimmt qualitativ mit unserer Beobachtung überein, dass das magnetische Moment mit positiver Beladung abnimmt, denn die Sättigungsmagnetisierung von Feroxyhyt ist mit $m_s < 10$ emu/g [21] wesentlich kleiner als jene von Magnetit ($m_s = 90$ emu/g [21]).

Da der Unterschied zwischen den Sättigungsmagnetisierungen von Magnetit und Feroxyhyt in etwa gleich groß ist wie die Sättigungsmagnetisierung von Maghemit (s. Tab. 2.1), kann man davon ausgehen, dass eine Änderung des magnetischen Momentes der Probe um 10 % in etwa einem Volumsanteil der Probe von 10 % entspricht, welcher die oben beschriebene elektrochemische Umwandlung erfährt. Geht man von einer einfachen Betrachtung von sphärischen Nanopartikeln mit einem Radius von $r = 2.5$ nm und einer Feroxyhyt- bzw. Magnetit-Oberflächenschicht von zwei Monolagen ($\delta = 0.25$ nm) aus, beträgt der Volumsanteil der Oberflächenschicht 30 % ($3\delta/r$). Das bedeutet, dass die elektrochemische Umwandlung nur an einem Drittel der Oberflächenschicht stattfindet. Dieser Anteil scheint plausibel zu sein, wenn man berücksichtigt, dass es nur an den Oberflächenbereichen der Maghemitteilchen, welche sich in der Nähe des leitenden Netzwerkes aus den Platinteilchen befinden, zu elektrochemischen Reaktionen kommt.

Es wird vermutet, dass auch in den anderen Spannungsbereichen, in denen die Maghemit/Platin-Kompositproben untersucht wurden, reversible Adsorptions- und Desorptionsprozesse für die Änderungen des magnetischen Momentes verantwortlich sind. Da es in diesen Spannungsbereichen (*pseudokapazitiver Bereich 1*, *pseudokapazitiver Bereich 2* und *chemischer Bereich Pt* (s. Tab. 4.4)) im Gegensatz zum *chemischen Bereich Pt & γ -Fe₂O₃* nur zu Adsorption- bzw. Desorptionsprozessen auf der sich auf den Maghemitteilchen gebildeten Feroxyhyt-Oberflächenschicht und zu keiner vollständigen Umwandlung dieser Schicht kommt, sind die in diesen Spannungsbereichen beobachteten Änderungen des magnetischen

¹¹Die Feroxyhyt-Oberflächenschicht bildet sich auf den Maghemitteilchen, wenn sich diese in einem wässrigen Elektrolyten befinden [58]

Momentes auch um wesentliches kleiner als jene im *chemischen Bereich Pt & γ -Fe₂O₃*. In diesen Spannungsbereichen nimmt beim Anlegen der positiveren Spannung die Dicke der Ferroxyhyt-Oberflächenschicht durch Adsorptionsprozesse zu, und beim Anlegen der negativeren Spannung durch Desorptionsprozesse ab. Diese Änderung der Dicke der Ferroxyhyt-Schicht könnte die beobachtete ladungsinduzierte Änderung des magnetischen Momentes der Maghemit/Platin-Kompositproben verursachen. Da die Änderungen des magnetischen Momentes in diesen Spannungsbereichen klein sind, kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, dass ladungsinduzierte mechanische Spannungen über die magnetoelastische Kopplung, wie von Ghosh [9] beschrieben, zur ladungsinduzierten Änderung des magnetischen Momentes beitragen.

Auch bei der Probe *Pt-pur* sind die Änderungen des magnetischen Momentes im *chemischen Bereich*, in dem auf der Oberfläche der Platin-Partikel eine *PtO*-Schicht reversibel gebildet und wieder reduziert wird, deutlich größer als jene im *pseudokapazitiven Bereich*, in dem es zu reversiblen Adsorptions- und Desorptionsprozessen auf einer bereits gebildeten *PtO*-Schicht kommt [55]. Es liegen zwar keine Literaturwerte zur Suszeptibilität von *PtO* vor, aber nachdem *PtO* die gleiche Struktur besitzt wie *PdO* [61] und dieses sich diamagnetisch verhält [61], liegt die Vermutung nahe, dass auch *PtO* diamagnetisch ist. Somit kann die Änderung des magnetischen Momentes von Platin im *chemischen Bereich* der Bildung und Reduktion eine *PtO*-Schicht auf der Oberfläche der Platin-Nanopartikel und im *pseudokapazitiven Bereich* der Änderung der Dicke dieser Schicht zugeordnet werden. Da die an der Probe *Pt-pur* beobachteten relativen Änderungen des magnetischen Momentes in etwa gleich groß sind wie die von Ghosh beobachteten Änderungen [9, 10], muss aber auch hier in Betracht gezogen werden, dass ladungsinduzierte Verzerrungen auftreten die das magnetische Moment über die magnetoelastische Kopplung verändern.

