

Nanokristalliner Cobaltoxid-Spinell

-

Größenselektive Synthese, Defektchemie, Partikelwachstum

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Pierre Jehl

aus Oberhausen

Marburg 2013

Vom Fachbereich Chemie

der Philipps Universität Marburg als Dissertation am 11.12.2013 angenommen.

1. Gutachter: Prof. Dr. Harbrecht
2. Gutachter: Prof. Dr. Sundermeyer

Tag der Prüfung: 13.12.2013

Hochschulkenziffer: 1180

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2010 bis September 2013 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. B. Harbrecht angefertigt.

Danksagung

Prof. Dr. B. Harbrecht danke ich für das interessante Thema sowie der guten Betreuung während der Promotion.

Prof. Dr. Sundermeyer danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Weiterhin möchte ich Janis Müller, der bei mir seine Bachelorarbeit durchführte, meinen Vertiefungsstudenten Alexander von Tesmar, Benjamin Ringler, Chenjie Wu, Dominik Recktenwald, Frederik Buck, Kornelius Neue, Markus Langner, Mats Knoop, Judith Schöbel sowie Chemielaborant Steffen Zörb und unserer Auszubildenen Christina Laukard für ihre Unterstützung bei der Synthese und der gewissenhaften Durchführung der Experimente recht herzlich danken.

Die magnetischen Messungen wurden in der SQUID-Abteilung von Clemens Pietzonka durchgeführt, die TEM-Aufnahmen erfolgten zum Teil mit der kompetenten Unterstützung von Michael Hellwig.

Die CHN-Analysen am Max-Planck-Institut in Dresden wurden freundlicherweise von Frau Dr. Gudrun Auffermann durchgeführt.

Für die externen Dichtemessungen an Cobaltoxid-Spinell am Max-Planck-Institut in Stuttgart möchte ich mich bei Herrn Dr. Leineweber für die Bereitschaft sowie Organisation und Herrn Hörner für die Durchführung bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	KENNTNISSTAND	3
2.1	Synthese oxidischer Nanopartikel aus Lösung	3
2.1.1	Mitfällungsreaktionen	3
2.1.1.1	Grundlagen der Mitfällungsreaktion	3
2.1.1.1.1	Keimbildung	3
2.1.1.1.2	Keimwachstum	4
2.1.1.1.3	Ostwald-Reifung	4
2.1.1.1.4	Stabilisierung von Nanopartikeln	5
2.1.1.2	Produktdarstellung durch Mitfällung	5
2.1.1.2.1	Darstellung oxidischer Nanopartikel aus wässriger Lösung	5
2.1.1.2.2	Darstellung nanoskaliger Oxide aus nichtwässriger Lösung	6
2.1.1.2.3	Ultraschall-unterstützte Mitfällung	6
2.1.1.3	Produktdarstellung über das Sol-Gel-Verfahren	7
2.1.1.3.1	Grundlagen und Anwendungsbeispiele	7
2.1.1.4	Produktdarstellung über Mikroemulsionen	7
2.1.1.4.1	Grundlagen und Anwendungsbeispiele	7
2.1.1.5	Produktdarstellung über die Solvothermalsynthese	10
2.1.1.6	Produktdarstellung über die Templatsynthese	10
2.2	Partikelwachstum	10
2.2.1	Partikelwachstum aus fester Phase	10
2.2.1.1	Mechanistische Aspekte	11
2.2.1.2	Einflussgrößen	11
2.2.1.3	Porenverhalten	11
2.3	Spinelle	12
2.3.1	Klassifizierung	12
2.3.1.1	Normale, inverse und partiell inverse Spinelle	12
2.3.1.2	Defektspinelle	13
2.3.2	Infrarotspektroskopische Charakterisierung von Spinellen	13
2.3.2.1	Infrarotbanden normaler, kubischer II, III-Spinelle	13
2.3.2.2	Infrarotspektroskopische Transmissions- und Reflektionsdaten von Cobaltoxid-Verbindungen	14

3 METHODEN **15**

3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie **15**

3.1.1	Natur der Röntgenstrahlung	15
3.1.2	Erzeugung von Röntgenstrahlung	16
3.1.2.1	Bremsstrahlung und charakteristische Strahlung	16
3.1.3	Messprinzip	21
3.1.3.1	Grundlegende Beziehungen	21
3.1.3.2	Messanordnung (Bragg-Brentano-Geometrie)	22
3.1.3.3	Idealisierte Bedingungen der Datenaufnahme	23
3.1.4	Interpretation eines Röntgenpulverdiffraktogramms	24
3.1.4.1	Allgemeines	24
3.1.4.2	Reflexlage	25
3.1.4.2.1	Berechnung der Reflexlage über die Rietveld-Verfeinerung	27
3.1.4.3	Reflexintensität	28
3.1.4.3.1	Berechnung der Reflexintensität über die Rietveld-Verfeinerung	28
3.1.4.4	Reflexform	32
3.1.4.4.1	Berechnung der Reflexform über die Rietveld-Verfeinerung	32
3.1.4.5	Untergrund	34
3.1.4.5.1	Berechnung des Untergrunds über die Rietveld-Verfeinerung	34
3.1.4.6	Gütwerte der Rietveld-Verfeinerung	34
3.1.4.7	Partikelgrößenbestimmung	36
3.1.5	Instrumentation und Datenaufnahme	37

3.2 Infrarotspektroskopie **38**

3.2.1	Erzeugung von infraroter Strahlung	38
3.2.2	Wechselwirkung infraroter Strahlung mit der Materie	38
3.2.3	Attenuated Total Reflexion (abgeschwächte Totalreflektion)	41
3.2.3.1	Grundlegende Beziehungen	41
3.2.3.2	Vergleich zwischen ATR-Spektroskopie und Transmissionsspektroskopie	44
3.2.4	Instrumentation und Datenaufnahme	44

3.3 Oberflächenmessungen	45
3.3.1 Begriffsdefinitionen	45
3.3.2 Grundlagen der Adsorption	46
3.3.2.1 Physikalische und Chemische Adsorption	46
3.3.2.2 Physikalische Adsorptionskräfte	48
3.3.3 Messprinzip	48
3.3.4 Interpretation der Sorptionsmessungen	49
3.3.4.1 Allgemeines	49
3.3.4.1.1 Poren	49
3.3.4.1.2 Sorptionsisothermen	50
3.3.4.1.3 Hystereseverläufe	52
3.3.4.2 Ermittlung von Sorptionskenngrößen	53
3.3.4.2.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche	53
3.3.4.2.2 Porengrößenverteilung	55
3.3.4.2.3 Porenvolumen	56
3.3.5 Instrumentation und Datenaufnahme	56
3.4 Dichtemessungen	57
3.4.1 Reindichte	57
3.4.2 Röntgendichte	59
3.5 Thermogravimetrie (TG), Differenz-thermoanalyse (DTA) und Differenz-rasterkalorimetrie (DSC)	60
3.5.1 Messprinzip	60
3.5.2 Instrumentation und Datenaufnahme	61
3.6 Transmissionselektronenmikroskopie	61
3.6.1 Messprinzip	61
3.6.2 Instrumentation und Datenaufnahme	62
3.7 SQUID	62
3.7.1 Messprinzip	62
3.7.2 Instrumentation und Datenaufnahme	62

4	EXPERIMENTELLER TEIL	63
4.1	Vorstellung der Synthese	63
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	65
5.1	Untersuchung der Phasengrenzen zur Bildung von Cobaltoxid-Spinell	65
5.1.1	Einfluss der Oxidationszeit	65
5.1.2	Einfluss der Ammoniakkonzentration	68
5.1.3	Einfluss der Reaktionszeit auf die Produktreinheit	70
5.2	Steuerung der Partikelgröße	72
5.2.1	Ethanol/Wasser-Verhältnis	72
5.2.1.1	Partikelgrößenbestimmung über die Rietveldverfeinerung	72
5.2.1.2	Williamson-Hall-Analyse	77
5.2.1.3	Vergleich der Partikelgrößenbestimmung über die Rietveld-Methode und über die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	79
5.2.1.4	Abhängigkeit der Partikelgröße vom Wasser/Ethanol-Verhältnis	81
5.2.2	Variation der Ammoniakmenge	81
5.2.3	Variation des Gegenions	83
5.3	Thermochemische Analyse	84
5.3.1	Produktcharakterisierung für unterschiedliche Ammoniak- und Ethanol-Wasser-Verhältnisse	84
5.4	Rietveld-Verfeinerung von as-prepared Cobaltoxid-Spinell	86
5.4.1	Veränderung der Gitterparameter	86
5.4.1.1	Variation des Ethanol/Wasser-Verhältnisses	86
5.4.1.2	Erhöhung der Ammoniakkonzentration	89
5.4.1.3	Isochrone thermische Behandlung unterschiedlicher Startpartikelgrößen	89
5.4.2	Variation des Auslenkungsparameter B von Co^{3+}/O und Co^{2+}	91
5.4.3	Partikelgrößenabhängige Defektchemie von nc-Cobaltoxid-Spinell	92
5.4.3.1	Rietveld-Verfeinerung der chemischen Besetzung an Co^{2+} und Co^{3+}	92
5.4.3.1.1	Zuordnung der Cobalt-Ionen auf Tetraeder- und Oktaederposition	93
5.4.3.2	Test der Besetzung unterschiedlicher Wyckoff-Positionen (Tarascon'sche Modell)	95
5.4.3.2.1	Prüfung einer zusätzlichen Besetzung der Wyckoff-Positionen 16c und 48f	96
5.4.3.2.2	Prüfung einer alternativen Besetzung der Wyckoff-Positionen 16c und 48f	97
5.4.3.3	Vergleich zwischen röntgenographischer und über Helium-pyknometrie ermittelten Dichte bei as-prepared Cobaltoxid-Spinell	99
5.4.3.4	Veränderung der Dichte bei thermischer Nachbehandlung	101
5.4.3.5	Fragen der Ladungsneutralität	103

5.5	Hochtemperaturröntgenpulverdiffraktometrie an Cobaltoxid-Spinell	106
5.5.1	Einfluss auf den Gitterparameter, die Besetzung von tetraedrisch und oktaedrisch koordiniertem Cobalt und den Lageparameter u des Sauerstoffs	106
5.6	Infrarotspektroskopie	109
5.6.1	Infrarotbanden von as-prepared Cobaltoxid-Spinell	109
5.6.2	Vergleich der erhaltenen Banden ausgehend von Cobaltacetat und Cobaltnitrat	111
5.6.3	Vergleich der beobachtbaren IR-Banden im MIR- und FTIR-Bereich mittels Transmissions- und ATR-Spektroskopie	112
5.6.4	Korrelation der Bandenlage von nc-Cobaltoxid-Spinell mit strukturellen Parametern	113
5.6.5	Trends in den Absolutwerten der Peakintensitäten von nc-Cobaltoxid-Spinell	114
5.7	Oberflächenmessungen	115
5.7.1	Einfluss des Ethanol/Wasser-Verhältnis auf die spezifische Oberfläche	115
5.7.2	Steuerung des Porenvolumens, der durchschnittlichen Porenweite und der Porengrößenverteilung bei Variation des Ethanol/Wasser-Verhältnisses	119
5.8	Partikelwachstum aus fester Phase	121
5.8.1	Abhängigkeit des Partikelwachstums von der Startpartikelgröße und Korrelation mit oberflächenspezifischen Kenngrößen	121
5.8.1.1	Modifizierung der Porengrößenverteilung wachstumsblockierter Partikel	131
5.9	Korrelation der Partikelgröße, struktureller Parameter und antiferromagnetischer Ordnungstemperatur	132
6	ZUSAMMENFASSUNG	134
7	SUMMARY	139
8	ANHANG	143
A.1	Steuerung der Partikelgröße	143
A.2	Rietveld-Verfeinerung von as-prepared Cobaltoxid-Spinell	145
A.3	Partikelgrößenabhängige Defektchemie von nc-Cobaltoxid-Spinell	148
A.4	Infrarotspektroskopie	154
A.5	Oberflächenmessungen	156
A.6	Literaturverzeichnis	158

1 Einleitung

Co_3O_4 besitzt bedeutende technische Einsatzmöglichkeiten. So wird es derzeit in Kombination mit Graphen als eine der vielversprechendsten Kandidaten zum Einsatz als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien gehandelt, aufgrund einer erreichbaren Kapazität, die nahezu dreimal größer ist als die der derzeit verwendeten Graphit-Anode ($\sim 372 \text{ mAhg}^{-1}$) [1]. Eine Erhöhung der Kapazität dient einer Verlängerung der Akkulaufzeit der Lithium-Ionen-Batterien, die derzeit zum Beispiel Verwendung finden in Laptops und Smartphones.

Weiterhin kommt Co_3O_4 als Zersetzungskatalysator von treibhausaktiven Stoffen, wie Kohlenmonoxid [2] und niedrigen Alkanen [3], [4] zum Einsatz zur Überführung dieser in weniger giftige Abgase.

Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet von Co_3O_4 besteht in seiner Funktion als Gassensor [5]. Durch Adsorption von Gasmolekülen auf die Festkörperoberfläche werden die halbleitenden Eigenschaften von Co_3O_4 verändert und somit die Detektion von Gasmolekülen ermöglicht [6]. Da Co_3O_4 sensibel bezüglich der Detektion des giftigen Kohlenmonoxids ist [7], lässt es sich direkt zur Reaktionsüberwachung einsetzen.

Trotz dieser vielversprechenden Eigenschaften, gibt es diverse Hürden zu überwinden. So besitzt Co_3O_4 zwar eine exzellente katalytische Aktivität als Zersetzungskatalysator bezüglich der Übergangsmetalloxide, jedoch eine verminderte katalytische Aktivität im Vergleich zu den teureren Platin oder Palladium-haltigen Katalysatoren [3]. Weiterhin ist man bestrebt die Empfindlichkeit von Co_3O_4 als Gassensor noch weiter zu steigern.

Der generelle Ansatz zur Optimierung der Performance besteht derzeit in der Untersuchung der Eigenschaften von Co_3O_4 , die über unterschiedliche Syntheseverfahren erhalten wurden. Dies ist jedoch problematisch, da der Versuch einer syntheseabhängigen Optimierung, sofern er nicht zu einer Verbesserung führt, gleichbedeutend ist mit einer Verschwendung von Zeit und wertvollen Ressourcen. Ihre Durchführung ist jedoch darin begründet, dass es derzeit keine breit angelegte Studie gibt, die bei eingehender Kenntnis des Materials eine zielgerichtete Optimierung ermöglicht. Die vorliegende Arbeit versucht daher die notwendigen Voraussetzungen zu schaffen für eine wissenschaftliche Optimierung der Performance von nanokristallinem (nc-) Co_3O_4 .

Da sich die Eigenschaften nanokristalliner Materialien, wie zum Beispiel die Reaktivität, die Leitfähigkeit sowie das Verhältnis Oberfläche zu Volumen und somit die katalytisch aktive Oberfläche mit der Partikelgröße ändern [8], [9], steht im Mittelpunkt des Interesses

die gröÙenselektive Darstellung von nanokristallinem Co_3O_4 über eine möglichst einfache und kostengünstige Synthese. Weiterhin soll die Frage geklärt werden, inwiefern sich eine nachfolgende Pyrolyse von nanokristallinem Co_3O_4 auf das Partikelwachstum auswirkt, insbesondere vor dem Hintergrund, dass Materialien in der heterogenen Katalyse bevorzugt bei höheren Temperaturen zum Einsatz kommen. Die Bestimmung der Partikelgröße erfolgt hierbei über röntgenographische sowie für ausgewählte Proben über transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen werden zum einen zur Überprüfung der über Beugungsmethoden erhaltenen mittleren Partikelgrößen, zum anderen zum Studium der Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit des Herstellungsprozesses, herangezogen.

Problematisiert wird in dieser Arbeit zudem die mit der Partikelgröße sowie des Herstellungsprozess einhergehende Defektkonzentration in nanokristallinem Co_3O_4 . So deuten neuere Forschungsergebnisse darauf hin, dass die wechselseitige Beziehung zwischen Partikelgröße und Eigenschaften nanokristalliner Materialien weitaus komplexer ist als ursprünglich angenommen. Die Partikelgröße kann hierbei sowohl die Struktur als auch die chemische Zusammensetzung des Materials beeinflussen, sowie partikelgrößenabhängige Phasenumwandlungen bewirken [8], [10]. In jüngerer Vergangenheit wurden auch vereinzelt Defektmodelle für nanokristallines Co_3O_4 postuliert. So wurde in der Arbeitsgruppe um Tarascon bei Beugungsmessungen an nc- Co_3O_4 eine Intensitätsmodulation der (111) und (220) Reflexe beobachtet, die darauf zurückgeführt wurde, dass Cobaltionen ausgehend von den idealen 8a und 16d Positionen in die Wyckoff Positionen 48f und 16c wandern [11]. Weiterhin wurde bei der Darstellung dünner Filme durch Pyrolyse einer Cobaltsalzlösung bei 300 °C eine geringe Anzahl an Metalldefekten an Co^{3+} beobachtet, mit einer bezüglich chemischer Analyse resultierenden Zusammensetzung des Cobaltoxid-Spinell von $\text{Co}^{2+}\text{Co}_{1,93}^{3+}\text{O}_4(\text{SO}_4^{2-})_{0,02}$ [12]. Die Prüfung möglicher Defekte im Material ist deshalb von Bedeutung, da insbesondere bei Vorliegen von Metallionendefekten dies aller Voraussicht nach weitreichende Implikationen auf die Energiespeicherung hat, da sich zum einen die Diffusionseigenschaften zum anderen auch die Redoxeigenschaften des Materials ändern. Die mögliche Ausbildung von Defekten in nc- Co_3O_4 wird in dieser Arbeit sowohl über die Röntgenpulverdiffraktometrie in Form der Rietveldverfeinerung als auch über Dichtemessungen mit Helium als Analysegas untersucht. Probleme, die sich dabei hinsichtlich des Valenzzustands von Co, der Ladungs- und Massenbilanz ergeben, werden aufgezeigt.

Hinsichtlich der Funktion von nc- Co_3O_4 als Gassensor werden Sorptionsmessungen durchgeführt um zum einen die absolute Kontaktfläche zwischen Analysegas und Festkörper, zum anderen den Zugang der Gasmoleküle zur Festkörperoberfläche in Abhängigkeit der dargestellten Partikelgröße sowie der thermischen Behandlung zu studieren.

2 Kenntnisstand

2.1 Synthese oxidischer Nanopartikel aus Lösung [13]

Die nachfolgende Zusammenstellung der Synthese oxidischer Nanopartikel aus Lösung beruht auf dem Übersichtsartikel von Brian L. Cushing et al. [13], zugeschnitten auf die für die Synthese von Spinellverbindungen relevanten Punkte, sowie ergänzt durch aktuelle Beispiele zur Synthese von nanokristallinem Cobaltoxid-Spinell.

Zunächst sei auf die in dieser Arbeit verwendete Methode der Mitfällung oder Kopräzipitation eingegangen. Hierbei sei sowohl auf die Produktdarstellung, sowie eine kurze theoretische Beschreibung zur Theorie der Mitfällung eingegangen.

2.1.1 Mitfällungsreaktionen

Mitfällungsreaktionen beinhalten allgemein das simultane Auftreten von Keimbildung, Keimwachstum, Ostwald-Reifung und/oder Agglomerationsprozessen [13].

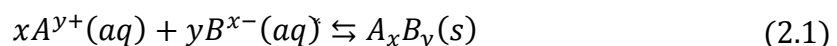
2.1.1.1 Grundlagen der Mitfällungsreaktion

Mitfällungsreaktion weisen im Allgemeinen folgende Merkmale auf:

- (i) Die Produkte der Mitfällungsreaktion werden aus einer stark übersättigten Lösung erzeugt und sind in der Regel schwerlöslich.
- (ii) Es liegt eine anfänglich hohe Keimbildung vor
- (iii) Partikelgröße, Form und Eigenschaften der Produkte werden maßgeblich durch Sekundäreffekte (Ostwald-Reifung, Aggregation) bestimmt.
- (iv) Übersättigung ist Folge einer chemischen Reaktion.

2.1.1.1.1 KEIMBILDUNG:

Die chemische Reaktion, die zur Übersättigung der Lösung führt, kann im einfachsten Fall aus einer simplen Additionsreaktion zweier Reaktanden erfolgen:



mit der Löslichkeitskonstanten K_{sp} :

$$K_{sp} = (\bar{a}_A)^x (\bar{a}_B)^y \quad (2.2)$$

Hierbei steht \bar{a} für die Aktivität des entsprechenden Ions in Lösung im Gleichgewicht mit dem Feststoff.

Die Übersättigung S lässt sich nun definieren als:

$$S = \frac{a_A a_B}{K_{sp}} \quad (2.3)$$

oder – im Grenzfall idealer Lösungen - alternativ als $S = c/c_{eq}$, wobei c die Konzentration des gelösten Stoffes in der übersättigten Lösung und c_{eq} der im Gleichgewicht entspricht. Die Differenz zwischen der Konzentration des gelösten Stoffes in der Sättigung und der im Gleichgewicht, $\Delta c = c - c_{eq}$ wird auch als Triebkraft der Produktausfällung angesehen [14]. Für die Keimbildung im übersättigten Zustand gibt es einen kritischen Radius R^* , oberhalb dessen es zur Partikelbildung kommt:

$$R^* = \frac{\alpha}{\Delta c} \quad (2.4)$$

wobei α gegeben ist über:

$$\alpha = \left(\frac{2\sigma_{SL}}{kT \ln S} \right) v \Delta c \quad (2.5)$$

Hierbei bezeichnet σ_{SL} die Oberflächenspannung an der Fest-Flüssig-Grenzphase, k die Boltzmann Konstante, T die Temperatur, S die Übersättigung und v das Atomvolumen des gelösten Stoffes [13].

2.1.1.1.2 KEIMWACHSTUM:

Der Keimwachstumsprozess kann entweder reaktion- oder diffusionsgesteuert sein. Da der diffusionsgesteuerte Prozess bei weitem am häufigsten anzutreffen ist, lassen sich für den Keimwachstumsprozess als Haupteinflussgrößen der Konzentrationsgradient und die Reaktionstemperatur beziffern [13].

2.1.1.1.3 OSTWALD-REIFUNG:

Die Ostwald-Reifung besagt, dass in Lösung größere Partikel auf Kosten kleinerer Partikel wachsen, wodurch die durchschnittliche Partikelgröße zunimmt [15], [16], [17].

Um Nanopartikel zu erzeugen, muss die Keimbildung sehr rasch erfolgen, und das Keimwachstum verhältnismäßig langsam sein. Um monodisperse Partikel zu erzeugen, müssen sich alle Keime gleichzeitig bilden [13].

2.1.1.1.4 STABILISIERUNG VON NANOPARTIKELN:

In Abwesenheit eines Stabilisators ist eine Agglomeration der Nanopartikel aufgrund ihrer erhöhten Oberflächenenergie praktisch unvermeidbar. Agglomeration der Nanopartikel kann prinzipiell bei jeder Stufe der Synthese einsetzen.

Die Stabilisierung von Nanopartikeln kann im Allgemeinen erfolgen durch [13]:

- a) Sterische Repulsion, die durch auf der Oberfläche befindliche organische Moleküle bewirkt werden (Formbildner, Polymere etc.)
- b) Elektrostatische Repulsion, die durch Chemisorption geladener Spezies auf der Oberfläche hervorgerufen wird (normalerweise H^+ oder OH^-)

2.1.1.2 Produktdarstellung durch Mitfällung

2.1.1.2.1 DARSTELLUNG OXIDISCHER NANOPARTIKEL AUS WÄSSRIGER LÖSUNG:

Die Produktdarstellung durch Kopräzipitation aus wässriger Lösung kann zum einen erfolgen, indem zunächst ein Präkursor dargestellt wird, der nachfolgend zum Produkt getempert wird, oder durch direkte Darstellung aus wässriger Lösung. Erfolgt die Produktdarstellung durch Kalzinierung des Präkursors, ist zum einen eine Agglomeration der Partikel unvermeidbar, zum anderen gibt es wenig Hoffnung, dass die Nanopartikel monodispers sind. Zur Darstellung von monodispersen Partikeln aus wässriger Lösung wird in der Regel ein oberflächengebundener Stabilisator benötigt, um eine Agglomeration der Partikel zu vermeiden [13].

Nanopartikelartige Metalloxide werden indes häufig durch Mischfällung von Hydroxiden mit anschließender thermischer Nachbehandlung dargestellt [13]. So lässt sich zum Beispiel die Verbindung $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ durch Umsetzung von Eisen-, Zink- und Nickelnitrat mit NaOH umsetzen und anschließender thermischer Behandlung des Präzipitats bei Temperaturen von 300 °C oder darüber durch Dehydratisierung erhalten. Die erzielten Partikelgrößen sind hierbei abhängig von der Kalzinierungstemperatur 9 bis 90 nm groß [18].

Kristalline Oxide können in seltenen Fällen, etwa wenn das Produkt eine thermodynamisch eindeutig bevorzugte Struktur wie dem Spinell aufweist, direkt aus der Lösung ausgefällt werden. Dies hat den Vorteil, dass ein Nachtempern nicht notwendig ist und daher das Risiko der Agglomeration von Nanopartikeln stark reduziert ist. Die gängige Vorgehensweise besteht im Erhitzen der zwischenzeitlich gebildeten Metallhydroxide bei erhöhten Temperaturen (50-100°C) [13].

So wurde zum Beispiel Magnetit, Fe_3O_4 , durch Kopräzipitation von ($Fe^{2+} + 2 Fe^{3+}$) mit NaOH bei Temperaturen oberhalb 70°C erhalten [19]. $MnFe_2O_4$ mit Partikelgrößen von

5 - 25 nm wurden aus wässriger Lösung von Mn^{2+} und Fe^{2+} bei Temperaturen bis 100°C dargestellt [20]. H. Liang et al. stellten ausgehend von einer Cobaltnitratlösung durch Versetzen mit Hexamethylentetramin und Wasserstoffperoxid Nanopolyeder mit einer Partikelgröße von 15 nm und Nanoblättchen mit einer Schichtdicke von 2-3 nm bei Temperaturen von 80°C her [21]. Es bleibt anzumerken, dass man im Allgemeinen amorphe Produkte erhält, sofern die Kopräzipitation bei oder nahe Raumtemperatur durchgeführt wird [13].

Eine systematische Untersuchung des Einfluss der Reaktionszeit, der Konzentration der Reaktanden und Zugabegeschwindigkeit der einzelnen Reaktanden zueinander auf die Größe und Größenverteilung von CoFe_2O_4 wurde von Chinnasmy et al. durchgeführt [22]. Hierbei erfolgte die Darstellung von CoFe_2O_4 direkt aus wässriger Lösung von Co^{2+} und Fe^{3+} mit verdünnter NaOH bei erhöhter Temperatur. Durch Erhöhung der Temperatur (von 70 auf 98°C) und durch Erhöhung der NaOH-Konzentration (von $0,73$ auf $1,13$ M) kam es jeweils zu einem Anstieg der Partikelgröße (von 14 auf 18 nm und von 16 auf 19 nm). Stieg die NaOH-Konzentration über $1,5$ mol/L so kam es zur Ausbildung einer zweiten Phase, FeOOH . Erfolgte eine langsamere Zugabe der NaOH Konzentration so resultierte dies in eine Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung.

2.1.1.2.2 DARSTELLUNG NANOSKALIGER OXIDER AUS NICHTWÄSSRIGER LÖSUNG:

Um LiCoO_2 zu synthetisieren, kann man den Umstand ausnutzen, dass die Löslichkeit von LiOH in Alkohol im Vergleich zu Wasser stark reduziert ist. So lässt sich LiCoO_2 durch eine intermediäre Mischfällung von $\text{Co}(\text{OH})_2$ und LiOH mit anschließender thermischer Nachbehandlung gewinnen. Hierzu kann man eine Mischung aus LiNO_3 und $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in 3 mol/L KOH-haltiger Ethanollösung lösen und das Hydroxidgemisch bei Temperaturen von $400 - 700^\circ\text{C}$ in Luftatmosphäre umsetzen, um $12 - 41$ nm große LiCoO_2 Partikel zu erhalten [23].

4 nm große Magnetit-Partikel lassen sich aus nichtwässriger Lösung herstellen, indem $\text{Fe}(\text{acac})_3$, 1,2-hexadecandiol, Ölsäure und Oleylamin in Diphenylether aufgelöst werden und die Reaktionslösung 30 Minuten refluxieren lässt. Die Ausfällung des Produkts erfolgte, indem Ethanol zur Reaktionslösung hinzugegeben wurde, nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war [24].

2.1.1.2.3 ULTRASCHALL-UNTERSTÜTZE MITFÄLLUNG:

Durch Beschallung einer Flüssigkeit kommt es zur Ausbildung von Blasen, in denen für einen Bruchteil einer Nanosekunde oder weniger Temperaturen von 5000K herrschen [25], [26], [27]. Durch die extremen Abkühlungsraten kommt es gewöhnlich zur Bildung amorpher Reaktionsprodukte [13].

Nanoskaliger Ferrit kann sonochemisch synthetisiert werden, indem die Metallcarbonyle zum Beispiel in Dekalin gelöst und anschließend bei ~20kHz für ~3h unter Sauerstoffatmosphäre bestrahlt werden [28].

Nanoskalige Metalloxide können sonochemisch auch ohne eine Zersetzung der entsprechenden Metallcarbonyle dargestellt werden. So stellten Liang et al. ZrO_2 aus dem Metallnitrat mit einer Ammoniumhydroxidlösung und anschließender Kalzinierung bei Temperaturen von 300°C und höher dar [29].

2.1.1.3 Produktdarstellung über das Sol-Gel-Verfahren

2.1.1.3.1 GRUNDLAGEN UND ANWENDUNGSBEISPIELE

Das Sol-Gel-Verfahren lässt sich allgemein in unterschiedliche Stufen einteilen. Stufe 1: Solbildung durch eine stabile Lösung des Alkoxids oder des solvatisierten Metallpräkursors. Stufe 2: Gelbildung durch eine Polykondensations- oder Polyveresterungsreaktion ausgehend von einem Oxid- oder Alkohol-verknüpftem Netzwerk, das mit einer signifikanten Zunahme der Viskosität der Lösung einhergeht. Stufe 3: Gelalterung, in der es aufgrund weiterer Polykondensationsreaktionen zur vermehrten Kontraktion des Gel-Netzwerks und letztendlich zur Ausbildung eines Feststoffes kommt. Stufe 4: Gel Trocknung. Erfolgt die Trocknung durch thermische Verdampfung bezeichnet man das Produkt als Xerogel. Erfolgt die Trocknung jedoch unter superkritischen oder nahe superkritischen Bedingungen bezeichnet man das Produkt als Aerogel. Stufe 5: Dehydratisierung, bei der bei Temperaturen bis zu 800°C eine Entfernung von oberflächengebundenen Hydroxid-Gruppen erfolgt.

M. Baydi et al. [30] gelang die Darstellung nahezu monodisperser Partikel von Co_3O_4 mit Partikelgrößen zwischen 2 – 4 μm . Sie erzeugten hierzu eine Lösung von Cobaltcarbonat in Propionsäure und erhitzen diese auf 140°C bis es zur Ausbildung eines Gels kam. Anschließend überführten Sie das Gel, durch Versetzen mit flüssigem Stickstoff, in den festen Zustand. Nachfolgend wurde das Cobaltpropionat-Pulver eine Stunde bei 180°C behandelt um die letzten Reste der Propionsäure zu entfernen. Weiterfolgendes Erhitzen auf Temperaturen zwischen 250 - 450°C lieferte Co_3O_4 .

2.1.1.4 Produktdarstellung über Mikroemulsionen

2.1.1.4.1 GRUNDLAGEN UND ANWENDUNGSBEISPIELE

Als Mikroemulsionen bezeichnet man nach Schulmann eine bestimmte Kombination aus Wasser, Öl, Tensid und alkohol- oder amin-basiertem Co-tensid, die eine scheinbar homogene Lösung bilden [31]. Als Ölphase kommen in der Regel langkettige Kohlenwasserstoffe und als Tensid langkettige organische Moleküle mit einem

hydrophilen Kopf, der gewöhnlich aus einem ionischen Sulfat oder quaternären Amin besteht, und einem lipophilen Schwanz. In Mikroemulsionen kommt es aufgrund von Ion-Dipol-Wechselwirkungen zu einem sphärischen Zusammenschluss des Tensids mit dem Cotensid, bei dem das polare Ende des Tensids Richtung Zentrum zeigt. Die Funktion des Cotensids besteht in der Minimierung der wirkenden Abstoßungskräfte zwischen den positiv geladenen Köpfen des Tensids. Durch Zugabe von Wasser zum System diffundiert aufgrund von Ion-Dipol und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, das sphärische Aggregat aus Tensid und Cotensid außerhalb und das Wasser innerhalb des Zentrums (vgl. Abbildung 1)

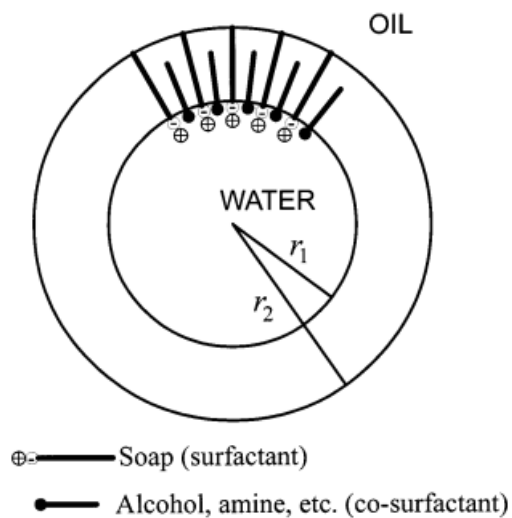


Abbildung 1 Schulmann's Modellvorstellung einer umgekehrten Micelle [13]

Aufgrund der geringen Größe der Micellen kommt es selbst bei Raumtemperatur durch die Brownsche Molekularbewegung zu einer häufigen Kollision der Micellen untereinander. Bei etwa einer von tausend Kollisionen kommt es zur Bildung eines kurzlebigen Dimers, indem die Micellen ihre Kerninhalte austauschen und dabei Tensidmoleküle in die Ölphase wandern (vgl. Abbildung 2) [32], [33].

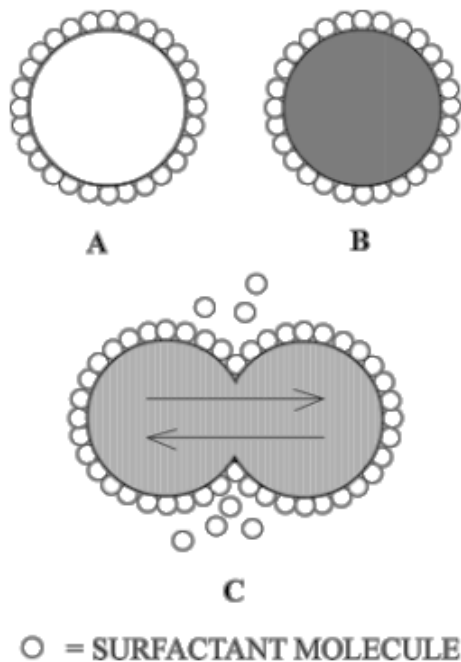


Abbildung 2:

Schematische Darstellung der Kollision zwischen zwei umgekehrten Micellen mit unterschiedlichen Kernen. Die Micellen bilden ein kurzlebiges Dimer, indem einige Tensidmoleküle in die Ölphase abgegeben und die Kerninhalte ausgetauscht werden [13].

Auf diese Weise kann es zu Reaktionen innerhalb der Micellkerne kommen. Da sich über das molare Verhältnis von Wasser zu Tensid die Größe der Micellen steuern lässt, erlangt man auf diese Weise auch eine Größenkontrolle über die herzustellende Verbindung.

Die Synthese von Metalloxiden erfolgt in der Regel, indem zunächst die Metallhydroxide ausgefällt werden. Hierzu kann man eine umgekehrte Micelle, die im Kerninneren eine Base enthält, mit einer umgekehrten Micelle, die im Kerninneren Metallionen enthält, zusammengenben. Nach der Ausfällung der Metallhydroxide erfolgt in der Regel die Zentrifugation mit einer anschließenden thermischen Behandlung hin zum gewünschten Produkt. So stellten zum Beispiel O'Connor et al. auf diese Weise unter Sauerstoffatmosphäre verschiedene Metallferrite MFe_2O_4 ($M = Fe, Mn, \text{ oder } Co$) dar [34].

R. Wang et. al. gelang über eine Mikroemulsionsmethode die Synthese von Co_3O_4 -Nanoröhren mit Durchmessern von 10 bis 200 nm und Wanddicken von 2 bis 20 nm. Sie gingen von einem Gemisch aus Cobaltchlorid, Dodecylbenzonsulfonat(DBS), Ethylenglycol in Xylol aus und versetzten dies mit einer hydrazinhaltigen Ethanollösung. Nachdem das Gemisch für eine Stunde kräftig gerührt wurde, erfolgte die Produktausfällung durch 24 stündiges Erhitzen auf eine Reaktionstemperatur von ca. $140^\circ C$ [35].

2.1.1.5 Produktdarstellung über die Solvothermalsynthese

Bei der Solvothermalsynthese erfolgt die Produktsynthese in einem abgedichteten Behälter bei Temperaturen, die weit oberhalb des Siedepunkts des Lösungsmittels liegen. Ist das Lösungsmittel Wasser, so bezeichnet man den Prozess als Hydrothermalsynthese.

Die Solvothermalsynthese ermöglicht es, aufgrund der erhöhten Löslichkeit und Reaktivität der Reagenzien, bei erhöhten Temperaturen und Drücken anorganische Materialien bei Temperaturen zu synthetisieren, die weit unterhalb der Temperaturen liegen, die bei klassischen Festkörperreaktionen erforderlich sind. Die Produkte, die über eine Solvothermalsynthese dargestellt wurden, sind gewöhnlich kristallin.

M. Ren et al. synthetisierten über eine hydrothermale Route mit anschließendem Kalzinierungsschritt Co_3O_4 -Partikel, die an die Form von Winterastern erinnern. Die Synthese erfolgte ausgehend von einer wässrigen Cobaltchlorid-Lösung, versetzt mit Harnstoff und nachfolgender 20-stündiger Behandlung bei 120°C im Autoklaven. Anschließend wurde das Produkt abzentrifugiert und an Luft bei 300°C für 2 Stunden bei einer Heizrate von 2°C pro Minute zu Co_3O_4 umgesetzt [36].

2.1.1.6 Produktdarstellung über die Templatsynthese

Unter einer Templatsynthese versteht man jeweils die Synthese des Produkts in einer Polymermatrix. Hierbei können unterschiedliche Techniken zur Anwendung kommen wie etwa die Reduzierung von Übergangsmetalloxiden, die Zersetzung von Metallcarbonylen oder die Ausfällung von Metalloxiden.

M. Verelst et. al. synthetisierte nc- Co_3O_4 , indem sie, ausgehend von einem organometallischen Cobaltpräkursor in einer THF-Lösung unter Anwesenheit eines Polymers diesen mit Wasserstoff zur Reaktion brachten. Anschließend wurden die erhaltenen Cobaltnanopartikel in Luftatmosphäre 15 Tage auf eine Temperatur von 130°C erhitzt, worauf sich nc- Co_3O_4 mit einer Partikelgröße von lediglich ca. 2 nm bildete [37].

2.2 Partikelwachstum

2.2.1 Partikelwachstum aus fester Phase

Die nachfolgende Zusammenstellung bezüglich des Partikelwachstums aus fester Phase erfolgte anhand des Review-Artikels von Randall M. German [38].

Das Partikelwachstum in fester Phase erfolgt durch Diffusion und Koaleszenz [39]. Bei der Koaleszenz verschmelzen zwei Körner zu einem einzelnen zusammen. Damit es zur

Koaleszenz kommt, müssen kleine Körner in Kontakt mit großen Körnern stehen oder ein niedriger Grad an kristallographischer Fehlorientierung vorliegen [40], [41], [42].

2.2.1.1 Mechanistische Aspekte

Der Mechanismus der Koaleszenz erfolgt durch Materialtransport entlang der Korngrenzen zusammen mit einem Verschmelzen der Poren [43]. Beim Partikelwachstum in fester Phase erhält man allgemein eine Verteilung in der Partikelgröße und Partikelform, die sich selbst ähnlich ist [44], [45], [46], [47]. Weiterhin kommt es beim Partikelwachstum zu einer Zunahme des Porenvolumens [48].

2.2.1.2 Einflussgrößen

Die Koaleszenz wird begünstigt durch eine große Differenz in den Partikelgrößen der einzelnen Körner [49]. Nur bei monodispersen Partikeln bei der alle Poren und Körner dieselbe Größe aufweisen ist es möglich die Partikel zu sintern, ohne das ein signifikantes Partikelwachstum einsetzt [50], [51], [52], [53]. Je größer die Dichte ist, desto größer ist das Partikelwachstum [54]. Weiterhin konnte beobachtet werden, dass kleinere Partikel zu stärkerem Wachstum führen [55]. Das Partikelwachstum beschleunigt sich, sobald Poren innerhalb des Festkörpers eliminiert werden [56]. Fremdphasen innerhalb des Materials beeinflussen das Partikelwachstum, wobei das Ausmaß vom Korngrenzbereich abhängt, das von der Fremdphase eingenommen wird [57]. Allgemein beeinflusst die geometrische Verteilung des Dispersoids das Partikelwachstum mehr als seine Mobilität [58]. Das Partikelwachstum ist verlangsamt, wenn im Material eine unlösliche Fremdphase vorhanden ist [59], [60], [61]. Additive die hingegen zu einer festen Lösung führen beschleunigen das Wachstum [62].

2.2.1.3 Porenverhalten

Poren werden stabilisiert durch Verunreinigungen oder gefangene Gasmoleküle innerhalb der Poren. Wenn Gasmoleküle in den Poren gefangen sind, dann bestimmt die Gaslöslichkeit was passiert [63]: a) Wenn das Gas im Festkörper löslich ist, schrumpfen kleine Poren und große Poren wachsen. b) Wenn das Gas im Festkörper nicht löslich ist, fungieren die Poren wie unter Druck stehende Ballons, die sich einer Verdichtung des Materials entgegen setzen. Höhere Temperaturen führen zum Aufblasen des Ballons und das Porenvolumen nimmt zu. Die Porenmobilität ist am größten bei kleinen Poren, kleinen Körnern und niedrigen Porositätsgraden [64]. Die Poren bewegen sich jedoch langsam im Vergleich zu den Korngrenzen [65]. Typischerweise schrumpfen kleine Poren und verschwinden schließlich, während große Poren wachsen [66]. Wenn die Probe jedoch im Vakuum getempert wird, können alle Poren eliminiert werden [67].

2.3 Spinelle

Spinelle leiten sich von dem Namensgeber ihrer Klasse $MgAl_2O_4$ ab und weisen demzufolge die allgemeine Formel AB_2X_4 auf. X steht hierbei in der Regel für ein Chalkogenatom, am häufigsten Sauerstoff oder Schwefel, es sind jedoch auch Selen-, Tellur-, und Fluorid-Spinelle bekannt [68].

2.3.1 Klassifizierung

2.3.1.1 Normale, inverse und partiell inverse Spinelle [68]

Man unterscheidet nach dem strukturellen Aufbau der Spinelle zwischen normalen, inversen und partiell inversen Spinellen. Bei Chalkogenid-Spinellen erfolgt eine weitere Trennung nach der Wertigkeit der Metallionen A und B in (2,3)-, (4,2)- und (6,1)-Spinelle. Bei dem am häufigsten vorkommenden Spinell-Typ AB_2O_4 enthält die Elementarzelle acht Formeleinheiten, und die Sauerstoffionen bilden eine kubisch dichteste Packung. Bei normalen, inversen und partiell inversen Spinellen erfolgt die Besetzung der Tetraeder- und Oktaederlücken unterschiedlich.

Für einen normalen Spinell lässt sich die Spinellstruktur schreiben als $(A)_{Tet.}[B_2]_{Okt.}O_4$. Die Tetraederlücken werden zu einem Achtel von A-Ionen besetzt und die Oktaederlücken zur Hälfte von B-Ionen besetzt.