Bei der Nickelferrit/Platin-Kompositprobe *NPt 1:1* nahm das magnetische Moment im Gegensatz zu den anderen Proben bei positiver Beladung zu. Da die relativen Änderungen des magnetischen Momentes nur sehr klein sind, stammen sie vermutlich nicht von chemischen Effekten an den Nickelferrit-Teilchen. Vor allem bei diesen kleinen relativen Änderungen sind ladungsinduzierte mechanische Spannungen als Ursache für die Änderung des magnetischen Momentes nicht auszuschließen.

Abschließend sollte noch angemerkt werden, dass die oben angeführten Erklärungen ein sehr vereinfachtes Bild darstellen. Es wird nämlich davon ausgegangen, dass die gebildeten Oberflächenschichten chemisch homogen sind. Vor allem durch die Adsorptionsprozesse

werden sich aber keine perfekten Oxidschichten ausgebildet haben. Weiters werden Wechselwirkungen zwischen dem elektrochemisch unbeeinflussten Kern der Teilchen und ihrer Oberflächenschicht nicht berücksichtigt.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde erstmals die Variation des magnetischen Momentes von nanokristallinen Metalloxiden (Maghemit und Nickelferrit) unter elektrochemischer Beladung untersucht. Dazu wurden die Proben als Arbeitselektrode in elektrochemische Zellen mit flüssigen Elektrolyten (1 M KOH) eingebaut, mit welchen es möglich war, die Proben in einem SQUID-Magnetometer in-situ zu beladen. Durch das Anlegen einer Beladungsspannung kommt es an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt, je nach gewählter Spannung, entweder zur Anreicherung bzw. Verarmung von Ladungsträgern oder zu Adsorptions- und Desorptionsprozessen, welche mit chemischen Umwandlungen an der Elektrodenoberfläche verbunden sein können. Diese ladungsinduzierten Änderungen der Elektrodenoberfläche verändern die physikalischen Eigenschaften. Bei Proben mit einem großen Oberfläche-zu-Volumenverhältnis können somit die makroskopischen Eigenschaften der Probe – darunter auch das magnetische Moment – reversibel verändert werden.

Die nanokristallinen Metalloxide wurden von Kooperationspartnern hergestellt; das Maghemitpulver durch Mikrowellenplasmasynthese, das Nickelferritpulver durch eine Kopräzipitationsmethode. Durch Hysterese-, ZFC/FC- und AC-Suszeptibilitäts-Messungen konnte gezeigt werden, dass sich das Maghemitpulver superparamagnetisch verhält. Durch Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilchen kommt es allerdings zu leichten Abweichungen vom Verhalten eines idealen Superparamagnetens.

Da die untersuchten Metalloxide eine für die elektrochemische Beladung zu geringe Leitfähigkeit besitzen, wurden sie mit kommerziell verfügbaren Platin-Nanopartikeln vermischt und zu einem porösen schwammartigen Pellet verpresst. Auf diese Weise wurden mehrere

Maghemit/Platin-Kompositproben mit unterschiedlichen Gewichtsverhältnissen hergestellt: zwei Proben mit 25 % Maghemit und eine Probe mit 50 % Maghemit. Weiters wurden eine Nickelferrit/Platin-Kompositprobe mit 50 % Nickelferrit und eine reine Platinprobe hergestellt. Neben den Messungen an den Kompositproben und der Platinprobe wurden auch Referenzmessungen durchgeführt, welche zeigten, dass die bei den Proben beobachteten Änderungen des magnetischen Momentes nicht von parasitären Effekten stammen können.