Für einen inversen Spinell lässt sich die Spinellstruktur schreiben als $(B)_{Tet.}[AB]_{Okt.}O_4$. Die Tetraederlücken werden zu einem Achtel von B-Ionen besetzt und die Hälfte der Oktaederlücken von A und B-Ionen besetzt.

Einflussfaktoren für das Auftreten von normalen und inversen Spinellen sind:

- 1.) Die relativen Größen der Kationen A und B und der Anionen-Lageparameter: Der Idealwert im kubisch-flächenzentrierten Gitter beträgt: $u = 0,375$. Bei Zunahme des Anionenparameters werden die Oktaederlücken kleiner, die Tetraederlücken größer und umgekehrt. Der Anionenparameter wird hierbei durch den Radienquotienten $r(\text{Kation})/r(\text{Anion})$ beeinflusst.
- 2.) Madelung-Konstante. Die Ionenkonfiguration mit der größeren Madelung-Konstante ist die stabilere. Dies ist darin begründet, dass eine größere Madelung-Konstante gleichbedeutend mit einer höheren Gitterenergie ist.
- 3.) Ligandenfeldstabilisierungsenergie. Die Kationenanordnung im oktaedrischen und tetraedrischen Ligandenfeld wird durch die Differenz der Ligandenfeldstabilisierungsenergien beeinflusst. Normalerweise besitzen Übergangsmetalle in Oxiden eine high-Spin Konfiguration. (d^5 -high-spin und d^{10} sind im oktaedrischen

und tetraedrischen Ligandenfeld energetisch gleichwertig und werden auch als kugelsymmetrische Ionen bezeichnet). Eine wichtige Ausnahme ist Co_3O_4 , bei der low-Spin Co^{3+} -Ionen aufgrund ihrer günstigeren Ligandenfeldstabilisierungsenergie im oktaedrischen Feld die Oktaederlücken besetzen.

Bei partiell inversen Spinellen gibt der Fehl Ordnungsgrad λ den Anteil der B-Kationen an, die sich auf den Tetraederplätzen befinden. Für partiell inverse Spinelle liegt der Fehl Ordnungsgrad zwischen $\lambda = 0$ (normale Spinelle) und $\lambda = 0,5$ (inverse Spinelle). Für partiell inverse Spinelle wie zum Beispiel MgFe_2O_4 oder CuAl_2O_4 ist der Fehl Ordnungsgrad λ nicht unbedingt eine feste Größe, da er von den Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel der Abkühlungsgeschwindigkeit, beeinflusst wird.

2.3.1.2 Defektspinelle [68], [69]

Fe_2O_3 existiert neben der alpha-Modifikation, die im Korund-Typ kristallisiert und in der Natur als Hämatit vorkommt, auch in einer gamma-Modifikation. In der gamma-Modifikation von Fe_2O_3 kommt es zu Leerstellen, Symbol \square , im oktaedrisch koordinierten Teilgitter: $\text{Fe}_8^{3+} \left(\text{Fe}_{13}^{3+} \frac{1}{3} \text{Fe}_{\square 2} \frac{2}{3} \right) \text{O}_{32}$

Neben $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ existiert auch $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als defekte Spinellstruktur. Insgesamt sind sowohl bei $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ als auch bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 21 $\frac{1}{3}$ Kationen auf die Oktaeder und Tetraederlücken verteilt.

2.3.2 Infrarotspektroskopische Charakterisierung von Spinellen

2.3.2.1 Infrarotbanden normaler, kubischer II, III-Spinelle [70]

Normale kubische II,III-Spinelle besitzen 4 infrarotaktive Banden. Nach Preudhomme sind die beiden Schwingungen bei hohen Frequenzen ν_1 und ν_2 stark oder sehr stark und mehr oder weniger breit, wohingegen die niedrigeren Frequenzen ν_3 und ν_4 allgemein schwach und scharf sind. Hierbei hängt die Position und Form der Absorptionsbanden bei den Frequenzen ν_1 und ν_2 von der Natur des oktaedrisch koordinierten, dreifach geladenen Kations ab, während die bei niedrigeren Frequenzen ν_3 und ν_4 sowohl vom tetraedrisch koordinierten, zweifach geladenen als auch vom oktaedrisch koordinierten, dreifach geladenen Kation abhängt. Zu diesen Aussagen gelangte Preudhomme, indem er jeweils unterschiedliche Klassen von II,III-Spinellen untersuchte (Chromitspinelle, Zinkspinelle etc.), bei denen jeweils das tetraedrisch oder oktaedrisch koordinierte Kation unterschiedlich war.

Er versuchte weiterhin eine genauere Aufschlüsselung der bekannten Einflussgrößen auf die Frequenzlage des Kations (Masse, Bindungskraft, Bindungsabstand, Gitterparameter) den einzelnen Schwingungen zuzuordnen.

Er beobachtete für die Lage der Banden bei der höchsten und zweithöchsten Schwingungsfrequenz ν_1 und ν_2 keinen signifikanten Zusammenhang zwischen diesen Frequenzen und dem Ionenradius des dreiwertigen Kations oder dem Gitterparameter [71]. Genauso wenig konnte er eine Abhängigkeit zwischen der Frequenzlage und der Masse des dreiwertigen Kations ableiten.

Bei der dritthöchsten Frequenzschwingung ν_3 beobachtete er, wenn auch in nicht sehr regelmäßiger Abhängigkeit, eine Abhängigkeit der Frequenzlage von der Masse des dreiwertigen Kations. Er beobachtete aber auch mehr oder weniger ähnliche Eigenschaften für den ionischen Radius und den Gitterparameter [71]. Weiterhin beobachtete er eine, wenn auch schwächere Abhängigkeit der Frequenzlage von der Masse des zweiwertigen Kations.

Für die Frequenzschwingung ν_4 konnte er keine Korrelation zwischen der Frequenzlage und der Masse oder dem Ionenradius des dreiwertigen Kations oder dem Gitterparameter beobachten [71]. Er beobachtete jedoch eine Abhängigkeit der Frequenzlage von der Masse des zweiwertigen, tetraedrisch koordinierten Kations.

2.3.2.2 Infrarotspektroskopische Transmissions- und Reflektionsdaten von Cobaltoxid-Verbindungen

In Tabelle 1 ist eine Auflistung von in der Literatur zu findenden Daten an Reflektions- und Transmissionsmessungen an Cobaltoxid-Verbindungen dargestellt. Simulierte Peakpositionen sind rot, beobachtete grün dargestellt.

Tabelle 1: Infrarotspektroskopische Transmissions- und Reflektionsdaten an Cobaltoxid-Verbindungen

Probe	IR Reflektionsspektrum								Ref.	IR Transmissionsspektrum				Ref.
	Beobachtete Frequenzen (cm ⁻¹)				Berechnete Frequenzen (cm ⁻¹)					Beobachtete Frequenzen (cm ⁻¹)		Berechnete Frequenzen (cm ⁻¹)		
Co ₃ O ₄	683	671	619	560	394	391	219	218	[72]	661	574	390	214	[72]
	LO	TO	LO	TO	LO	TO	LO	TO		672	590	392	220	[71]
										662	566	391	216	[73]
Co ₃ O ₄ auf Co	685	671	605	560					[72]					
	LO	TO	LO	TO										
	685	657	604	565					[72]					
	LO	TO	LO	TO										
	683	671	619	557					[74]					
	LO	TO	LO	TO										

3 Methoden

3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

3.1.1 Natur der Röntgenstrahlung [75], [76]

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen mit einer Wellenlänge zwischen $\sim 0,1$ und $\sim 100 \text{ \AA}$ und in der Technik typischen Energiebereichen von $3 - 500 \text{ keV}$. Elektromagnetische Strahlung besteht aus einer transversalen Welle, in der das elektrische und magnetische Feld senkrecht zueinander und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung stehen (vgl. Abbildung 3). Sie wird jedesmal erzeugt, sobald sich elektrische Ladung beschleunigt oder verlangsamt. Die Röntgenstrahlung ist eine masselose Strahlung, die sich mit Lichtgeschwindigkeit ausbreitet und zu ihrer Ausbreitung kein Transportmedium benötigt.

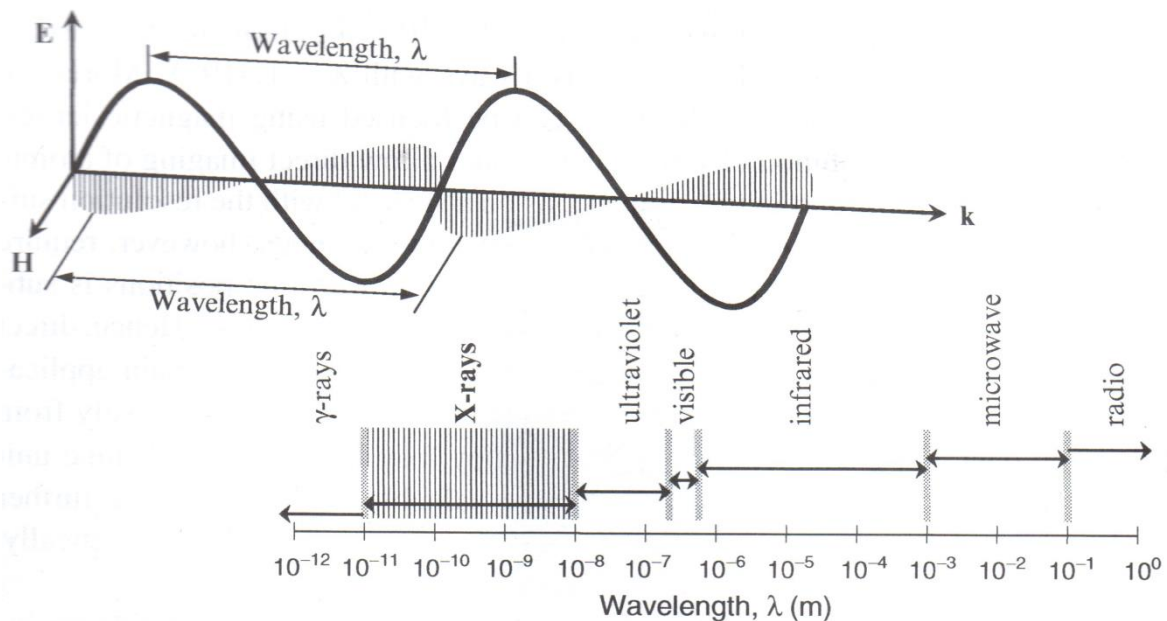


Abbildung 3 **Oben** - schematische Darstellung der transversalen elektromagnetischen Welle, in der der elektrische (E) und magnetische (H) Vektor senkrecht zueinander sowie senkrecht zum Ausbreitungsvektor k der Welle stehen. Die Wellenlänge, λ , ist der Abstand zwischen zwei benachbarten Wellenbergen. **Unten** – das Spektrum der elektromagnetischen Wellen. Der Bereich der typischen Röntgenwellenlängen ist schraffiert dargestellt. Die Grenzen zwischen unterschiedlichen Typen der elektromagnetischen Wellen sind diffus. [75]

Die in der Kristallographie eingesetzte Röntgenstrahlung besitzt Energien bis ca. 100 keV und Wellenlängen zwischen $\sim 0,5$ und $\sim 2,5 \text{ \AA}$, da sie dieselbe Größenordnung wie die kürzesten interatomaren Abständen aufweisen, wodurch es zu Beugungserscheinung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter kommt.

3.1.2 Erzeugung von Röntgenstrahlung [77], [78]

Der schematische Aufbau einer Röntgenröhre ist in Abbildung 4 dargestellt. In einem evakuierten Gefäß werden die Elektronen über thermische Emission emittiert und durch Anlegen einer Spannung von bis zu 100kV auf die Anode beschleunigt.

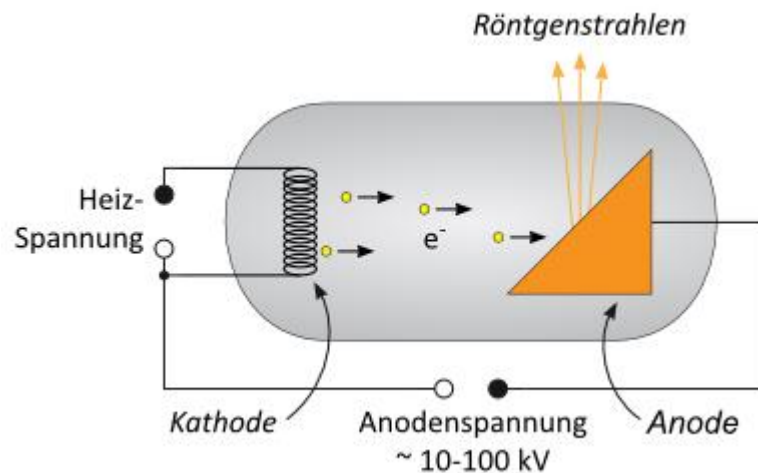


Abbildung 4: Schematischer Aufbau einer Röntgenröhre [77]

Beim Auftreffen der Elektronen kommt es zur Erzeugung von Bremsstrahlung und charakteristischer Strahlung, wobei der größte Teil der Energie (ca. 99%) in Wärme umgewandelt wird.

3.1.2.1 Bremsstrahlung und charakteristische Strahlung [75], [76]

Das Röntgenspektrum, das in Form der Bremsstrahlung und charakteristischen Strahlung in der Röntgenröhre generiert wird, ist schematisch in Abbildung 5 dargestellt.

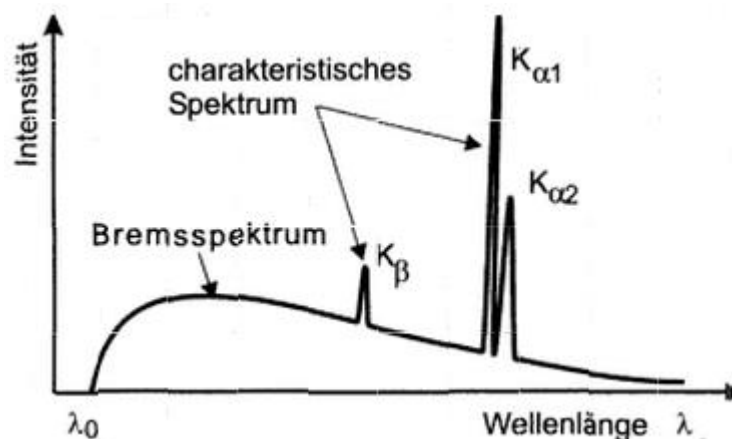


Abbildung 5 Röntgenspektrum [76]

Das Röntgenspektrum ist somit eine Superposition des Bremsspektrum und charakteristischen Spektrums. Das Bremsspektrum wird durch unterschiedlich stark abgebremste Elektronen hervorgerufen. Wird ein Elektron in einem Schritt vollständig von seiner Maximalgeschwindigkeit abgebremst erhält man die Grenzwellenlänge λ_0 . Alle anderen Wellenlängen kommen entweder durch unvollständige Abbremsung oder durch Mehrfachabbremung zustande. Die Energie eines Röntgenquants resultiert aus der kinetischen Energie der Elektronen, E_{kin} , und der Austrittsarbeit des Anodenmaterials, Φ :

$$E_{kin} + \Phi = h \cdot f_{max} \quad (3.1)$$

Da die kinetische Energie ($> 10\,000\text{ eV}$) erheblich größer ist als die Austrittsarbeit Φ , ist die Austrittsarbeit in erster Näherung vernachlässigbar.

Die Form des Bremsspektrums lässt sich aus der Überlegung herleiten, dass die Anode aus vielen einzelnen Anodenschichten besteht. Während dünne Anodenschichten ein kontinuierliches Spektrum bilden, muss die Strahlung in tieferen Anodenschichten zunächst den Weg an die Oberfläche zurücklegen, wobei es zur Abschwächung kommt (vgl. Abbildung 6).

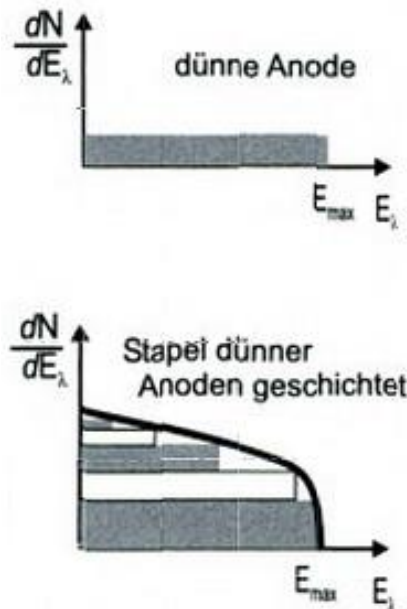


Abbildung 6 Entstehung des Bremsspektrums der Röntgenstrahlung [76]

Weiterhin ist das Bremsspektrum eine Funktion der Beschleunigungsspannung und verschiebt sich mit größeren Beschleunigungsspannungen zu niedrigeren Wellenlängen (vgl. Abbildung 7)

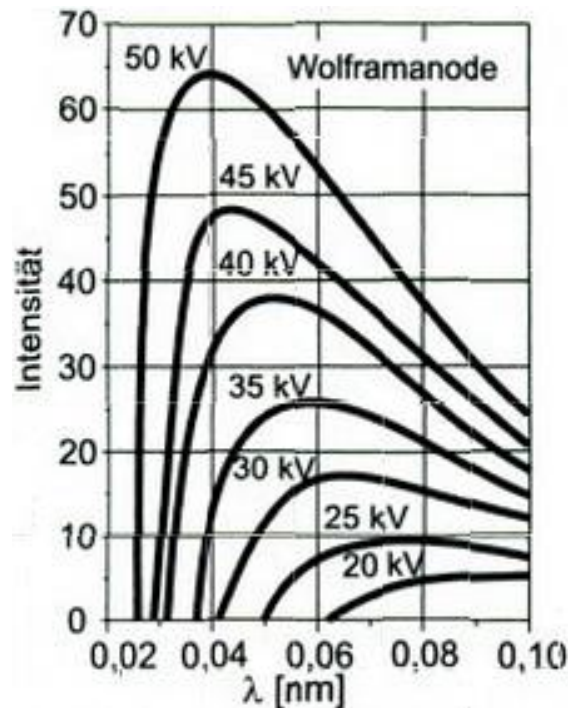


Abbildung 7 Bremspektrum einer Wolframanode für unterschiedliche Spannungen (Bild aus [76])

Das charakteristische Spektrum erklärt sich nun über das Bohr-Sommerfeldsche Atommodell, indem angenommen werden, dass sich die Elektronen auf Kreisbahnen (Schalen) um den Atomkern herum befinden. Im Bohr-Sommerfeldschen Atommodell gibt es n Hauptschalen, auf denen sich maximal $2n^2$ Elektronen aufhalten können. Hierbei bezeichnet man die Schale mit der kleinsten Energie, auf der sich nur 2 Elektronen aufhalten können, als K-Schale, die Schale mit der zweitkleinsten Energie als L-Schale etc. Jede Hauptschale n kann nun in verschiedene Unterschalen l aufspalten mit $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$. Zudem existiert eine Magnetquantenzahl m , die die räumliche Orientierung der Orbitale beschreibt und gegeben ist über $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$. Weiterhin besitzen Elektronen einen Eigendrehimpuls und somit eine Spinquantenzahl von $s = \pm 1/2$. Die Spinquantenzahl s und die Nebenquantenzahl l werden oft auch zur inneren Quantenzahl j zusammengefasst mit $j = |l \pm s|$. Wird nun ein Elektron aus einer energetisch höheren Schale herausgeschlagen, so können die Elektronen durch Sprünge auf energetisch tiefer liegende Schalen in einen energieärmeren Zustand übergehen. Hierbei sind jedoch nicht alle Elektronenübergänge erlaubt, sondern nur solche Elektronenübergänge, für die folgende Voraussetzungen gelten:

- Hauptquantenzahl n der Elektronenzustände ist verschieden ($\Delta n \neq 0$)
- Nebenquantenzahl l unterscheidet sich um $\Delta l = \pm 1$
- Magnetquantenzahl m unterscheidet sich um $\Delta m = \pm 1$

Abbildung 8 verdeutlicht dieses Prinzip.

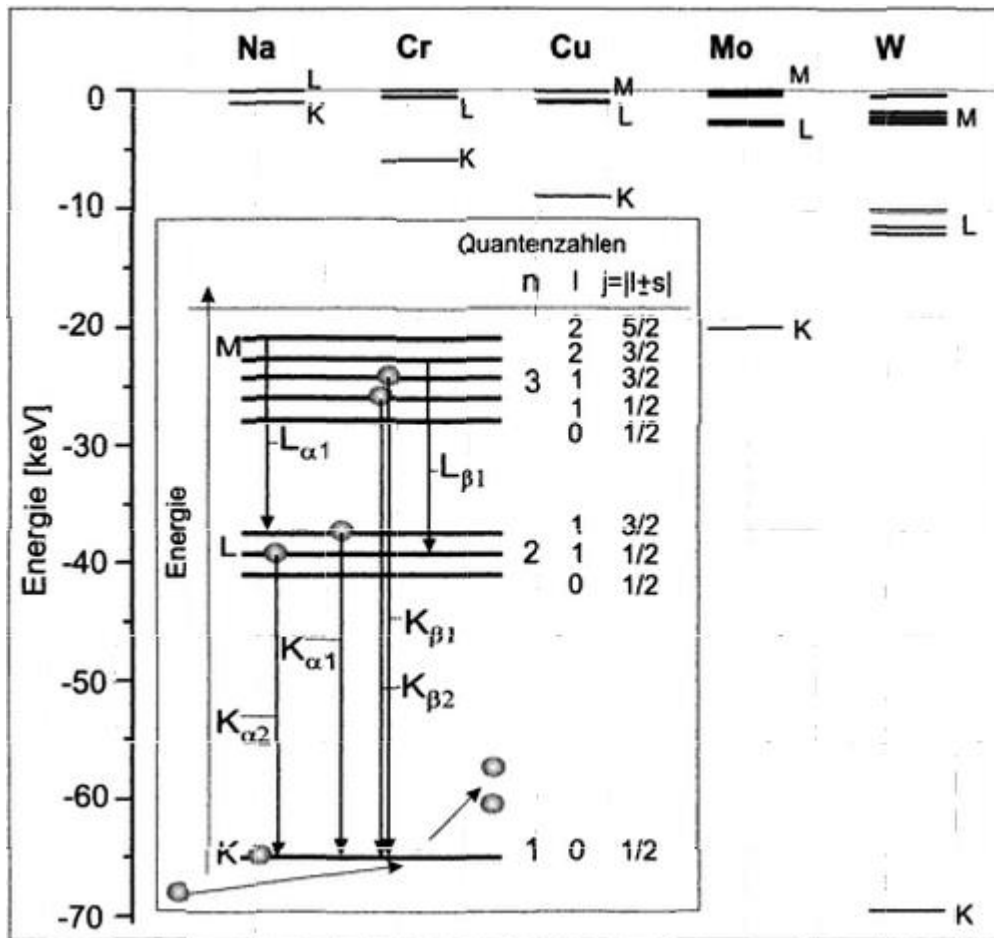


Abbildung 8 Energieniveaus und Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung [76]

Geht nun ein Elektron in die K-Schale über, so bezeichnet man die Strahlung als K-Strahlung, die für jedes Element stets die energiereichste Strahlung darstellt. Weiterhin unterscheidet man zwischen K_α und K_β -Strahlung. Der Index α bezeichnet den Übergang zwischen benachbarten Hauptschalen, der Index β den Übergang von der übernächsten Hauptschale.

Um ein qualitativ hochwertiges Röntgenpulverdiffraktogramm zu erhalten, ist es wünschenswert zum einen die Bremsstrahlung soweit wie möglich zu reduzieren, zum anderen nur mit der energiereichsten K_α -Strahlung, der $K_{\alpha 1}$ -Strahlung zu messen, um eine Reflexüberlappung soweit wie möglich zu reduzieren. In der Praxis wird in der Regel jedoch sowohl mit der $K_{\alpha 1}$ als auch mit $K_{\alpha 2}$ -Strahlung gemessen, da sie sehr dicht beieinander liegen und eine Entfernung der $K_{\alpha 2}$ -Strahlung mit einem signifikanten Intensitätsverlust des Primärstrahls einhergehen würde, das zu wesentlich längeren Messzeiten führt. Die Reduzierung der Intensität der Bremsstrahlung und der K_β -Strahlung erfolgt jedoch in der Regel über einen β -Filter, dessen Absorptionskante zwischen der K_α und K_β -Linie liegt (vgl. Abbildung 9).

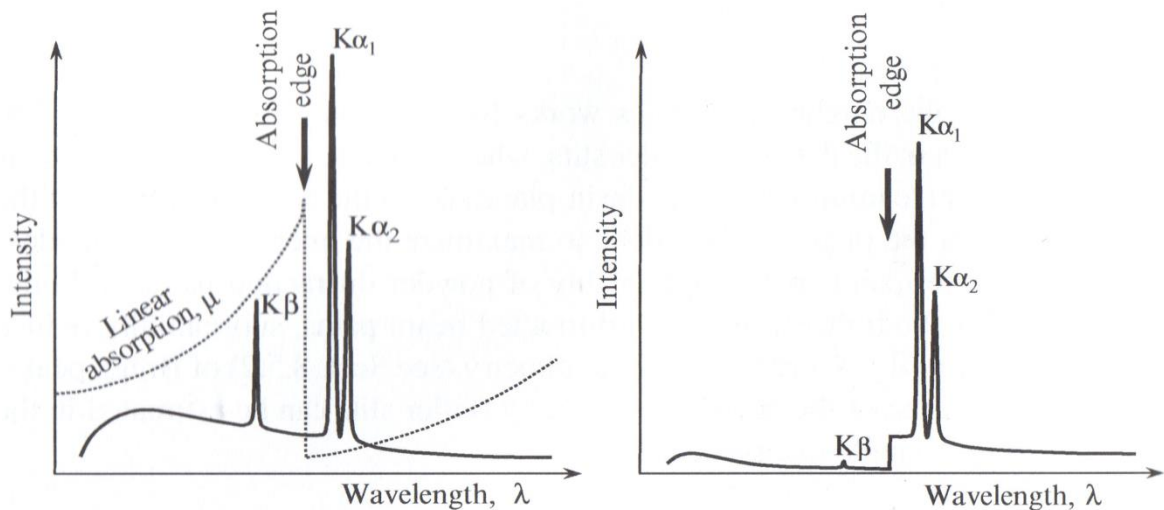


Abbildung 9 **Links** – schematische Darstellung des Röntgenemissionsspektrum als durchgezogene Linie zusammen mit der schematischen Darstellung der Absorptionsfunktion eines geeigneten β -Filters (gestrichelte Linie), **Rechts** – die nach der Filterung resultierende Verteilung der Intensität als Funktion der Wellenlänge [75]

Der Hauptnachteil von β -Filtern besteht darin, dass es weder zu einer vollständigen Eliminierung des Bremsspektrums, noch zur vollständigen Eliminierung der K_{β} -Strahlung kommt. Weiterhin werden alle Intensitäten mit Wellenlängen, die größer als die Absorptionskante des β -Filters sind, reduziert. Nichtsdestotrotz lässt sich über die Nutzung von β -Filtern das Intensitätsverhältnis der K_{α} -Strahlung zur K_{β} -Strahlung und zur Bremsstrahlung maximieren, womit das Problem der K_{β} -Strahlung sich in der Regel nur bei sehr langen Messzeiten bemerkbar macht.

3.1.3 Messprinzip

3.1.3.1 Grundlegende Beziehungen

Ein Kristall, der bekanntlich aus einer regelmäßigen Anordnung von Atomen besteht, kann in unterschiedliche Netzebenen, die durch die Millerschen Indizes beschrieben werden, mit unterschiedlichem Netzebenenabstand d aufgeteilt werden (vgl. Abbildung 10.)

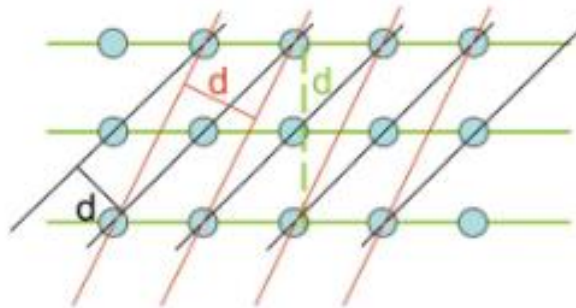


Abbildung 10: Darstellung von periodisch angeordneten Atomen, die auf unterschiedlichen Gitterebenen angeordnet sind. Der Abstand zwischen den parallelen Ebenen wird als Netzebenenabstand d bezeichnet [79].

Trifft die Röntgenstrahlung nun auf die Atome einer gegebenen Netzebenenschar mit dem Netzebenenabstand d , werden die einzelnen Atome gemäß dem Huygen-Fresnelschen Prinzip [80] zum Ausgangspunkt von Kugelwellen, die miteinander wechselwirken und interferieren (vgl. Abbildung 11)

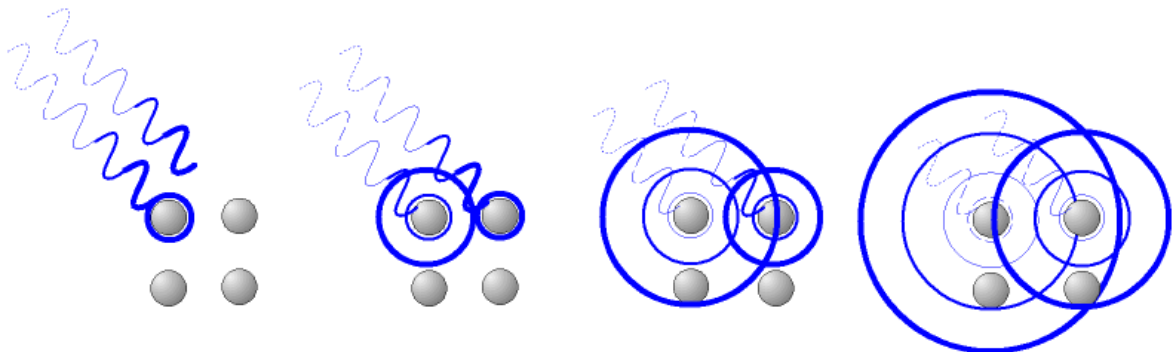


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Beugungsphänomens [81]

Hierbei kann es ja nach Beugungswinkel und Abstand der Atome untereinander zum einen zu einer Auslöschung (destruktiven Interferenz) oder zu einer Verstärkung (konstruktiven Interferenz) und somit zum Auftreten von Beugungsmaxima der einzelnen Wellen kommen.

Vereinfacht, jedoch anschaulicher, lässt sich die Röntgenbeugung als Reflexion an den einzelnen Netzebenen beschreiben (vgl. Abbildung 12).

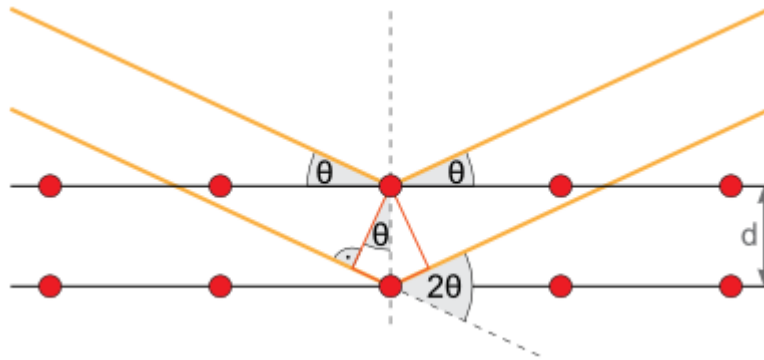


Abbildung 12: Schema der Bragg-Reflexion am Kristallgitter.

(Röntgenstrahlen sind orange, Atome rot dargestellt,
 θ = Einfallswinkel, d = Netzebenenabstand). [78]

Zur konstruktiven Interferenz und somit zu einer messbaren Beugungsintensität kommt es nur, wenn für einen gegebenen Winkel die Braggsche Gleichung erfüllt ist:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.2)$$

Hierbei bezeichnet n eine natürliche Zahl, λ die verwendete Wellenlänge, d den Netzebenenabstand und θ den Einfallswinkel.

3.1.3.2 Messanordnung (Bragg-Brentano-Geometrie)

Die Messanordnung des Bragg-Brentano-Diffraktometers ist in Abbildung 13 dargestellt.

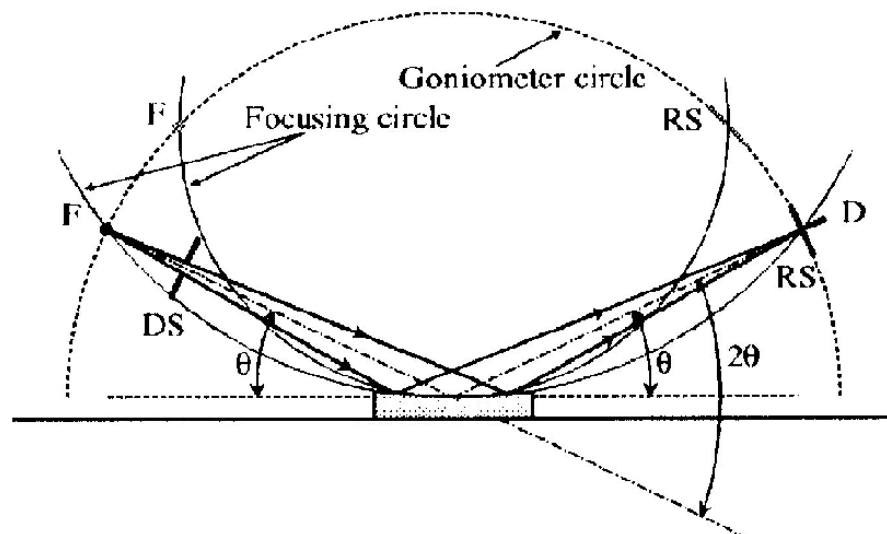


Abbildung 13: Bragg-Brentano-Anordnung. F - Brennpunkt der Röntgenröhre. DS - Divergenzspalt. RS - Detektorspalt. D - Detektor. θ - Bragg-Winkel [75].

Im Bragg-Brentano-Diffraktometer treffen die Röntgenstrahlen ausgehend vom Brennpunkt der Röntgenröhre F durch den Divergenzschlitz (DS) unter dem Einfallswinkel θ auf die Probe und gelangen unter dem Winkel 2θ bezüglich des Primärstrahls beziehungsweise dem Winkel θ bezogen auf die Probenoberfläche über den Dektorschlitz (RS) hin zum Detektor. In Abbildung 13 sind neben dem so genannten Mittelpunktstrahl (gestrichelte Linie), zwei divergente Röntgenstrahlen eingezeichnet, die auf die Probe unter dem Winkel $\theta-x$ und $\theta+x$ auftreffen. Die hieraus resultierende, bestrahlte Probenfläche, nimmt mit zunehmendem Beugungswinkel ab.

Neben der Divergenzblende (DS), die die Divergenz der Röntgenstrahlen in horizontaler Ebene limitieren, kommen zuweilen im Bragg-Brentano Diffraktometer zusätzlich Soller-Slits zum Einsatz, die sowohl auf der Primärseite als auch auf der Sekundärseite, sowie beidseitig, eingesetzt werden können. Soller-Slits sind planparallele Metallplatten die divergente Röntgenstrahlen absorbieren und somit die axiale Divergenz der Röntgenstrahlen minimieren. Kommen Soller-Slits auf der Primärseite, also der Seite des einfallenden Strahls, zum Einsatz, so sind sie in der Regel der Divergenzblende vorgeschaltet.

In dem hier verwendeten Diffraktometer bewegen sich die Röntgenröhre und der Detektor im Lauf der Messung auf dem Goniometerkreis, der durch den Brennpunkt der Röntgenröhre, der Probenmitte und dem Brennpunkt des Detektors aufgespannt werden, im gleichen Abstand aufeinander zu. Man bezeichnet dieses Diffraktometer daher auch als theta-theta-Diffraktometer. Der Fokussierungskreis, der durch die Tangente der Probenoberfläche, dem Fokus der Röntgenröhre und des Detektors aufgespannt wird verkleinert sich hierbei im Laufe der Messung.

3.1.3.3 Idealisierte Bedingungen der Datenaufnahme

Ideale Bedingungen bei der Aufnahme eines Röntgenpulverdiffraktogramms liegen vor, wenn:

- (1) das bestrahlte Volumen der Probe über den gesamten 2θ -Bereich konstant ist
- (2) eine statistische Verteilung der Kristallite vorliegt.

Zu (1): Das bestrahlte Volumen ist genau dann nicht konstant, wenn die bestrahlte Fläche größer als die Probenfläche ist. Ist nun für einen gegebenen hkl-Reflex die bestrahlte Fläche größer als die Probenfläche bewirkt dies eine Verringerung der Intensität des entsprechenden hkl-Reflexes. Da bei der Bragg-Brentano-Geometrie die bestrahlte Fläche mit zunehmendem 2θ -Wert abnimmt, tritt dieses Problem bei niedrigen Beugungswinkeln auf, wenn die Divergenzblende zu groß gewählt wurde. Das bestrahlte Volumen bei variablem Beugungswinkel ist auch dann nicht konstant, wenn die Eindringtiefe der

Röntgenstrahlen größer als die Probendicke ist. In diesem Fall wäre die beobachtete Intensität mit zunehmendem Beugungswinkel geringer als die beobachteten Reflexintensitäten. Weiterhin ist diese Grundannahme nur dann exakt erfüllt, wenn die Probe homogen, also gleichmäßig verteilt auf dem Probenträger vorliegt. Um dieses Problem zu minimieren, kann die Probe rotiert, sowie mit geringen omega-Werten gewobbelt werden, d.h. Messung der Probe bei jeweil links- und rechtsseitiger Versetzung der Röntgenröhre um die Goniometerachse um denselben Betrag mit anschließender Mittelwertbildung.

Zu (2): Eine Verbesserung der Partikelstatistik ist durch eine Rotation der Probe während der Messung erzielbar. Weicht die Partikelform von einer isotropen Ausrichtung ab, so liegen, insbesondere bei plättchenförmigen oder nadelförmigen Partikeln, Textureffekte vor, das heißt eine bevorzugte Orientierung der Kristallite in eine Richtung.

3.1.4 Interpretation eines Röntgenpulverdiffraktogramms

3.1.4.1 Allgemeines

Ein Röntgenpulverdiffraktogramm wird durch die absolute Lage der Reflexe, der Reflexintensitäten und der Reflexform charakterisiert. Über ihre Werte lassen sich wesentliche Informationen über die Struktur der untersuchten Verbindung bestimmen. Die Rietveld-Verfeinerung versucht nun ausgehend von einem festen Strukturmodell das beobachtete Röntgenpulverdiffraktogramm durch Verfeinerung (Veränderung) der vorgegebenen Parameter in möglichst exakte Übereinstimmung zu bringen. Der grundsätzliche Ansatz der Rietveld-Verfeinerung liegt somit in der Minimierung der Differenz zwischen dem beobachteten und berechneten Diffraktogramm:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci}) \quad (3.3)$$

$$w_i = 1/y_i$$

y_i = beobachtete Intensität am Punkt i

y_{ci} = berechnete Intensität am Punkt i

$$y_{ci} = S \cdot \sum_k m_k \cdot L_k \cdot P_k \cdot A_k \cdot T_k \cdot E_k \cdot |F_k|^2 \cdot \Phi(2\theta_n - 2\theta_k) + y_b \quad (3.4)$$

S	: Skalenfaktor	F _k	: Strukturfaktor
K	: hkl eines Bragg-Reflexes	Φ	: Profilfunktion
m _k	: Multiplizitätsfaktor	θ _n	: beobachtete Position des Bragg-Peaks
L _k	: Lorentzfaktor	θ _k	: berechnete Position des Bragg-Peaks
P _k	: Polarisationsfaktor	y _n	: Untergrundintensität am n-ten Punkt
A _k	: Absorptionsfaktor		
T _k	: Faktor der Vorzugsorientierung		
E _k	: Extinktionsfaktor		

Gleichung (3.4) lässt sich hierbei untergliedern in die Beschreibung der absoluten Reflexhöhe eines gegebenen hkl-Reflexes, der Reflexlage, des Reflexprofils und der Beschreibung des Untergrunds. Hierbei beschreibt der erste Teil der Gleichung bis einschließlich des Strukturfaktors die absolute Reflexhöhe, die Profilfunktion Φ die absolute Reflexlage als auch das Reflexprofil und der Parameter y_b den Verlauf des Untergrunds.

3.1.4.2 Reflexlage

Die Haupteinflussgrößen auf die Reflexposition eines gegebenen hkl-Reflexes sind die verwendete Wellenlänge und die Größe und Symmetrie der Elementarzelle [75]. Für ein kubisches Kristallsystem gilt:

$$1/d^2 = (h^2+k^2+l^2)/(a^2)$$

Weitere Einflussgrößen auf die Reflexposition sind:

1.) Axiale Divergenz des Primärstrahls:

Die axiale Divergenz des Röntgenstrahls bewirkt eine Reflexverschiebung zu niedrigeren Werten unterhalb 90 2θ und zu höheren Werten oberhalb 90 2θ [82]. Der Ursprung der axialen Divergenz ist in Abbildung 14 dargestellt.

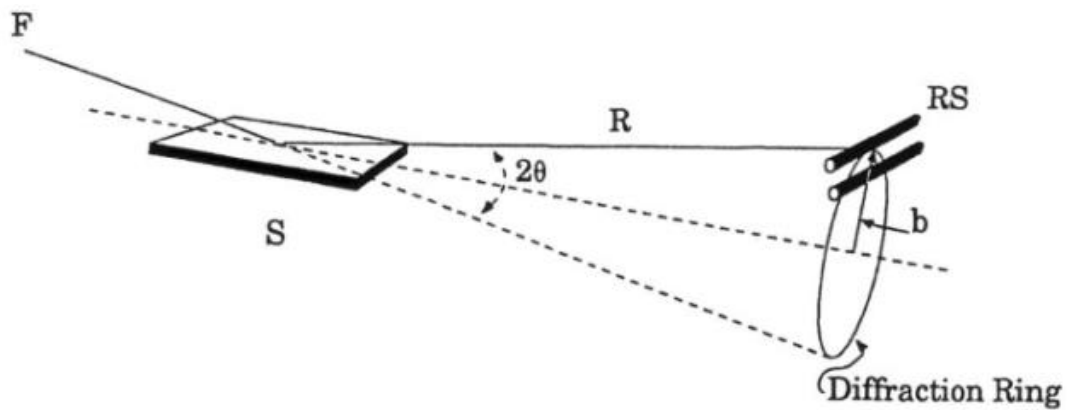


Abbildung 14 Schnittpunkt des Detektorschlitz (RS) mit dem Beugungskegel
 (F = Röntgenquelle, S = Probe, R = Radius, b = Radius des Beugungskegels) [83]

Da der Radius des Debye-Rings mit dem Beugungswinkel zunimmt, der Detektorschlitz jedoch nur einen fixen Ausschnitt des Debye-Kegels detektiert, führt dies zu einer Variation der detektierten Intensität mit einer resultierenden Peakasymmetrie [83].

Der Effekt lässt sich durch Reduzierung der Länge des Detektorschlitzes minimieren. Dies geht jedoch mit einem teils beträchtlichen Verlust der detektierten Intensität einher, was zu deutlich längeren Messzeiten führen kann [75].

2.) Flachprobenfehler:

Da eine flache Probe keine Krümmung aufweist, kann bei Variation des Bragg-Winkels in der Bragg-Brentano-Anordnung nicht die gesamte Probe im Fokus liegen [75]. Der Effekt des Flachprobenfehlers ist in Abbildung 15 graphisch veranschaulicht.

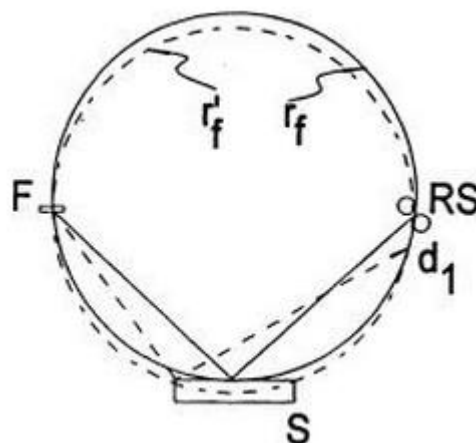


Abbildung 15 Der Flachprobenfehler.
 F = Röntgenquelle, S = Probe, RS = Detektorschlitz, r_f = Fokuskreis 1,
 r_f = Fokuskreis 2 [83]

Die Probenmitte bildet eine Tangente mit dem Fokussierungskreis r_f , während der Probenrand auf einem anderen Fokussierungskreis r_f' liegt, das zu einem niedrigeren Beugungswinkel führt. Die Peakintensität entsteht am Punkt d1, der unterhalb des Detektorschlitzes liegt. Aufgrund dieser Verzerrung des Fokussierungskreises kommt es zudem zur Peakasymmetrie bei niedrigen Beugungswinkeln [83]

3.) Probendurchlässigkeitsfehler:

Da die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen in die Probe zum einen vom Einfallswinkel, zum anderen vom Massenabsorptionskoeffizienten der Probe abhängt, kommt es für Proben mit einem niedrigen Massenabsorptionskoeffizienten (organische Substanzen und niedrig absorbierende Proben – geringe Ordnungszahl) ebenfalls zur Peakasymmetrie. Der Probenhöhenfehler lässt sich durch die Auftragung einer dünnen Schicht der Probe minimieren [82].

4.) Probenhöhenfehler [83]:

Der Probenhöhenfehler beschreibt den Abstand der Probe von der Goniometerachse. Der Probenhöhenfehler beschreibt somit, dass die Probenoberfläche oberhalb oder unterhalb des Fokussierungskreises liegt. Die bewirkte Änderung auf die Verschiebung der Beugungsreflexe lässt sich im Bogenmaß beschreiben als:

$$\Delta 2\theta = -\frac{2s \cos \theta}{R} \quad (3.5)$$

Hierbei bezeichnet s den Probenhöhenfehler und θ den Einfallswinkel.

5.) Nullpunktverschiebung:

Die Nullpunktverschiebung wird dadurch bewirkt, dass in der Nullstellung des Goniometers der Röhrenfokus, die Probenoberfläche und der Detektorspalt nicht exakt auf einer Linie verlaufen [76]. Bei Vorliegen eines Nullpunktfehlers werden alle hkl-Reflexe um denselben Betrag verschoben.

Von den aufgezeigten Fehlern in der Reflexpositionsbestimmung der Bragg-Brentano-Anordnung sind die Nullpunktverschiebung und der Probenhöhenfehler die mit Abstand bedeutendsten.

3.1.4.2.1 BERECHNUNG DER REFLEXLAGE ÜBER DIE RIETVELD-VERFEINERUNG

Die Berechnung der Reflexlage erfolgt bei der Rietveld-Methode bei Kenntnis der Wellenlänge der Strahlung über die Verfeinerung der Nullpunktverschiebung, des Probenhöhenfehlers und des Gitterparameters.

3.1.4.3 Reflexintensität

Die Intensität der einzelnen Reflexe relativ zueinander hängt zum einen von der Multiplizität ab, d.h. der symmetrisch äquivalenten Reflexpositionen im reziproken Gitter, von der chemischen Besetzung der entsprechenden Atompositionen, der Atomkoordinaten und den Auslenkungsparametern, während die absolute Intensität der Reflexe unter anderem von der Kristallinität der Probe, der verwendeten Probenmenge, sowie von gerätespezifischen Parametern wie zum Beispiel von dem Intensitätsdurchlass und der Zählrate etc. abhängt.

3.1.4.3.1 BERECHNUNG DER REFLEXINTENSITÄT ÜBER DIE RIETVELD-VERFEINERUNG ^[75]

Die Reflexintensität wird in der Rietveld-Verfeinerung berechnet über:

$$I_{hkl} = S \cdot m_{hkl} \cdot L_e \cdot P_e \cdot A_e \cdot T_{hkl} \cdot E_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (3.6)$$

S	: Skalenfaktor	A_θ	: Absorbtionsfaktor
m_{hkl}	: Multiplizitätsfaktor	T_{hkl}	: Faktor für die Vorzugsorientierung
L_θ	: Lorentzfaktor	E_{hkl}	: Extinktionsfaktor
P_θ	: Polarisationsfaktor	F_{hkl}	: Strukturfaktor

Im Folgenden soll auf die einzelnen Parameter näher eingegangen werden.

Skalenfaktor:

Der Skalenfaktor setzt die beobachtete Intensität mit der berechneten Intensität für eine einzige Elementarzelle in Bezug [75]. Da das beobachtete Intensitätsverhältnis von $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ in die Berechnung des Strukturfaktors mit eingeht ist lediglich ein einzelner Skalenfaktor erforderlich [84]. Der Skalenfaktor ist umso größer, je größer die am Detektor registrierte Intensität der Probe ist.

Multiplizitätsfaktor:

Der Multiplizitätsfaktor gibt die für einen gegebenen hkl-Reflex symmetrisch äquivalenten Reflexe im reziproken Gitter an [75].

Lorentzfaktor:

Der Lorentzfaktor ist ein Geometriefaktor und allgemein davon abhängig, ob die Probe in Reflexion (Bragg-Brentano) oder Transmission (Debye-Scherrer) gemessen wurde.

Polarisationsfaktor:

Der Polarisationsfaktor steht für die bei der Streuung der Röntgenstrahlen entstehende Polarisation der elektromagnetischen Welle [75].

Absorptionsfaktor:

Der Absorptionsfaktor steht für die bei der Probe absorbierte Strahlung [75]. Für die Bragg-Brentano-Geometrie, die auf der Annahme beruht, dass die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung kleiner ist als die Probendicke, ist der Absorptionsfaktor eine Konstante und wird in der Regel in den Skalenfaktor mit aufgenommen [85].

Faktor der Vorzugsorientierung:

Der Faktor der Vorzugsorientierung beschreibt die bevorzugte Ausrichtung der Kristallite in eine Richtung.

Bevorzugte Orientierung sollte nicht mit einer Intensitätsmodulation verwechselt werden, die auf einen inadäquaten Probendurchschnitt zurückzuführen ist, das heißt dass so wenige Kristallite bestrahlt werden, dass die Anzahl der Kristallite die korrekt orientiert sind von Reflex zu Reflex unterschiedlich sind [84].

Eine Vorzugsorientierung lässt sich meist daran erkennen, dass die Intensitäten eine starke Abhängigkeit von den hkl-Reflexen aufweisen, zum Beispiel dass alle 001 Reflexe stark und alle hk0 Reflexe schwach sind [86].

Extinktionsfaktor:

Extinktionseffekte beschreiben eine Rereflexion des bereits an einer Netzebene reflektierten Röntgenstrahls. Für pulverförmige Proben tritt dieser Effekt jedoch so gut wie nicht in Erscheinung und erlangt lediglich für Einkristalle an Bedeutung [75].

Strukturfaktor

Der Strukturfaktor entspricht dem Quadrat des Absolutbetrags der Strukturamplitude [75]:

$$|F|^2 = \left| \int_{n=1}^N g_n f_n t_n (e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}) \right|^2 \quad (3.7)$$

N = Anzahl der Atom,

g_n = Besetzungsfaktor des n-ten Atoms

x_n, y_n, z_n = Atomkoordinaten des n-ten Atoms

f_n = atomare Streufaktor

t_n = Temperaturfaktor

Der Besetzungsfaktor g_n :

Der Besetzungsfaktor wird bestimmt, indem die Strukturamplitude auf eine durchschnittliche Elementarzelle normiert wird [75].

Der atomare Streufaktor f_n :

Die Streukraft von Atomen ist proportional zur Anzahl ihrer Rumpfelektronen und nimmt mit zunehmendem Beugungswinkel ab [75]. Aus Abbildung 16 ist zu entnehmen, dass der atomare Streufaktor für neutrale Atome bei $\sin\theta/\lambda = 0$ ihrer Ordnungszahl entsprechen und zu hohen Beugungswinkeln hin exponentiell abfallen.

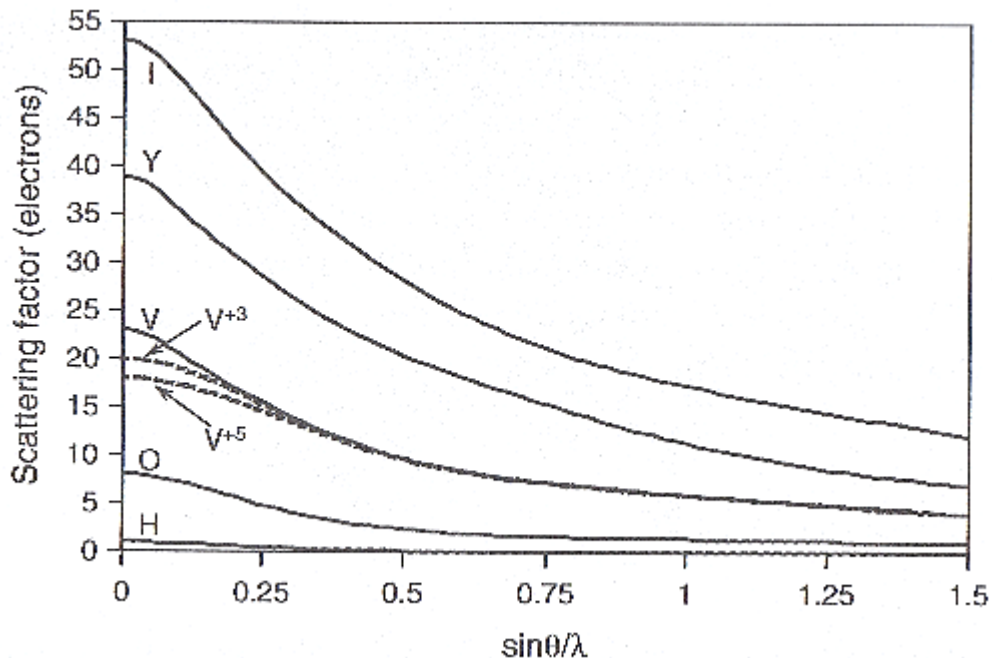


Abbildung 16: Atomare Streufaktoren der Elemente H, O, V⁺⁵, V⁺³, V, Y und I in Abhängigkeit von $\sin\theta/\lambda$ [75]

Der Temperaturfaktor t_n [75]:

Der Temperaturfaktor ist für eine isotrope Näherung gegeben über:

$$t_n = e^{-Bn \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (3.8)$$

In Abbildung 17 ist die Abhängigkeit des Temperaturfaktors für unterschiedliche Werte des Auslenkungsparameters B in Abhängigkeit des Beugungswinkels dargestellt. Man erkennt, dass je größer der Auslenkungsparameter ist, desto schneller ist der Abfall des Temperaturfaktors mit zunehmendem Beugungswinkel.

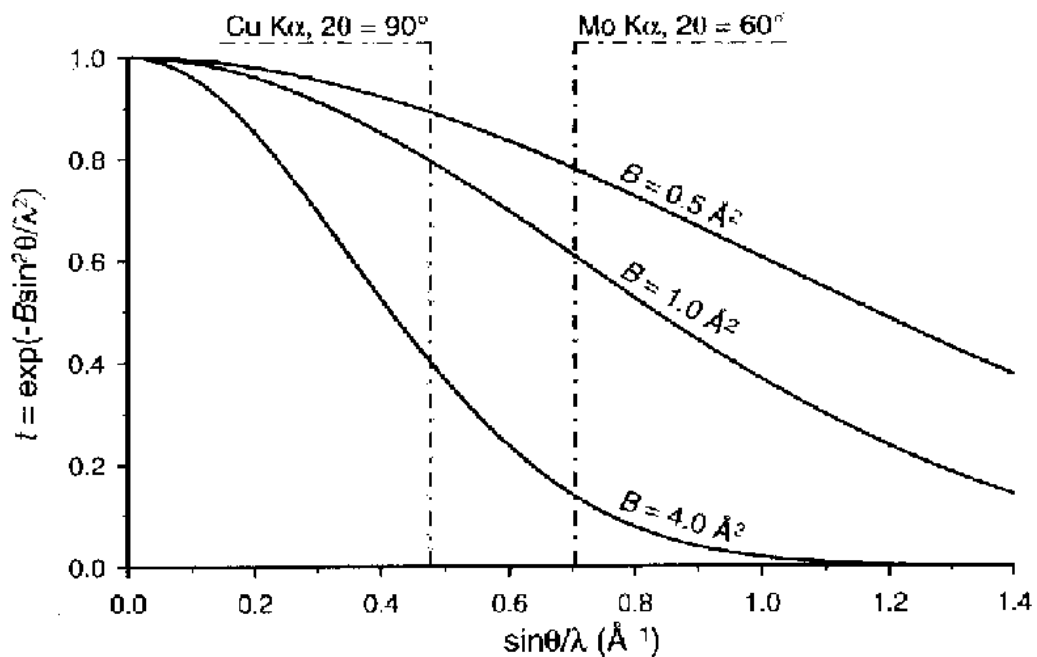


Abbildung 17: Abhängigkeit des Temperaturfaktors von $\sin \theta / \lambda$ für unterschiedliche Schwingungsparameter: $B = 0.5; 1.0$ und 4.0 Å^2 . Die zwei gestrichelten Linien stehen für die gewöhnlichen oberen Messgrenzen mit CuKα- und MoKα- Strahlung [75]

Oftmals wird in der Literatur anstelle des Auslenkungsparameters B auch der U -Wert angegeben:

$$U = \frac{B}{8\pi^2} \quad (3.9)$$

In Tabelle 2 sind die bei Raumtemperatur typischerweise beobachteten Wertebereiche für den Auslenkungsparameter B für unterschiedliche Substanzklassen dargestellt.

Tabelle 2: Typische Werte für den Schwingungsparameter B für unterschiedliche Substanzklassen [75]

Verbindungsklasse	B-Werte
Anorganische ionische Kristalle und Intermetallische Verbindungen	$\sim 0,5 - \sim 1,0 \text{ \AA}^2$
Andere anorganische Verbindungen und Koordinationsverbindungen	$\sim 1,0 - \sim 3,0 \text{ \AA}^2$
Organische und Metallorganische Verbindungen	$\sim 3,0 - \sim 10 \text{ \AA}^2$

Der Auslenkungsparameter ist positiv definit. Werden negative Werte für den Auslenkungsparameter erhalten, ist dies in der Regel auf andere systematische Fehler zurückzuführen, die die Beugungsintensität in Abhängigkeit des Winkels modifizieren.

3.1.4.4 Reflexform

Die Reflexform ist abhängig von gerätespezifischen Parametern (z.B. Strahlenquelle, Messanordnung, Strahlencharakteristik (Kollimation)) und von probenspezifischen Parametern (Partikelgröße, Spannungen, Defekte), die wiederum vom Beugungswinkel abhängen können [86].

3.1.4.4.1 BERECHNUNG DER REFLEXFORM ÜBER DIE RIETVELD-VERFEINERUNG

Die Berechnung der Profilform lässt sich am einfachsten über eine Pseudo-Voigt Funktion beschreiben, die eine Linearkombination der Gauß- und Lorentzfunktion im Verhältnis $\eta/(1-\eta)$ darstellt. Hierbei beschreibt η den Pseudo-Voigt Mischungsparameter [86]. Die Unterschiede zwischen einem Gauß und einem Lorentzprofil ist in Abbildung 18 graphisch veranschaulicht.

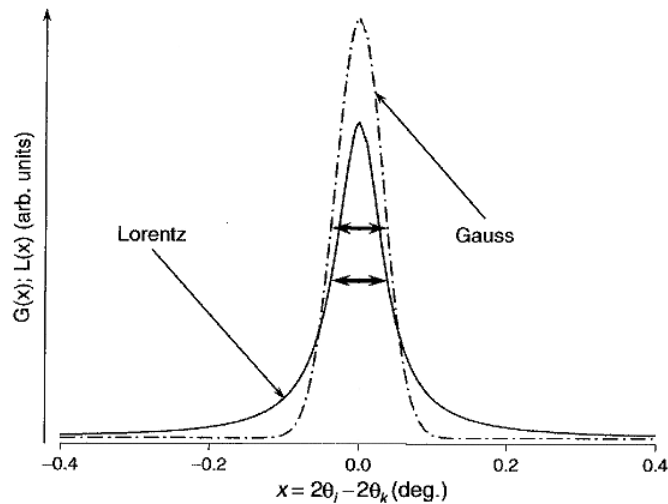


Abbildung 18: Vergleich zwischen einem Gauß- und einem Lorentzprofil, normalisiert auf eine identische Halbwertsbreite und integrale Breite [75]

Wie aus Abbildung 18 ersichtlich, ist die absolute Peakhöhe des Gauß-Profil bei vergleichbarer Halbwertsbreite größer und das Profil fällt zum Ende hin abrupt ab, während das Lorentzprofil nur langsam zur Basis hin abfällt. Die Notwendigkeit der Beschreibung des Reflexprofils über unterschiedliche Anteile eines Gauß- und Lorentzprofils ist insbesondere darin begründet, dass die gerätespezifischen Parameter eine unterschiedliche Beschreibung des Reflexprofils in Abhängigkeit des Beugungswinkels erzwingen.

Gerätespezifische Parameter:

Die gerätebedingte Breite und Form der Reflexe kann ermittelt werden, indem ein geeigneter Standard gemessen wird. Die Breite der Reflexe nimmt mit zunehmendem Beugungswinkel zu und wird bei hohen 2θ -Werten durch die spektrale Dispersion dominiert [84]. Hierbei erfolgt in der Regel ein linearer Übergang von einer primären Gaußverteilung bei niedrigen Beugungswinkeln hin zu einer primären Lorentzverteilung bei hohen Beugungswinkeln [86].

Probenspezifische Parameter:

Die Beschreibung der Profilform beruht zum einen auf der intrinsischen Linienweite, der so genannten Darwinweite, die aus dem Heisenbergschen Unschärfepinzipp resultiert [84], zum anderen von der Partikelgröße und der Mikrospannung. Die Verbreiterung der Reflexe wird in der Pseudo-Voigt Approximation allgemein über die Parameter U, V und W beschrieben. Hierbei ist die Reflexhalbwidthbreite H über die so genannte Caglioti-Funktion gegeben:

$$H = \sqrt{W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta} \quad (3.10)$$

3.1.4.5 Untergrund

Zum Untergrund trägt prinzipiell die inkohärente Streuung, die Streuung an der Luft und die thermisch diffuse Streuung sowie die natürliche Strahlungsmessung im Detektor bei [76], [84]. Weitere mögliche Einflussgrößen auf den Verlauf des Untergrunds sind die Fluoreszenzstrahlung und die Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit dem Probensträger.

Der Untergrundbeitrag vom Probensträger lässt sich minimieren, indem als Probensträger ein Siliciumeinkristall verwendet wird. Wird Silicium parallel zur (510) Ebene geschnitten, so ergeben sich über einen weiten 2θ -Bereich keine Bragg-Reflexe des Siliciumeinkristalls im Bragg-Brentano-Diffraktometer [75].

Über den Untergrund lassen sich neben Informationen über die Kristallinität der Probe auch Informationen über die Anwesenheit und Anzahl an Punktdefekten gewinnen [87], [88], [89]. Da Punktdefekte zur diffusen Streuung beitragen, kann über eine in-situ Deformationsmessung, bei der die Probe durch Kompression verformt wird, über eine Veränderung des Verhältnis des Untergrunds zur Peakhöhe für individuelle Reflexe auf das Vorhandensein von Punktdefekten geschlossen werden [88], [90].

3.1.4.5.1 Berechnung des Untergrunds über die Rietveld-Verfeinerung

Der Untergrund eines Röntgenpulverdiffraktogramms wird bei der Rietveld-Verfeinerung in der Regel über eine Polynomfunktion n-ten Grades beschrieben [76].

$$y_n = \sum_m b_m (2\theta_n)^m \quad (3.11)$$

Hierbei ist θ der Beugungswinkel, b der Polynomkoeffizient und m der Ordnungsgrad. Die Summation erfolgt in der Regel von $m = 0$. Aufgrund des oft erheblich erhöhten Untergrunds bei niedrigen Beugungswinkeln wird manchmal ein zusätzlicher (hyperbolischer) Faktor mit $m = -1$ in die Simulation des Untergrunds mit aufgenommen [75].

3.1.4.6 Gütewerte der Rietveld-Verfeinerung

Zur numerischen Beurteilung der Rietveld-Verfeinerung werden in dieser Arbeit der Profil-R-Wert R_p und der Bragg-R-Wert R_B herangezogen. Je niedriger die R-Werte, desto besser ist die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechnetem Diffraktogramm.

Der Profil-R-Wert wird hierbei berechnet über [75]:

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^n |Y_i^{obs} - Y_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^n Y_i^{obs}} \cdot 100\% \quad (3.12)$$

In Gleichung (3.12) bezeichnet n die Anzahl an Punkten, die im Röntgenpulverdiffraktogramm gemessen wurden, Y_i^{obs} die beobachtete und Y_i^{calc} die berechnete Intensität am i -ten-Punkt.

Der Bragg-Wert ist gegeben über [75]:

$$R_B = \frac{\sum_{k=1}^m |I_k^{obs} - I_k^{calc}|}{\sum_{k=1}^m I_k^{obs}} \quad (3.13)$$

Hierbei beschreibt der Parameter m die Anzahl unabhängiger Bragg-Reflexe, I_k^{calc} die berechnete integrale Intensität des k -ten Bragg-Peaks und I_k^{obs} die untergrundbereinigte beobachtete integrale Intensität des k -ten Bragg-Peaks unterteilt gemäß den berechneten Intensitäten der beitragenden Bragg-Peaks [75]:

$$I_{k,i}^{obs} = \frac{I_{k,i}^{calc}}{\sum_{k=1}^m I_{k,i}^{calc}} (Y_i^{obs} - b_i) \quad (3.14)$$

wobei b_i dem Untergrund am i -ten Punkt entspricht.

Neben der numerischen Beurteilung erfolgt die Beurteilung einer Rietveld-Verfeinerung vor allem visuell über ein Differenzdiffraktogramm, das die Differenz zwischen dem beobachteten und berechneten Diffraktogramm darstellt. Im Idealfall ist die Differenz Null und das Differenzdiffraktogramm demzufolge eine gerade Linie; Abweichungen davon können hilfreich sein mögliche Fehlerquellen aufzudecken (vgl. Abbildung 19)

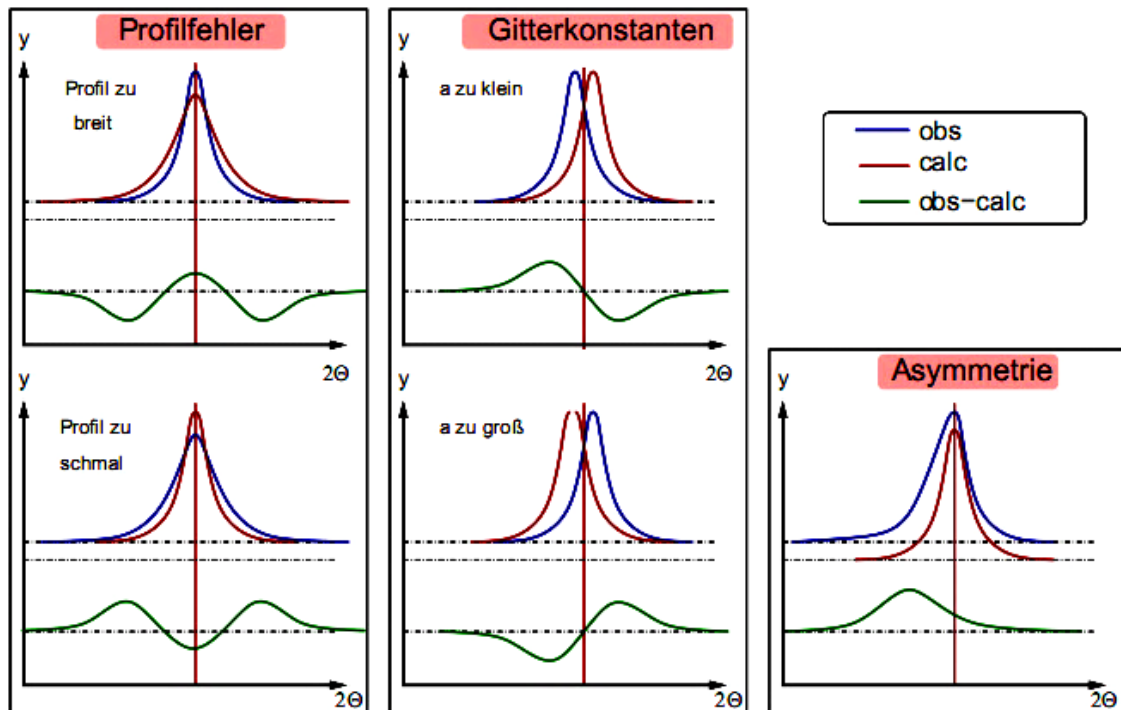


Abbildung 19: detektierbare Fehler über ein Differenzdiffraktogramm [91]

In Abbildung 19 ist gezeigt, dass eine Unstimmigkeit in den Reflexprofilen zwischen beobachteten und berechneten Diffraktogramm sich im Differenzdiffraktogramm als zwei lokale Minima beziehungsweise Maxima bemerkbar machen, die sich bei einem symmetrischen Reflexprofil in gleichem Abstand zur Reflexmitte befinden. Ist die Reflexposition für einzelne Reflexe nicht korrekt angepasst, so macht sich dies in der Regel durch ein lokales Minima und lokales Maxima auf gegenüberliegenden Seiten der Mitte zwischen beobachtetem und berechnetem Reflexprofil bemerkbar. Eine fehlerhafte Anpassung aufgrund einer vorherrschenden Peakasymmetrie lässt sich im Differenzdiffraktogramm durch ein einseitig versetztes Maxima (oder auch Minima) bezogen auf die Reflexlage des Reflexmaximums detektieren.

3.1.4.7 Partikelgrößenbestimmung

Bei bulk Materialien, bei denen eine nahezu unendliche Anzahl an Netzebenen vorliegt, gibt es bei Einfallswinkeln, bei denen es nicht zur vollständigen konstruktiven Interferenz kommt, immer eine zweite Netzebene die zur Auslöschung der destruktiven Interferenz führt. Dies resultiert allgemein in scharfe Bragg-Reflexe. Für nanokristalline Materialien mit einer begrenzten Anzahl an Netzebenen werden jedoch nicht mehr alle destruktiven Interferenzen ausgelöscht, was zu einer Verbreiterung der Reflexe führt [83]. Da die bei nanokristallinen Materialien auftretende Verbreiterung der Reflexe mit abnehmender Partikelgröße monoton zunimmt, lässt sich aus der Reflexverbreiterung über die Scherrer-Gleichung [92] die Partikelgröße bestimmen:

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos(\theta)} \quad (3.15)$$

Hierbei bezeichnet D die Partikelgröße, K die Scherrer-Konstante, λ die Wellenlänge, B die Reflexbreite des gegebenen hkl-Reflexes und θ den Beugungswinkels.

Der Wert der Scherrer-Konstante ist allgemein abhängig von der Form der Kristallite, der Partikelgrößenverteilung und ob die Reflexbreite über die integrale Breite, die dem Verhältnis der Reflexfläche zur Reflexhöhe entspricht [93] oder über die Reflexhalbwidthsbreite bestimmt wurde.

Da alle Substanzen in der Röntgenpulverdiffraktometrie eine endliche Linienverbreiterung aufweisen, muss die Partikelgröße D über die Geräteverbreiterung korrigiert werden:

$$D = D_{\text{Messung}} - D_{\text{Gerät}} \quad (3.16)$$

In dieser Arbeit wird die Geräteverbreiterung berücksichtigt, indem die Geräteverbreiterung jeweils für die verwendete Optik des Diffraktometers an bulk Co_3O_4 bestimmt wurde. Hierzu wurde die Partikelgröße D jeweils als arithmetisches Mittel der Reflexbreiten der hkl-Reflexe (111), (022), (004), (115) und (044) genommen.

3.1.5 Instrumentation und Datenaufnahme

Die Röntgenaufnahmen wurden an dem Philips Diffraktometer X'Pert MPD mit Cobalt- K_α -Strahlung bei Raumtemperatur (298K) aufgenommen. Das Philips Diffraktometer war mit einem Fe-Filter und primär- und sekundärseitig mit Sollerslits (0,04 rad) ausgestattet. Die Detektion der Röntgenstrahlen erfolgte über einen PIXcel-Detektor.

Die Proben wurden alle in einem Achat-Mörser gemörsert und in der Regel mit Petrolether über den maximal möglichen 2θ -Bereich gemessen. Zur Detektion von eventuellen Verunreinigungen wurde die Multiscan-Technik angewendet, um eine Erhöhung des Signal-Untergrund-Verhältnis zu erzielen. Hierzu werden mehrere Scans unter denselben Messbedingungen durchgeführt, aufsummiert und anschließend der Mittelwert gebildet. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte jeweils mit Silicium als internem Standard. Bei Vorliegen einer lediglich geringen Probenmenge wurde die Substanz in der Regel gewobbelt um eine Verbesserung der Homogenität zu erzielen.

3.2 Infrarotspektroskopie

3.2.1 Erzeugung von infraroter Strahlung [94], [95]

Die Erzeugung infraroter Strahlung, die umgangssprachlich auch als Wärmestrahlung bekannt ist, erfolgt in der Regel, indem ein inerte Festkörper elektrisch auf eine Temperatur zwischen 1500K und 2200K geheizt wird. Hierdurch kommt es zu einer kontinuierlichen Strahlung, die nahezu der eines schwarzen Strahlers entspricht (vgl. Abbildung 20).

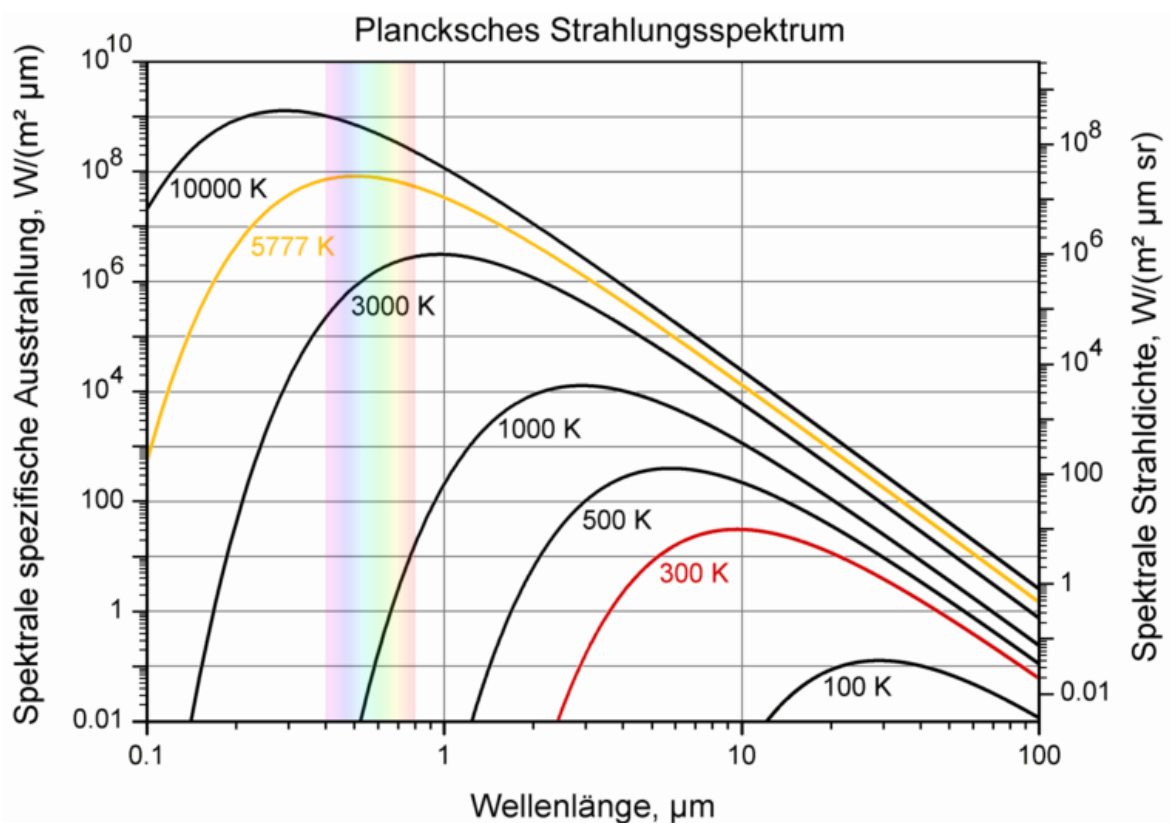


Abbildung 20 Spektrale Intensität der Schwarzkörperstrahlung bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Temperatur der Sonne ist orange, die Umgebungstemperatur rot gekennzeichnet. Die Fläche unterhalb einer Kurve ist ein Maß für die abgestrahlte Leistung bei der jeweiligen Temperatur [95]

3.2.2 Wechselwirkung infraroter Strahlung mit der Materie [96]

Bei der Absorption infraroter Strahlung kommt es allgemein zur Anregung von Rotationen und Schwingungen im Molekül. Insofern sind die Schwingungsbanden oft von Rotationsbanden überlagert, die jedoch in der Regel nur für Gasmoleküle aufgelöst werden können, bei denen es aufgrund schwacher intermolekulare Wechselwirkungen nicht zu einer signifikanten Verbreiterung der Absorptionsbanden kommt.

Damit ein Molekül infrarote Strahlung absorbiert, müssen verschiedene Grundvoraussetzungen erfüllt sein. So muss sich zum einen das Dipolmoment des Moleküls während der Schwingung ändern, zum anderen muss die Schwingungsfrequenz dem Übergang zwischen verschiedenen Schwingungsenergieniveaus innerhalb des Moleküls entsprechen.

Die Schwingungsfrequenz infraroter Strahlung ist allgemein über die Kraftkonstante k und die reduzierte Masse m_r bestimmt:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad (3.17)$$

Die reduzierte Masse m_r lässt sich hierbei über die individuelle Atommassen als geometrisches Mittel von m_1 und m_2 berechnen:

$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.18)$$

Durch Verwendung der reduzierten Masse berücksichtigt man den Effekt, dass wenn ein kleines Atom wie zum Beispiel Wasserstoff an ein wesentlich schwereres Atom wie zum Beispiel Kohlenstoff gebunden ist, die Auslenkung hauptsächlich dem leichteren Atom zuzuordnen ist.

Die Energie eines harmonischen Oszillators ist im quantenmechanischen Modell gegeben als:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (3.19)$$

$$n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Mit Gleichung (3.17) lässt sich somit schreiben:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad (3.20)$$

$$n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Im Modell des harmonischen Oszillators sind die Energielevel strikt äquidistant und es sind nur Übergänge von $\Delta v = \pm 1$ erlaubt. Da gemäß der Boltzmann-Verteilung bei Raumtemperatur nahezu nur der Grundzustand besetzt ist, sollte man nur einen scharfen

Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand ($\Delta v=1$), die sogenannte Fundamentalmode, beobachten. Da bei realen Moleküle jedoch das Phänomen der Anharmonizität ins Spiel kommt, bei der die Energieniveaus nicht mehr äquidistant, sondern bei höheren Schwingungsniveaus dichter zusammen liegen, ist es einfacher höhere Energieniveaus zu erreichen. Insofern sind auch Übergänge mit $\Delta v > 1$ erlaubt, etwa von v_0 zu v_2 . Diese schwächeren Absorptionen bezeichnet man als Obertöne. Weiterhin lässt sich für die einzelnen Schwingungsniveaus v die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Partikels angeben, da aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus der Aufenthaltsort eine Funktion der Wellenamplitude ist. Nach der Bornschen Interpretation gibt nun das Quadrat der Wellenfunktion die Wahrscheinlichkeit an, ein Partikel an der entsprechenden Position anzutreffen (vgl. Abbildung 21).

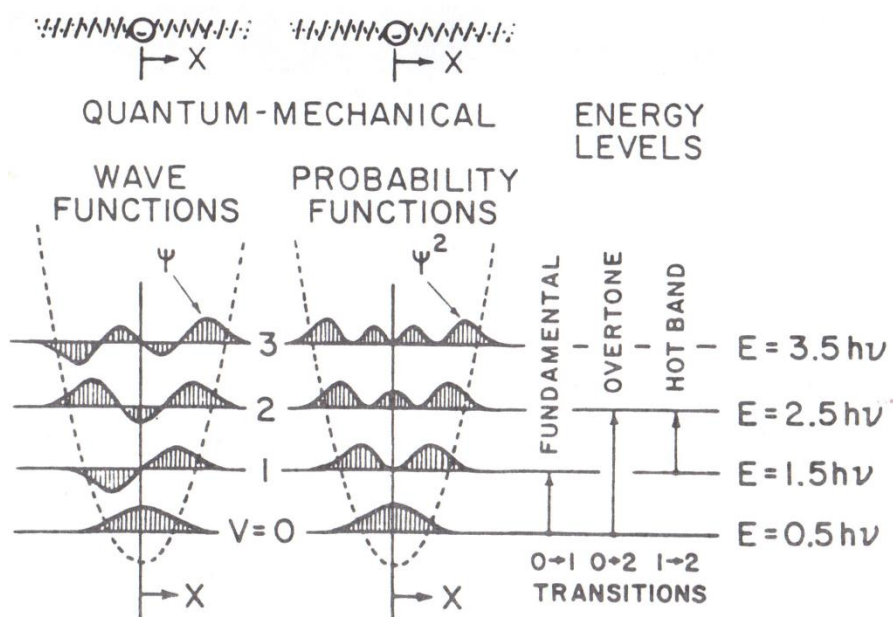


Abbildung 21 Darstellung des quantenmechanischen Oszillators [96]

Aufgrund der Anharmonizität besitzen reale Moleküle auch Kombinations- und Differenzbanden. Hierbei treten Kombinationsbanden durch die Addition, Differenzbanden durch die Subtraktion verschiedener Schwingungsmoden auf.

Die Schwingungsmoden der Moleküle lassen sich allgemein in Streck- und Deformationsschwingungen unterteilen. Eine Streckschwingung ist dadurch charakterisiert, dass es zu einer Streckung entlang der Bindungsachse des Moleküls kommt. Die Streckung kann symmetrisch oder asymmetrisch verlaufen. Eine Deformationsschwingung ist mit einer Änderung des Bindungswinkels verbunden (vgl. Abbildung 22).

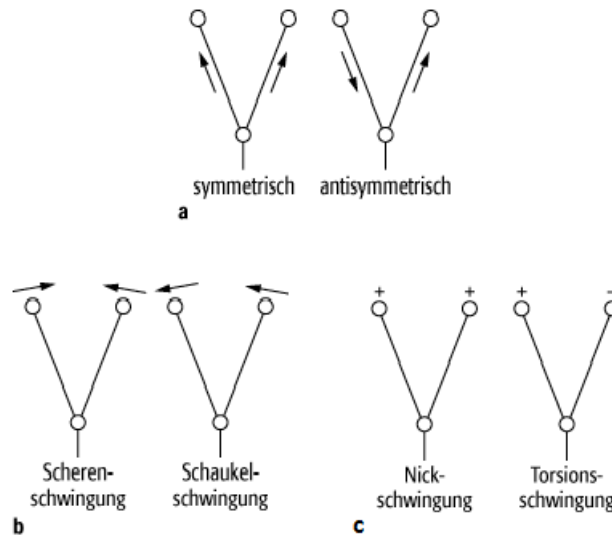


Abbildung 22 Typische Streckschwingungen (a) und Deformationsschwingungen (b und c). Die Deformationsschwingungen sind unterteilt in Schwingungen innerhalb der Papierebene (b) und Schwingungen außerhalb der Papierebene (c). (Bild modifiziert aus [97])

3.2.3 Attenuated Total Reflexion (abgeschwächte Totalreflektion)

3.2.3.1 Grundlegende Beziehungen

Trifft ein infraroter Strahl von einem optisch dicken Medium (Brechungsindex n_2) in ein optisch dünnes Medium (n_1), existiert ein kritischer Winkel, bei dem der Strahl parallel zur Grenzfläche der zwei Medien gebrochen wird. Dieser Winkel wird auch als kritischer Winkel bezeichnet. Überschreitet der Einfallswinkel den kritischen Winkel, kommt es zur internen Reflexion, siehe Abbildung 23 [98].

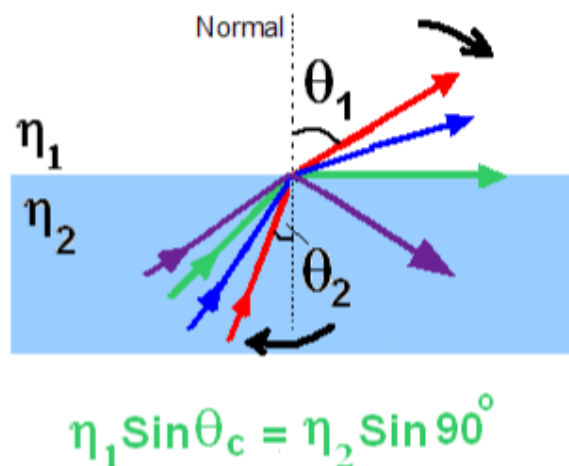


Abbildung 23: Schematische Darstellung des Zustandekommens der totalen internen Reflexion. Der Einfallswinkel nimmt vom roten zum lilafarbenen Lichtstrahl zu. Der grüne Lichtstrahl zeigt den Schwellenwert für das Zustandekommen der totalen internen Reflexion an. Der lilafarbene Lichtstrahl stellt die totale interne Reflexion dar. θ_c in der Gleichung stellt den Einfallswinkel für den grünen Lichtstrahl dar, der auch kritischer Winkel genannt wird [98].

Da bei Überschreiten des kritischen Winkels der infrarote Strahl an der Grenzfläche dennoch immer einen kleinen Teil in das optisch dünnere Medium eindringt, kommt es an diesem Punkt jeweils zur Ausbildung einer evaneszenten Welle (vgl. Abbildung 24).

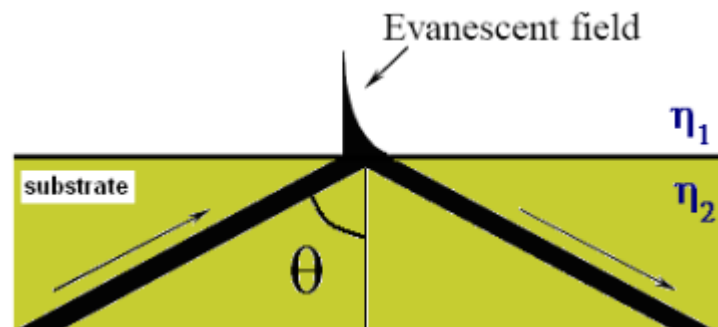


Abbildung 24: Ausbildung einer evaneszenten Welle an der Grenzfläche zum optisch dünnerem Medium [98]

Trifft die Frequenz der infraroten Strahlung nun die Anregungsfrequenz einer funktionalen Gruppe, so kommt es zur Absorption eines Teils der evaneszenten Welle und damit zur Ausbildung von longitudinalen und transversalen Moden und somit zur Abschwächung einer ansonsten totalen internen Reflexion. Im Gegensatz zur ATR-Spektroskopie kommt es bei der gewöhnlichen Transmissionsmessung lediglich zur Ausbildung von transversalen Moden [99], [100].

Die Menge der absorbierten Strahlung wird durch folgende Größen beschrieben [101]:

i.) **Absorptionsfähigkeit der Probe**

Je größer die Absorptionsfähigkeit der Probe desto größer ist die absorbierte Menge.

ii.) **Der Kontaktfläche zwischen Probe und Reflektorplatte**

Je größer die Kontaktfläche zwischen Probe und Reflektorplatte, umso größer ist die absorbierte Strahlung.

iii.) **Optischer Kontakt zwischen Probe und Reflektorplatte**

Je höher der Anpressdruck, desto besser der Kontakt zwischen Probe und Reflektorplatte und desto größer die Absorption.

iv.) **Das Verhältnis des Brechungsindex der internen Reflektorplatte zum Brechungsindex der Probe.**

Hierbei gilt die Beziehung, dass je größer das Verhältnis ist umso geringer ist die Abschwächung.

v.) **Dem Einfallswinkel.**

Je größer der Einfallswinkel an der Grenzfläche zwischen Probe und Reflektorplatte, desto größer ist die Eindringtiefe und demzufolge auch die Absorption der Probe.