Durch Aufnahme von Zyklovoltammogrammen wurden das elektrochemische Verhalten der verschiedenen Proben studiert und die Spannungsbereiche festgelegt, in denen die Veränderbarkeit des magnetischen Momentes untersucht werden sollte. Grundsätzlich wurde dabei unterschieden zwischen chemischen Bereichen, in denen es zu einer chemischen Umwandlung an zumindest einem in den Kompositproben enthaltenen Material kommt, und pseudokapazitiven Bereichen, in denen es zur Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht und reversiblen Adsorptions- und Desorptionsprozessen auf einer bereits gebildeten Oberflächenoxidschicht bzw. -oxidhydroxidschicht kommt.

Das magnetische Moment der Platinprobe konnte im chemischen Bereich um bis zu -2.17 % reversibel verändert werden. Im pseudokapazitiven Bereich wurde eine maximale reversible Änderung des magnetischen Momentes von -0.24 % beobachtet. Dabei nahm das magnetische Moment in beiden Bereichen mit positiver Beladung ab. Die Änderung des magnetischen Momentes entsteht im chemischen Bereich vermutlich durch die reversible Bildung und Reduktion einer Oberflächenoxidschicht auf den Platinteilchen und im pseudokapazitiven Bereich durch die reversible Änderung der Dicke dieser Schicht durch Adsorptions- und Desorptionsprozesse. Allerdings können auch ladungsinduzierte mechanische Spannungen, welche über die magnetoelastische Kopplung das magnetische Moment beeinflussen als Ursache für die Änderung des magnetischen Momentes nicht ausgeschlossen werden. Darüberhinaus zeigten die Messungen an der Platinprobe durch Vergleich mit den Messergebnissen der Metalloxid/Platin-Kompositproben, dass die bei den Kompositproben beobachteten Änderungen des magnetischen Momentes hauptsächlich von Effekten an den Metalloxid-Partikeln verursacht werden.

Neben den Messungen an der Nickelferrit/Platin-Kompositprobe, bei denen eine reversible Änderung des magnetischen Momentes von bis zu 0.094 % beobachtet werden konnte, konzentrierten sich die Untersuchungen auf die Maghemit/Platin-Kompositproben. Ein zentrales Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist die Beobachtung, dass das magnetische Moment der Maghemit/Platin-Kompositproben ladungsinduziert um bis zu -10.4 % geändert werden

kann. Dabei nahm das magnetische Moment in allen untersuchten Spannungsbereichen beim Anlegen der positiveren Spannung ab. Diese starken Änderungen des magnetischen Momentes konnten im chemischen Bereich erzielt werden. Nach Jacintho [58] bildet sich auf den Maghemiteilchen in einem wässrigen Elektrolyten eine Feroxyhyt-Oberflächenschicht, welche in diesem Spannungsbereich zu einer Magnetit-Oberflächenschicht umgewandelt wird. Diese Umwandlung erklärt die große Änderung des magnetischen Momentes in diesem Bereich, da Feroxyhyt ein wesentlich kleineres magnetisches Moment aufweist als Magnetit.

Die von uns verwendete Methode, das magnetische Momente durch elektrochemische Beladung zu steuern, könnte für Nischenanwendungen eine viel versprechende Alternative zum magnetoelektrischen Effekt in Multiferroika im Hinblick auf elektrisch schaltbaren Magnetismus darstellen.

Literaturverzeichnis

- [1] D. VOLLATH, D. V. SZABÓ, R. D. TAYLOR, J. O. WILLIS, K. E. SICKAFUS. Synthesis and properties of nanocrystalline superparamagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *Nanostructured Materials* **6** (1995) 941.
DOI: 10.1016/0965-9773(95)00215-4
- [2] H. GLEITER, J. WEISSMÜLLER, O. WOLLERSHEIM, R. WÜRSCHUM. Nanocrystalline materials: a way to solids with tunable electronic structures and properties? *Acta Materialia* **49** (2001) 737.
DOI: 10.1016/S1359-6454(00)00221-4
- [3] J. WEISSMÜLLER, R. N. VISWANATH, D. KRAMER, P. ZIMMER, R. WÜRSCHUM, H. GLEITER. Charge-induced reversible strain in a metal. *Science* **300** (2003) 312.
DOI: 10.1126/science.1081024
- [4] M. SAGMEISTER, U. BROSSMANN, S. LANDGRAF, R. WÜRSCHUM. Electrically tunable resistance of a metal. *Physical Review Letters* **96** (2006) 156601.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.156601
- [5] P. WAHL. *Durchstimmbarer elektrischer Widerstand von nanoporösem Gold*. Diplomarbeit, Institut für Materialphysik, TU Graz, 2010.
- [6] M. SAGMEISTER. *Nanoskalige Metalle mit durchstimmbaren Eigenschaften*. Diplomarbeit, Institut für Materialphysik, TU Graz, 2005.
- [7] H. DRINGS, R. N. VISWANATH, D. KRAMER, C. LEMIER, J. WEISSMÜLLER, R. WÜRSCHUM. Tuneable magnetic susceptibility of nanocrystalline palladium. *Applied Physics Letters* **88** (2006) 253103.
DOI: 10.1063/1.2216897