Die Absorption der Infrarotstrahlung wird somit hauptsächlich durch die Absorptionsfähigkeit der Probe, der Kontaktfläche, dem optischen Kontakt (Anpressdruck) und der Eindringtiefe der infraroten Strahlung in die Probe bestimmt.

Unter der Annahme einer homogenen Verteilung der Moleküle im Volumen der evaneszenten Welle lässt sich die Absorption der infraroten Strahlung berechnen über [102]:

$$A_b = N \varepsilon_b c_b \left(\frac{I_e}{I_i} \right) d_p \quad (3.21)$$

A_b	: Absorption	I_i	: Intensität des einfallenden Strahls
N	: Anzahl der internen Reflektionen		
ε_b	: molare Absorptionsfähigkeit	d_p	: Eindringtiefe der Probe
c_b	: Konzentration der Probe	Index b	: homogene Verteilung der Moleküle im Volumen der evaneszenten Welle
I_e	: die an der Grenzfläche durchgelassene Intensität		

Die Eindringtiefe der infraroten Strahlung d_p lässt sich quantifizieren über [96]:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_p \sqrt{\sin^2 \theta - n_{sp}^2}} \quad (3.22)$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge der Strahlung im internen Reflektionselement, θ der Einfallswinkel, n_{sp} das Verhältnis des Brechungsindex der Probe zum internen Reflektionselement, und n_p der Brechungsindex des internen Reflektionselements.

Da sich das bei der Eindringung der infraroten Strahlung in die Probe ausbildende ATR Signal den Durchschnitt der exponentiell abklingenden evaneszenten Welle detektiert, ergibt sich für die tieferen Schichten ein geringerer Beitrag zum Messsignal [103]. Typische Eindringtiefen im sichtbaren Bereich des Spektrums liegen bei 100-500 nm, die naturgemäß von der Wellenlänge des Lichts, dem internen Reflektionselement, den Brechungsindex der zwei Medien und dem Einfallswinkel abhängen [104].

3.2.3.2 Vergleich zwischen ATR-Spektroskopie und Transmissions-spektroskopie

Die Eindringtiefe der infraroten Strahlung ist bei der ATR-Spektroskopie abhängig von der Wellenlänge und dem Brechungsindex der Probe [96]. Man beobachtet bei der ATR-Spektroskopie allgemein eine Zunahme der Eindringtiefe der Infrarotstrahlung mit zunehmender Wellenlänge, die bewirkt, dass die Banden bei größeren Wellenlängen intensiver sind als bei kürzeren Wellenlängen und somit auch das relative Intensitätsverhältnis der IR-Banden im Vergleich zu einem Transmissionsspektrum unterschiedlich ist [96]. Allgemein ist die Probenpräparation wesentlich einfacher bei der ATR-Spektroskopie, da die Probe in der Regel direkt auf die Reflektorplatte aufgetragen wird und durch Betätigung eines Stempels die Probe an die Reflektorplatte angepresst wird um den optischen Kontakt zwischen Probe und Reflektorplatte zu erhöhen. Eine Vermengung mit Nujol oder die Anfertigung eines KBr-Presslings sind demzufolge nicht notwendig. Weiterhin ist es mit der ATR-Spektroskopie möglich transmissions-ähnliche Spektren von Proben zu messen, deren Absorption zu intensiv ist für ein gewöhnliches Transmissionsspektrum (Flüssigkeiten, Peaks von starken Absorptionsbanden etc.) [101]. Neben der Möglichkeit weit weg vom kritischen Winkel zu messen um transmissionsähnliche Spektren zu erhalten, besteht auch die Möglichkeit nah am kritischen Winkel zu messen um optische Konstanten zu bestimmen [101].

3.2.4 Instrumentation und Datenaufnahme

Die infrarotspektroskopischen Aufnahmen wurden an dem Gerät Tensor 37 der Firma Bruker aufgenommen.

Die infrarotspektroskopischen Aufnahmen wurden sowohl im MIR-Bereich als auch im FIR-Bereich durchgeführt. Im Gegensatz zum MIR-Bereich erfolgte im FIR Bereich die Aufnahme der IR-Spektren, indem das Gerät vor und während der Messung mit Stickstoff gespült wurde. Die Aufnahmen im MIR-Bereich erfolgten mit einer Auflösung von 2 und 4 cm^{-1} , im FIR-Bereich mit einer Auflösung von 5 cm^{-1} .

3.3 Oberflächenmessungen

3.3.1 Begriffsdefinitionen [105], [106]

Unter Adsorption versteht man allgemein die Anlagerung von Gasen oder Flüssigkeiten an die Oberfläche eines Festkörpers oder auch einer Flüssigkeit. Im hier speziell untersuchten Fall verstehen wir unter Adsorption lediglich die Anlagerung von Teilchen aus der Gasphase an die Oberfläche eines Festkörpers. Die Adsorption unterscheidet sich von der Absorption dadurch, dass es bei der Adsorption nicht zur Aufnahme der Gasmoleküle in das Innere des Festkörpers kommt. In Abbildung 25 sind verschiedene, häufig verwendete Grundbegriffe der Adsorption graphisch dargestellt.

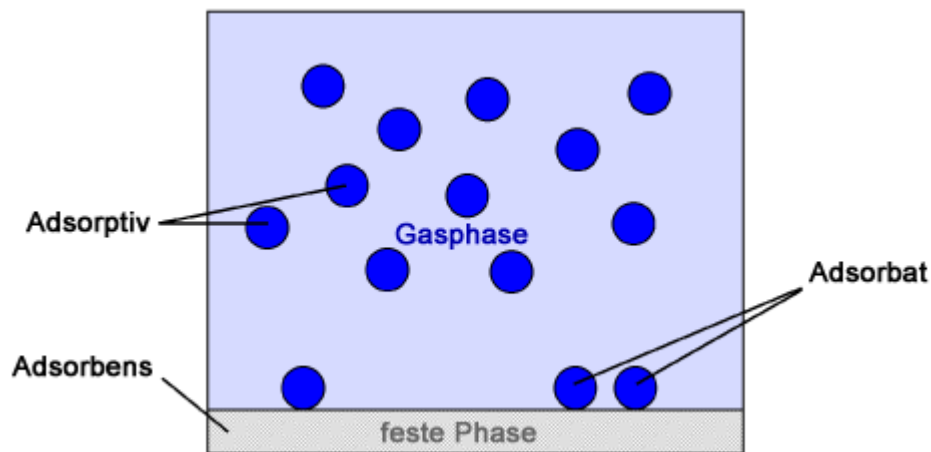


Abbildung 25: Veranschaulichung verschiedener Grundbegriffe der Adsorption [106]

So bezeichnet das Adsorptiv diejenigen Gasmoleküle, die sich auf der Festkörperoberfläche, dem so genannten Adsorbens, anlagern. Ein Gasteilchen, das sich bereits an die Oberfläche des Festkörpers angelagert hat, wird als Adsorbat bezeichnet. Oftmals bezeichnet man auch die Kombination aus dem Festkörper und den an ihm angelagerten Stoff als Adsorbat.

Eine weitere wichtige Kenngröße ist der Bedeckungsgrad. Er gibt die Anzahl der adsorbierten Moleküle zur Gesamtzahl an Adsorptionsflächen an. Werden alle freien Adsorptionsplätze durch das Adsorptiv in lediglich einer Schicht besetzt, so spricht man von einer Monolage. Kommt es zu einer weiteren Anlagerung des Adsorptivs an die Monolage, so spricht man von einer Mehrschichtadsorption (vgl. Abbildung 26).

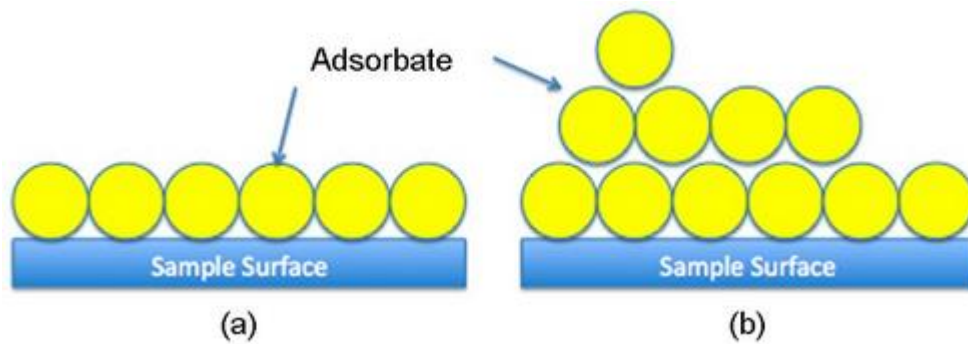


Abbildung 26: Schematische Darstellung der Adsorption von Gasmolekülen auf die Oberfläche
 (a) Adsorption einer Monolage (b) Mehrschichtadsorption [105]

3.3.2 Grundlagen der Adsorption

3.3.2.1 Physikalische und Chemische Adsorption [107], [108]

Die Adsorption von Gasmolekülen an Festkörpern kann zum einen durch Physisorption, zum anderen durch Chemisorption erfolgen. Bei der Physisorption werden die Gasmoleküle nur schwach an die Oberfläche des Festkörpers gebunden, während es bei der Chemisorption zur Knüpfung von Bindungen kommt. Physisorption liegt zum Beispiel bei der Adsorption von Edelgasen oder auch molekularem Stickstoff bei sehr niedrigen Temperaturen vor, während Chemisorption zum Beispiel bei der Adsorption von Wasserstoff an Palladium vorliegt (vgl. Abbildung 27).

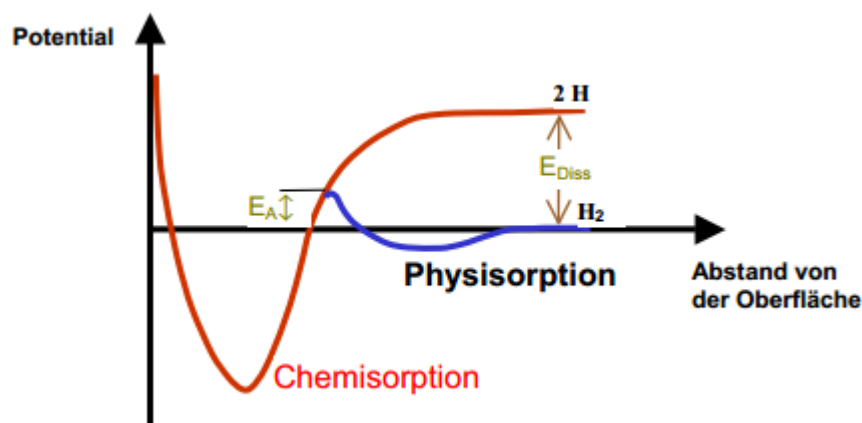


Abbildung 27: Potentialverlauf eines sich der Oberfläche nähernden Wasserstoffmoleküls [108]

In Abbildung 27 ist beschrieben, dass bei größerem Abstand des Wasserstoffmoleküls von der Festkörperoberfläche des Palladiums es zunächst zur Physisorption kommt, bei kürzerem Abstand des Wasserstoffmoleküls zur Festkörperoberfläche, nach Überwindung der Aktivierungsenergie E_A , es anschließend jedoch zur Chemisorption kommt. Die frei werdenden Energiebeträge erreichen bei der Physisorption in der Regel bis zu 50 kJ/mol, bei der Chemisorption in der Regel über 100 kJ/mol. Der Unterschied zwischen

der Chemisorption und der chemischen Bindung besteht darin, dass bei der Chemisorption die adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche des Festkörpers beweglich sein können.

Eine Gegenüberstellung der Physisorption und Chemisorption ist in Tabelle 3 dargestellt:

Tabelle 3: Gegenüberstellung: Physisorption / Chemisorption (aus [108])

Parameter	Physisorption	Chemisorption
Adsorbens	Alle Feststoffe	Nur spezifische Feststoffe
Adsorbat	Alle Gase unterhalb ihrer kritischem Temperatur	Einige chemisch reaktive Gase
Temperaturbereiche	Tiefe Temperaturen	Üblicherweise hohe Temperaturen
Adsorptionswärme	Klein (ca. $\Delta H_{\text{Kondensation}}$)	Hoch, entspricht etwa Reaktionswärmen oder Dissoziationsenergien
Belegung	Mehrfachschichten möglich	Monoschicht
Reversibilität	Vollständig, reversibel	Oft irreversibel (Kat. Desaktiv.)
Oberflächenanalytik	Ermittlung der Oberfläche (BET) + Porenverteilung	Ermittlung der Fläche des aktiven Zentrums + Reaktionskinetik

Die Stärke und Art der Adsorption hängen unter anderen von folgenden Faktoren ab:

- 1.) Temperatur
- 2.) Druck
- 3.) Natur des Adsorbens
- 4.) Natur des Adsorptivs
- 5.) Oberflächenstruktur
- 6.) Anwesenheit anderer Adsorptive

So bewirkt in der Regel eine Temperaturerniedrigung eine verstärkte Adsorption der Gasmoleküle auf dem Festkörper, da nur bei sehr niedrigen Temperaturen die schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen dominieren. Auch eine Druckerhöhung bewirkt in der Regel eine verstärkte Adsorption der Gasmoleküle. Die Oberflächenstruktur ist insofern entscheidend, da unterschiedliche kristallographische Ebenen unterschiedliche Adsorptionseigenschaften aufweisen können.

3.3.2.2 Physikalische Adsorptionskräfte [109]

Die Physikalische Adsorption (Physisorption) beruht in der Regel auf:

- 1.) Quadrupol-Wechselwirkung: Symmetrische Moleküle, wie Stickstoff und Kohlenstoffdioxid besitzen ein Quadrupolmoment (z.B. $^-O-C^{++}-O^+$), das zu Wechselwirkungen mit polaren Festkörpern führt.
- 2.) Ion-Dipol-Wechselwirkung: Wechselwirkung eines ionischen Festkörpers mit einem elektrisch neutralen aber polaren Adsorbat.
- 3.) Van-der-Waals-Wechselwirkungen.

Die van-der-Waals-Wechselwirkungen lassen sich hierbei unterteilen in:

- 1.) Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (Keesom-Wechselwirkung): polares Adsorbens und polares Adsorbat.
- 2.) Dipol-induzierter Dipol-Wechselwirkung (Debye-Wechselwirkung): ein polares Adsorbens und ein polarisierbares Adsorbat.
- 3.) Induzierte Dipol-Induzierte Dipol-Wechselwirkung (London-Kräfte): Die London-Kräfte sind präsent unabhängig von anderen Wechselwirkungen und sind oftmals die dominierenden Kräfte im Potential zwischen Adsorptiv und Adsorbens.

3.3.3 Messprinzip [109]

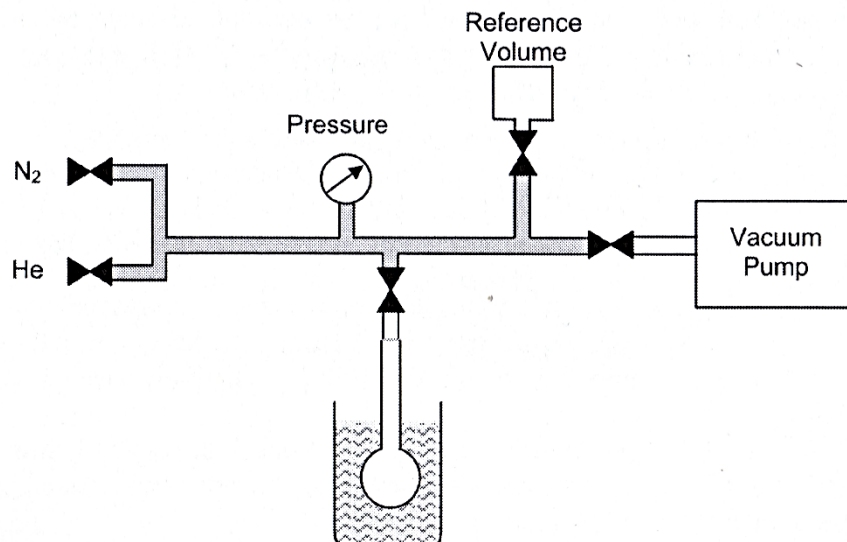


Abbildung 28: Messanordnung nach der volumetrischen Methode [109]

Die Beschreibung des Messvorgangs zur Aufnahme einer Sorptionsisotherme, nachdem die Probe entgast und die Probenkammer sowie die gesamte Messapparatur evakuiert wurde, ist in Abbildung 28 dargestellt. Der grau hinterlegte Bereich in Abbildung 28 beschreibt das Manifoldvolumen. Die Aufnahme einer Sorptionsisotherme erfolgt, indem

jeweils schrittweise eine bestimmte Gasmenge in die Probenkammer geleitet wird. Zur Berechnung der adsorbierten Gasmenge, die der Differenz der zugegebenen Gasmenge und der Gasmenge die im Hohlraumvolumen (Totvolumen) der Probenkammer verbleibt, d.h. dem Volumen, das nicht durch den Feststoff eingenommen wird, ist es notwendig das Manifoldvolumen als auch das Hohlraumvolumen exakt zu kennen. Das Manifoldvolumen lässt sich ermitteln, indem man Helium in ein bekanntes Referenzvolumen expandieren lässt und über die allgemeine Gasgleichung das Manifoldvolumen berechnet. Das Totvolumen der Probenkammer lässt sich mit Hilfe der idealen Gasgleichung und der Kenntnis des Manifoldvolumens ermitteln, indem man Helium in die Probenkammer strömen lässt:

$$\frac{P_1 V_m}{T_m} = \frac{P_2 (V_m + V_{tot})}{T_m} \quad (3.23)$$

wobei P_1 der Manifold-Druck ist bevor Helium in die Probenkammer strömt, V_m das Manifold-Volumen, T_m die Manifold-Temperatur, P_2 der Druck im Manifold und der Probenkammer ist, nachdem das Ventil zwischen Manifold und Probenkammer geöffnet und Helium in die Probenkammer geströmt ist.

Da nach Konvention alle Gasvolumen in Gasvolumen unter Standardbedingungen ($T_{Std} = 273.15\text{K}$, $P_{Std} = 1\text{bar}$) konvertiert werden, ergibt sich nach der idealen Gasgleichung für ein bestimmtes Volumen das Volumen unter Standardbedingungen (V_{STP}) zu:

$$V_{STP} = \frac{V P T_{Std}}{P_{Std} T} \quad (3.24)$$

3.3.4 Interpretation der Sorptionsmessungen

3.3.4.1 Allgemeines

3.3.4.1.1 POREN [109]

Nach IUPAC [110] werden Poren gemäß ihrer internen Porenweite klassifiziert. Die Porenweite ist bei zylindrischen Poren als Durchmesser, bei schlitzförmigen Poren als Abstand zwischen den gegenüberliegenden Wänden definiert. Poren mit einer internen Weite von über 50 nm werden als Makroporen, Poren mit einer internen Weite von 2-50 nm als Mesoporen und Poren mit einer internen Weite kleiner 2 nm als Mikroporen bezeichnet.

3.3.4.1.2 SORPTIONSISOTHERMEN

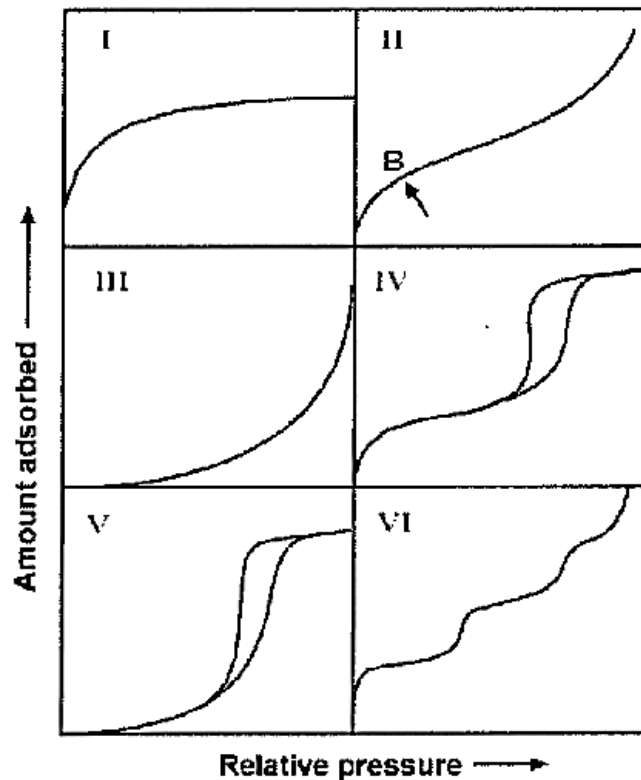


Abbildung 29: IUPAC-Klassifikation der Sorptionsisothermen [110]

Typ I Isotherme.

Die Typ I Isotherme ist charakteristisch für mikroporöse Stoffe mit einer niedrigen externen Oberfläche (z.B. Aktivkohle, Zeolithe, poröse Oxide) [111]. Sie weist keine Hysterese auf und erreicht den Grenzwert für eine monomolekulare Bedeckung als p/p° dem Wert 1 entgegenstrebt [111]. Die Steigung von p/p° von 0 bis ungefähr 0,05 beschreibt die Dimension der vorliegenden Mikroporosität, je stärker der Anstieg umso kleiner sind die Mikroporen [112].

Typ II Isotherme.

Die Typ II Isotherme wird typischerweise für nichtporöse oder makroporöse Stoffe erhalten, bei der ungehinderte Monolagen-Multilagen Adsorption stattfinden kann [109]. Der Wendepunkt der Isotherme gibt den Punkt an, an dem die Bedeckung einer Monolage beendet ist [109].

Typ III Isotherme.

Typ III Isothermen sind nicht weit verbreitet und treten auf, wenn im Verhältnis zu starken Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen nur schwache Adsorbens-Adsorbat Wechselwirkung vorliegen [113]. Die Typ III Isotherme ist reversibel und weist entlang der Achse des relativen Sättigungsdampfdrucks p/p° einen konkaven Verlauf auf [111].

Typ IV Isotherme.

Die Typ IV Isotherme tritt typischerweise bei mesoporösen Materialien in Erscheinung. Die Typ IV Isotherme ist irreversibel und weist aufgrund der Kapillarkondensation eine Hysterese auf [111]. Die Kapillarkondensation ist in Abbildung 30 (C-D) dargestellt.

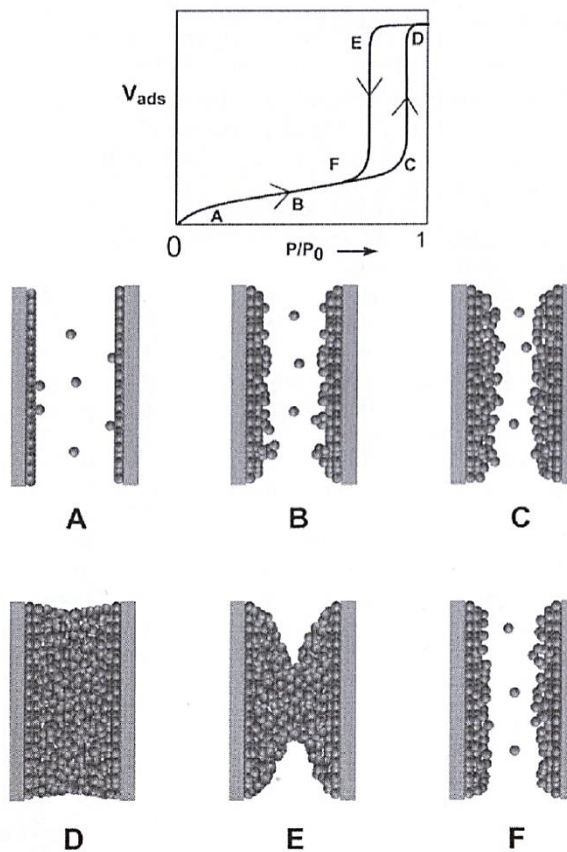


Abbildung 30: Schematische Darstellung der Mehrschichtadsorption, Porenkondensation und Hysterese in einer einzigen zylindrischen Pore [114]

Bei niedrigen relativen Drücken kommt es zunächst zur Ausbildung einer Monolage (A). Daraufhin beginnt die Mehrschichtadsorption (B). Nach Erreichen einer kritischen Schichtdicke kommt es zur Kapillarkondensation (C bis D). Das Plateau bei Punkt (D) zeigt an, dass alle

Poren gefüllt sind. Da die Porenstruktur bei Punkt (E) einen hemisphärischen Meniskus aufweist, ist der Druck für die Desorption niedriger als für die Adsorption. Im relativen Druckbereich zwischen Punkt (F) und (A) sind Adsorption und Desorption reversibel [109]. Ein vertikaler Anstieg für die Kapillarkondensation ist nur für eine monodisperse Porengrößenverteilung zu erwarten, je größer die Porengrößenverteilung, desto weniger steil ist der Anstieg [109].

Typ V Isotherme.

Die Typ V Isotherme ist nicht weit verbreitet [111]. Sie ist genau wie die Typ IV Isotherme irreversibel und zeigt somit eine Hysterese, jedoch ist der anfängliche Teil der Sorptionsisotherme unterschiedlich und auf schwache Adsorbens-Adsorbat Wechselwirkungen zurückzuführen [109].

Typ VI Isotherme.

Die Typ VI Isotherme beschreibt eine stufenweise Mehrschichtadsorption auf einer gleichmäßigen, nicht porösen Oberfläche [115]. Die Stufenhöhe hängt von der Temperatur, der Adsorbens-Oberfläche und dem Adsorptive ab [109].

3.3.4.1.3 HYSTERESEVERLÄUFE

Die IUPAC Klassifikation der Hystereseverläufe ist in Abbildung 31 dargestellt.

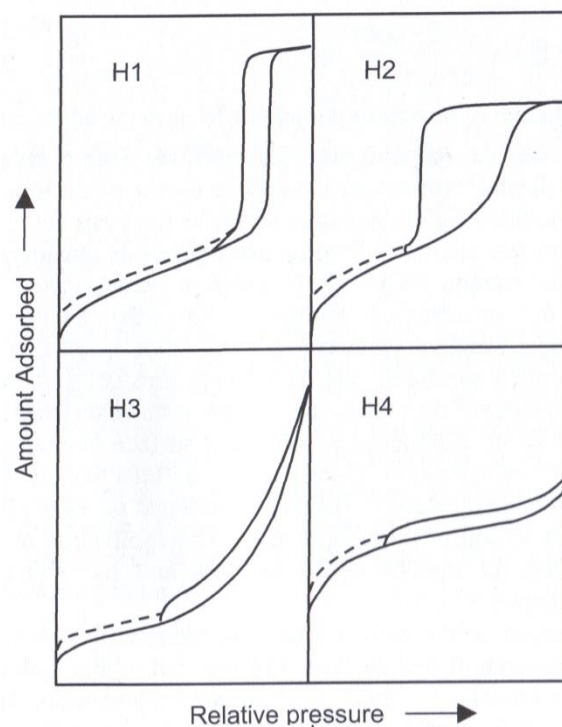


Abbildung 31: IUPAC Klassifikation der Hystereseverläufe [110]

Hysteresetyp H1:

Der Hysterestyp H1 tritt bei zylindrischen Porenkanälen oder Agglomeraten von verdichteten, ungefähr gleichförmigen Kugeln auf [109].

Hysteresetyp H2:

Bei Materialien, die einen Hysteresetyp H2 aufweisen, liegt gewöhnlich keine wohl definierte Verteilung der Porengröße oder Porenform vor [109].

Hysteresetyp H3:

Der Hysterestyp H3 kommt bei plättchenförmigen Partikeln vor, die zu schlitzförmigen Poren führen [109].

Hysterestyp H4:

Der Hysterestyp H4 ist wie der Hysterestyp H3 auf schlitzförmige Poren zurückzuführen, diesmal jedoch für enge Schlitzporen, die Poren im Mikroporenbereich aufweisen [109].

3.3.4.2 Ermittlung von Sorptionskenngößen

3.3.4.2.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Langmuir-Theorie [113], [105]

Die Langmuir-Theorie geht von folgenden Grundannahmen aus [105]:

- Alle Adsorptionsplätze haben dieselbe Adsorptionsenergie für das Adsorbat. Ein Adsorptionsplatz ist definiert als die Fläche der Probe an der genau ein Molekül adsorbieren kann.
- Die Adsorption an einem Adsorptionsplatz erfolgt unabhängig von der Adsorption an benachbarten Plätzen
- Jeder Adsorptionsplatz kann nur durch ein Teilchen besetzt werden
- Es kommt lediglich zur Ausbildung einer Monolage
- Die Aktivität des Adsorbats ist direkt proportional zu seiner Konzentration

Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich, dass die Geschwindigkeit der Adsorption abhängig ist vom Druck und vom Anteil an freien Adsorptionsflächen $(1-\theta)$. Die Rate der Desorption ist abhängig von der Aktivierungsenergie und dem vorhandenen Anteil besetzter Adsorptionsflächen θ . Im Gleichgewicht ist die Rate der Adsorption gleich der Rate der Desorption:

$$\frac{dN^a}{dt} = \alpha p(1 - \theta) - \beta \theta \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = 0 \quad (3.25)$$

Hierbei beschreibt N^a den Anteil der adsorbierten Moleküle, p den Druck, θ den Anteil der adsorbierten Moleküle pro Anzahl äquivalenter und unabhängiger Plätze N_{ges} (ein Molekül pro Platz, $\theta = N^a/N_{\text{ges}}$), E die Energie, R die ideale Gaskonstante, T die Temperatur und die Parameter α und β Konstanten, die vom jeweiligen Gas-Feststoff System abhängen.

Durch Umstellung und Vereinfachung von Gleichung (3.25) ergibt sich die Langmuir-Gleichung:

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (3.26)$$

Hier ist der Parameter b der Adsorptionskoeffizient:

$$b = K \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (3.27)$$

mit K gleich dem Verhältnis der Adsorptions- und Desorptionskoeffizienten ($K = \alpha / \beta$).

Die Langmuir-Gleichung geht für niedrige Werte von θ in das Henry'sche Gesetz über, für $\theta \rightarrow 1$ wird ein Plateau erreicht.

Die Langmuir-Gleichung wird normalerweise in ihrer linearen Form angewendet:

$$p/n = 1/n_m b + p/n_m \quad (3.28)$$

n bezeichnet hierbei die adsorbierte Gasmenge und n_m die Monoschichtkapazität ($\theta = n / n_m$).

Brunauer-Emmet-Teller-Theorie (BET-Theorie)

Die BET-Theorie ist eine Erweiterung der Langmuir-Theorie und beruht auf folgenden zusätzlichen Annahmen [105]:

- Die Physisorption von Gasmolekülen kann in einer unbegrenzten Anzahl an Schichten erfolgen
- Die Adsorptionsschichten wechselwirken nicht miteinander
- Die Theorie kann auf jede einzelne Schicht angewendet werden

Die BET-Gleichung wird normalerweise in ihrer linearen Form angegeben:

$$\frac{p/p^0}{Q(1-p/p^0)} = \frac{C-1}{Q_m C} (p/p^0) + \frac{1}{Q_m C} \quad (3.29)$$

Hierbei ist p der Gasdruck, p^0 der Sättigungsdampfdruck, Q die adsorbierte Menge, Q_m die Monoschichtkapazität und der Parameter C eine Konstante.

Da sich Gleichung (3.29) als Geradengleichung $y = ax + b$ auffassen lässt, kann durch Auftragung von $\frac{p/p^0}{Q(1-p/p^0)}$ gegen p/p^0 aus der Steigung der Wert für den Parameter C und aus dem Achsenabschnitt die Monoschichtkapazität Q_m bestimmt werden.

Der Parameter C beschreibt allgemein die Stärke der Adsorption der Moleküle in der ersten Schicht im Vergleich zur Adsorption weiterer Schichten. Ein hoher C -Wert bedeutet hierbei eine besonders starke Adsorption der Moleküle in der ersten Schicht [116].

Die spezifische Oberfläche S [m^2/g] lässt sich mit der über die BET-Gleichung ermittelte Monoschichtkapazität Q_m berechnen:

$$S = \frac{Q_m a_M N_A}{m_s} \quad (3.30)$$

Hierbei bezeichnet a_M den Platzbedarf der Gasmoleküle, N_A die Avogadro-Konstante und m_s die Probenmasse [117]:

3.3.4.2.2 PORENGRÖßENVERTEILUNG [117]

Der Porenradius r_p sowie die Porengrößenverteilung lässt sich für mesoporöse Materialien unter Zuhilfenahme der Kelvin-Gleichung bestimmen:

$$\ln \frac{p}{p^0} = \frac{2\gamma V \cos\theta}{RT} \frac{1}{r_K} \quad (3.31)$$

Hierbei bezeichnet p/p^0 den relativen Sättigungsdampfdruck, γ die Oberflächenspannung, V das Molvolumen, θ den Kontaktwinkel, R die Gaskonstante, T die Temperatur und r_K den Kelvinradius. Über die Kelvingleichung lässt sich jedem Kelvinradius ein relativer Sättigungsdampfdruck p/p^0 zuordnen, bei dem es zur Kapillarkondensation kommt. Sind die Poren vollständig aufgefüllt, so kommt es bei der Desorption zur schrittweisen Entleerung der Poren, wobei die größeren Poren zuerst entleert werden und die desorbierte Menge des Adsorptivs dem Porenvolumen proportional ist. Dass die desorbierte Menge nicht exakt dem Porenvolumen entspricht, ist darin begründet, dass bei der Entleerung der Poren noch eine Schicht des Adsorptivs an den Porenwänden verbleibt, während die Dicke

der Adsorptionsschicht t zum Beispiel mit dem Modell von Harkins und Jura beschrieben werden kann [118]:

$$t = \sqrt{\left[\frac{13,99}{0,034 - \log(p/p^0)} \right]} \quad (3.32)$$

Die Porenradien r_p lassen sich nun aus dem Kelvinradius r_K und der t -Schicht, also der Dicke der Adsorptionsschicht an den Porenwänden, bestimmen:

$$r_p = r_K + t \quad (3.33)$$

Die Porengrößenverteilung erhält man aus dem Verhältnis der Porenvolumina zu den entsprechenden Porenradien:

$$f(r_p) = \frac{dV}{dr_p} \quad (3.34)$$

3.3.4.2.3 PORENVOLUMEN

Das Porenvolumen kann bei der Typ IV und Typ V Isotherme über das Plateau bei einem relativen Druck $p/p^0 = 0,95$ bestimmt werden. Man geht hierbei davon aus, dass die adsorbierte Menge der Adsorptionskapazität entspricht. Unter der Annahme, dass die Dichte des Adsorbats der Dichte der Flüssigkeit am Punkt der Sättigung entspricht, ergibt sich [109]:

$$V_p = \frac{W_a}{\rho_l} \quad (3.35)$$

Hierbei ist V_p das Porenvolumen, W_a die adsorbierte Menge (in Gramm) und ρ_l die Dichte der Flüssigkeit.

3.3.5 Instrumentation und Datenaufnahme

Die Sorptionsmessungen wurden an dem Gerät ASAP 2020 der Firma Micromeritics durchgeführt.

Der leere BET-Glaskolben wurde zunächst kurzzeitig entgast, um den vorhandenen Sauerstoff zu entfernen und den Glaskolben mit dem späteren Analysegas zu füllen, bei Raumtemperatur gewogen und anschließend ca. 100 – 300 mg der Probensubstanz in den Glaskolben überführt. Daraufhin wurde die Probe für 90 Minuten bei 120°C bei einem

Druck von 10^{-3} bar entgast und nach dem Abkühlen erneut gewogen. Die Differenz zwischen dem Glaskolben mit Analysegas und dem Glaskolben mit Analysegas und entgaster Probe wurde als eingesetzte Masse verwendet. Die Probe wurde daraufhin bei einer Temperatur von flüssigem Stickstoff mit Stickstoff oder Argon gemessen. Die Bestimmung des Totvolumens erfolgte jeweils mit Helium. Die eingesetzten Probenmengen für die Sorptionsmessungen betragen in der Regel zwischen 100 und 200 mg.

3.4 Dichtemessungen

3.4.1 Reindichte [109]

Die Reindichte oder wahre Dichte bezeichnet das Verhältnis der Masse des Festkörpers durch das allein vom Festkörper und nicht etwa von inneren Hohlräumen innerhalb des Festkörpers eingenommene Volumen. Die Reindichte ist somit die Dichte eines Festkörpers, der keine Poren oder innere Hohlräume aufweist. Es bleibt anzumerken, dass die Reindichte von feinen Pulvern sich allgemein unterscheidet von bulk Materialien. Dies ist darin begründet, dass bei feinen Pulvern eine Vielzahl von Atomen an der Oberfläche lokalisiert sind und diese Atome sich außerhalb ihrer normalen Gleichgewichtsposition im Festkörper befinden.

Die Erfahrung zeigt, dass es in der Regel zuverlässiger ist, die Reindichte über Gasverdrängung anstatt über Flüssigkeitsverdrängung zu bestimmen, da die Flüssigkeit unter Umständen nicht in die kleinen Poren eindringen kann. Damit das Gas auch in die kleinsten Poren eindringen kann und es dabei nicht zu einer Wechselwirkung des Gases mit dem Adsorbens kommt, wird die Dichtemessung eines Festkörpers in der Regel mit Helium durchgeführt. Dichtemessgeräte werden als Pyknometer bezeichnet, von dem griechischen Wort „pyknos“ für dick oder dicht.

Nachfolgend sei der genaue Messvorgang anhand des schematischen Diagramms eines Gaspyknometers (vgl. Abbildung 32) erläutert.

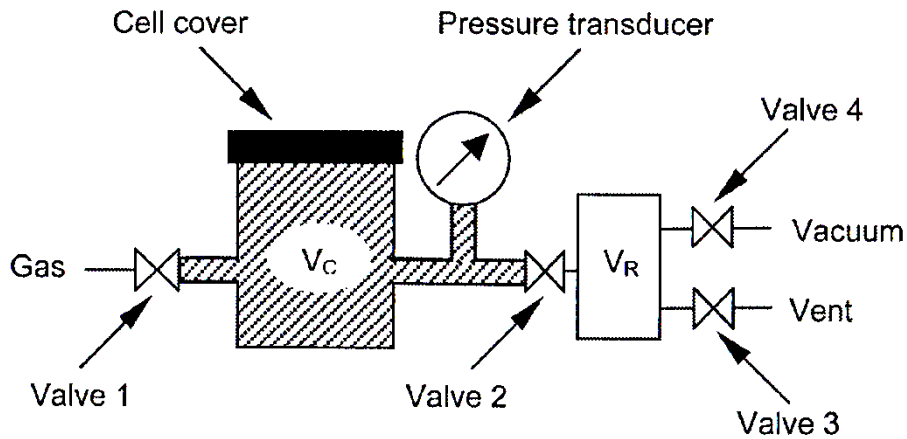


Abbildung 32: Gasexpansions-Pycnometer zur Bestimmung der wahren Dichte von Pulvern, porösen und irregulären Feststoffen [109]

In Abbildung 32 entspricht die schraffierte Fläche, dem Volumen V_C der Probenkammer. Zunächst werden, nachdem das System mit Helium durch Öffnen der Ventile 1, 2 und 3 gespült wurde, alle Volumina durch Öffnen von Ventil 2 und 3 auf Umgebungsdruck gebracht. Nachfolgend wird die Probenkammer auf einen Druck P_1 gebracht, der oberhalb des Umgebungsdrucks liegt. Jetzt öffnet man Ventil 2 um das Probenvolumen mit dem Referenzvolumen, V_R , zu verbinden, wodurch der Druck in der Probenkammer auf den Wert P_2 abfällt und im Referenzvolumen vom Umgebungsdruck auf P_2 ansteigt.

Das Probenvolumen, V_P , ergibt sich dann zu:

$$V_p = V_C + \frac{V_R}{1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)} \quad (3.36)$$

Gleichung (3.36) lässt sich wie folgt ableiten:

Nach dem idealen Gasgesetz gilt beim Umgebungsdruck P_a :

$$P_a V_C = n_a R T_a \quad (3.37)$$

Hierbei ist V_C das Volumen der Probenkammer, n_a die Stoffmenge, R die Gaskonstante und T_a die Umgebungstemperatur. Wird eine Probe mit dem Volumen V_p in die Probenkammer gebracht, modifiziert sich Gleichung (3.37) zu:

$$P_a (V_C - V_P) = n_a R T_a \quad (3.38)$$

Wird das System auf den Druck P_1 gebracht, so folgt:

$$P_1(V_C - V_P) = n_1RT_a \quad (3.39)$$

n_1 ist hierbei die Molanzahl bei Druck, P_1 . Nachdem die Probenkammer durch Öffnen des Ventils 2 mit dem Referenzvolumen verbunden wurde und der Druck auf den Wert P_2 abfällt, ergibt sich:

$$P_2(V_C - V_P + V_R) = n_1RT_a + n_RRT_a \quad (3.40)$$

wobei n_R die Stoffmenge des Gas-Referenzvolumens beim Umgebungsdruck P_a bezeichnet. Ersetzt man nun den Ausdruck n_RRT_a in Gleichung (3.40) durch den Ausdruck P_aV_R erhält man:

$$P_2(V_C - V_P + V_R) = n_1RT_a + P_aV_R \quad (3.41)$$

Mit Gleichung (3.39) ergibt sich:

$$P_2(V_C - V_P + V_R) = P_1(V_C - V_P) + P_aV_R \quad (3.42)$$

Ist der Umgebungsdruck P_a gleich Null, ergibt sich Gleichung (3.42) zu:

$$V_p = V_C + \frac{V_R}{1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)} \quad (3.43)$$

3.4.2 Röntgendichte [119], [120]:

Die Röntgendichte D lässt sich mathematisch wie folgt bestimmen:

$$D = \frac{Z \cdot M}{V \cdot N_A} \quad (3.44)$$

Hier bezeichnet Z die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle, M die molare Masse einer Formeleinheit, V das Volumen der Elementarzelle und N_A die Avogadro-Konstante. Die Bezeichnung Röntgendichte stammt daher, dass die Verteilung der Atome in der Elementarzelle sowie das Volumen röntgenographisch bestimmt werden. Die experimentell bestimmte Dichte ist in der Regel etwas niedriger als die röntgenographische Dichte, da die Röntgendichte, der eines idealen Kristalls entspricht, den es in der Natur aus thermodynamischen Gründen nicht gibt.

3.5 Thermogravimetrie (TG), Differenz-thermoanalyse (DTA) und Differenzrasterkalorimetrie (DSC)

3.5.1 Messprinzip

Bei der gekoppelten DTA/DSC-TG Messung wird die Probe in einen Korundtiegel gebracht und das unterschiedliche thermische Verhalten gegenüber einem zweiten leeren Korundtiegel untersucht. Die Thermogravimetrie untersucht hierbei die während des Aufheizvorgangs erfolgte Massenänderung der Probe, die zum Beispiel von einer Abspaltung flüchtiger Bestandteile der Probe herrührt. Die Differenzthermoanalyse misst die Temperaturdifferenz zwischen Probe und inertem Referenztiegel und die Differenzrasterkalometrie den Wärmeumsatz. Der schematische Aufbau der verwendeten Messapparatur ist in Abbildung 33 dargestellt.

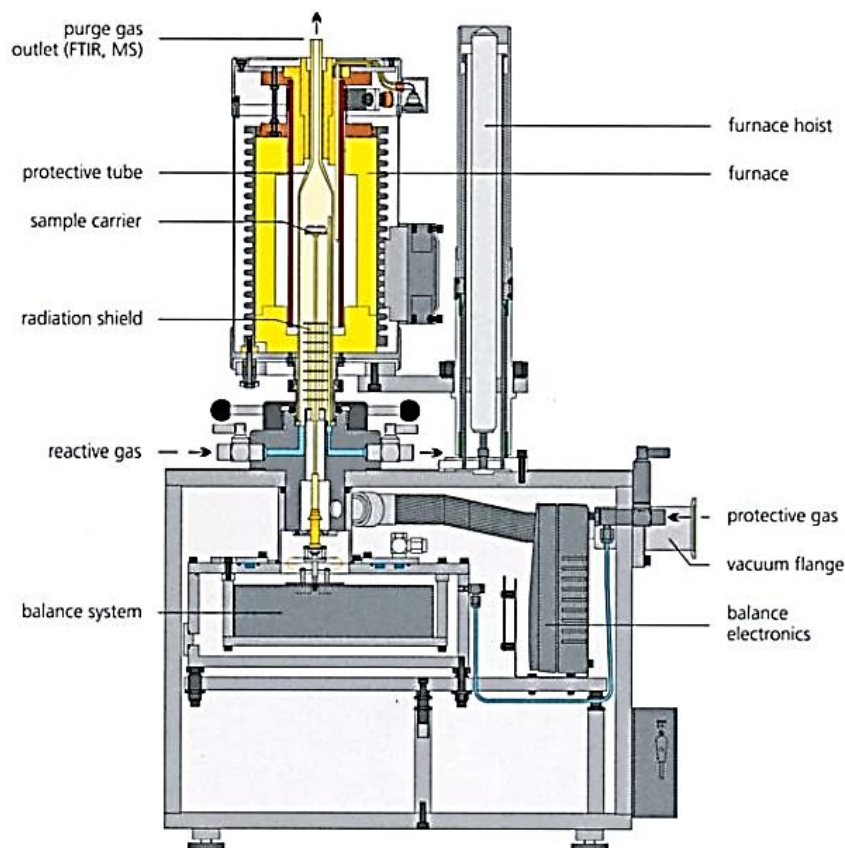


Abbildung 33: Innenaufbau der DTA/DSC-TG-Apparatur STA 409 (Netzsch)

Die detektierbaren Signale einer DTA/DSC-TG Messung sind für eine gegebene Probe nicht notwendigerweise stets gleich, sondern hängen von proben- und gerätespezifischen Parametern ab. So bewirkt etwa eine Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit, dass sich die Peaks zu höheren Temperaturen verschieben. Weiterhin wird zum Beispiel der Wärmeumsatz wesentlich davon beeinflusst, ob grobe oder feine Körner vorliegen [121].

3.5.2 Instrumentation und Datenaufnahme

Die Aufnahmen der DTA/DSC-TG-Messungen erfolgten an dem Gerät STA 409 CD der Firma Netzsch.

Die Messungen erfolgten in statischer Luftatmosphäre mit einer Aufheizrate von 5 K/min. Die Probenmenge betrug in der Regel zwischen 10 und 20 mg.

3.6 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie ermöglicht unter anderem die Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen und die Ermittlung von in der Struktur erhaltenen Gitterfehlern [122].

3.6.1 Messprinzip [122], [123]

Der schematische Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops ist in Abbildung 34 dargestellt.

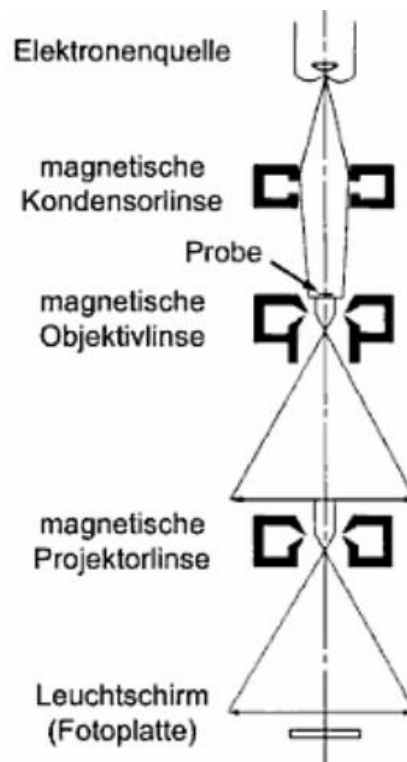


Abbildung 34 Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops [123]

Im Transmissionselektronenmikroskop werden die Elektronen durch ein vorherrschendes Potentialgefälle zwischen Anode und Kathode beschleunigt und durch eine magnetische

Kondensorlinse auf die Präparatebene fokussiert. Von der Präparateebene ausgehend wird durch eine magnetische Objektivlinse, sowie der magnetischen Projektorlinse eine weitere Vergrößerung erzielt und schließlich auf dem Leuchtschirm abgebildet.

Da die Wellenlänge bei der in der Transmissionselektronenmikroskopie verwendeten Beschleunigungsspannungen von 50 bis 1000 kV erheblich kleiner als die Lichtwellenlänge ist, können Auflösungen von 0,5 bis 1 nm erreicht werden. Die Kontrast- und somit Bildentstehung in der Transmissionselektronenmikroskopie kommt dadurch zustande, dass Probenbereiche unterschiedlicher Dicke, sowie unterschiedlicher Elektronendichte nicht gleich stark absorbiert beziehungsweise gestreut werden [122].

3.6.2 Instrumentation und Datenaufnahme

Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen erfolgten an dem Gerät JEM-3010 der Firma JEOL.

Die Probe wurde fein zerrieben in ethanolischer Lösung suspendiert. Anschließend wurde ein kleiner Teil dieser Suspension mittels einer Pipette auf ein Kupferdrahtnetz überführt und das Ethanol verdampfen lassen.

3.7 SQUID [124], [125]

3.7.1 Messprinzip

Das in dieser Arbeit verwendete SQUID besteht aus einem supraleitenden Ring, das an zwei Stellen durch ein nicht supraleitendes Material unterbrochen wird. An diesen Unterbrechungen, den so genannten Josephson-Kontakten, kommt es zu quantenmechanischen Tunnelprozesse der supraleitenden Elektronenpaare.

Das Messprinzip des Squids beruht nun darauf, dass bei einer Änderung des magnetischen Feldes ein Kreisstrom induziert wird. Legt man nun einen Strom an, der den kritischen Strom der Josephson-Kontakte übersteigt, so resultiert eine messbare elektrische Spannung, die sich mit der Stärke des äußeren Magnetfeldes ändert.

3.7.2 Instrumentation und Datenaufnahme

Die magnetischen Messungen wurden an dem SQUID-Magnetometer MPMS der Firma Quantum Design durchgeführt und erfolgten allgemein in einem Temperaturbereich zwischen 5 und 350 K und Feldstärken zwischen 50 und 20000 Oersted.

Für feldabhängige Messungen wurde die Probensubstanz zwischen zwei Scotch-Tape Streifen fixiert. Zur Bestimmung des magnetischen Moments wurde eine größere Probenmenge (bis zu 100 mg) in eine Gelatine kapsel überführt und anschließend magnetisch vermessen. Die Korrektur des magnetischen Moments des Probenhalters erfolgte von A. Schmidt.

4 Experimenteller Teil

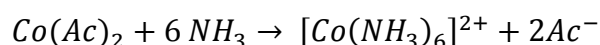
4.1 Vorstellung der Synthese

Nanokristalliner Cobaltoxid-Spinell wurde hergestellt, indem ein Cobaltsalz in einem protisch-polaren Lösungsmittel / Lösungsmittelgemisch (meist Wasser / Ethanol) zunächst gelöst, anschließend mit konzentrierter Ammoniaklösung (25w%) versetzt und eine definierte Zeit dem Luftsauerstoff ausgesetzt wurde. In einer typischen Reaktion wurden 2 g $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in einem 2 L-Dreihalskolben mit Übergangsstück und Rückflusskühler vorgelegt, in 80 mL Wasser und 20 mL Ethanol gelöst und 10 mL konzentrierte Ammoniaklösung (25w%) innerhalb von ca. 30 Sekunden zugegeben, der 2 L-Dreihalskolben verschlossen und die Reaktionslösung anschließend 80 Minuten unter Rühren Luftsauerstoff ausgesetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung innerhalb von ca. 15 Minuten auf eine Reaktionstemperatur von 78 °C erhitzt und 3 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Nachfolgend wurden Ölbad und Magnetprüher entfernt und das Produkt auf natürlichem Wege abkühlen gelassen. Die Abtrennung des schwarzen Produkts erfolgte je nach Ethanolgehalt unterschiedlich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass, wie in Kapitel 5.2.1 gezeigt wird, sich mit zunehmendem Ethanolgehalt die Partikelgröße von Cobaltoxid-Spinell reduziert. So konnten größere Partikel (> 8 nm), dargestellt mit einem Volumenanteil an Ethanol kleiner 25% in der Reaktionslösung, durch Zentrifugation von der Mutterlösung getrennt werden, während dies für kleinere Partikel entweder unter vergleichbaren Bedingungen unvollständig, nur nach sehr langen Zentrifugationszeiten (bei 9000 Umdrehungen/Minute) oder für sehr kleine Partikel (< 3 nm), dargestellt mit einem Volumenanteil an Ethanol größer 80% in der Reaktionslösung, überhaupt nicht gelang. Aus diesem Grund erfolgte eine chemische Abtrennung der Partikel, indem die Reaktionslösung mit Aceton verdünnt wurde. Hierdurch erfolgt eine chemische Aufladung der Partikel (Zeta-Potenzial), das zur Agglomeration der Partikel führt und somit einer Zentrifugation bei bereits 1000 Umdrehungen/Minute zugänglich wird. Die Menge an Aceton, die zur Ausfällung der Partikel benötigt wurde erwies sich in Abhängigkeit der Partikelgröße unterschiedlich. Während 7 nm große Partikel (40vol% EtOH) bereits durch eine 1:1-Zugabe (Reaktionslösung : Aceton) abgetrennt werden konnte, erfolgte bei Partikeln von 2 nm

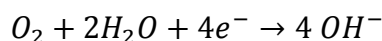
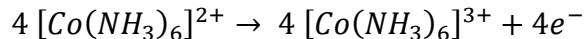
(91vol% EtOH) bereits eine Verdünnung von 1 : 5 (Reaktionslösung : Aceton). Die durch Zentrifugation abgetrennten Partikel wurden für größere Partikel (> 8 nm) zweimal mit destilliertem Wasser, für kleinere Partikel (< 8 nm) mit einem Wasser/Aceton-Gemisch (1:20) gewaschen und anschließend im Exsikkator oder bei 60°C über Nacht getrocknet. Zur besseren Orientierung werden die Proben zuweilen in Tabellen und Abbildungen folgendermaßen als zwei in Klammern gesetzte Werte angegeben, die sich auf den Gehalt von Ethanol in Volumenprozent und die Massenprozent von Ammoniak in der Reaktionslösung beziehen.

Die nachfolgenden Betrachtungen zum Reaktionsablauf sind als hypothetische Überlegungen zu verstehen.

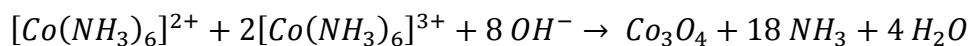
Es wird davon ausgegangen, dass bei Zugabe von Ammoniak zur Cobaltsalzlösung sich der zweiwertige Cobalthexamminkomplex bildet:



Durch Zutritt von Sauerstoff zur Reaktionslösung kommt es in Abhängigkeit der Rührzeit zur teilweisen oder auch vollständigen Oxidation des zweiwertigen zum dreiwertigen Cobalthexamminkomplex zusammen mit einer Reduktion von Sauerstoff:



Zur Bildung von Cobaltoxid-Spinell kommt es nur, wenn sowohl der zweiwertige als auch der dreiwertige Cobalthexamminkomplex in der Lösung vorliegt. Die Produktausfällung erfolgt durch Erhitzen der Reaktionslösung:



5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Untersuchung der Phasengrenzen zur Bildung von Cobaltoxid-Spinell

5.1.1 Einfluss der Oxidationszeit

Die Oxidationszeit, also die Zeit, nachdem Ammoniak zur Reaktionslösung hinzugegeben und anschließend dem Luftsauerstoff ausgesetzt wurde, ist eine kritische Variabel, da es zur Bildung von Cobaltoxid-Spinell, einem Doppeloxyd mit Cobalt in den Oxidationszahlen (+II) und (+III), nur zu einer teilweisen Oxidation der Co^{2+} -Ionen kommen darf. War die Zeit, der die Reaktionslösung dem Sauerstoff ausgesetzt war, zu lang, bildete sich statt Cobaltoxid-Spinell Cobaltoxidhydroxid, das in stöchiometrischer Form nur Cobalt in der Oxidationsstufe (+III) aufweist. War die Zeit, in der die Reaktionslösung dem Sauerstoff ausgesetzt war, hingegen zu kurz, bildete sich ein Phasengemisch aus β -Cobalhydroxid, Cobaltoxid-Spinell und Cobaltoxidhydroxid, wobei die Bildung von Cobaltoxidhydroxid mit Cobalt in der Oxidationsstufe (+III), vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass sich primär Cobaltoxid-Spinell und Cobalhydroxid bildet, Cobalhydroxid jedoch im Laufe der Reaktion teilweise zu Cobaltoxidhydroxid oxidiert wird (vgl. Tabelle 4 und Abbildung 35).

Tabelle 4: Einfluss der Oxidationszeit auf die Produktbildung

Nr.	$\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	H_2O	NH_3 (25w%)	Rühr- Zeit	Tem- peratur	Zeit	Produkt
	(g)	(mL)	(mL)	(min)	(°C)	(h)	
1.1	2	100	10	5	78	3	β -Co(OH) ₂ , Cobaltoxid-Spinell, CoOOH
1.2	2	100	10	20	78	3	Cobaltoxid-Spinell
1.3	2	100	10	40	78	3	Cobaltoxid-Spinell
1.4	2	100	10	60	78	3	Cobaltoxid-Spinell
1.5	2	100	10	180	78	3	Cobaltoxid-Spinell, CoOOH
1.6	2	100	10	360	78	3	CoOOH

In Abbildung 35 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von Proben nach einer Oxidationszeit von 5 Minuten, 60 Minuten, 180 Minuten und 360 Minuten (Versuchs-Nr. 1.1, 1.4, 1.5 und 1.6 aus Tabelle 4) sowie die Referenzdiffraktogramme der einzelnen Phasen, die dem Produkt zugeordnet wurden, dargestellt.

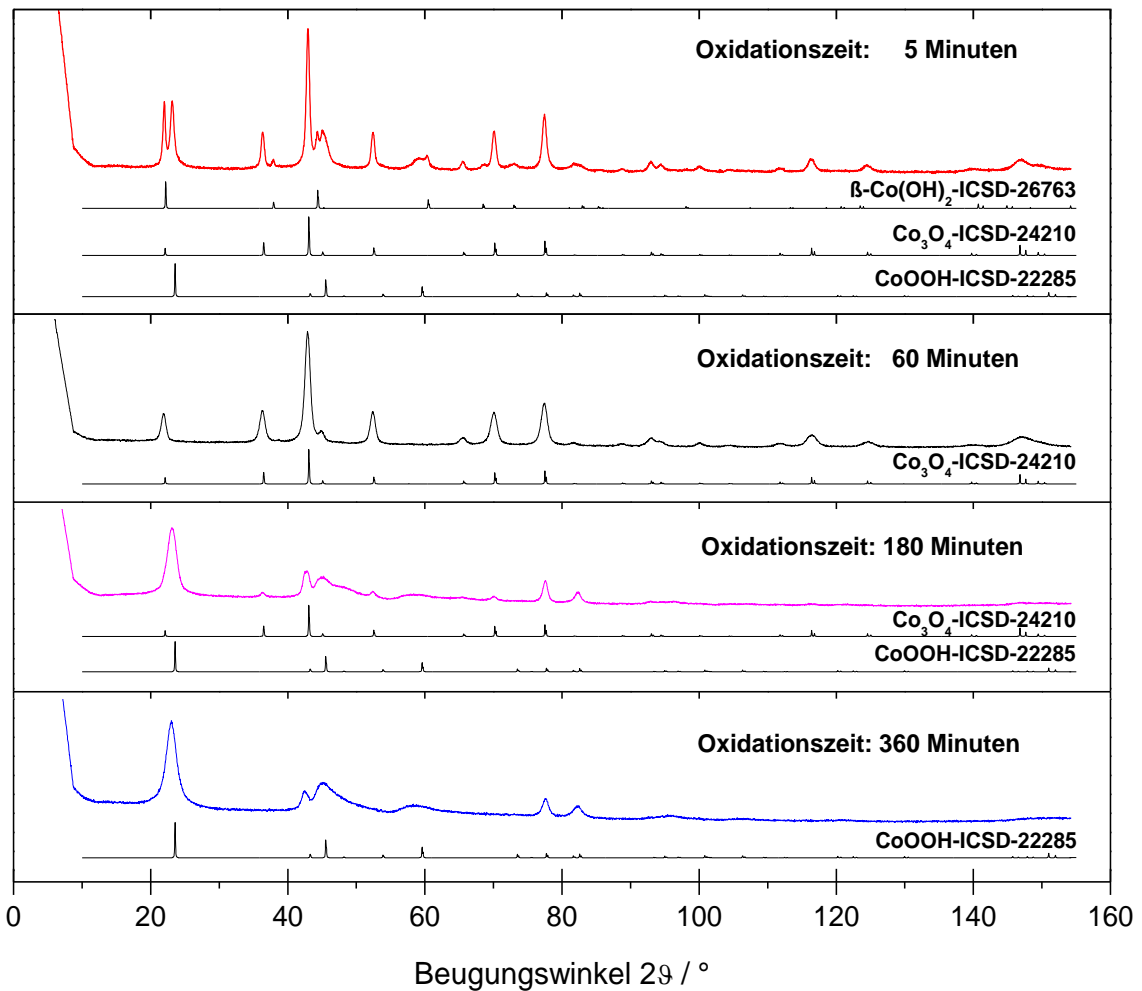


Abbildung 35: Einfluß der Oxidationszeit durch Luftsauerstoff bei der Zugabe einer definierten Ammoniakmenge zu einer Cobaltacetatlösung auf die Produktbildung bei der anschließenden Fällung bei erhöhter Temperatur (vgl. Tabelle 4). Die einzelnen zugeordneten Phasen sind aus der ICSD-Datenbank jeweils als Referenz unterhalb der beobachteten Röntgenpulverdiffraktogramme dargestellt.

Um die Koexistenz der drei Phasen β -Co(OH)₂, Cobaltoxid-Spinell und CoOOH nach einer Oxidationszeit von 5 Minuten zu belegen, wurde eine Rietveldverfeinerung durchgeführt. Die Verfeinerung wurde durchgeführt, indem die isotropen Auslenkungsparameter B zu 0.5 Å² festgesetzt wurden und zunächst der Skalenfaktor, anschließend 4 Untergrundparameter sowie die Profil-Parameter U, V und W verfeinert wurden. Für CoOOH erfolgte zusätzlich eine Verfeinerung der anisotropen Verbreiterung längs [001] Richtung sowie einer bevorzugten Orientierung in [001] Richtung (vgl. Abbildung 36). Die Rietveldverfeinerung des Produkts ist in Abbildung 36 dargestellt.

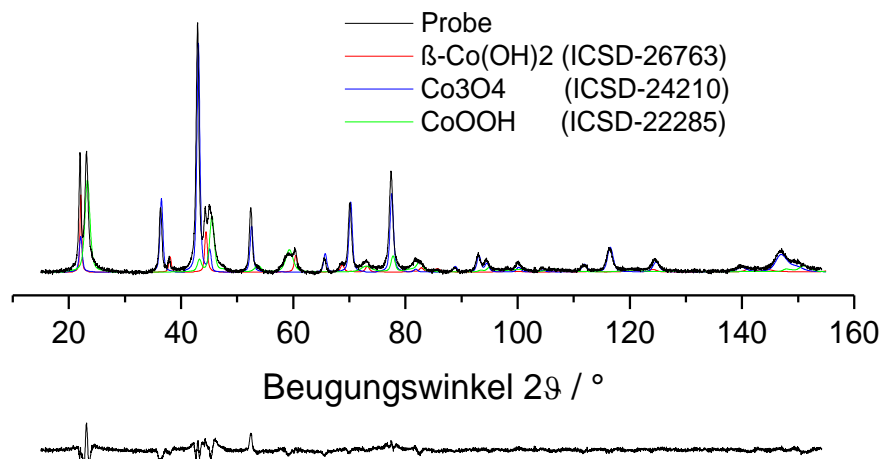


Abbildung 36: Rietveldverfeinerung des erhaltenen Produkts nach einer Oxidationszeit von 5 Minuten

Das Differenzdiffraktogramm zeigt nur minimale Abweichungen, wodurch alle drei Phasen dem Produkt zugeordnet werden können.

Die unterschiedliche Intensitätsmodulation des erhaltenen Produkts nach einer Oxidationszeit von 360 Minuten im Vergleich zum Referenzdiffraktogramm von CoOOH (ICSD-22285), das in der Literatur öfters beobachtet wurde, siehe zum Beispiel [126], [127], ist wahrscheinlich primär auf eine anisotrope Verbreiterung in [001] Richtung mit einer einhergehenden bevorzugten Orientierung der Partikel zurückzuführen. Unter dieser Annahme wird eine hinreichend akzeptable Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem für CoOOH (Heterogenit) berechneten Diffraktogramm erzielt (siehe Abbildung 37).

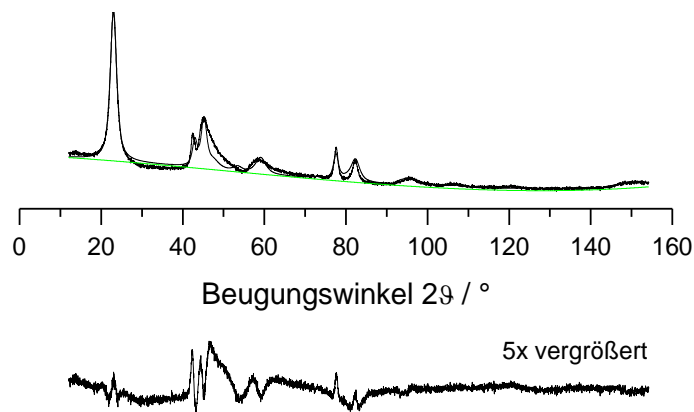


Abbildung 37: Rietveld-Verfeinerung von CoOOH

Die Rietveldverfeinerung deutet jedoch darauf hin, dass es sich hierbei um eine Heterogenit-verwandte Struktur handelt, da primär im Bereich zwischen 40 und 50° keine optimale Übereinstimmung erzielt werden kann. Diese Problematik wird jedoch derzeit in

unserer Arbeitsgruppe weitergehend erforscht und sei daher an dieser Stelle nicht weiter kommentiert.

Die Gitterparameter des Produkts sind zusammen mit den in der Literatur berichteten Gitterparametern in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Gitterparameter von CoOOH

Gitterparameter:	a = 2,8460(8) Å	c = 13,23(1) Å
Literatur [128]:	a = 2,851(1) Å	c = 13,150(5) Å

Wie Tabelle 5 zu entnehmen ist, kommt es bei dem erhaltenen Produkt zu einer Aufweitung des c-Gitterparameters, die von einer partiellen Wassereinlagerung im Produkt herrühren könnte.

5.1.2 Einfluss der Ammoniakkonzentration

Da Ammoniak in Abhängigkeit der Konzentration zum einen als Base fungiert zum anderen als Komplexbildner, ist auch die Ammoniakkonzentration eine kritische Größe. Zu diesem Zweck wurde eine vergleichende Studie durchgeführt mit variabler Konzentration an Ammoniak in der Lösung, jedoch konstantem Gesamtvolumina. Alle Synthesen wurden unter sonst gleichen Bedingungen mit Wasser als Reaktionsmedium durchgeführt (vgl. Tabelle 6)

Tabelle 6: Einfluss der Ammoniakkonzentration auf die Produktbildung

Nr.	Co(Ac) ₂ X4H ₂ O	H ₂ O (mL)	NH ₃ (25w%) (mL)	Gesamt- volumen (mL)	Anteil NH ₃ (^m / _m %)	Rühr- zeit (min)	Tem- peratur (°C)	Zeit (h)	Produkt	Ausbeute bzgl. Co ₃ O ₄
1.1	4	210	10	220	1,1	80	78	3	β-Co(OH) ₂ , CoOOH, Cobaltoxid-Spinell	105
1.2	4	207,5	12,5	220	1,4	80	78	3	β-Co(OH) ₂ , CoOOH, Cobaltoxid-Spinell	
1.3	4	205	15	220	1,7	80	78	3	Cobaltoxid-Spinell	
1.4	4	200	20	220	2,3	80	78	3	Cobaltoxid-Spinell	94
1.5	4	180	40	220	4,6	80	78	3	Cobaltoxid-Spinell	58
1.6	4	160	60	220	6,8	80	78	3	Cobaltoxid-Spinell	45
1.7	4	140	80	220	9,1	80	78	3	Cobaltoxid-Spinell	
1.8	4	120	100	220	11,4	80	78	3	Cobaltoxid-Spinell	30

Es zeigte sich, dass bei sehr niedriger Konzentration an Ammoniak in der Reaktionslösung (1,1 - 1,4 w%) ein Produktgemisch aus β-Co(OH)₂, CoOOH und Cobaltoxid-Spinell vorlag, bei der gewöhnlich angewandten Konzentration von 2,3w% es zur Bildung von phasenreinem Cobaltoxid-Spinell kommt und eine weitere Erhöhung der

Ammoniakkonzentration sich insofern nachteilig auswirkt, als die Ausbeute an Cobaltoxid-Spinell abnahm.

In Abbildung 38 sind zum Vergleich die Röntgenpulverdiffraktogramme mit einer Ammoniakkonzentration von 1,1 w% (Nr. 1.1), 1,7 w% (Nr. 1.3) und 11,4w% (Nr. 1.8) mit den zugeordneten Referenzdiffraktogrammen dargestellt.

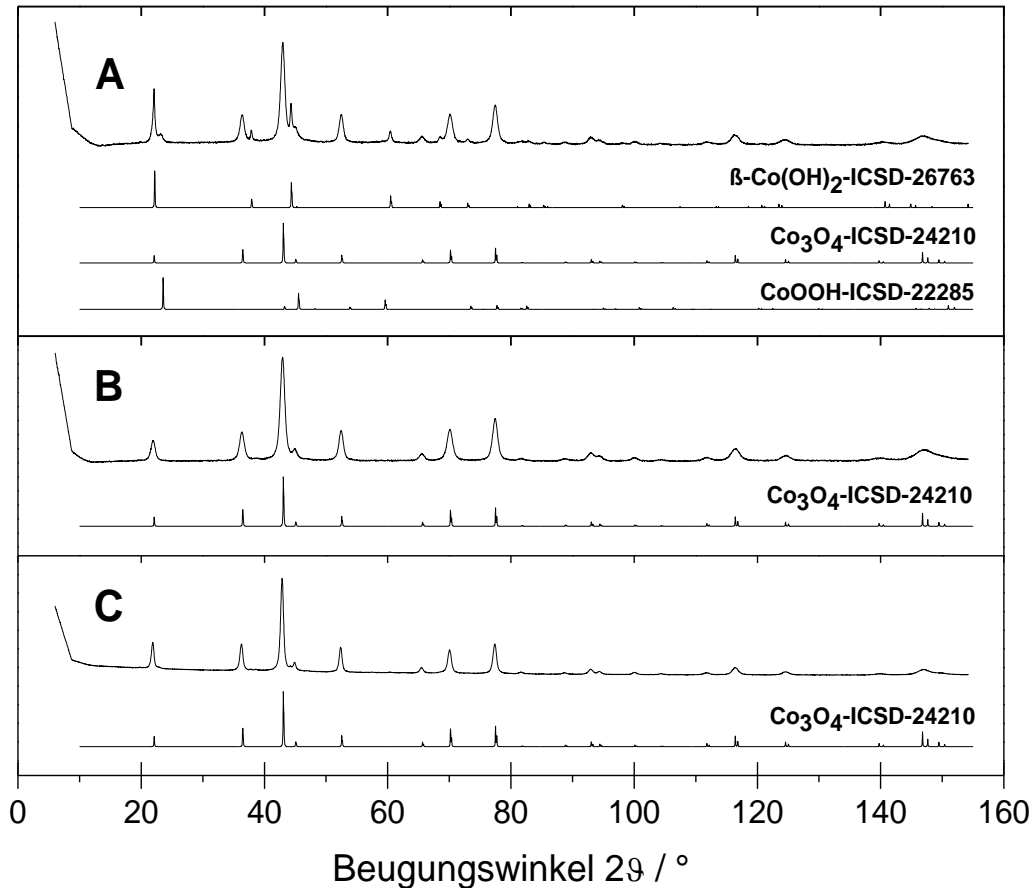


Abbildung 38: Repräsentative Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten, hergestellt bei variablem Ammoniakgehalt. Die Synthese erfolgte ausgehend von einer 1,8%-igen, wässrigen, Cobaltacetatlösung mit variablen Anteilen Ammoniak in der Reaktionslösung und anschließender Fällung des Produkts bei erhöhter Temperatur. Bei Probe A betrug die Ammoniakkonzentration in der Reaktionslösung 1,1w%, bei Probe B 1,7w% und bei Probe C 11,4w%. Die Synthese erfolgte mit Ausnahme der Ammoniakkonzentration in der Reaktionslösung unter ansonsten gleichen Bedingungen, vgl. Tabelle 6.

Die beiden einphasigen Cobaltoxid-Spinell-Präparate zeigen eine Variation der Peakintensitäten. Unter anderem sind bei Probe C die ersten Reflexe im Vergleich zu den Reflexen bei höheren Beugungswinkeln intensiver als bei Probe B. Dies spricht für einen größeren Auslenkungsparameter der Atome und wird in Kapitel 5.4.3 eingehender besprochen.

5.1.3 Einfluss der Reaktionszeit auf die Produktreinheit

Zur Untersuchung, ob nanokristalliner Cobaltoxid-Spinell auch bei bereits kürzeren Reaktionszeiten gebildet wird, wurde eine vergleichende Studie mit variabler Reaktionszeit durchgeführt. Bei einer Verkürzung der Reaktionszeit bei 78°C von gewöhnlich 3 Stunden auf 30 Minuten, traten Fremdreﬂexe im Röntgenpulverdiffraktogramm auf, die sich β -Cobalhydroxid zuordnen lassen. Eine Verkürzung der Reaktionszeit auf 1 Stunde wirkte sich hingegen sowohl auf die Produktreinheit als auch auf die Ausbeute nicht negativ aus, jedoch war die Abtrennung des Produkts bei einer Verkürzung der Reaktionszeit schwieriger. Die Abtrennung erfolgte jeweils durch Verdünnung der Reaktionslösung mit Aceton (Reaktionslösung – Aceton: 2 : 1). Dies bedeutet, dass bei der Synthese aus rein wässrigem Medium die Reaktionszeit gar auf 1 Stunde bei 78 °C verkürzt werden könnte (vgl. Tabelle 7).

Tabelle 7: Einfluss der Reaktionszeit auf die Produktreinheit

Nr.	Co(Ac) ₂ x4H ₂ O	H ₂ O	NH ₃ (25w%)	Rühr- zeit	Tem- peratur	Zeit	Produkt	Ausbeute
	(g)	(mL)	(mL)	(min)	(°C)	(h)		
1.1	2	100	10	40	78	0.5	β -Co(OH) ₂ , Cobaltoxid Spinell	n.b.
1.2	2	100	10	40	78	1	Cobaltoxid-Spinell	92
1.4	2	100	10	40	78	3	Cobaltoxid-Spinell	93

Die Röntgenpulverdiffraktogramme von Präparaten, erhalten nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten, einer Stunde und 3 Stunden, sind zusammen mit den zugeordneten Phasen in Abbildung 39 dargestellt.

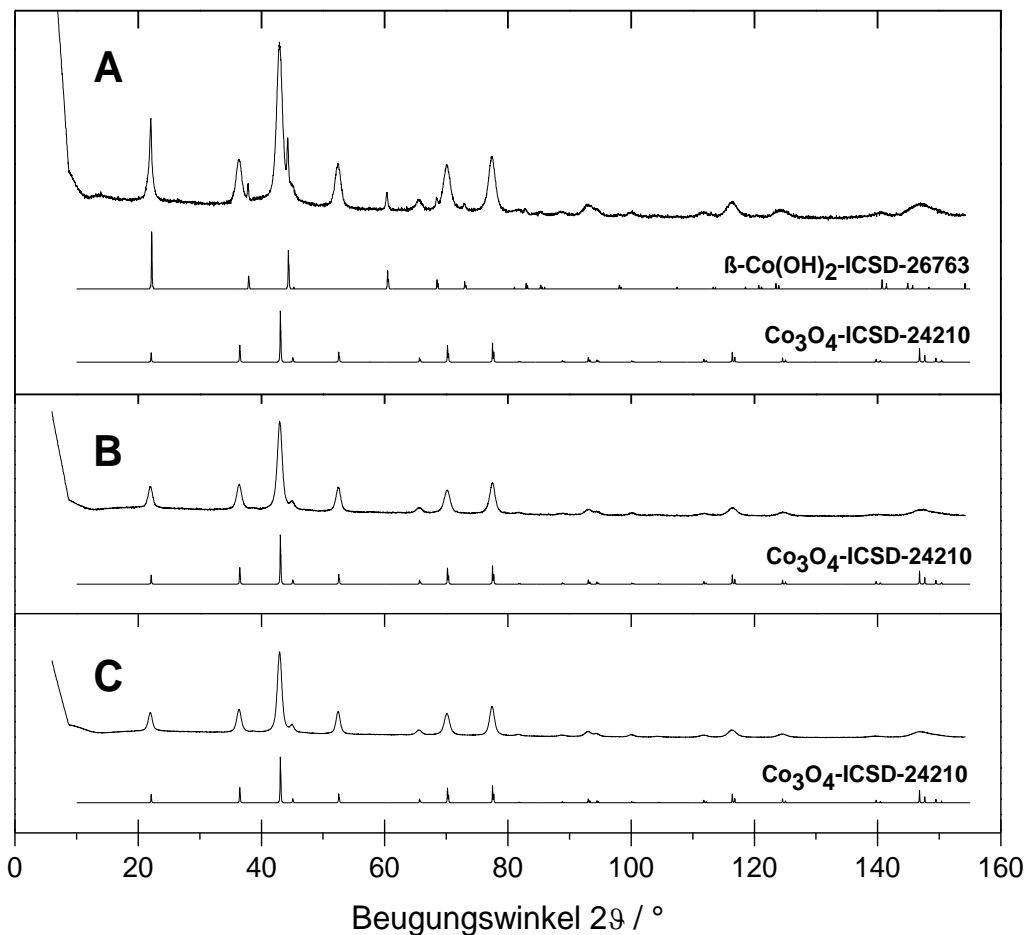


Abbildung 39: Repräsentative Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten, hergestellt bei variabler Reaktionszeit bei erhöhter Temperatur. Die Synthese erfolgte ausgehend von einer wässrigen, ammoniakalischen Cobaltacetatlösung und Fällung des Reaktionsprodukts bei einer Temperatur von 78°C. Bei Probe A betrug die Reaktionszeit bei 78°C 30 Minuten, bei Probe B 1 Stunde und bei Probe C 3 Stunden. Die Synthese erfolgte mit Ausnahme der Reaktionszeit unter ansonsten analogen Bedingungen. Die genauen Synthesebedingungen sind in Tabelle 7 dargestellt.

Abbildung 39 ist zu entnehmen, dass nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten, $\beta\text{-Co(OH)}_2$ als Minoritätskomponente mit vorliegt, das sich zum einen in der Überlagerung des ersten Reflexes bei 22°, zum anderen in scharfen zusätzlichen Reflexen bemerkbar macht, die darauf hindeuten, dass dessen mittlere Partikelgröße erheblich größer ist. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von Proben nach einer Oxidationszeit von einer Stunde und 3 Stunden lassen hingegen keine Fremdreﬂexe erkennen.

5.2 Steuerung der Partikelgröße

5.2.1 Ethanol/Wasser-Verhältnis

Das sich die Partikelgröße von Co_3O_4 durch Variation des Ethanol/Wasser-Verhältnis ausgehend von einer Cobaltacetatlösung, wenn auch unter hydrothermalen Bedingungen, steuern lässt ist von Y. Dong et. al. [129] bereits dokumentiert worden. Die Reduzierung der Partikelgröße erfolgte umso stärker, je größer das Ethanol/Wasser-Verhältnis der Reaktionslösung war. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlich erzielbaren Partikelgrößen wurde von X. Liang et. al. [130] gegeben, der bei der hydrothermalen Darstellung von Magnetit ebenfalls eine Reduzierung der Partikelgröße bei höherem Ethanolanteil der Reaktionslösung beobachtete. Weiterhin zeigen deren Proben in Abhängigkeit des Ethanolanteils in der Lösung eine Phasenumwandlung zwischen Magnetit und Goethit. X. Liang et. al. führen als Erklärung für die Reduzierung der Partikelgröße an, dass Ethanolmoleküle an der Oberfläche der Partikel haften, die eine nachfolgende Aggregation und somit ein Partikelwachstum verhindern. Dieser Effekt sei umso stärker ausgeprägt, je höher der Ethanolanteil der Reaktionslösung. Eine lineare Abhängigkeit der Partikelgröße vom Volumenanteil in der Reaktionslösung bei einer Reaktionstemperatur von 78°C ist in meiner Diplomarbeit [131] bereits anhand einer eingeschränkten Probenzahl beschrieben worden.

5.2.1.1 Partikelgrößenbestimmung über die Rietveldverfeinerung

Die durch Variation des Ethanol/Wasser-Verhältnisses erzielten Partikelgrößen wurden bestimmt, indem die Proben mit einer Cobalt-Röhre über den maximal möglichen 2theta-Bereich (bis $154,5^\circ$) geröntgt und anschließend eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt wurde. Die Rietveld-Verfeinerung wurde durchgeführt, indem der zu verfeinernde Bereich des Röntgenpulverdiffraktogramms auf $15-154,5^\circ$, beziehungsweise für sehr kleine Partikel auf $15-133^\circ$ beschränkt wurde, um jeweils den ursprungsnahen Intensitätsabfall auszuschließen, der in der Regel nicht durch die Untergrundparameter zufriedenstellend modelliert werden kann. Die Beschränkung des 2 theta-Bereichs bis auf 133° für sehr kleine Partikel ($> 80 \text{ vol\% EtOH}$ bei $\sim 2,7 \text{ w\% NH}_3$), beruht darauf, dass die einzelnen hkl-Reflexe bei noch höheren 2 theta-Werten vom Untergrund nicht mehr unterschieden werden können. Bei der Verfeinerung wurde zunächst der Skalenfaktor sowie die Nullpunktsverschiebung verfeinert, nachfolgend der Lageparameter u des Sauerstoffs, die Besetzung der Lagen von Co^{2+} und Co^{3+} , die ersten 7 Untergrundparameter, der Gitterparameter a, die Peak-Halbwertsbreite W, die isotropen Auslenkungsparameter und anschließend die Peakhalbwertsbreiten V und U. Zur Minimierung der Korrelationen der einzelnen Parameter untereinander wurden zuvor die isotropen Auslenkungsparameter von Co^{3+} und Sauerstoff gekoppelt. Die Partikelgröße wurde nun bestimmt, indem die über die

Caglioti-Funktion aus den Parameter U, V und W ermittelten Peakhalbwertsbreiten der hkl-Reflexe (111), (022), (004), (115) und (044) in die Scherrer-Rechenhilfe des Programm X'Pert HighScore Plus eingegeben, als Anodenmaterial Cobalt und als Scherrer-Formfaktor 0,9 gewählt wurde. Das Ergebnis basierte auf K alpha quer, das dem gewichteten Mittelwert der $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ -Strahlung entspricht. Nachfolgend wurde der arithmetische Mittelwert der einzelnen Partikelgrößen gebildet und um die instrumentelle Verbreiterung korrigiert.

Um einen Einblick in die Varianz der Bestimmung der durchschnittlichen Partikelgröße aus der Partikelgrößenbestimmung der einzelnen hkl-Reflexpaare zu gewähren, findet sich nachfolgend exemplarisch die jeweilige Rietveldverfeinerung und Partikelgrößenbestimmung für 3 unterschiedliche Partikelgrößen.

Partikelgrößenbestimmung an Proben aus wässriger Lösung:

Die Probe für die anschließende Rietveldverfeinerung wurde bestimmt, wobei 2 g Cobalacetattetrahydrat in einem 2 L Dreihalskolben mit Rückflusskühler vorgelegt, in 100 mL Wasser gelöst und unter Luftatmosphäre 10 mL konzentrierte Ammoniaklösung innerhalb von ca. 10 Sekunden zu der Reaktionslösung hinzugegeben wurden. Der Kolben wurde verschlossen und anschließend die Reaktionslösung 40 Minuten gerührt. Nachfolgend wurde die Reaktionslösung auf eine Reaktionstemperatur im Kolben von 78°C erhitzt und 3 Stunden bei dieser Reaktion belassen. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, zentrifugiert, die überstehende Lösung verworfen und 2 mal mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Trocknung des Produkts erfolgte bei 60°C über Nacht.

Die zur Bestimmung der Partikelgröße notwendige Kenntnis der Reflexhalbwertsbreite wurde über die Rietveldverfeinerung durch die Freigabe der Reflexparameter U, V und W verschafft. Um einen Einblick in die Güte der Anpassung der Reflexhalbwertsbreiten zu erhalten, ist in Abbildung 40 die Rietveldverfeinerung mit dazugehörigem fünffach vergrößertem Differenzdiffraktogramm dargestellt.

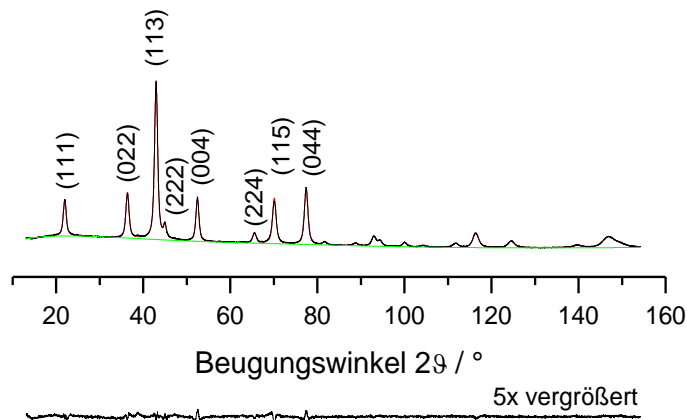


Abbildung 40: Rietveldverfeinerung von nc-Cobaltoxid-Spinell, $\langle d \rangle = 12 \text{ nm}$
(Probe JEPIV256, 0vol% EtOH, 2.3w% NH₃)

Abbildung 40 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zum einen des Untergrunds, grün dargestellt, zum anderen des beobachteten (schwarz) und berechneten (rot) Diffraktogramms. Dieser Befund spiegelt sich auch im Differenzdiffraktogramm wider, das selbst bei 5-facher Vergrößerung nahezu keine Abweichungen zwischen Rechnung und Messung erkennen lässt.

Die Partikelgrößenbestimmung über die Scherrer-Gleichung mit nachfolgender Geräteverbreiterung ist in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Partikelgrößenbestimmung von Probe JEPIV256 (0vol% EtOH, 2.3w% NH₃)

(hkl)	B_{obs}	B_{std}	Reflexlage	B_{struct}	Kristallitgröße d
	[$2\theta / ^\circ$]	[$2\theta / ^\circ$]	[$2\theta / ^\circ$]	[$2\theta / ^\circ$]	[nm]
(111)	0,83	0	22,0	0,83	11,3
(022)	0,83	0	36,3	0,83	11,6
(004)	0,86	0	52,4	0,86	12
(115)	0,92	0	70,0	0,92	12,2
(044)	0,97	0	77,4	0,97	12,2
					11,9 (4)
$\langle d \rangle$ Gerät	$\langle d \rangle$ gemessen	$\langle d \rangle$ mit Berücksichtigung der Geräteverbreiterung			
69,35	11,9	12,0			

In der Maske der Scherrer-Rechenhilfe steht B_{obs} für die beobachtete Reflexhalbwidthsbreite, B_{std} für die instrumentell bedingte Reflexverbreiterung eines geeigneten Standards, wie sie für Partikel größer 100 nm beobachtet wird, B_{struct} beschreibt die strukturelle Reflexbreite, die sich aus B_{obs} und B_{std} ergibt. Da in unserem Fall die Gerätebedingte Reflexverbreiterung eigenständig bestimmt wurde, ergeben sich für B_{obs} und B_{struct} identische Werte.

Tabelle 8 zeigt für die Partikelgrößenbestimmung der einzelnen hkl-Reflexe eine nur geringe Streuung um den arithmetischen Mittelwert der zur Partikelgrößenbestimmung ausgewählten hkl-Reflexe. Die Auswahl genau dieser Reflexe beruht darauf, dass zum einen es zu keiner signifikanten Reflexüberlappung kommt, zum anderen eine deutliche Abhebung der Reflexe vom Untergrund auftritt. Die geringe Streuung der erhaltenen Partikelgrößen um den arithmetischen Mittelwert spricht einerseits für formisotrope Partikel, sowie andererseits dafür, dass die Bestimmung der Partikelgröße auf diese Weise genau und präzise durchgeführt werden kann.