- [8] H. DRINGS. *Nanoskalige Materialien mit durchstimmbaren Eigenschaften*. Dissertation, Institut für Materialphysik, TU Graz, 2004.
- [9] S. GHOSH, C. LEMIER, J. WEISSMULLER. Charge-dependent magnetization in nanoporous *Pd-Co* alloys. *IEEE Transactions on Magnetism* **42** (2006) 3617.
DOI: 10.1109/TMAG.2006.880922
- [10] S. GHOSH. *Charge-induced tunable magnetic properties in transition metal alloys*. Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2008.
- [11] A. K. MISHRA, C. BANSAL, M. GHAFARI, R. KRUK, H. HAHN. Tuning properties of nanoporous *Au-Fe* alloys by electrochemically induced surface charge variations. *Physical Review B* **81** (2010) 155452.
DOI: 10.1103/PhysRevB.81.155452
- [12] D. VOLLATH, D. SZABÓ. Synthesis of nanopowders by the microwave plasma process - basic considerations and perspectives for up scaling. *Innovative processing of films and nanocrystalline powders* (Herausgeber K.-L. CHOY), S. 220–251. Imperial College Press, 2002.
- [13] A. S. TEJA, P.-Y. KOH. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **55** (2009) 22.
DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003
- [14] E. TRONC, A. EZZIR, R. CHERKAoui, C. CHANÉAC, M. NOGUÈS, H. KACHKACHI, D. FIORANI, A. M. TESTA, J. M. GRENÈCHE, J. P. JOLIVET. Surface-related properties of γ -*Fe₂O₃* nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **221** (2000) 63.
DOI: 10.1016/S0304-8853(00)00369-3
- [15] R. MIKAMI, M. TAGUCHI, K. YAMADA, K. SUZUKI, O. SATO, Y. EINAGA. Reversible photo-switching of the magnetization of iron oxide nanoparticles at room temperature. *Angewandte Chemie-International Edition* **43** (2004) 6135.
DOI: 10.1002/anie.200460964
- [16] N. HIRAOKA, Y. OBA, T. WATANABE, H. MAKI, Y. EINAGA, T. SATO. Redox-induced modification of magnetism in *Ni* thin film. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **7** (2009) 787.

-
- [17] J. BLAKEMORE. *Solid state physics*. Cambridge University Press, 1985.
- [18] C. H. HAMANN, W. VIELSTICH. *Elektrochemie*. Wiley-VCH, 1998.
- [19] W. SCHMICKLER. *Grundlagen der Elektrochemie*. Vieweg, 1996.
- [20] U. SCHWERTMANN, R. CORNELL. *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. Wiley-VCH, 2000.
- [21] J. POSEY-DOWTY, B. MOSKOWITZ, D. CRERAR, R. HARGRAVES, L. TANENBAUM, E. DOWTY. Iron oxide and hydroxide precipitation from ferrous solutions and its relevance to Martian surface mineralogy. *Icarus* **66** (1986) 105.
DOI: 10.1016/0019-1035(86)90010-2
- [22] R. LEFEVER. *Fe oxides and Fe-Me-O compounds. Landolt-Börnstein, New Series, Band III/12* (Herausgeber K.-H. HELLWEGE). Springer, 1980.
- [23] M. GETZLAFF. *Fundamentals of magnetism*. Springer, 2007.
- [24] H. LUEKEN. *Magnetochemie*. B.G.Teubner, 1999.
- [25] E. GORTER. *Philips Res. Rept.* **9** (1954) 295.
- [26] K. MOMMA, F. IZUMI. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography* **41** (2008) 653.
DOI: 10.1107/S0021889808012016
- [27] R. VALENZUELA. *Magnetic ceramics*. Cambridge University Press, 1994.
- [28] R. TILLEY. *Understanding solids: the science of materials*. Wiley-VCH, 2004.
- [29] D. DUNLOP, Ö. ÖZDEMİR. *Rock magnetism: fundamentals and frontiers*. Cambridge University Press, 1997.
- [30] C. KITTEL. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2006.
- [31] W. PIES, A. WEISS. Crystal structure data of inorganic compounds. *Landolt-Börnstein, New Series, Band III/7F* (Herausgeber K.-H. HELLWEGE, A. M. HELLWEGE), S. 698. Springer, 1977.
DOI: 10.1007/b19981