Partikelgrößenbestimmung für Probe aus 60 vol% EtOH:

Die Synthese erfolgte wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, zur Reduzierung der Partikelgröße jedoch mit dem Unterschied, dass Cobaltacetat nun nicht in 100 mL Wasser, sondern in 34 mL Wasser und 66 mL EtOH gelöst wurden. Die Rietveldverfeinerung ist in Abbildung 41 dargestellt, die numerische Auswertung in Tabelle 9 aufgeführt.

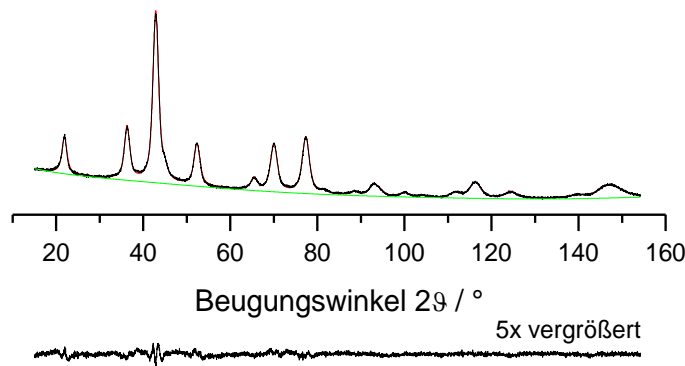


Abbildung 41: Rietveldverfeinerung an ca. 6 nm großen Partikeln (Probe CLV63, 60vol%EtOH, 2,6w%NH₃)

Tabelle 9: Partikelgrößenbestimmung von Probe CLV63(60vol%EtOH, 2,6w%NH₃)

(hkl)	B_{obs}	B_{std}	Reflexlage	B_{struct}	Kristallitgröße d
	[2θ / °]	[2θ / °]	[2θ / °]	[2θ / °]	[nm]
(111)	1,431	0	21,874	1,431	6,6
(022)	1,513	0	36,251	1,513	6,4
(004)	1,641	0	52,313	1,641	6,3
(115)	1,842	0	69,965	1,842	6,1
(044)	1,949	0	77,273	1,949	6,1
					6,3 (2)
<d> Gerät	<d> gemessen		<d> mit Berücksichtigung der Geräteverbreiterung		
69,35	6,3		6,3		

Da die Geräteverbreiterung bei kleiner werdenden Partikelgrößen aufgrund einer Zunahme der Reflexhalbwidthen weniger ins Gewicht fällt, beobachtet man bereits für diese Probe keinerlei Geräteverbreiterung mehr. Ebenso wie für die Synthese aus reinem Wasser erhält man auch hier eine sehr niedrige Streuung der Partikelgrößen für die einzelnen hkl-Reflexe.

Partikelgrößenbestimmung für synthetisierte Probe mit 90vol% EtOH:

Das Diffraktogramm und die Profilanpassung dieser Partikel ist in Abbildung 42 dargestellt.

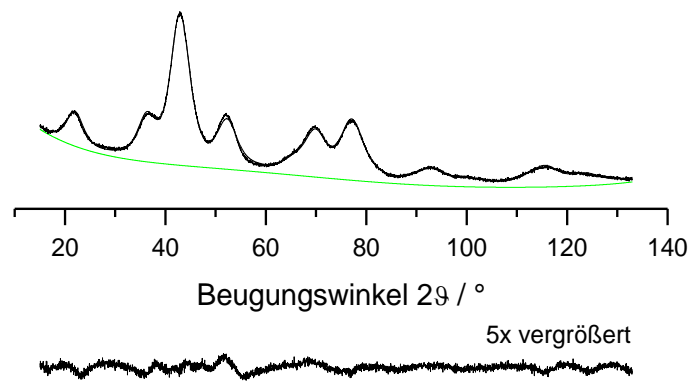


Abbildung 42: Rietveldverfeinerung von ca. 2nm großen Partikeln (Probe JSV16, 90vol%EtOH, 2,8w%NH₃)

Man erkennt zum einen eine signifikante Reflexverbreiterung der Probe (schwarz), die aber über die Rietveldverfeinerung sehr gut berechnet werden kann (rot). Zudem lässt sich der Verlauf des Untergrunds (grün) über ein Polynom siebten Grades gut beschreiben.

Die Partikelgrößenbestimmung aus der über die Rietveldverfeinerung durch Freigabe der Reflexparameter U, V und W bestimmten Reflexhalbwidthen (B_{obs}) über die Scherrer-Gleichung ist in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Partikelgrößenbestimmung von Probe JSV16 (90vol%EtOH, 2,8w%NH₃)

(hkl)	B_{obs}	B_{std}	Reflexlage	B_{struct}	Kristallitgröße d
	[2θ / °]	[2θ / °]	[2θ / °]	[2θ / °]	[nm]
(111)	4,458	0	21,941	4,458	2,1
(022)	4,467	0	36,224	4,467	2,1
(004)	4,644	0	52,172	4,644	2,2
(115)	5,102	0	69,677	5,102	2,2
(044)	5,394	0	76,915	5,394	2,2
					2,16 (5)
<d> Gerät	<d> gemessen		<d> mit Berücksichtigung der Geräteverbreiterung		
69,35	2,16		2,2		

Selbst für ultrafeine Partikel werden die einzelnen Reflexprofile sowie der Untergrund über die verwendete Verfeinerungsstrategie gut erfasst.

5.2.1.2 Williamson-Hall-Analyse

Da eine Reflexverbreiterung in der Röntgenpulverdiffraktometrie nicht nur über eine Änderung der Partikelgröße sondern auch über Spannungen (engl. strain, Symbol ε) in Materialien hervorgerufen werden kann, wurde eine Williamson-Hall-Analyse durchgeführt bei der eine Separation zwischen partikelgrößenbedingter und spannungsbedingter Verbreiterung aufgrund ihrer unterschiedlichen Abhängigkeit vom Beugungswinkel erfolgt. Im Gegensatz zur $1/\cos\theta$ -Abhängigkeit der Partikelgrößen in der Scherrer-Gleichung erfolgt eine spannungsbedingte Reflexverbreiterung einer $\tan\theta$ -Abhängigkeit [132]. Unter der Annahme eines additiven Zusammenhangs partikelgrößenbedingter Reflexbreite β_D und spannungsbedingter Reflexbreite β_S ergibt sich [132]:

$$\beta_{hkl} = \beta_D + \beta_S \quad (5.1)$$

$$\Leftrightarrow \beta_{hkl} = \left(\frac{k\lambda}{D \cos \theta} \right) + (4\varepsilon \tan \theta) \quad (5.2)$$

$$\Leftrightarrow \beta_{hkl} \cos \theta = \left(\frac{k\lambda}{D} \right) + (4\varepsilon \sin \theta) \quad (5.3)$$

Da Gleichung (5.63) die Form einer linearen Geradengleichung aufweist, ergibt sich aus der Steigung die Spannung der Probe und aus dem y-Achsenabschnitt die Partikelgröße. Williamson-Hall-Analysen für Cobaltoxid-Spinell-Präparate unterschiedlicher Partikelgröße sind in Abbildung 43 dargestellt.

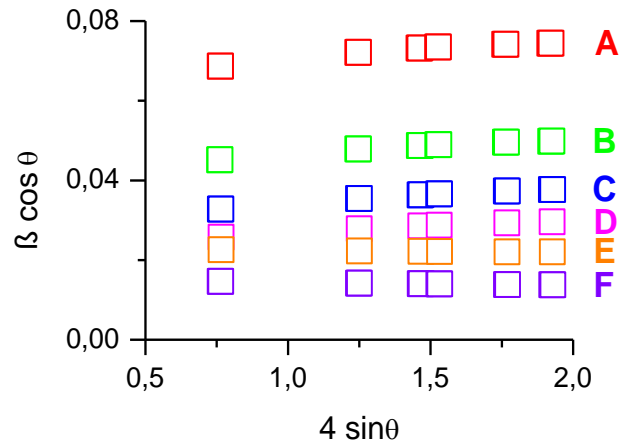


Abbildung 43: Williamson-Hall-Analyse von *as-prepared* Cobaltoxid-Spinell mit zunehmender Partikelgröße, ausgehend von Probe A 2,2 nm bis Probe F 11,6 nm, Probeninformationen vgl. Tabelle 11

Tabelle 11: Probeninformationen der über Williamson-Hall-Analyse charakterisierten Proben

Bezeichnung	Probeninformation
A	JEPIV206 (91vol% EtOH, 2,8w% NH ₃ , D = 2,2 nm)
B	JEPIV238 (80vol% EtOH, 2,7w% NH ₃ , D = 3,3 nm)
C	JEPIV234 (73vol% EtOH, 2,7w% NH ₃ , D = 4,4 nm)
D	JEPIV226 (68vol% EtOH, 2,7w% NH ₃ , D = 5,6 nm)
E	JEPIV209 (46vol% EtOH, 2,5w% NH ₃ , D = 7,3 nm)
F	JEPIV210 (0vol% EtOH, 2,3w% NH ₃ , D = 11,6 nm)

Die über eine lineare Geradengleichung angefitzten Werte sind exemplarisch für ca. 4,4 nm große Partikel in Abbildung 44 dargestellt, die Strain-Werte in Tabelle 12 gelistet.

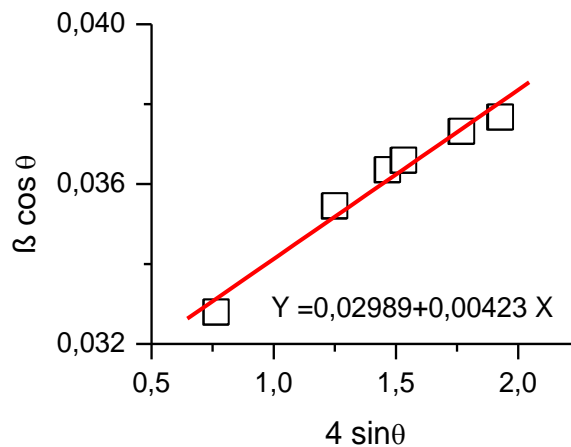


Abbildung 44: Williamson-Hall-Fit für ca. 4,4 nm große Partikel (JEPIV234)

Tabelle 12: Strain-Werte und erhaltene Partikelgrößen über Scherrer und Williamson-Hall für Cobaltoxid-Spinell-Präparate

Probe	Strain	D bei Scherrer [nm]	D bei Williamson-Hall [nm]
JEPIV210	-0,00075	11,6	10,5
JEPIV209	-0,00048	7,3	7,0
JEPIV226	0,00337	5,6	6,8
JEPIV234	0,00423	4,4	5,3
JEPIV238	0,00406	3,3	3,8
JEPIV206	0,00503	2,1	2,4

Tabelle 12 ist zu entnehmen, dass die Strain-Werte mit abnehmender Partikelgröße zunehmen. Die beobachtbaren Unterschiede zwischen der Partikelgrößenbestimmung über die Scherrer-Gleichung mit der Rietveld-Methode und der Williamson-Hall-Methode sind darauf zurückzuführen, dass der lineare Fit über die Williamson-Hall-Methode nur über vergleichsweise wenige Stützpunkte erfolgt (vgl. Abbildung 44). Die Strain-Werte aus Tabelle 12 zeigen, dass eine signifikante Reflexverbreiterung aufgrund von materialinternen Spannungen in unseren Proben nicht erfolgt.

5.2.1.3 Vergleich der Partikelgrößenbestimmung über die Rietveld-Methode und über die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

Zur weiteren Überprüfung der erhaltenen Partikelgröße aus den röntgenographischen Daten sowie zur Ermittlung der Partikelgrößenverteilung wurden TEM-Aufnahmen angefertigt. Da es bei der Transmissionselektronenmikroskopie durch unterschiedlich starke Kontraste direkt zur Abbildung einzelner Partikel kommt, erfolgt die Partikelgrößenbestimmung bei Kenntnis der Vergrößerung über das Ausmessen einzelner Partikel. Die durchschnittliche Partikelgröße erhält man durch das Ausmessen von zum Beispiel 100-200 Partikeln und der Bestimmung des arithmetischen Durchschnitts. Die Ausmessung der einzelnen Partikel erfolgte mit dem Programm ImageJ. In den einzelnen TEM-Aufnahmen ist die Partikelgrößenverteilung eingesetzt und dort der erhaltene arithmetische Durchschnitt und in Klammern, die Standardabweichung vom Mittelwert angegeben. Zum Vergleich ist die erhaltene Partikelgröße aus der Rietveldverfeinerung mit aufgeführt (vgl. Abbildung 45).

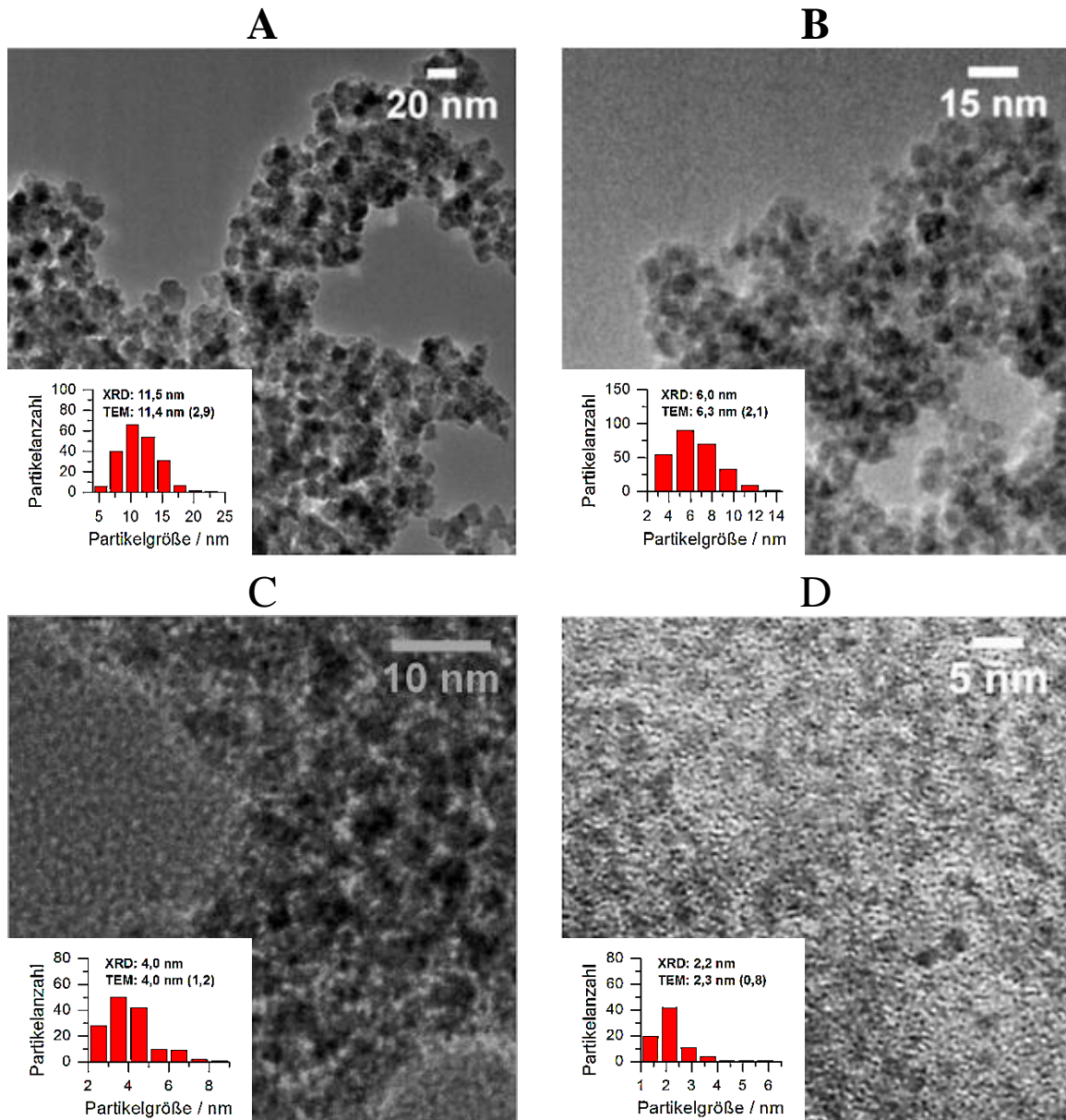


Abbildung 45: Gezeigt ist zum einen die Partikelgrößenverteilung, zum anderen die Übereinstimmung zwischen der Partikelgrößenbestimmung, ermittelt über die Rietveldverfeinerung (XRD), und durch Auszählen von einzelnen Partikeln und Bestimmung des arithmetischen Mittelwerts (TEM). Die Synthese von Cobaltoxid-Spinell erfolgte aus einer ammoniakalischen Lösung mit variablem Anteil von Wasser und Ethanol in der Lösung und anschließender Ausfällung durch 3-stündiges Erhitzen der Reaktionslösung bei 78°C. Die Ammoniakkonzentration in der Lösung betrug stets 2,3w%. Bei Probe **A** erfolgte die Synthese aus reinem Wasser, bei Probe **B** betrug der Volumenanteil von Ethanol in der Lösung 45,5%, bei Probe **C** 80% und bei Probe **D** 91%.

5.2.1.4 Abhängigkeit der Partikelgröße vom Wasser/Ethanol-Verhältnis

In Abbildung 46 ist zur Veranschaulichung die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Menge Ethanol in der Reaktionslösung dargestellt.

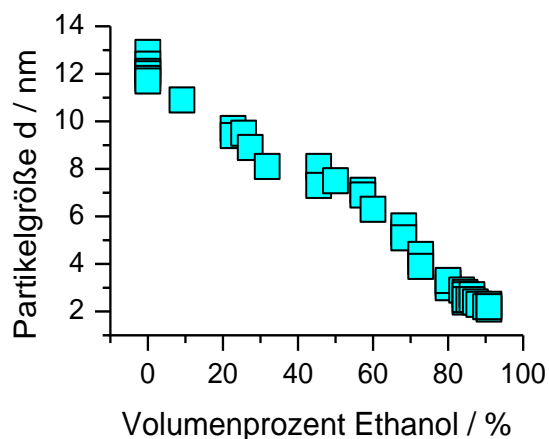


Abbildung 46: Abhängigkeit der Partikelgröße vom Wasser/Ethanolverhältnis

Bei der vorliegenden Konzentration von ~2,3w% Ammoniak in der Reaktionslösung beobachtet man eine lineare Abhängigkeit der Partikelgröße vom Anteil Ethanol in der Reaktionslösung. Der erzielte Bereich lag zwischen 2 nm (91vol% EtOH) und 12 nm (0vol% EtOH). Eine Steigerung der Partikelgröße über 12 nm gelingt zum einen durch eine Erhöhung der Ammoniakkonzentration (vgl. Kapitel 5.2.2), zum anderen durch die Variation des Gegenions (Cobaltnitrat anstatt Cobaltacetat; siehe Kapitel 5.2.3). Die Syntheseparameter sind in Anhang A.1 (Tabelle 41, Seite 143) aufgelistet.

5.2.2 Variation der Ammoniakmenge

Eine Steigerung der Partikelgröße ist durch eine Erhöhung der Ammoniakkonzentration in der Lösung erzielbar (vgl. Abbildung 47). Es wird ein sigmoider Verlauf beobachtet, der bei einer Ammoniakkonzentration von ca. 10 w% in der Reaktionslösung die Partikelgröße in eine Sättigung übergeht. Die Syntheseparameter aus Abbildung 47 sind im Anhang A.1 (Tabelle 42, Seite 144) dargestellt.

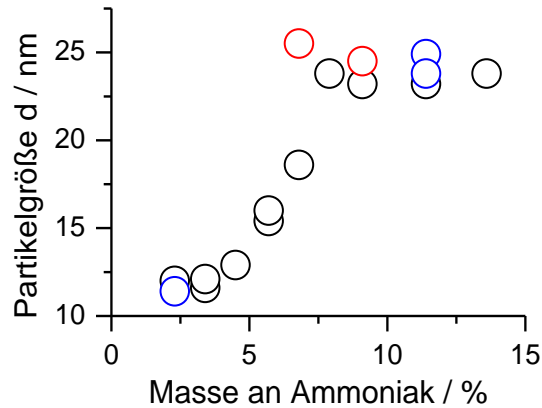


Abbildung 47: Abhängigkeit der mittleren Partikelgröße von Cobaltoxid-Spinell von der Menge Ammoniak in der ursprünglichen Reaktionslösung, ausgehend von 1 g $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ rot, von 2 g schwarz, von 4 g blau, bei Anpassung der Rührzeit, siehe hierzu Tabelle 42

Die Zunahme der Partikelgröße durch eine Erhöhung der Ammoniakkonzentration in der Lösung wird durch TEM-Aufnahmen bestätigt (vgl. Abbildung 48).

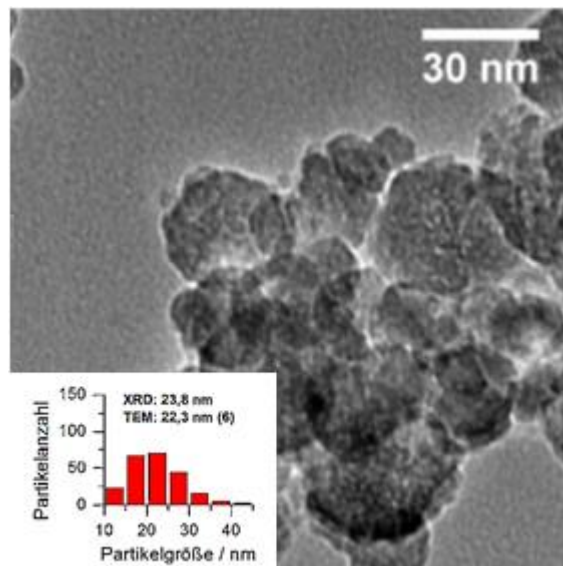


Abbildung 48: Vergleich zwischen der transmissionsmikroskopisch erhaltenen Partikelgröße (TEM) mit der über die Rietveldverfeinerung erhaltenen Partikelgröße über die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) bei Erhöhung der Ammoniakkonzentration in Lösung (Probe ZöV3, $d=23,8\text{nm}$, 0 vol%EtOH, 11,4 w% NH_3).

Da die Zunahme der mittleren Partikelgröße bei ca. 25 nm in eine Sättigung übergehen, ist eine weitere Steigerung der Partikelgröße darüber hinaus so nicht möglich. Eine Steigerung der Partikelgröße ist jedoch durch Austausch des Gegenions des Cobaltsalzes erzielbar (Nitrat vs. Acetat; vgl. Kapitel 5.2.3).

5.2.3 Variation des Gegenions

In Tabelle 13 ist die Veränderung der röntgenographischen Partikelgröße bei Verwendung von Cobaltnitrat anstelle von Cobaltacetat unter vergleichbaren Bedingungen dargestellt. Die Partikelgröße wurde über eine Rietveldverfeinerung aus der Reflexhalbwidthbreite bestimmt und um die instrumentelle Verbreiterung korrigiert.

Tabelle 13: Vergleich zwischen der erzielten mittleren Partikelgröße von Cobalt Oxid Spinell ausgehend von Cobaltacetat und Cobaltnitrat

Nr.	Art des Cobalt-Salz	Masse an Cobalt-Salz (g)	Stoffmenge an Cobalt-Salz (mmol)	H ₂ O (mL)	NH ₃ (25w%) (mL)	Rühr-Zeit (min)	Temperatur (°C)	Zeit (h)	Partikelgröße (nm)	Probe
1.1	Co(Ac) ₂ x4H ₂ O	2	8,0	100	10	40	78	3	12,0	JEPIV256
1.2	Co(NO ₃) ₂ X6H ₂ O	2,3368	8,0	100	10	40	78	3	22,7	CL_V86
2.1	Co(Ac) ₂ x4H ₂ O	4	16,0	120	100	80	78	3	24,9	JEPIV273
2.2	Co(NO ₃) ₂ X6H ₂ O	2,338	8,0	60	50	40	78	3	35,4	JS_V15

Es zeigt sich, dass durch Austausch des Gegenions bei ansonst vergleichbaren Bedingungen, sich die Partikelgröße nahezu verdoppelt hat. Kombiniert man diesen Effekt jedoch mit einer Erhöhung der Ammoniakkonzentration, so ist dieser Effekt schwächer ausgeprägt.

Eine Variation der erzielbaren Partikelgröße ist nach gängiger Modellvorstellung die Ursache einer unterschiedlichen Übersättigung der Lösung [133]. Sehr kleine Partikel werden erhalten, wenn die Ausfällung aus einer stark übersättigten Lösung erfolgt, da in diesem Fall die Keimbildung gegenüber dem Keimwachstum stark bevorzugt ist. Mehrkernige Cobaltamminkomplexe, die als Gegenion Nitrat aufweisen, sind in wässriger Lösung wahrscheinlich leichter löslich als Komplexe mit Acetat als Gegenion. Demzufolge sollte bei Nitrat als Gegenion eine Übersättigung nicht so schnell zu erzielen sein wie bei Acetat, weshalb es bei Nitrat als Gegenion zur Bildung größerer Partikel kommt.

5.3 Thermochemische Analyse

5.3.1 Produktcharakterisierung für unterschiedliche Ammoniak- und Ethanol-Wasser-Verhältnisse

Da es bei nanokristallinen Materialien aufgrund der erhöhten Oberflächenenergie zur verstärkten Adsorption von Fremdmaterial kommt, wurden thermische Analysen für Partikelgrößen von 2 bis 25 nm durchgeführt (vgl. Abbildung 49).

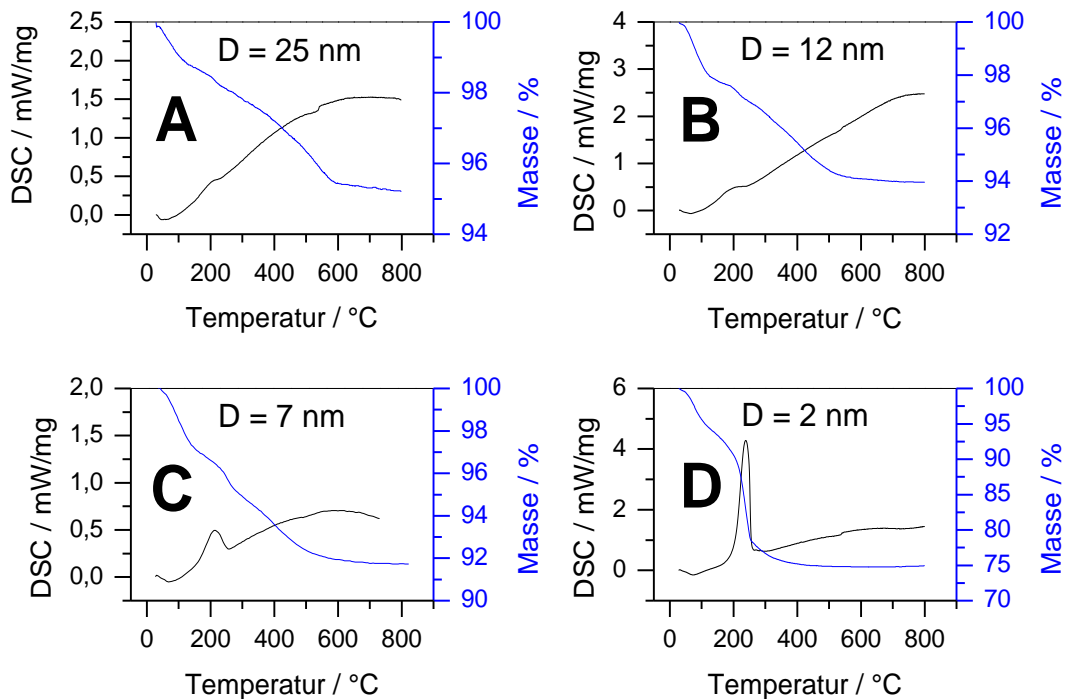


Abbildung 49: Thermische Analyse der Proben für vier unterschiedliche Partikelgrößen. Dargestellt ist sowohl der partikelgrößenabhängige Wärmeumsatz als auch der absolute Massenverlust der Proben. Die Aufheizrate betrug stets 5°C/min.

Tabelle 14: Probeninformation der über die thermische Analyse charakterisierten Proben

Bezeichnung	Probeninformation
A	ZöV3(0vol%EtOH, 13,6w%NH ₃ , D = 23,8 nm)
B	JEPIV210 (0vol%EtOH, 2,3w% NH ₃ , D = 11,6 nm)
C	BrV2 (45,5vol%EtOH, 2,5w%NH ₃ , D = 7 nm)
D	JSV16 (90vol%EtOH, 2,8w%NH ₃ , D = 2,2 nm)

Partikel über 12 nm wurden hierbei durch erhöhte Ammoniakkonzentration, Partikel unterhalb 12 nm durch einen erhöhten Ethanolanteil in der Lösung dargestellt (vgl. Tabelle 14). Aus den thermischen Analysen ergibt sich, dass unabhängig von der Ammoniakkonzentration oder dem Ethanolanteil in der Lösung eine exotherme Reaktion

bei ca. 220°C stattfindet. Das weist darauf hin, dass dieser exotherme Peak intrinsisch mit dieser Reaktion verbunden ist. Die wahrscheinlichste Erklärung beruht auf der Zersetzung von Acetamid, das sich ausgehend von Ammoniumacetat während der Reaktion bildet. Weiterhin beobachtet man aus den thermischen Analysen eine Zunahme der Exzessmasse mit abnehmender Partikelgröße. Am Max-Planck-Institut in Dresden von Frau Dr. Gudrun Auffermann durchgeführte CHN-Analysen bei den kleinsten Partikeln zeigten, dass es sich bei der Exzessmasse hauptsächlich um Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff handelt (vgl. Tabelle 15)

Tabelle 15: Ergebnisse der CHN-Analyse

Probe	C	H	N
PJ_A (90vol% EtOH, 2,8w% NH ₃ , D = 2 nm)	7,3±0,3w% (0,608mol)	2,8±0,2w% (2,8mol)	4,2±0,3w% (0,3mol)

Zur Detektion der Abhängigkeit der Exzessmasse von der Partikelgröße wurde der Massenverlust an weiteren Proben untersucht, indem sie jeweils für ca. 2h einer Temperatur von 500°C ausgesetzt und anschließend der Massenverlust gravimetrisch bestimmt wurde. Die Abhängigkeit der Exzessmasse von der Partikelgröße ist in Abbildung 50 dargestellt.

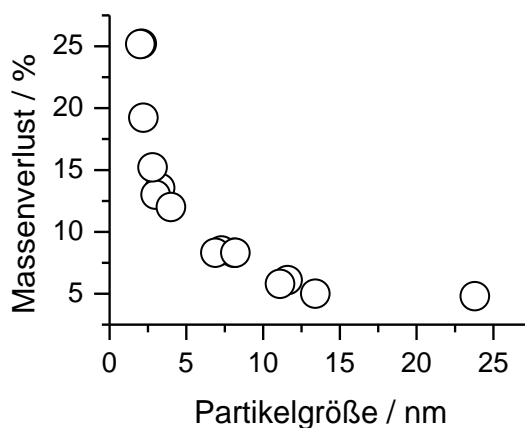


Abbildung 50: Abhängigkeit der Exzessmasse von der Partikelgröße

Abbildung 50 zeigt, dass der Massenverlust mit sinkender Partikelgröße exponentiell zunimmt und für die kleinsten Partikel Werte bis zu 25w% annimmt.

5.4 Rietveld-Verfeinerung von as-prepared Cobaltoxid-Spinell

5.4.1 Veränderung der Gitterparameter

Der Gitterparameter gibt die Größe der Elementarzelle an und dient demzufolge der Bestimmung der röntgenographischen Dichte.

5.4.1.1 Variation des Ethanol/Wasser-Verhältnisses

Partikel, die durch Variation des Ethanol/Wasser-Verhältnisses dargestellt wurden, zeigen bei zunehmendem Anteil an Ethanol und somit bei kleiner werdender Partikelgröße einen exponentiellen Anstieg des Gitterparameters (vgl. Abbildung 51).

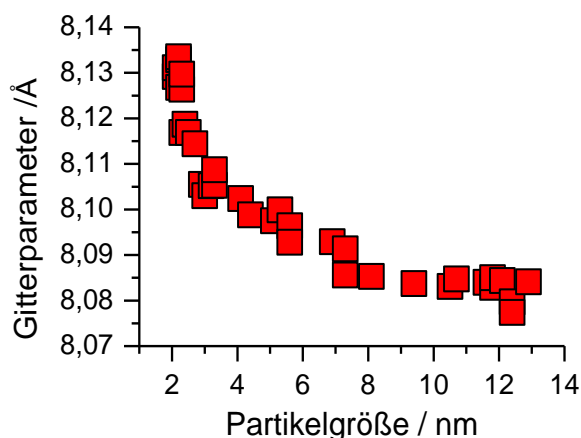


Abbildung 51: Einfluss der durch Variation des Ethanol/Wasser-Verhältnisses erzielten Partikelgröße auf den Gitterparameter

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden zur Bestimmung des Gitterparameters mit Silicium als internem Standard aufgenommen. Die Rietveld-Verfeinerung wurde durchgeführt, indem über den internen Standard zunächst die Nullpunktverschiebung verfeinert und anschließend fixiert wurde. Daraufhin erfolgte nacheinander die Verfeinerung des Skalenfaktors, des Lageparameters u des Sauerstoffs, der chemischen Besetzung an Co^{2+} und Co^{3+} , der ersten 7 Untergrundparameter, des Gitterparameters a , der Peak-Halbwertsbreite W , und anschließend die Verfeinerung der isotropen Auslenkungsparameter sowie der Peakhalbwertsbreiten V und U .

Die Proben, an denen die Bestimmung des Gitterparameters in Abbildung 51 durchgeführt wurde, wurden alle zuvor bei 60°C über Nacht getrocknet und nachfolgend 30 Minuten bei 120°C ausgeheizt.

Die Syntheseparameter, sowie die Partikelgrößen und Gitterparameter sind im Anhang A.2 (Tabelle 43, Seite 145) dargestellt.

Die Darstellung der Partikel zur Untersuchung des Einfluss des Ethanol/Wasser-Verhältnisses erfolgte jeweils unter vergleichbaren apparativen Bedingungen. Lediglich die Abtrennung der Partikel aus der Mutterlauge erfolgte in Abhängigkeit der Partikelgröße mit unterschiedlichen Mengen an Aceton, wobei die verwendete Menge an Aceton keinen merklichen Einfluss auf den Gitterparameter ausübte (vgl. Tabelle 16).

Tabelle 16: Darstellung der Proben mit variabler Menge Aceton zur Prüfung einer möglichen Auswirkung auf den erhaltenen Gitterparameter

Nr.	Co(Ac) ₂ X4H ₂ O	H ₂ O	EtOH	NH ₃ (25w%)	Rühr- Zeit	Tem- peratur	Zeit	Menge Aceton zur Ausfällung	Gitter- Parameter ^{a)}	Probe
	(g)	(mL)	(mL)	(mL)	(min)	(°C)	(h)	(mL)	a / Å	
1.1	2	50	50	10	40	78	3	0	8,0876	JEPIV230
1.2	2	50	50	10	40	78	3	50	8,0913	JEPIV209
2.1	2	20	80	10	40	78	3	30	8,0988	JEPIV234
2.2	2	20	80	10	40	78	3	100	8,1024	JEPIV235
3.1	2	12	88	10	40	78	3	120	8,1087	JEPIV238
3.2	2	12	88	10	40	78	3	200	8,1053	JEPIV239

^{a)} Standardabweichungen stets kleiner 10⁻³ Å

Auch die Art der Trocknung der abgetrennten Partikel (Exsikkator vs. thermische Nachbehandlung der im Exsikkator getrockneten Probe bei 60°C über Nacht mit anschließender 30 minütiger Trocknung bei 120°C) zeigte keinen signifikanten Einfluss auf die Gitterparameter (vgl. Tabelle 17).

Tabelle 17: Prüfung einer Auswirkung der Art der Trocknung auf den erhaltenen Gitterparameter

Nr.	Co(Ac) ₂ X4H ₂ O	H ₂ O (mL)	EtOH (mL)	NH ₃ (25w%) (mL)	Rühr- Zeit (min)	Tem- peratur (°C)	Zeit (h)	Trocknung	Gitter- Parameter ^{a)} a / Å	Probe
1.1	2g	100	-	10	40	78	3	Exsikkator (= Probe A)	8,0862	JEPIV210
1.2								Probe A +60C über Nacht +30min 120°C	8,0840	JEPIV210
2.1	2g	50	50	10	40	78	3	Exsikkator (= Probe B)	8,0904	JEPIV230
2.2								Probe B +60C über Nacht +30min 120°C	8,0876	JEPIV230
3.1	2g	-	100	10	40	78	3	Exsikkator (= Probe C)	8,1310	JEPIV204
3.2								Probe C +60C über Nacht +30min 120°C	8,1268	JEPIV204

^{a)} Standardabweichungen stets kleiner 10⁻³Å

Insofern lässt sich als Schlussfolgerung ziehen, dass allein das Ethanol/Wasser-Verhältnis eine Änderung des Gitterparameters hervorruft. Die Art der Abtrennung des Produkts mit Aceton, sowie die Art der Trocknung (Exsikkator vs. 60C über Nacht + 30min 120°C) zeigten keinen Einfluss.

Die Aufweitung des Gitters kann zum einen darauf beruhen, dass zunehmender Ethanolgehalt die Partikelgröße reduziert und mit der Abnahme der Partikelgröße eine geringere Anzahl an Nachbaratomen vorliegt, die dahingehend eine geringere Bindungskraft zwischen den Atomen bewirkt, das zur Gitteraufweitung führt. Weitere mögliche Ursachen einer Gitteraufweitung sind der Einbau von Fremdatomen sowie die Ausbildung von Punktdefekten. So zeigte sich im Verlauf der Arbeit, dass es bei Cobaltoxid-Spinell zur Ausbildung von Metalldefekten kommt, die wahrscheinlich durch einen Co-defektbedingten partiellen Ersatz von O²⁻ durch OH⁻ in Cobaltoxid-Spinell kompensiert wird. Als wahrscheinlichste Ursache für die beobachtbare Aufweitung des Gitterparameters ist daher eine Kombination der mit der Partikelgröße einhergehende Variation in der Anzahl der Nachbaratome sowie die mit der Partikelgröße einhergehende Defektchemie zu nennen.

5.4.1.2 Erhöhung der Ammoniakkonzentration

Bei einer Erhöhung der Ammoniakkonzentration wird im Gegensatz zum Ethanol/Wasser-Verhältnis ein inverser Trend beobachtet. Partikel, die durch eine Erhöhung der Ammoniakkonzentration in der Lösung dargestellt und im Exsikkator getrocknet wurden, zeigen einen Anstieg des Gitterparameters mit zunehmender Partikelgröße. Je höher die Ammoniakkonzentration der Reaktionslösung war desto größer ist der Gitterparameter. Setzte man diese Partikel jedoch einer 30 minütigen thermischen Nachbehandlung bei 120°C aus, so sank der Gitterparameter deutlich (vgl. Tabelle 18).

Tabelle 18: Abhängigkeit des Gitterparameters von der Art der Trocknung

Nr.	Co(Ac) ₂ X4H ₂ O	H ₂ O (mL)	NH ₃ (25w%) (mL)	Rühr- Zeit (min)	Tem- peratur (°C)	Zeit (h)	Trocknung	Gitter- Parameter ^{a)} a / Å	Probe
1.1	2	50	60	40	78	3	Exsikkator (= Probe A)	8,093	JM_044
1.2							Probe A +30min 120°C	8,078	
2.1	2	60	50	40	78	3	Exsikkator (= Probe B)	8,091	JS_V22_AP
2.2							Probe B +30min 120°C	8,076	JS_V22_120C
3.1	4	120	100	80	78	3	Exsikkator (= Probe C)	8,094	Zö_V3_AP
3.2							Probe C +30min 120°C	8,080	Zö_V3_120

^{a)} Standardabweichungen stets kleiner 10⁻³Å

Eine mögliche Erklärung für eine Zunahme des Gitterparameters bei erhöhter Ammoniakkonzentration und steigender Partikelgröße ist die Einlagerung von Ammoniak in Cobaltoxid-Spinell, der bei einer 30 minütigen thermischen Behandlung bei 120°C entweicht und zu einer Kontraktion des Gitters führt.

5.4.1.3 Isochrone thermische Behandlung unterschiedlicher Startpartikelgrößen

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität der Bindungskräfte zwischen den Atomen in Abhängigkeit der dargestellten Partikelgröße, vor dem Hintergrund einer Nutzung der Partikel bei erhöhter Temperatur, wie es in der Regel in der heterogenen Katalyse der Fall ist, wurden isochrone Wachstumsexperimente an drei Proben unterschiedlicher Partikelgröße durchgeführt.

Während Partikel, die aus rein wässriger Lösung mit einer Ammoniakkonzentration von 2,3w% synthetisiert wurden, keine signifikante Veränderung des Gitterparameters bei isochroner thermischer Behandlung (1h) bis zu 500°C detektiert werden konnte, nahm bei Partikeln, die aus ethanolischer Lösung synthetisiert wurden, der Gitterparameter drastisch ab, während bei Partikeln, die bei erhöhter Ammoniakkonzentration hergestellt wurden, der Gitterparameter zunächst abnahm, anschließend jedoch geringfügig zunahm (vgl. Tabelle 44 und Abbildung 52).

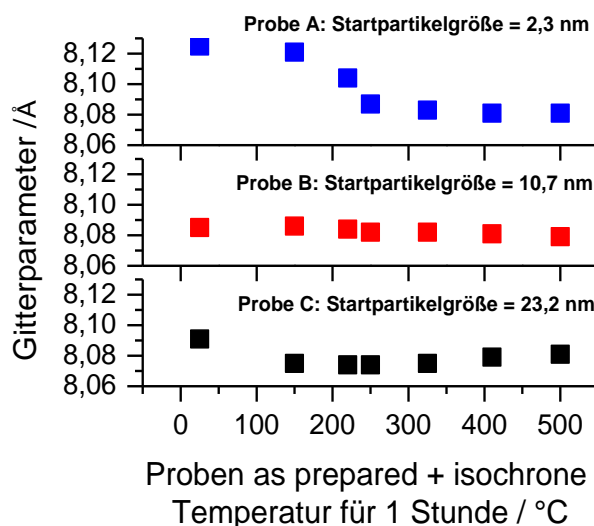


Abbildung 52: Veränderung des Gitterparameters von Proben unterschiedlicher Partikelgröße bei isochroner thermischer Behandlung (1h). Probe A wurde aus einer primär ethanolischen Lösung (90vol%EtOH, 2,8w%NH₃) Probe B aus einer primär wässrigen Lösung (0vol%EtOH, 2,3 w% NH₃) und Probe C (0vol% EtOH, 11,4w%NH₃) durch Erhöhung der Ammoniakkonzentration erhalten. Die genauen Syntheseparameter sind in Tabelle 44 dargestellt.

Die genauen Synthesebedingungen sowie die numerischen Werte für die Gitterparameter zusammen mit den erhaltenen Partikelgrößen bei 1 Stündiger thermischer Nachbehandlung sind im Anhang A.2 (Tabelle 44, Seite 146) dargestellt.

Die Abnahme des Gitterparameters bei Startpartikeln mit einer Partikelgröße von 2,3 nm beruht wahrscheinlich auf der starken Zunahme der Partikelgröße mit zunehmender Temperatur.

Die Konstanz des Gitterparameters für Startpartikel mit einer Partikelgröße von 10,7 nm kann darauf beruhen, dass sich eine mögliche Variation des Gitterparameters durch Metalldefekte aufgrund eines partiellen Ersatz von O²⁻ durch OH⁻ in Cobaltoxid-Spinell bei der mit der gegebenen Partikelgröße vorliegenden Anzahl an Nachbaratomen nicht zeigt.

Die Abnahme des Gitterparameters bei 150°C von Startpartikeln mit einer Partikelgröße von 25 nm, die durch erhöhte Ammoniakkonzentration der Lösung dargestellt wurden, kann darauf beruhen, dass es zum Entweichen von Ammoniak kommt aufgrund einer defektbedingten Substitution von Sauerstoff durch NH₃.

5.4.2 Variation des Auslenkungsparameter B von Co³⁺/O und Co²⁺

Der atomare Auslenkungsparameter gibt Hinweise auf die Plausibilität des vorhandenen Strukturmodells. Weiterhin geben erhöhte Werte des Auslenkungsparameters Hinweise auf eine statische Unordnung im Material.

Die relative Veränderung des Auslenkungsparameter unterschiedlich dargestellter Proben lässt sich numerisch detektieren, indem man die über die Rietveldverfeinerung berechneten Intensitätsflächen aufsummiert und anschließend auf einen fixen Zahlenwert (hier 100000) normiert, um eine exakte Vergleichbarkeit der gemessenen Proben zu gewährleisten. Je schneller der Abfall der einzelnen Reflexintensitäten zu höherem Beugungswinkel hin ist, desto größer ist der Auslenkungsparameter. So zeigte sich, dass bei einer Erhöhung der Ammoniakkonzentration in der Lösung der Auslenkungsparameter zunächst stark zunahm, bei weiterer Erhöhung der Ammoniakkonzentration und damit weiter steigender Partikelgröße der Auslenkungsparameter jedoch wieder abnahm (vgl. Anhang A.2, Tabelle 45, Seite 147).

Da 12 und 25 nm große Partikel eine sehr ähnliche Anzahl an Metalldefekten aufweisen (vgl. Kapitel 5.4.3) ist eine statische Unordnung diesem Effekt nicht zuzuschreiben. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass Co²⁺ teilweise in die Oktaederposition geht und es somit zu einer verstärkten Auslenkung der Atome kommt. Eine Abnahme des Auslenkungsparameters mit höherer Ammoniakkonzentration beruht voraussichtlich auf einer weiteren Steigerung der Partikelgröße mit der nach generellem Verständnis eine geringere Schwingung im Vergleich zu kleineren Partikeln einhergeht.

5.4.3 Partikelgrößenabhängige Defektchemie von nc-Cobaltoxid-Spinell

5.4.3.1 Rietveld-Verfeinerung der chemischen Besetzung an Co^{2+} und Co^{3+}

Zur strukturellen Implikation der Freigabe der Besetzung an Co^{2+} und Co^{3+} bezüglich der Ladungsbilanz wird nach Einbeziehung weiterer Ergebnisse in Kapitel 5.4.3.5 Stellung bezogen.

Die Aufnahmen der Röntgenpulverdiffraktogramme für die nachfolgenden Rietveldverfeinerungen erfolgten, indem sämtliche Proben sorgfältig zerrieben wurden und mit einer Cobaltröhre über einen 2 theta-Bereich von ca. 6 bis 155° gemessen wurden. Zur Durchführung der Rietveldverfeinerung wurde für Partikelgrößen zwischen 30 und ca. 5 nm ein 2 theta-Bereich von ca. 10 bis 155° , für Partikelgrößen unter 5 nm ein 2 theta-Bereich von ca. 10 bis 133° herangezogen, da es bei sehr kleinen Partikelgrößen aufgrund der zunehmenden Reflexverbreiterung zu einer Einschränkung des auswertbaren Bereichs bei sehr hohen Beugungswinkeln kommt. Die Verfeinerung selbst wurde durchgeführt, indem zunächst der Skalenfaktor sowie die Nullpunktverschiebung verfeinert wurden, nachfolgend der Lageparameter u des Sauerstoffs, die chemische Besetzung an Co^{2+} und Co^{3+} , die ersten 7 Untergrundparameter, der Gitterparameter a , die Peak-Halbwertsbreite W , die isotropen Auslenkungsparameter und anschließend die Peakhalbwertsbreiten V und U . Zur Minimierung der Korrelationen der einzelnen Parameter untereinander, wurden zuvor die isotropen Auslenkungsparameter von Co^{3+} und Sauerstoff gekoppelt.

In Abbildung 53 ist die über die Rietveldverfeinerung erhaltene Abhängigkeit des Besetzungsfaktors an Co^{2+} (Co1) und Co^{3+} (Co2) von der Partikelgröße dargestellt.

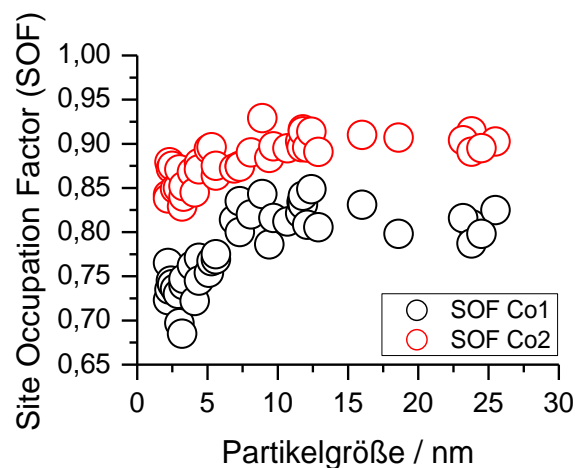


Abbildung 53: Abhängigkeit des Besetzungsfaktors von Co1 (Co^{2+}) und Co2 (Co^{3+}) von der dargestellten Partikelgröße

Aus Abbildung 53 folgt, dass die Co^{2+} -Lage stärker unterbesetzt ist als die Co^{3+} -Lage. Die Unterbesetzung an Co^{2+} und Co^{3+} ist über den Bereich von ca. 10 bis 30 nm nahezu konstant und nimmt für Partikelgrößen unter 10 nm ab, während die Abnahme der Besetzung an Co^{2+} bei Partikeln mit $\langle d \rangle$ kleiner 10 nm schneller zu erfolgen scheint als die Abnahme der Besetzung an Co^{3+} . Die erhaltenen numerischen Werte der Rietveldverfeinerung in Abhängigkeit der Partikelgröße sind zusammen mit den erhaltenen Gütefaktoren im Anhang A.3 (Tabelle 46, Seite 148) dargestellt. Daraus geht hervor, dass sowohl die Auslenkungsparameter als auch die einzelnen Atomabstände für nc-Cobaltoxid-Spinell in einem physikalisch sinnvollen Bereich liegen.

Zur Überprüfung inwieweit die verfeinerten Parameter unabhängig von dem verwendeten Programm sind mit dem die Rietveldverfeinerung durchgeführt wird, erfolgte die Verfeinerung exemplarisch sowohl mit dem Programm Xpert Highscore Plus als auch mit dem Programm Jana2000 (vgl. Tabelle 19).

Tabelle 19: Vergleich der röntgenographischen Daten mit Xpert Highscore Plus und Jana2000 von nc-Cobaltoxid-Spinell verschiedener Partikelgröße

Programm	Probe	Partikelgröße (nm)	Gitter-Parameter (Å)	B Co1 (Å ²)	B Co2 (Å ²)	SOF Co1 (%)	SOF Co2 (%)	D Co1-O (Å)	D Co2-O (Å)	R _{Profil} (%)	R _{Bragg} (%)
Xpert	JEPIV229	8,1	8,0790(1)	0,76(1)	0,45(1)	82,01	89,03	1,918	1,927	0,65	0,12
	JEPIV226	5,6	8,0928(3)	0,38(3)	0,28(2)	76,94	86,43	1,931	1,926	0,76	0,22
	JEPIV238	3,3	8,0932(5)	1,13(3)	0,94(2)	74,05	84,04	1,917	1,933	0,6	0,09
Jana	JEPIV229	8,1	8,0785(1)	0,72(2)	0,42(1)	84,34	92,28	1,918	1,927	0,66	1,86
	JEPIV226	5,6	8,0918(2)	0,40(1)	0,31(2)	80,02	91,08	1,937	1,922	0,65	1,61
	JEPIV238	3,3	8,0931(5)	1,12(1)	0,99(1)	76,56	88,44	1,931	1,926	0,54	0,88

Wie aus Tabelle 19 ersichtlich, erhält man sowohl mit dem Programm Jana2000 als auch Xpert Highscore Plus sehr ähnliche Werte, mit dem Unterschied, dass die erhaltenen Besetzungsparameter für Co^{2+} und Co^{3+} sowie der Bragg-R-Wert etwas höher ausfallen. Die geringfügigen Abweichungen des Besetzungsfaktors können auf unterschiedliche im Programm implementierte Dämpfungsfaktoren beruhen. Die Unterschiede im Bragg-R-Wert beruhen wahrscheinlich darauf, dass die Einbeziehung der Untergrundintensität bei den beiden Programmen unterschiedlich erfolgt.

5.4.3.1.1 ZUORDNUNG DER COBALT-IONEN AUF TETRAEDER- UND OKTAEDERPOSITION

Die Zuordnung von Co^{2+} auf der Tetraederposition und Co^{3+} auf der Oktaederposition in den Rietveld-Verfeinerungen erfolgt aufgrund des Lageparameters u des Sauerstoffs sowie den Metall-Sauerstoff-Bindungsabständen.

Für herkömmliches Co_3O_4 beträgt der Lageparameter u des Sauerstoffs 0,2363. Die Co-O-Bindungsabstände $d(\text{Co}^{2+}\text{-O})$ in tetraederischer bzw. oktaedrischer Koordination betragen 1,946(34) Å bzw. 1,915(18) Å [134]. Aus den Strukturverfeinerungen werden sowohl für Co_3O_4 aus Lösung als auch für thermisch nachbehandeltes Co_3O_4 u -Lageparameter für Sauerstoff zwischen 0,2363 und 0,2402 und Co-O-Abstände in tetraedrischer Koordination von 1,945 Å bis 1,897 Å und in oktaedrischer Koordination von 1,920 Å bis 1,955 Å gefunden (vgl. Anhang A.3, Tabelle 52, Seite 154)

Aus einem Vergleich mit den beobachteten und berechneten Werten für den Lageparameter u des Sauerstoff sowie der Metall-Sauerstoff-Bindungsabstände in Magnetit, einem inversen Spinell, bei der das höher geladene Kation auf der Tetraederposition ist, lässt sich zeigen, dass die Besetzung der Tetraederlage klar von Co^{2+} bevorzugt wird.

In Magnetit betragen die berechneten Fe-O-Bindungsabstände in tetraederischer Koordination $d(\text{Fe}^{2+}\text{-O}) = 2,03$ Å, in oktaedrischer Koordination $d(\text{Fe}^{3+}\text{-O}) = 1,89$ Å (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 20: Berechnete und beobachtete Bindungsabstände und u -Parameter für Magnetit [135]

	berechnet	beobachtet
Bindungsabstände (Å)		
Tetraederisch: $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$	2,03	
$\text{Fe}^{3+}\text{-O}$	1,89	1,888(2)
Oktaederisch: ($\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$)-O	2,113	
$(\text{Fe}^{3+}\text{-O})$	2,045	2,0584(9)
Parameter u		
Normale Spinell-Struktur	0,2618	
Inverse Spinell-Struktur	0,2527	0,2549(1)

Ein dreiwertiges Kation auf der Tetraederposition führt zu einer Reduktion des Bindungsabstands um 14 pm. Würde sich in Co_3O_4 das dreiwertige Kation in der Tetraederposition befinden, müsste der Co-O-Abstand in tetraedrischer Koordination $d(\text{Co}^{2+}\text{-O})$ etwa 1,80 Å betragen, es werden jedoch stets größere Metall-Sauerstoff-Bindungsabstände erhalten, ausgehend von $d(\text{Co}^{2+}\text{-O}) = 1,897$ Å bis hin zu 1,945 Å. Eine Besetzung der Tetraederposition mit Co^{3+} ist daher extrem unwahrscheinlich. Eine Besetzung der Oktaederposition mit Co^{2+} ist dagegen nicht gänzlich ausgeschlossen, da es bei Magnetit bei einer 1:1-Besetzung der Oktaederposition mit Fe^{2+} und Fe^{3+} im Vergleich zu einer alleinigen Besetzung der Oktaederposition mit Fe^{3+} dies lediglich zu einer Erhöhung des Metall-Sauerstoff-Bindungsabstands von ca. 7 pm führt.

5.4.3.2 Test der Besetzung unterschiedlicher Wyckoff-Positionen (Tarascon'sche Modell)

Die Arbeitsgruppe um Tarascon beobachtete ebenfalls eine Intensitätsmodulation bei nanokristallinem Cobaltoxid-Spinell [11]. Sie führten diese Modulation darauf zurück, dass Cobalt in die Wyckoff-Positionen 16c und 48f wandern. Zur Prüfung dieser Möglichkeit wurde ausgehend von der erhaltenen Rietveldverfeinerung an ca. 12 nm großen Partikeln bei bereits erfolgter Freigabe der Besetzung an Co1 und Co2 die Möglichkeit einer zusätzlichen Besetzung der Wyckoff-Positionen 16c und 48f und der alternativen Besetzung, d.h. der Möglichkeit, dass keine Unterbesetzung sondern eine Wanderung in die Wyckoff-Positionen 16c und 48f vorliegt, geprüft.

Die Startwerte, von denen ausgehend eine Prüfung des Tarasconschen Modells erfolgte, sind in Tabelle 21 dargestellt.

Tabelle 21: Verfeinerte Strukturparameter der Spinell-Struktur der Probe JEPIV210 (11,6 nm)

Atom	Wyck.	s.o.f.	X	Y	Z	B/ 10 ⁴ pm ²
Co8a	8a	0,821(1)	0,125000	0,125000	0,125000	0,64(2)
Co16d	16d	0,902(2)	0,500000	0,500000	0,500000	0,31(1)
O32e	32e	1,000000	0,26202(7)	0,26202(7)	0,26202(7)	0,31(4)
R (Profil) / %:		0,77				
R (Bragg) / %:		0,18				

Die Werte der Rietveldverfeinerung in Tabelle 21 wurden über eine isotrope Verfeinerung erhalten. Bei der Verfeinerung wurde zunächst der Skalenfaktor sowie die Nullpunktverschiebung verfeinert, nachfolgend der Lageparameter u des Sauerstoffs, die chemische Besetzung an Co^{2+} und Co^{3+} , die ersten 7 Untergrundparameter, der Gitterparameter a , die Peak-Halbwertsbreite W , die isotropen Auslenkungsparameter und anschließend die Peakhalbwertsbreiten V und U .

5.4.3.2.1 PRÜFUNG EINER ZUSÄTZLICHEN BESETZUNG DER WYCKOFF-POSITIONEN 16C UND 48F

Zur Prüfung einer zusätzlichen Besetzung der Wyckoff-Positionen 16c und 48f wurden alle erhalten Verfeinerungsdaten fixiert, die Besetzung der entsprechenden Wyckoff-Position 16c und/oder 48f zu 1 gesetzt, sowie B isotrop zu 0,5 und anschließend eine Verfeinerung der Besetzung durchgeführt. In Tabelle 22 sind die Ergebnisse unter Berücksichtigung der zusätzlich teilbesetzten Co-Lage (Wyckoff-Lage 16c) wiedergegeben.

Tabelle 22: Ergebnis für mögliche zusätzliche Besetzung der Wyckoff-Position 16c

Atom	Wyck.	s.o.f.	X	y	Z	B/ 10 ⁴ pm ²
Co8a	8a	0,821(1)	0,125000	0,125000	0,125000	0,64(2)
Co16d	16d	0,902(2)	0,500000	0,500000	0,500000	0,31(1)
O32e	32e	1,000000	0,26202(7)	0,26202(7)	0,26202(7)	0,31(4)
Co16c	16c	0,0014(2)	0,000000	0,000000	0,000000	0,500000
R (Profil) / %:		0,77				
R (Bragg) / %:		0,19				

Tabelle 22 ist zu entnehmen, dass lediglich eine verschwindend geringe Besetzung der Wyckoff-Position 16c erfolgt, die kaum statistisch relevant ist. Die zusätzliche Besetzung führt auch zu keiner Verbesserung der Güte-Werte R (Profil) und R (Bragg). In Tabelle 23 sind entsprechend die Ergebnisse bzgl. einer zusätzlichen Besetzung der Wyckoff-Position 48f dargestellt.

Tabelle 23: Ergebnis für mögliche zusätzliche Besetzung der Wyckoff-Position 48f

Atom	Wyck.	s.o.f.	X	y	Z	B/ 10 ⁴ pm ²
Co8a	8a	0,821(1)	0,125000	0,125000	0,125000	0,64(2)
Co16d	16d	0,902(2)	0,500000	0,500000	0,500000	0,31(1)
O32e	32e	1,000000	0,26202(7)	0,26202(7)	0,26202(7)	0,31(4)
Co48f	48f	0,0 (N)	0,500000	0,125000	0,125000	0,000000
R (Profil) / %:		0,77				
R (Bragg) / %:		0,18				

Wie aus Tabelle 23 ersichtlich ist erfolgt keinerlei Besetzung der Wyckoff-Position 48f.

Die Ergebnisse für eine simultane Verfeinerung der Wyckoff-Positionen 16c und 48f sind in Tabelle 24 dargestellt.

Tabelle 24: Ergebnis bzgl. einer möglichen zusätzlichen simultanen Besetzung der Wyckoff-Positionen 16c und 48f

Atom	Wyck.	s.o.f.	X	y	Z	B/ 10 ⁴ pm ²
Co8a	8a	0,821(1)	0,125000	0,125000	0,125000	0,64(2)
Co16d	16d	0,902(2)	0,500000	0,500000	0,500000	0,31(1)
O32e	32e	1,000000	0,26202(7)	0,26202(7)	0,26202(7)	0,31(4)
Co16c	16c	0,0006(2)	0,000000	0,000000	0,000000	0,500000
Co48f	48f	0,0000(1)	0,500000	0,125000	0,125000	0,000000
R (Profil) / %:		0,77				
R (Bragg) / %:		0,19				

Auch hier ist ersichtlich, dass man keine zusätzliche Elektronendichte auf den Wyckoff-Positionen 48f findet und wenn überhaupt nur eine verschwindend geringe Besetzung der Wyckoff-Position 16c.

5.4.3.2.2 PRÜFUNG EINER ALTERNATIVEN BESETZUNG DER WYCKOFF-POSITIONEN 16C UND 48F

Die weitergehende Rietveld-Verfeinerung erfolgte erneut ausgehend von der durch eine isotrope Verfeinerung unter Freigabe der Besetzung an Co1 und Co2 erhaltenen Werte für Probe JEPIV210 (vgl. Tabelle 21). Die Prüfung der alternativen Besetzung der Wyckoff-Position 16c und/oder 48f erfolgte nun durch Festsetzung des B-Wertes der entsprechenden Wyckoff-Position zu $B = 0,5$ und der Besetzung zu $SOF = 0,5$. Anschließend erfolgte die simultane Verfeinerung alle Parameter mit Ausnahme des B-Wertes der entsprechenden Wyckoff-Position. Die Ergebnisse bzgl. einer alternativen Besetzung der Wyckoff-Position 16c ist in Tabelle 25 dargestellt.

Tabelle 25: Ergebnis bzgl. einer alternativen Besetzung der Wyckoff-Position 16c

Atom	Wyck.	s.o.f.	X	Y	Z	B/ 10 ⁴ pm ²
Co8a	8a	0,819(1)	0,125000	0,125000	0,125000	0,62(2)
Co16d	16d	0,902(2)	0,500000	0,500000	0,500000	0,34(1)
O32e	32e	1,00000	0,26208(7)	0,26208(7)	0,26208(7)	0,38(4)
Co16c	16c	0,0032(3)	0,000000	0,000000	0,000000	0,50000
R (Profil) / %:		0,77				
R (Bragg) / %:		0,20				

Tabelle 25 ist somit zu entnehmen, dass eine zusätzliche alternative Besetzung der Position 16c prinzipiell in Betracht kommt, der Hauptgrund der Intensitätsmodulation jedoch eindeutig in einer Unterbesetzung der Positionen 8a und 16d zu finden ist. Tabelle 26 fasst die Ergebnisse bzgl. einer möglichen alternativen Besetzung der Wyckoff-Position 48f zusammen.

Tabelle 26: Ergebnis bzgl. einer alternativen Besetzung der Wyckoff-Position 48f

Atom	Wyck.	s.o.f.	X	y	Z	B/ 10 ⁴ pm ²
Co8a	8a	0,819(1)	0,125000	0,125000	0,125000	0,64(2)
Co16d	16d	0,900(2)	0,500000	0,500000	0,500000	0,33(1)
O32e	32e	1,000000	0,26275(9)	0,26275(9)	0,26275(9)	0,30(4)
Co48f	48f	“-0,0041(2)”	0,500000	0,125000	0,125000	0,500000
R (Profil) / %:		0,76				
R (Bragg) / %:		0,12				

Es erfolgt somit keinerlei Besetzung der Position 48f. Analoge Ergebnisse für die Besetzung der alternativen Besetzung der einzelnen Wyckoff-Positionen 16c und 48f werden bei einer simultanen Verfeinerung der beiden Positionen erhalten (vgl. Tabelle 27)

Tabelle 27: Ergebnis bzgl. einer alternativen Besetzung der Wyckoff-Positionen 16c und 48f

Atom	Wyck.	s.o.f.	X	y	Z	B/ 10 ⁴ pm ²
Co8a	8a	0,816(1)	0,125000	0,125000	0,125000	0,62(2)
Co16d	16d	0,899(2)	0,500000	0,500000	0,500000	0,36(1)
O32e	32e	1,000000	0,26282(9)	0,26282(9)	0,26282(9)	0,37(4)
Co16c	16c	0,0034(3)	0,000000	0,000000	0,000000	0,500000
Co48f	48f	“-0,0042(2)”	0,500000	0,125000	0,125000	0,500000
R (Profil) / %:		0,75				
R (Bragg) / %:		0,12				

Insofern lässt sich als Schlussfolgerung ziehen, dass das Tarascon'sche Modell die auftretende Intensitätsmodulation in unseren Proben nicht beschreibt.

5.4.3.3 Vergleich zwischen röntgenographischer und über Heliumpyknometrie ermittelten Dichte bei as-prepared Cobaltoxid-Spinell

Die über die Rietveld-Verfeinerung durch Freigabe der Besetzung an Co^{2+} und Co^{3+} erhaltene röntgenographische Dichte (vgl. Kapitel 5.4.3.1) ist in Abbildung 54 dargestellt.

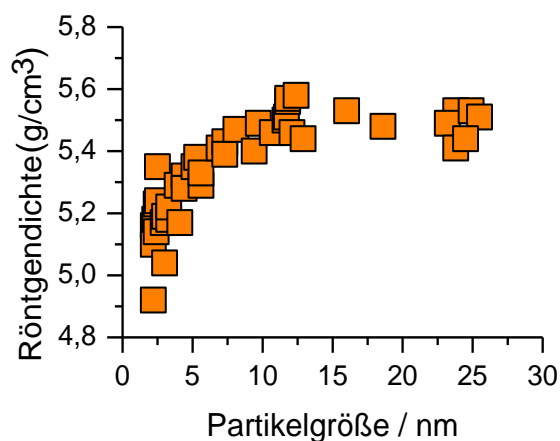


Abbildung 54: Abhängigkeit der röntgenographischen Dichte von der Partikelgröße

Da die Gültigkeit der Rietveld-Verfeinerung nur für bulk-Materialien mit einer nahezu unendlichen Anzahl an Netzebenen uneingeschränkt akzeptiert ist, wurde die über Rietveldverfeinerung ermittelte röntgenographische Dichte (vgl. Abbildung 54) mit der über Heliumpyknometrie ermittelten Dichte unter Berücksichtigung der Exzessmasse ermittelt.

Die Synthesebedingungen der Proben, die für die Dichtebestimmung herangezogen wurden sind in Tabelle 28 dargestellt.

Tabelle 28: Synthesebedingungen der Proben für die anschließende Dichtebestimmung

Probe	Co(Ac) ₂ X4H ₂ O	H ₂ O	EtOH	NH ₃ (25w%)	Rühr- Zeit	Tem- peratur	Zeit
	(g)	(mL)	(mL)	(mL)	(min)	(°C)	(h)
JEPIV269	2	100	0	10	40	78	3
JEPIV271	2	16	84	10	40	78	3
JEPIV273	4	120	0	100	80	78	3

Bei der Probe JEPI_Gesamt, die ebenfalls zur Dichtemessung herangezogen wurde, erfolgte eine Vereinigung der synthetisierten Proben aus wässriger Lösung (siehe Anhang A.3, Tabelle 47, Seite 149).

In Tabelle 29 sind die ermittelten Werte der Mischdichte, sowie ein Vergleich der Röntgendichte mit der über die Exzessmasse korrigierten Mischdichte, die so genannte

wahre Dichte dargestellt, berechnet unter der Annahme einer Dichte von 1 g/cm³ für die Exzessmasse, die hierfür substrahiert wurde.

Tabelle 29: Vergleich zwischen der wahren Dichte und der Röntgendichte in Abhängigkeit der synthetisierten Partikelgröße

Probe	Partikel- größe	Exzess- masse	Mischdichte	Wahre Dichte	Röntgen- Dichte	Abweichung Wahre Dichte Vs. Röntgendichte
	(nm)	(%)	(g/cm ³)	(g/cm ³)	(g/cm ³)	(%)
JEPIV273	24,9	4,8	1.Messung: 5,3282 2.Messung: 5,4080 (eingesetzte Masse 1.Messung: 416 mg eingesetzte Masse 2.Messung: 394 mg)	5,55	5,53	+ 0,4
JEPIV269	11,7	6,1	1.Messung: 4,9774 2.Messung: 4,9787 (eingesetzte Masse: je 490 mg)	5,24	5,51	- 4,9
JEPI_ GESAMT	~11,5	5,6	Messung: 5,045 (eingesetzte Masse: 5,87 g)	5,28	~5,50	-4,0
JEPIV271	3,9	13,0	1.Messung: 3,6193 2.Messung: 3,6187 (eingesetzte Masse: je 347 mg)	4,01	5,29	- 24,2
JS_V16 (Probe A)	2,1	25,2	Messung: 3,243 (eingesetzte Masse: 136 mg)	4,0	5,20	-23,1

Aus Tabelle 29 ist zu entnehmen, dass der Trend der Abhängigkeit der röntgenographischen Dichte von der Partikelgröße wiedergefunden wird, jedoch vor allem bei Partikelgrößen unter 10 nm Abweichungen bis zu 25 Prozent aufweisen. Dies bedeutet, dass die Dichte bei ultrafeinen Partikeln noch geringer ist als die aus Rietveldverfeinerung ermittelten. Die Dichtebestimmung an Probe JS_V16 wurde von der Firma Quantachrome von Frau Eikemann, die Dichtebestimmungen an Probe JEPIV273, JEPIV269 und JEPIV271 wurden am Max-Planck-Institut in Stuttgart von Herr Hörner durchgeführt.

Die Dichtebestimmung an Probe JEPI_Gesamt wurde selbst durchgeführt. Die Dichtebestimmung erfolgte unter Ausnutzung der bei der Oberflächenmessung exakten Erfassung des Totvolumens. Zur Überprüfung der erzielbaren Genauigkeit wurden Dichtemessungen an NaCl durchgeführt (vgl. Anhang A.3, Tabelle 48, Seite 150). Die Abweichungen von der gemessenen Dichte von der Röntgendichten betragen zwischen 0,07 und 2,4%. Die bei Probe JEPI_Gesamt bestimmte wahre Dichte, unter Berücksichtigung der Überschussmasse, zeigt unter analogen Messbedingungen eine Abweichung von der Dichte von bulk Co₃O₄ von 13,6% und ist somit außerhalb des messtechnisch bedingten Fehlers.

5.4.3.4 Veränderung der Dichte bei thermischer Nachbehandlung

Die Veränderung des Besetzungsfaktors an Co^{2+} und Co^{3+} und somit der röntgenographischen Dichte unterschiedlicher Startpartikelgrößen bei isochroner thermischer Nachbehandlung (1h) im Temperaturbereich $250^\circ\text{C} \leq T \leq 500^\circ\text{C}$ ist in Abbildung 55 dargestellt.

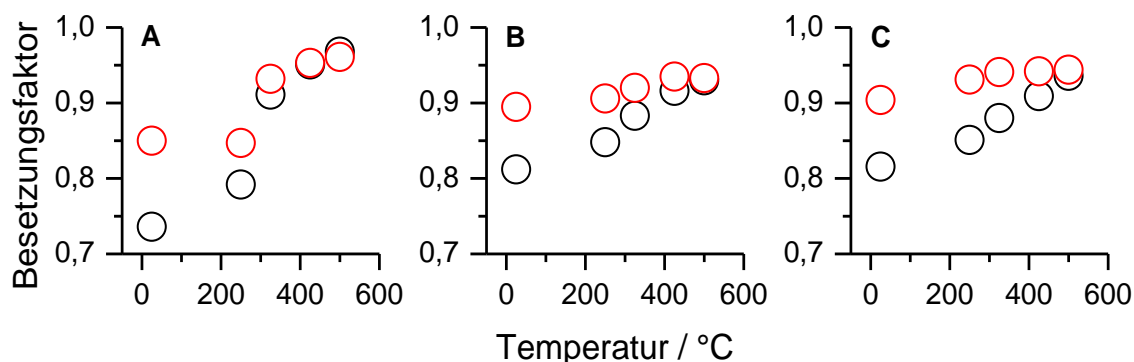


Abbildung 55: Veränderung des Besetzungsfaktor an Co^{2+} (schwarz) und Co^{3+} (rot) bei isochroner thermischer Behandlung (1h) ausgehend von **A** 2,7nm (Probe JSV7, 85vol%EtOH, 2,8w% NH_3), **B** 10,7nm (ProbeJSV21, 0vol%EtOH, 2,3w% NH_3) und **C** 23,2 nm (Probe JSV22, 0vol%EtOH, 11,4w% NH_3)

Die thermische Behandlung wurde so durchgeführt, dass jeweils ein Teil der Ausgangssubstanz (zum Beispiel Probe JSV7 - ProbeA) in ein Reagenzglas überführt und für eine Stunde in einen Aluminiumblock mit Bohrungen gebracht wurde, der bereits auf die entsprechende Temperatur vorgeheizt wurde. Nach einer Stunde wurde die Probe aus dem Aluminiumblock entnommen und auf natürlichem Wege auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Anschließend erfolgte jeweils die Aufnahme des Röntgenpulverdiffraktogramms. Aus Abbildung 55 lässt sich entnehmen, dass es unabhängig von der Startpartikelgröße bei isochroner thermischer Behandlung jeweils zu einem Anstieg der Besetzung an Co^{2+} und Co^{3+} kommt, wobei der Anstieg umso größer ist, je höher die vorherrschende Temperatur war. Die erhaltenen numerischen Daten der Rietveld-Verfeinerung, zusammen mit den erhaltenen Partikelgrößen, sind im Anhang A.3 (Tabelle 49, Seite 151) dargestellt.

Die Zunahme der Dichte bei thermischer Nachbehandlung wurde nicht nur über die Rietveld-Verfeinerung, sondern auch über die Messung der Realdichte mit Helium wiedergefunden. Die von der Firma Quantachrome gemessenen Dichten von Cobaltoxid Spinell as-prepared (Probe A) und Cobaltoxid Spinell annealed (Probe B) sind in Tabelle 30 dargestellt.

Tabelle 30: gemessene Dichten für Cobaltoxid Spinell as-prepared und Cobaltoxid Spinell annealed

	Volumen	Masse	Gemessene Dichte	Röntgendichte
	[cm ³]	[g]	[g/cm ³]	[g/cm ³]
Probe A (Probe JSV16) (90vol%EtOH, 2,8w%NH ₃)	0,0421	0,13654	3,24	
Probe B (Probe JSV18 + 1h 500°C) (JSV18 = 87,3vol%EtOH, 2,8w%NH ₃)	0,0129	0,07734	6,00	5,76

Insofern werden von demselben Institut Dichten an nanokristallinem Cobaltoxid-Spinell zwischen 3,2 und 6 g/cm³ gefunden. Probe A entspricht hierbei nicht der Realdichte, da bei ultrafeinen Partikeln die Überschussmasse berücksichtigt werden muss, wie in Kapitel 5.4.3.3 bereits erläutert wurde.

Die erhaltene Dichtezunahme bei thermischer Nachbehandlung wurde auch noch einmal eigenständig über das bei der Oberflächenmessung ermittelbare Totvolumen mit Helium bestimmt (vgl. Tabelle 31).

Tabelle 31: Zunahme der Dichte bei thermischer Nachbehandlung

Probe	Partikelgröße	Eingesetzte Masse	Gemessene Dichte
	(nm)	(g)	(g/cm ³)
JEPI_GESAMT (Röntgendichte = ~5,50 g/cm ³) + 2h 500°C	~11,5	5,51	5,90

Wie aus Tabelle 31 zu entnehmen ist, wurde auch ausgehend von ca. 12 nm großen Partikeln bei thermischer Nachbehandlung eine Zunahme der Realdichte beobachtet.

Zur einfachen Detektion einer möglichen Besetzungsvariation anhand eines Röntgenpulverdiffraktogramms wurde eine numerische Simulation bezüglich der Änderung der Intensitätsflächenverhältnisse der einzelnen hkl-Reflexe in einem Bereich von 10 bis 85° durchgeführt. In Abbildung 56 ist die Veränderung des Flächenverhältnis der einzelnen hkl-Reflexe bei einer gleichzeitigen Unterbesetzung an Co1 und Co2, einer lediglich einseitigen Unterbesetzung der Cobaltposition und eine mit einer Veränderung des Lageparameters u einhergehende Änderung des Intensitätsflächenverhältnis dargestellt.

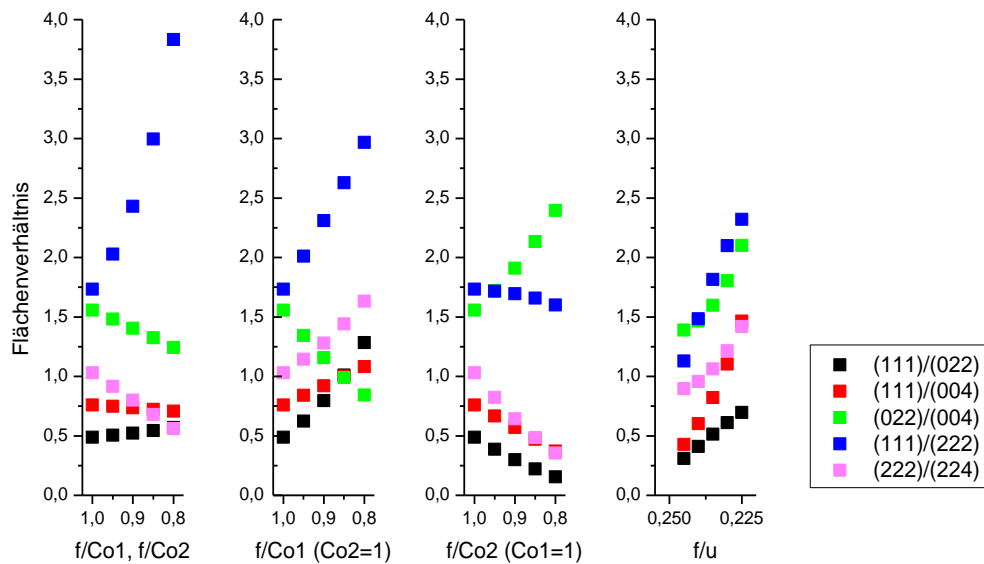


Abbildung 56: Simulation einer Besetzungsvariation und Simulation der Veränderung des Lageparameters u

Aus Abbildung 56 ist zu schließen, dass eine Unterbesetzung an Cobalt vorliegt, wenn das Intensitätsflächenverhältnis $(111)/(222) > 2,4$ und/oder das Intensitätsflächenverhältnis $(022)/(004) < 1,5$. Weiterhin beobachtet man eine stärkere Unterbesetzung von Co1 zu Co2, sofern das Intensitätsflächenverhältnis $(111)/(022) > 0,70$ und/oder das Flächenverhältnis $(022)/(004) < 1,25$.

Die bei thermischer Nachbehandlung einhergehende Intensitätsmodulation der in Abbildung 56 dargestellten Intensitätsflächenverhältnis ist für wachstumsblockierte Partikel im Anhang A.3 (Tabelle 50, Seite 152), für wachstumslabile Partikel im Anhang A.3 (Tabelle 51, Seite 153) dargestellt.

Sowohl für wachstumsblockierte, als auch für wachstumslabile Partikel wird mit zunehmender Temperatur eine Abnahme des Intensitätsflächenverhältnis $(111)/(222)$ und eine Zunahme des Intensitätsflächenverhältnis $(022)/(004)$ beobachtet. Dies bedeutet, dass eine Unterbesetzung von Cobalt in der Rietveld-Verfeinerung nicht auf Korrelationen der einzelnen Parameter zurückzuführen ist sondern sich in ganz bestimmten Intensitätsflächenverhältnissen bemerkbar macht.

5.4.3.5 Fragen der Ladungsneutralität

Die durchgeführten Rietveld-Verfeinerungen beruhen darauf, dass das Sauerstoffgitter vollbesetzt ist. Eine Unterbesetzung an Cobalt sowohl auf der Tetraeder- als auch der Oktaederposition wirft die Frage auf wie es zur Ladungsneutralität der Verbindung kommt. Mögliche Ursachen sind Co^{4+} im Spinell, ein Verhältnis größer 2:1 von Co^{3+} zu Co^{2+} , oder dass partiell O^{2-} durch OH^- ersetzt ist. Weiterhin ist auch eine Kombination dieser Effekte

denkbar. Dass es in oxidischen Materialien zum Ersatz von O^{2-} durch OH^- kommt ist zum Beispiel in MnO_2 bekannt (Ruetschi-Defekte [136]). Hier kommt es formal zum Austausch von Mn^{4+} durch je 4 Protonen, die einem Ersatz von O^{2-} durch OH^- entspricht. Dass es auch bei Spinellen zur Ausbildung von Metalldefekten kommen kann ist am Beispiel von nichtstöchiometrischem Hausmannit, „ Mn_3O_4 “, belegt. Hierbei lassen sich in Abhängigkeit der Darstellungsweise entweder Metalldefekte synthetisieren die primär durch Ersatz von O^{2-} durch OH^- [137] oder auch allein durch ein unterschiedliches Verhältnis von Mn^{3+} zu Mn^{2+} [138] hervorgerufen werden.

Auch der Namensgeber der Spinelle, $MgAl_2O_4$, zeigt unter synthetischen Bedingungen die Tendenz Metalldefekte auszubilden, die durch H^+ -Einlagerung kompensiert werden. Infrarotspektroskopisch zeigt sich dies in einer stärkeren OH-Bande bei $3343-3352\text{ cm}^{-1}$ und einer weiteren, schwächeren OH-Bande, die zudem in ein Duplett aufspaltet und deren einzelne Wellenzahlbereiche bei $3505-3517\text{ cm}^{-1}$ und $3557-3566\text{ cm}^{-1}$ liegen [139].

Unsere Proben zeigen nach Durchführung einer Fourier-Transformation ebenfalls eine OH-Bande bei ca. 3330 cm^{-1} , die dem Anschein nach zudem in ein Duplett aufspaltet, deren Wellenzahlen bei 3315 cm^{-1} und 3337 cm^{-1} liegen. Eine weitere OH-Bande bei ca. 3550 cm^{-1} wird lediglich angedeutet (vgl. Abbildung 1, Probe A).

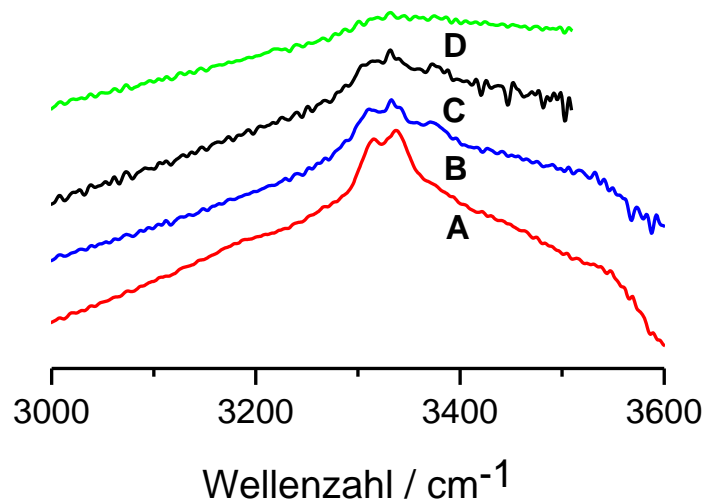


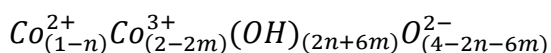
Abbildung 57: Infrarotbanden von Cobaltoxid-Spinell-Präparaten im hochenergetischen Bereich vor und nach thermischer Behandlung (je 1h). Bei Probe A erfolgte die Synthese aus wässriger Lösung (0vol%EtOH, 2,3w% NH_3 , $D = 12\text{ nm}$, Probe CLV67, 120°C Trocknung). Eine thermische Behandlung (1h) erfolgte bei Probe B bei 250°C , Probe C 325°C , Probe D 400°C

Die Intensität der Infrarotbande bei ca. 3330 cm^{-1} nimmt bei jeweils einstündiger thermischer Nachbehandlung des Ausgangsmaterials (Probe A, Probe CLV67) mit höherer Kalzinierungstemperatur ab. Das Vorhandensein der Infrarotbanden nach thermischer Nachbehandlung bei Temperaturen von 250 und 325°C macht es unwahrscheinlich, dass es

sich hierbei nicht um eine OH- sondern eine NH-Schwingung handelt. Die Abnahme der Intensität der Bande bei 3330 cm^{-1} ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass es mit zunehmender Kalzinierungstemperatur zu einem sukzessiven Übergang in stoichiometrisch zusammengesetzten Cobaltoxid-Spinell kommt.

Dass die Ladungsneutralität durch Co^{4+} erfolgt widerspricht zum einen den Metall-Sauerstoff-Bindungsabständen, die mit Bindungsabständen in tetraedrischer Koordination von $d(\text{Co}^{2+}\text{-O}) = 1,945\text{ \AA}$ bis $1,897\text{ \AA}$ und oktaedrischer Koordination von $d(\text{Co}^{3+}\text{-O}) = 1,920\text{ \AA}$ bis $1,955\text{ \AA}$ in einem für Cobaltoxid-Spinell typischen Bereich liegen, der für herkömmliches Co_3O_4 mit Co^{2+} in tetraedrischer Koordination mit $d(\text{Co}^{2+}\text{-O}) = 1,946(34)\text{ \AA}$, in oktaedrischer Koordination mit $d(\text{Co}^{3+}\text{-O}) = 1,915(18)\text{ \AA}$, angegeben wird [134]. Weiterhin widerspricht der Einbau von Co^{4+} den infrarotspektroskopischen Befunden, die sich mit abnehmender Partikelgröße und einhergehender Abnahme der Besetzung an Cobalt zu niedrigeren Wellenzahlen verschieben. Würde der Ladungsausgleich mit abnehmender Partikelgröße durch Co^{4+} erfolgen, sollte sich aufgrund eines vermehrten Einbau von Co^{4+} im Spinell die Lage der Infrarotbanden in genau die entgegengesetzte Richtung verschieben.

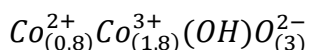
Unter der Annahme, dass der Ladungsausgleich in Cobaltoxid-Spinell durch den partiellen Ersatz von O^{2-} durch OH erfolgt lässt sich für Cobaltoxid-Spinell die folgende allgemeine Formel aufstellen:



n = Unterbesetzung Tetraederposition

m = Unterbesetzung Oktaederposition

Für die Synthese aus rein wässrigem Milieu (JEPIV210, 0vol%EtOH, 2,3w%NH₃) mit n = 0,2 und m = 0,1 erhält man:



Für den Übergang in stoichiometrisch zusammengesetzten Cobaltoxid-Spinell, Co_3O_4 , unter Wasserabspaltung, ergibt sich aus der molaren Masse $M(\text{Co}_{(0,8)}^{2+}\text{Co}_{(1,8)}^{3+}(\text{OH})\text{O}_{(3)}^{2-}) = 218,4\text{ g/mol}$ und Abspaltung von 0,5 mol H₂O ein theoretischer Massenverlust von 4,1w% (gefunden > 200°C: 3,7w%, vgl. Abbildung 49, Seite 84). Insofern ist der theoretische Massenverlust in recht guter Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert. Der geringfügig niedriger gefundene Wert kann darin begründet sein, dass die Abspaltung von strukturellem Wasser bereits bei einer Temperatur unter 200°C einsetzt.