- [32] S. MISAWA, K. KANEMATSU. 4d and 5d elements, alloys and compounds - Magnetic susceptibility. *Landolt-Börnstein, New Series*, Band III/19a (Herausgeber H. P. J. WIJN), S. 500. Springer, 1986.
DOI: 10.1007/10311893_73
- [33] J. STÖHR, H. C. SIEGMANN. *Magnetism - From fundamentals to nanoscale dynamics*. Springer, 2006.
- [34] K. NADEEM. Persönliche Mitteilung, 2010.
- [35] V. A. M. BRABERS, T. E. WHALL. Maghemite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *Landolt-Börnstein, New Series*, Band III/27d (Herausgeber H. P. J. WIJN), S. 77. Springer, 1991.
DOI: 10.1007/b41057
- [36] NiFe_2O_4 crystal structure, lattice parameters, physical properties. *Landolt-Börnstein, New Series*, Band III/41E (Herausgeber O. MADELUNG, U. RÖSSLER, M. SCHULZ). Springer, 2000.
DOI: 10.1007/b72741
- [37] L. SPIESS, G. TEICHERT, R. SCHWARZER, H. BEHNKEN, C. GENZEL. *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg+Teubner, 2009.
- [38] LOT-ORIEL GROUP EUROPE. MPMS XL - SQUID Technology.
http://www.lot-oriel.com/site/site_down/qd_mpmsxl_deen04.pdf
- [39] M. MCELFRISH. Fundamentals of magnetism and magnetic measurements, 1994.
<http://www.qdusa.com/sitedocs/appNotes/mpms/FundPrimer.pdf>
- [40] D. MARTIEN. Introduction to AC Susceptibility.
<http://www.qdusa.com/sitedocs/appNotes/ppms/1078-201.pdf>
- [41] H. SCHER, R. ZALLEN. Critical density in percolation processes. *The Journal of Chemical Physics* **53** (1970) 3759.
DOI: 10.1063/1.1674565
- [42] JCPDS - INTERNATIONAL CENTRE OF DIFFRACTION DATA. NaCl - PDF-file: 05-0628, 2001.
- [43] JCPDS - INTERNATIONAL CENTRE OF DIFFRACTION DATA. NiFe_2O_4 - PDF-file: 86-2267, 2001.

-
- [44] JCPDS - INTERNATIONAL CENTRE OF DIFFRACTION DATA. *NiO* - PDF-file: 47-1049, 2001.
- [45] JCPDS - INTERNATIONAL CENTRE OF DIFFRACTION DATA. α -*Fe₂O₃* - PDF-file:89-0599, 2001.
- [46] JCPDS - INTERNATIONAL CENTRE OF DIFFRACTION DATA. *Pt* - PDF-file: 04-0802, 2001.
- [47] JCPDS - INTERNATIONAL CENTRE OF DIFFRACTION DATA. *Ca(CO₃)* - PDF-file: 88-1808, 2001.
- [48] X. BATLLE, A. LABARTA. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *Journal of Physics D: Applied Physics* **35** (2002) R15.
DOI: 10.1088/0022-3727/35/6/201
- [49] D. FIORANI, A. M. TESTA, F. LUCARI, F. D'ORAZIO, H. ROMERO. Magnetic properties of maghemite nanoparticle systems: surface anisotropy and interparticle interaction effects. *Physica B: Condensed Matter* **320** (2002) 122.
DOI: 10.1016/S0921-4526(02)00659-2
- [50] J. M. D. COEY. Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites. *Physical Review Letters* **27** (1971) 1140.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.27.1140
- [51] K. NADEEM, H. KRENN, T. TRAUSSNIG, R. WÜRSCHUM, D. SZABÓ. Influence of dipolar and exchange interactions on magnetic blocking of maghemite nanoparticles
Zur Veröffentlichung eingereicht, 2010.
- [52] J. DAI, J.-Q. WANG, C. SANGREGORIO, J. FANG, E. CARPENTER, J. TANG. Magnetic coupling induced increase in the blocking temperature of γ -*Fe₂O₃* nanoparticles. *Journal of Applied Physics* **87** (2000) 7397.
DOI: 10.1063/1.372999
- [53] B. E. CONWAY. Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process. *Progress in Surface Science* **49** (1995) 331.
DOI: 10.1016/0079-6816(95)00040-6

- [54] G. JERKIEWICZ, G. VATANKHAH, J. LESSARD, M. P. SORIAGA, Y.-S. PARK. Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H_2SO_4 : Reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and Auger electron spectroscopy measurements. *Electrochimica Acta* **49** (2004) 1451.
DOI: 10.1016/j.electacta.2003.11.008
- [55] R. N. VISWANATH, D. KRAMER, J. WEISSMUELLER. Adsorbate effects on the surface stress-charge response of platinum electrodes. *Electrochimica Acta* **53** (2008) 2757.
DOI: 10.1016/j.electacta.2007.10.049
- [56] J. PRABHURAM, R. MANOHARAN. Investigation of methanol oxidation on unsupported platinum electrodes in strong alkali and strong acid. *Journal of Power Sources* **74** (1998) 54.
DOI: 10.1016/S0378-7753(98)00012-3
- [57] M. ALSABET, M. GRDEN, G. JERKIEWICZ. Comprehensive study of the growth of thin oxide layers on *Pt* electrodes under well-defined temperature, potential, and time conditions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **589** (2006) 120.
DOI: 10.1016/j.jelechem.2006.01.022
- [58] G. V. JACINTHO, P. CORIO, J. C. RUBIM. Surface-enhanced Raman spectra of magnetic nanoparticles adsorbed on a silver electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **603** (2007) 27.
DOI: 10.1016/j.jelechem.2007.02.019
- [59] B. JETTE, M. MACVICAR. SQUID magnetometry applied as a non-invasive electroanalytic chemical technique. *IEEE Transactions on Magnetism* **27** (1991) 3025.
DOI: 10.1109/20.133847
- [60] E. JUZELIŪNAS. Advances in detection of magnetic fields induced by electrochemical reactions - a review. *Journal of Solid State Electrochemistry* **11** (2007) 791.
DOI: 10.1007/s10008-006-0199-7
- [61] F. HULLIGER. Electrical properties of some nickel-group chalcogenides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **26** (1965) 639 .
DOI: 10.1016/0022-3697(65)90140-X

Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei folgenden Personen für ihre Unterstützung bei dieser Arbeit bedanken:

Univ.-Prof. Dr. Roland Würschum, Institut für Materialphysik, TU Graz für die ausgezeichnete Betreuung dieser Arbeit, seine Diskussionsbereitschaft und sein konstruktiv-kritisches Hinterfragen der Messergebnisse und deren Interpretation.

Dipl. Ing. Thomas Traußnig, Institut für Materialphysik, TU Graz für die Betreuung der experimentellen Arbeiten, seine Hilfe bei der Probenherstellung und -charakterisierung sowie für die Durchführung der SQUID-Messungen, seine vielen wertvollen Tipps und für die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen.

Univ.-Prof. Dr. Heinz Krenn, Institut für Physik, KFU Graz für die Hilfestellungen bei den SQUID-Messungen und seine Anregungen insbesondere bezüglich des Stromeffektes.

MSc. Kashif Nadeem, Institut für Physik, KFU Graz für die Unterstützung bei den SQUID-Messungen, die Herstellung des Nickelferrit-Pulvers und seine Kooperationsbereitschaft bei der Einteilung der Messzeiten.

Dr. Dorothee Vinga Szabó, Institut für Materialforschung III, Karlsruher Institute of Technology für die Bereitstellung des Maghemit-Pulvers.

Ao.Univ.-Prof. Dr. Stephan Landgraf, Institut für physikalische und theoretische Chemie, TU Graz für seine wertvollen Hinweise zur Elektrochemie.

Bei allen weiteren MitarbeiterInnen des Institutes für Materialphysik für diverse kleinere und größere Hilfestellungen und vor allem für das freundliche Arbeitsklima.

Deutsche Fassung:

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am 27.10.2010

Stepan Topolovec
(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

27.10.2010
date

Stepan Topolovec
(signature)