5.5 Hochtemperaturrentgenpulverdiffraktometrie an Cobaltoxid-Spinell

5.5.1 Einfluss auf den Gitterparameter, die Besetzung von tetraedrisch und oktaedrisch koordiniertem Cobalt und den Lageparameter u des Sauerstoffs

Die Hochtemperaturmessungen wurden an der Hochtemperaturkammer HTK 1200N unter Luftatmosphäre mit Cobalt-K α -Strahlung ($\lambda = 1,790307 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Messungen erfolgten, indem die Proben mit einer Aufheizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ auf die entsprechende Zieltemperatur erhitzt wurden, eine Stunde bei dieser Temperatur belassen wurde, und anschließend die röntgenographische Messung über einen Bereich von 6 bis 155° durchgeführt wurden. Hierbei erfolgten 5 Einzelmessungen, die um die Goniometerachse mit geringen Omega-Werten gewobbelt wurden (je $0,375$). Die Schrittweite betrug $0,026^\circ$ und die Messzeit pro Schritt betrug 30 Sekunden. Die verfeinerten Parameter wurden allgemein erhalten, indem der Untergrund zunächst manuell substrahiert wurde, anschließend nacheinander die Verfeinerung des Skalenfaktors, der Nullpunktverschiebung, des Lageparameters u des Sauerstoffs, der Besetzung an Co1 und Co2, des Reflexparameters W, der Verfeinerung des Auslenkungsparameters B overall und abschließend die Verfeinerung der Reflexparameter V und U erfolgte. Für die Hochtemperaturmessungen wurden als Startwerte die verfeinerten Parameter der vorherigen Temperatur genommen. Die über die Rietveldverfeinerung erhaltenen Parameter sind zusammen mit der Probendarstellung in Tabelle 32 aufgelistet.

Tabelle 32: Verfeinerte Parameter aus der in-situ Hochtemperaturrentgenbeugung

Probe	Temperatur	Dichte	Gitter-Parameter	B _{gesamt}	SOF Co1	SOF Co2	u-Wert	D	Co1-OD (4x)	Co2-OR (6x)	R _{Profil}	R _{Bragg}
	(°C)	(g/cm ³)	(Å)	(Å ²)				(Å)	(Å)	(%)	(%)	
JEPIV270	120	5,45	8,0824(1)	0,04(2)	0,812(1)	0,892(2)	0,2422(1)	1,86	1,961	6,37	2,62	
(0vol% EtOH, 2,3w% NH ₃)	250	5,48	8,0927(2)	0,09(1)	0,838(1)	0,891(2)	0,2416(1)	1,869	1,958	3,65	1,47	
	350	5,69	8,1013(2)	0,12(1)	0,905(1)	0,935(2)	0,2415(1)	1,873	1,959	1,46	0,66	
	450	5,72	8,1079(1)	0,05(1)	0,934(1)	0,935(2)	0,2413(1)	1,877	1,959	1,51	0,97	
	550	5,72	8,1162(1)	0,07(1)	0,945(1)	0,939(2)	0,2417(1)	1,874	1,964	1,6	1,32	
	650	5,8	8,12525(9)	0,14(1)	0,964(1)	0,960(2)	0,2425(1)	1,864	1,972	1,8	1,77	
	750	5,78	8,13833(6)	0,31(1)	0,969(2)	0,960(2)	0,2437(1)	1,851	1,985	2,02	2,46	
	850	5,77	8,16441(5)	0,39(2)	0,982(2)	0,972(2)	0,2447(2)	1,842	1,999	2,14	2,57	

In Abbildung 58 erkennt man eine Zunahme des Gitterparameters mit zunehmender Temperatur. Die Zunahme des Gitterparameters erfolgt hierbei nicht monoton, sondern es erfolgt eine verstärkte Zunahme des Gitterparameters je höher die vorherrschende Temperatur ist.

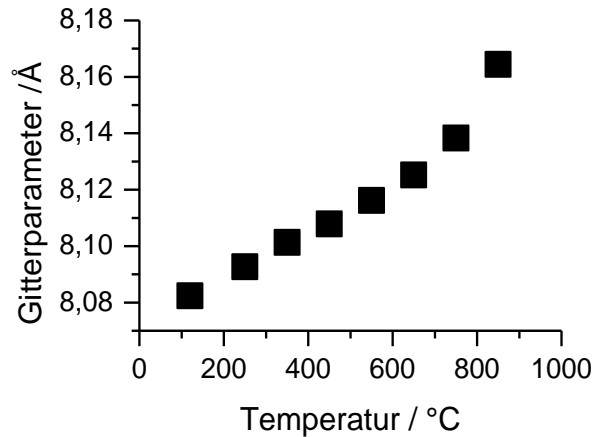


Abbildung 58: in-situ Messung des Gitterparameters in Abhängigkeit der Temperatur

Die aus Beugungsexperimenten im Temperaturbereich 120°C bis 850°C erhaltenen Gitterparameter erstreckten sich hierbei auf einen Bereich von ca. 8,08 Å bis 8,17 Å. Ein nahezu identischer Verlauf wird auch bei Hochtemperaturmessungen an bulk Co_3O_4 beobachtet [140].

In Abbildung 59 sind die aus der Rietveld-Verfeinerung erhaltenen Besetzungsfaktoren an Cobalt 1 (= Co^{2+}) und Cobalt 2 (= Co^{3+}) dargestellt. Man erkennt, dass die Besetzung an Co^{2+} , die anfänglich gegenüber Co^{3+} stärker unterbesetzt ist, mit zunehmender Temperatur schneller ansteigt, als die Besetzung an Co^{3+} und sowohl die Besetzung an Co^{2+} als auch Co^{3+} nahezu kontinuierlich ansteigt, während der stärkste Anstieg zwischen 250°C und 400°C erfolgt.

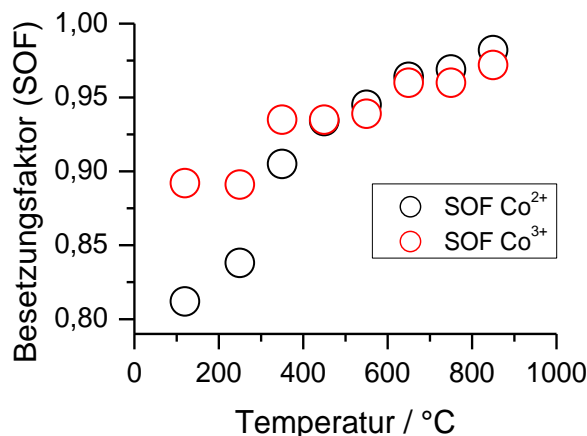


Abbildung 59: in-situ Messung des erhaltenen Besetzungsfaktors von Co^{2+} und Co^{3+} in Abhängigkeit der Temperatur

Der weitergehende Anstieg der Besetzungsfaktoren an Co^{2+} und Co^{3+} ab einer Temperatur von ca. 450°C, bei der wahrscheinlich keine Exzessmasse im Material mehr vorliegt, kann

auf einem Anstieg der Partikelgröße und einhergehender Verringerung der Korrelationen der einzelnen Parameter in der Rietveldverfeinerung begründet sein.

Die Veränderung der Lageparameters u des Sauerstoffs mit zunehmender Temperatur ist in Abbildung 60 dargestellt. Der Wert für den Lageparameter u geht im Gegensatz zu Hochtemperaturmessungen an bulk Co_3O_4 [140] durch ein Minimum.

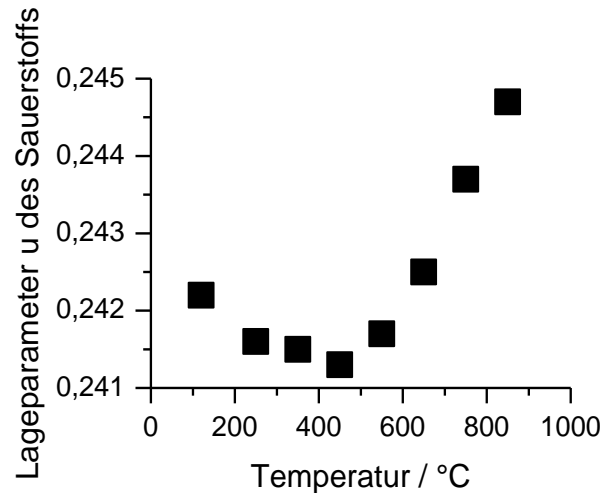


Abbildung 60: *in-situ* Messung des Lageparameters von Sauerstoffs $u(O)$ in Abhängigkeit der Temperatur

Nach einer nahezu stetigen Abnahme des Lageparameters u des Sauerstoffs bis ca. 450°C , nimmt er nachfolgend bis zu einer Temperatur von 850°C wieder zu, während die Zunahme des Wertes für den Lageparameter u bedeutend stärker ist als die vorherige Abnahme. Die Abnahme des Lageparameters u bis zu einer Temperatur von 450°C ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass Cobaltoxid-Spinell ausgehend von einer nichtstoichiometrischen Zusammensetzung bei höherer Temperatur durch sukzessive Wasserabspaltung in die stoichiometrische Zusammensetzung von Co_3O_4 übergeht. Der nachfolgende Anstieg des Lageparameters kann darauf beruhen, dass Co^{2+} in die Oktaederposition geht.

Die mit dem Gitterparameter a und dem Lageparameter u des Sauerstoffs verbundene Änderung des Co-O-Abstands für die unterschiedlich koordinierten Co-Ionen ist in Abbildung 61 gezeigt.

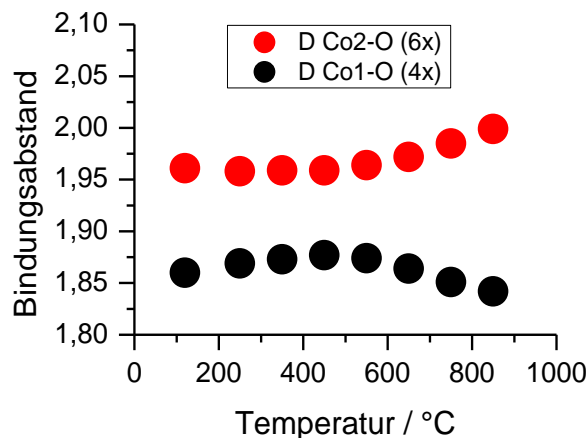


Abbildung 61: Bindungsabstände Co-O in Abhängigkeit von der Temperatur in nc-Cobaltoxid-Spinell

Die ab einer Temperatur von ca. 500°C beobachtbare Abnahme des Co-O-Abstands auf der Tetraederposition sowie der gleichzeitigen Zunahme des Co-O-Abstands auf der Oktaederposition beruht wahrscheinlich, wie von O'Neill vorgeschlagen [141], darauf, dass sich Co^{3+} -Ionen teilweise auf der Tetraederposition, Co^{2+} teilweise auf der Oktaederposition befinden. Diese Unordnung nimmt mit zunehmender Temperatur zu.

5.6 Infrarotspektroskopie

Über die Infrarotspektroskopie lassen sich amorphe Anteile im Produkt identifizieren, die über die Röntgenpulverdiffraktometrie nicht zugänglich sind. Weiterhin lassen sich aus der Lage der IR-Banden im Bereich der Gitterschwingungen von Cobaltoxid-Spinell Rückschlüsse auf die intrapartikulären Bindungskräfte ziehen.

5.6.1 Infrarotbanden von as-prepared Cobaltoxid-Spinell

Die Infrarotbanden von as-prepared Cobaltoxid Spinell (jeweils bei 60°C über Nacht sowie eine halbe Stunde bei 120°C im Trockenschrank getrocknet) sind für Partikelgrößen von 12 bis ca. 2 nm in Abbildung 62 dargestellt.

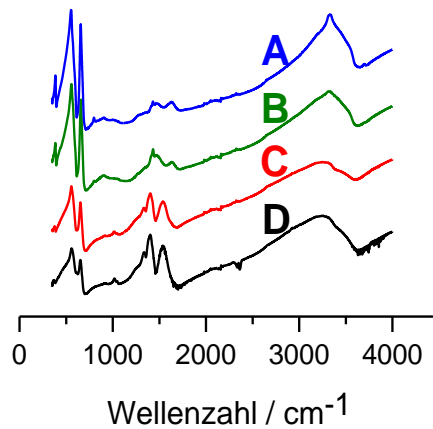


Abbildung 62: ATR-Banden von *as-prepared* Cobaltoxid-Spinell. Bei Probe A und Probe B erfolgte die Aufarbeitung ohne Aceton, bei Probe C und D mit Aceton.

Tabelle 33: Probeninformation der in Abbildung 62 dargestellten Proben

Bezeichnung	Probeninformation
Probe A	CIV67 (0vol%EtOH; 2,3w%NH ₃ , D = 12 nm)
Probe B	Br_V2 (45vol%EtOH; 2,5w%NH ₃ , D = 7 nm)
Probe C	JEPIV272(72,7vol%EtOH; 2,7w%NH ₃ , D = 3,9 nm)
Probe D	JS_V16 (90vol%EtOH; 2,8w%NH ₃ , D= 2,2 nm)

Man erkennt zum einen, dass sich die Infrarotbanden von Proben, die mit Aceton aufgearbeitet wurden (Probe C + D) von den Proben, die ohne Aceton aufgearbeitet wurden, unterscheiden, zum anderen, dass das relative Intensitätsverhältnis der Banden im Bereich zwischen 1000 und 2000cm⁻¹ im Vergleich zu den Gitterschwingungen im Bereich von 400 bis ca. 700cm⁻¹, mit abnehmender Partikelgröße zunimmt, das gleichbedeutend mit einer Zunahme der Überschussmasse ist. Die Zuordnung der Infrarotbanden ist in Tabelle 34 dargestellt.

Tabelle 34: Zuordnung der ATR-Banden [142]

Probe	Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
A + B	~385, ~555, ~655	Metall-Sauerstoff-Gitterschwingungen
	836	
	904	$\nu_{\text{sym}}\text{OCO}$
	1431	$\nu_{\text{asym}}\text{OCO}$
	1468	$\nu(\text{CO})$
	1631	OH-Deformationsschwingung
	3333	OH-Streckschwingung
C + D	~370, ~560, ~650	Metall-Sauerstoff-Gitterschwingungen
	708	
	1046	$\nu_{\text{sym}}\text{OCO}$
	1335	$\nu_{\text{asym}}\text{OCO}$
	1402	$\nu(\text{CO})$
	1536	OH-Deformationsschwingung
	3250	OH-Streckschwingung

5.6.2 Vergleich der erhaltenen Banden ausgehend von Cobaltacetat und Cobaltnitrat

Durch ATR-Messungen an nanokristallinem Cobaltoxid-Spinell einmal ausgehend von Cobaltacetat und Cobaltnitrat, die anschließend bei 60°C über Nacht getrocknet wurden, beobachtet man trotz der Verwendung von unterschiedlichen Gegenionen, ein gleiches Infrarotspektrum (vgl. Abbildung 63).

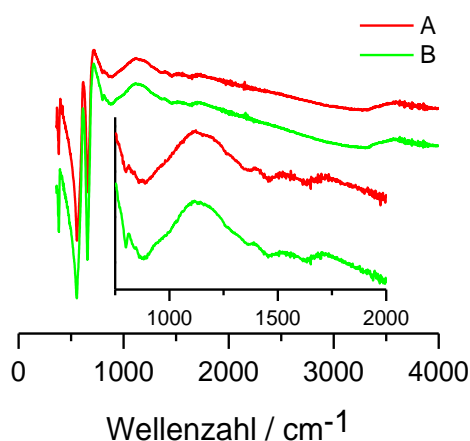


Abbildung 63: Vergleich der erhaltenen IR-Banden ausgehend von **A** Cobaltnitrat und **B** Cobaltacetat (hier gezeigt in Transmission). Die Probendarstellung erfolgte unter analogen Bedingungen. Die Synthesbedingungen sind in Tabelle 35 dargestellt.

Tabelle 35: Probeninformation der über ATR-Spektroskopie charakterisierten Proben

Bezeichnung	Art des Cobalt-Salz	Masse an Cobalt-Salz (g)	Stoffmenge an Cobalt-Salz (mmol)	H ₂ O (mL)	NH ₃ (25w%) (mL)	Rühr-Zeit (min)	Temperatur (°C)	Zeit (h)	Partikelgröße (nm)	Probe
A	Co(NO ₃) ₂ X6H ₂ O	2,338	8,0	60	50	40	78	3	35,4	JS_V15
B	Co(Ac) ₂ X4H ₂ O	2	8,0	60	50	40	78	3	23,2	JS_V22

Aus diesem Befund ist zu schließen, dass auf der Oberfläche keine Acetat- oder Nitrationen adsorbiert sind.

5.6.3 Vergleich der beobachtbaren IR-Banden im MIR- und FTIR-Bereich mittels Transmissions- und ATR-Spektroskopie

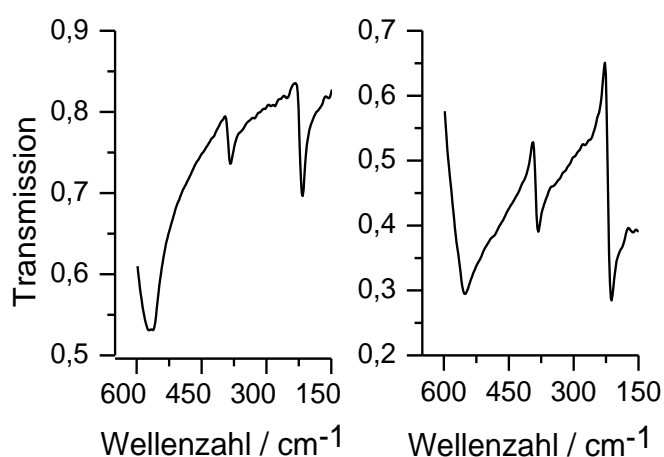


Abbildung 64: Gegenüberstellung der Infrarotbanden bei der Transmissionsmessung (links) und ATR-Messung (rechts) im FIR-Bereich

Aus Abbildung 64 ist zu entnehmen, dass man sowohl bei einer Transmissionsmessung als auch bei einer ATR-Messung mit Diamant als Reflektionselement dieselbe Anzahl an Banden beobachtet. Dies bedeutet zum einen, dass man nur die für den Spinell typischen IR-Banden beobachtet, zum anderen, dass unter den gegebenen Messbedingungen der ATR-Messung, die longitudinalen Moden nicht aufgelöst werden können.

5.6.4 Korrelation der Bandenlage von nc-Cobaltoxid-Spinell mit strukturellen Parametern

Die über die Rietveld-Verfeinerung ermittelten Gitterparameter (vgl. Kapitel 5.4.1), des Besetzungsfaktor an Co^{2+} (vgl. 5.4.3.1), sowie der Partikelgröße (vgl. Kapitel 5.2) lassen eine direkte Korrelation mit den Lagen der Infrarotbanden erkennen (vgl. Abbildung 65).

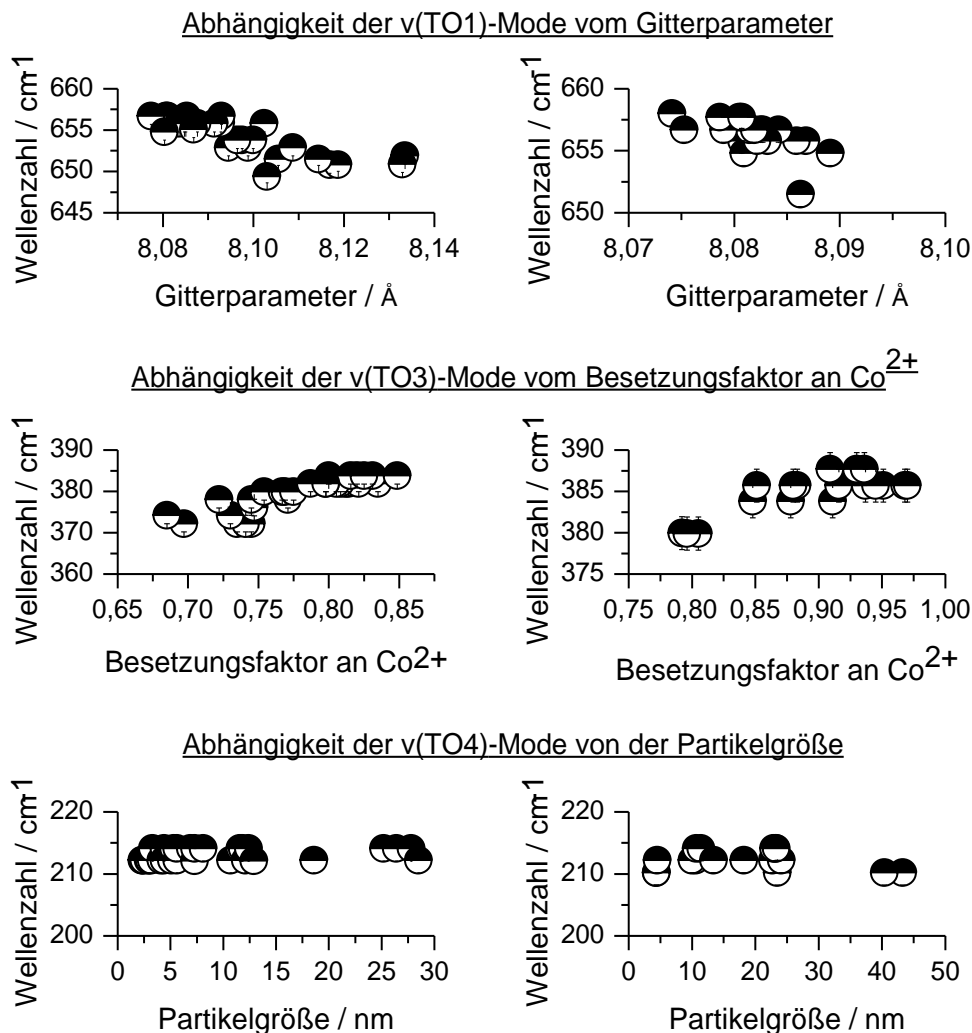


Abbildung 65: Korrelation der Bandenlage mit strukturellen Parametern, aufgeschlüsselt in Cobaltoxid-Spinell as prepared (links) und Cobaltoxid-Spinell annealed (rechts)

So beobachtete man eine lineare Abhängigkeit der energiereichsten transversalen Mode vom Gitterparameter, sowie eine lineare Abhängigkeit der $\nu(\text{TO3})$ -Mode vom Besetzungsfaktor. Bei der $\nu(\text{TO4})$ -Mode beobachtet man eine negative Korrelation mit der Partikelgröße, sie bleibt trotz einer Veränderung der Partikelgröße über die gesamte Mesoskala (2 bis 50 nm) mehr oder weniger unverändert. Die Zuordnung der einzelnen Banden erfolgte hierbei unabhängig davon, ob die Probe aus Lösung, oder thermisch nachbehandelt wurde. Die numerischen Werte der erhaltenen Rietveld-Verfeinerungen

zusammen mit der absoluten Lage der Infrarotbanden sind für as-prepared Cobaltoxid-Spinell im Anhang A.4 (Tabelle 52, Seite 154), für thermisch nachbehandelte Proben Anhang A.4 (Tabelle 53, Seite 155) dargestellt.

5.6.5 Trends in den Absolutwerten der Peakintensitäten von nc-Cobaltoxid-Spinell

Die über die ATR-Spektroskopie charakterisierten Proben sind exemplarisch für 4 unterschiedliche Partikelgrößen in Abbildung 66 dargestellt.

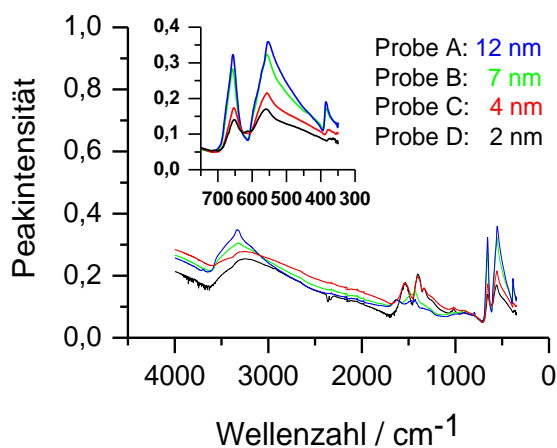


Abbildung 66: Abhängigkeit der Absolutwerte der Peakintensitäten der Metall-Sauerstoffschwingungen von der Partikelgröße

Tabelle 36: Probeninformation der in Abbildung 66 dargestellten Proben

Bezeichnung	Probeninformation
Probe A	CIV67 (0vol% EtOH; 2,3w% NH ₃ , D = 12 nm)
Probe B	Br_V2 (45vol% EtOH; 2,5w% NH ₃ , D = 7 nm)
Probe C	JEPIV272(72,7vol% EtOH; 2,7w% NH ₃ , D = 3,9 nm)
Probe D	JS_V16 (90vol% EtOH; 2,8w% NH ₃ , D= 2,2 nm)

Aus Abbildung 66 ist ersichtlich, dass die absolute Peakintensität mit sinkender Partikelgröße deutlich abnimmt. So ist die beobachtbare absolute Intensität bei 2 nm großen Partikeln nur noch weniger als halb so groß wie bei 12 nm großen Partikeln. Insofern kann die Abnahme der Peakintensität nicht mit der unterschiedlichen Excessmasse begründet werden, da diese lediglich im Bereich zwischen 5w% bei 12 nm großen Partikeln und 25w% bei 2 nm großen Partikeln variiert. Dass ein unterschiedlicher Anpressdruck oder eine unterschiedliche Probenmenge zu einer signifikanten Variation der Peakintensität führt ist unwahrscheinlich, da nachfolgende Messungen derselben Probe nur geringe Standardabweichungen zeigten.

Da die Peakintensität mit sinkender Partikelgröße abnimmt, bietet es sich für kleinere Partikel an eine größere Scananzahl zu durchlaufen.

5.7 Oberflächenmessungen

5.7.1 Einfluss des Ethanol/Wasser-Verhältnis auf die spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche ist in der heterogenen Katalyse eine zentrale Kenngröße, da sie die maximale Kontaktfläche des Gases mit dem Festkörper angibt. Je größer die Kontaktfläche desto mehr Gasmoleküle können mit dem Festkörper wechselwirken und umso wahrscheinlicher ist es, dass dies zu einer höheren katalytischen Effektivität führt.

In Abbildung 67 ist die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der durch Variation des Ethanol/Wasser-Verhältnisses erzielten mittleren Partikelgröße, sowie als Inset die theoretisch zu erwartende Oberfläche in Abhängigkeit der Partikelgröße, unter der Annahme, dass es sich um sphärische Partikel handelt und die Dichte der Dichte von bulk Co_3O_4 entspricht.

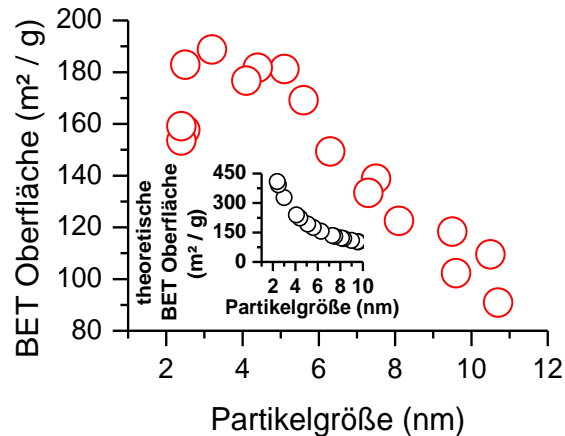


Abbildung 67: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der durch Variation des Ethanol/Wasser-Verhältnisses erzielten Partikelgröße. Im Inset ist zum Vergleich die theoretisch berechnete spezifische Oberfläche dargestellt

Abbildung 67 ist zu entnehmen, dass die BET-Oberfläche im Bereich von ca. 11 bis 4 nm nahezu linear ansteigt, dann jedoch im Bereich von ca. 4 bis 2 nm die BET-Oberfläche nicht wie theoretisch zu erwarten ansteigt, sondern gerade in diesem ultrafeinen Bereich es zu einer Abnahme der beobachtbaren spezifischen Oberfläche kommt.

Die BET-Oberfläche wurde für Partikelgrößen von 11 bis ca. 4 nm durch Anpassen des BET-Bereichs von 0,05-0,3 p/p^0 gefunden. Die Ermittlung der spezifischen Oberfläche sei exemplarisch anhand von ca. 5 nm großen Partikeln dargestellt (vgl. Abbildung 68).

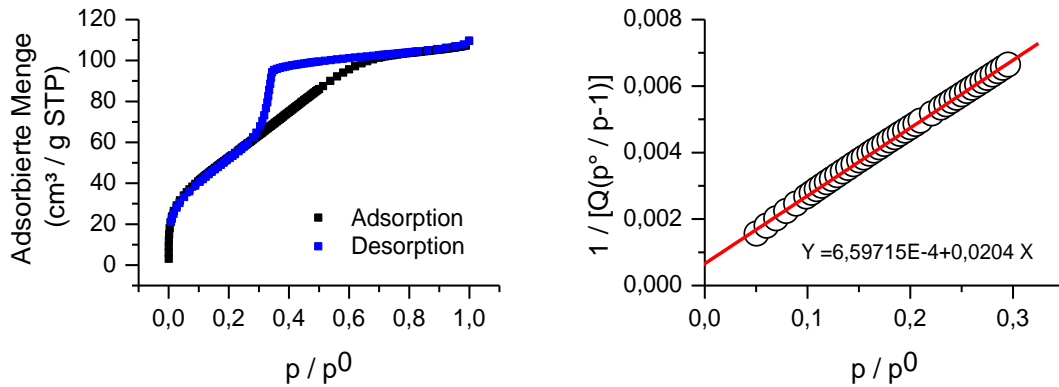


Abbildung 68: Sorptionsmessung (links) und BET-Fit (rechts) für ca. 5,1 nm große Partikel (Probe JEPIV227)

Die lineare Form der BET-Gleichung lässt sich, wie in Kapitel 3.3.4.2.1 erläutert, erhalten zu:

$$\frac{p/p^0}{Q(1 - p/p^0)} = \frac{C - 1}{Q_m C} (p/p^0) + \frac{1}{Q_m C} \quad (5.4)$$

Durch Multiplikation des linken Terms in Formel (5.4) mit $(p^0/p)/(p^0/p)$ lässt sie sich in die Form

$$\frac{1}{Q \left(\frac{p^0}{p} - 1 \right)} = \frac{C - 1}{Q_m C} (p/p^0) + \frac{1}{Q_m C} \quad (5.5)$$

überführen. Q steht hierbei für die adsorbierte Menge. Da Gleichung (5.5) die Form einer linearen Geradengleichung $y = ax + b$ aufweist, lässt sich durch Auftragung von $\frac{1}{Q \left(\frac{p^0}{p} - 1 \right)}$ gegen p/p^0 aus der Steigung und dem y-Achsenabschnitt die Werte für den Parameter C und die Monoschichtkapazität Q_m berechnen.

Die spezifische Oberfläche S [m^2/g] erhält man nun aus der Monoschichtkapazität Q_m , der Probenmasse m_s , dem Platzbedarf der Gasmoleküle a_M sowie der Avogadro-Konstanten N_A . [117]:

$$S = \frac{Q_m a_M N_A}{m_s} \quad (5.6)$$

Da es sich bei den interpartikulären Poren von Partikeln kleiner 4 nm wahrscheinlich um Mikroporen handelt, wurde hier der lineare BET-Bereich im Gegensatz zum typischen BET-Bereich von 0,05-0,3 p/p^0 , bei relativen Drücken zwischen 0,01 und 0,1 p/p^0 gefunden.

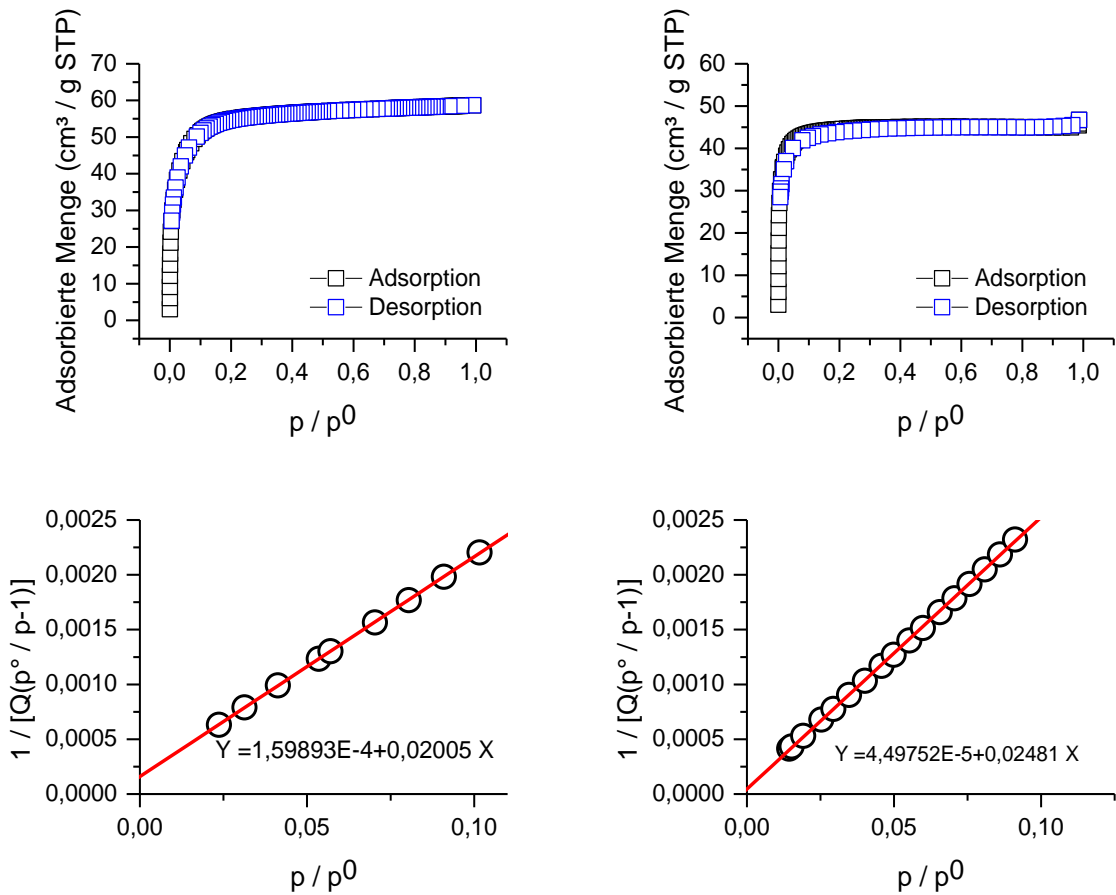


Abbildung 69: BET-Fit für ca. 3,2 nm große Partikel (Probe JSV17)

Abbildung 70: BET Fit für ca. 2,4 nm große Partikel (Probe JSV20)

Die Abnahme der Oberfläche für ultrafeine Partikel kann nicht dadurch erklärt werden, dass die Anwendbarkeit der BET-Theorie für diesen speziellen Fall aufgrund einer nichtvorhandenen Mehrschichtadsorption nicht gültig ist, da auch bei Zugrundelegung eines Langmuir-Verhaltens und somit der Annahme einer einzigen Monolage derselbe Trend beobachtet wird (vgl. Abbildung 71).

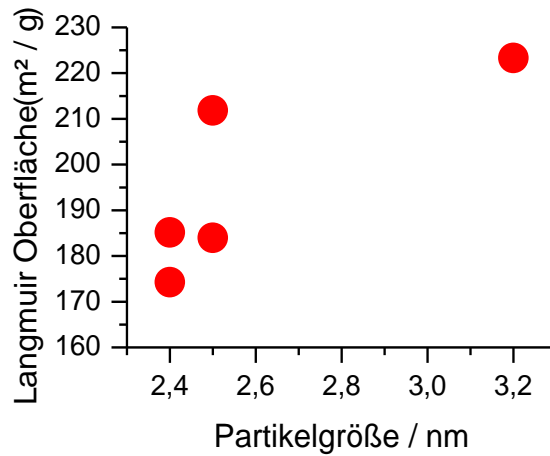


Abbildung 71: Abnahme der spezifischen Oberfläche für ultrafeine Partike (<4nm)

Die über die Fit-Gleichung ermittelte Langmuir-Oberfläche ist in Abbildung 72 und Abbildung 73 exemplarisch für 3,2 nm und 2,4 nm große Partikel dargestellt.

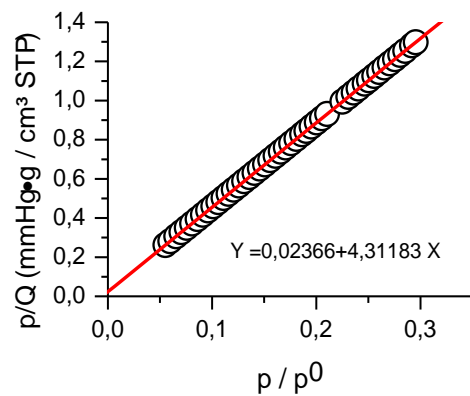
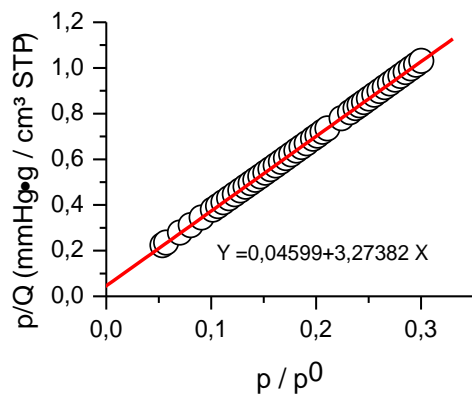


Abbildung 72: Langmuir-Fit für ca. 3,2 nm große Partikel (Probe JSV17)

Abbildung 73: Langmuir-Fit für ca. 2,4 nm große Partikel (JSV20)

Die Abnahme der spezifischen Oberfläche im ultrafeinen Bereich lässt sich somit mit dem in diesem Bereich beobachtbaren exponentiellen Anstieg der Exzessmasse erklären.

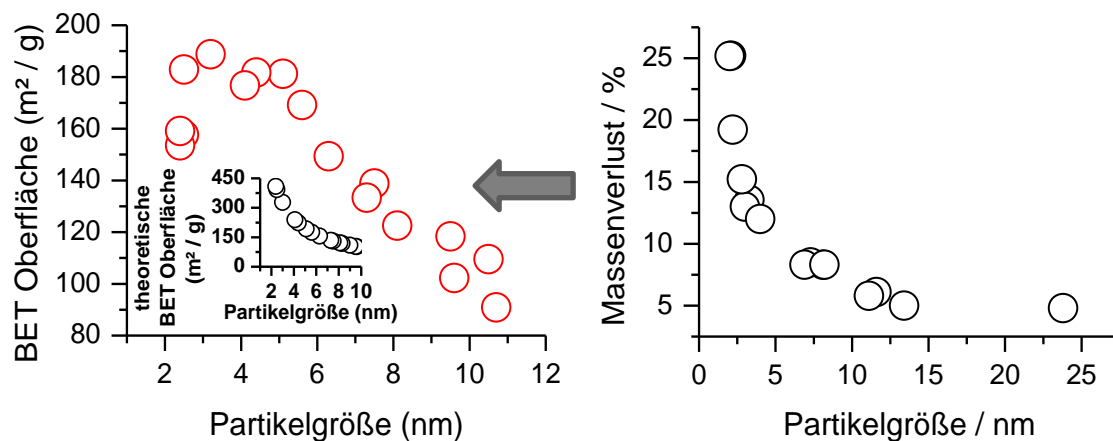


Abbildung 74: Korrelation der Abnahme der beobachtbaren spezifischen Oberfläche im ultrafeinen Bereich mit der partikelgrößenabhängigen Exzessmasse.

Im Anhang A.5 (Tabelle 54, Seite 156) sind abschließend noch einmal die genauen Synthesebedingungen, sowie die beobachteten BET-Oberflächen in Abhängigkeit der Partikelgröße numerisch aufgelistet.

5.7.2 Steuerung des Porenvolumens, der durchschnittlichen Porenweite und der Porengrößenverteilung bei Variation des Ethanol/Wasser-Verhältnisses

Neben der spezifischen Oberfläche ist für die heterogene Katalyse vor allem auch der Zugang der Gasmoleküle zur Festkörperoberfläche eine wichtige Kenngröße. Unter diesem Aspekt, wurden das Porenvolumen, die durchschnittliche Porenweite, sowie die Porengrößenverteilung bei Partikeln, die bei unterschiedlichen Ethanol/Wasser-Verhältnissen hergestellt wurden, aus den Sorptionsisothermen ermittelt.

Wie in Abbildung 75 dargestellt ist, sinkt mit abnehmender Partikelgröße das Porenvolumen im Verhältnis von ca. 1:1, halbiert sich die Partikelgröße, so halbiert sich auch das Porenvolumen.

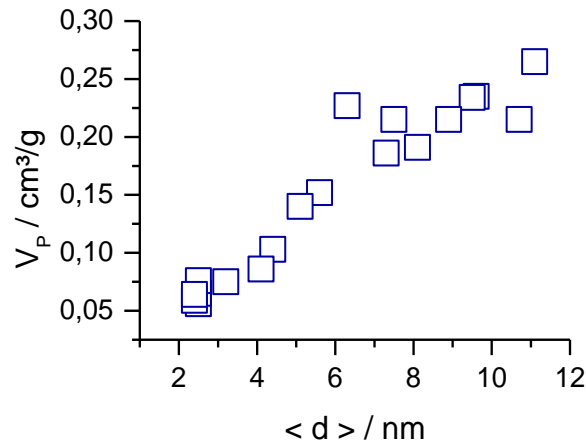


Abbildung 75: Abhängigkeit des Porenvolumens V_P von der durch Variation des Ethanol/Wasser-Verhältnisses erzielten Partikelgröße $\langle d \rangle$

Doch nicht nur das Porenvolumen, sondern auch die durchschnittliche Porenweite zeigt eine strikte Korrelation mit der Partikelgröße. In Abbildung 76 erkennt man eine lineare Abhängigkeit der durchschnittlichen Porenweite von der durch Variation des Ethanol-Wasser-Verhältnisses erzielten Partikelgröße.

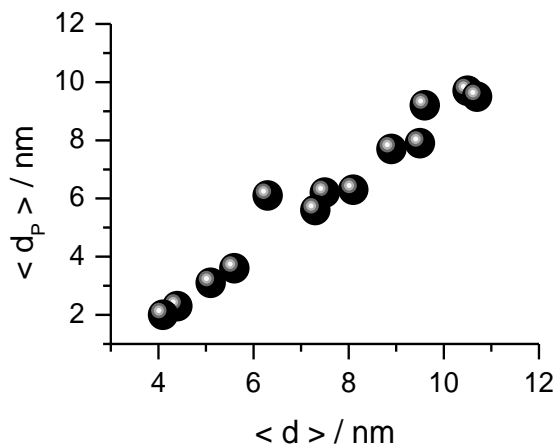


Abbildung 76: Abhängigkeit der durchschnittlichen Porenweite $\langle d_p \rangle$ von der durch Variation des Ethanol/Wasser-Verhältnis erzielten Partikelgrößen $\langle d \rangle$

Je kleiner die Partikelgröße, desto kleiner ist die durchschnittliche Porenweite. Partikelgrößen von ca. 2-3 nm wurden nicht zur Auswertung herangezogen, da sie weder durch das BJH-Modell noch über die BET-Methode hinreichend exakt bestimmbar sind. Sie wird über die BET-Methode abgeschätzt zu ca. 2 nm. Dies ist jedoch als obere Grenze zu sehen.

Die genauen Synthesebedingungen, anhand derer die Sorptionskenngrößen bestimmt wurden, sind zusammen mit den ermittelten Porenvolumina und den durchschnittlichen Porenweiten im Anhang A.5 (Tabelle 55, Seite 157) aufgelistet.

Die über die BJH-Methode erhaltene Porengrößenverteilung ist zusammen mit den Sorptionsisothermen in Abhängigkeit des Ethanolgehalts in Abbildung 77 dargestellt.

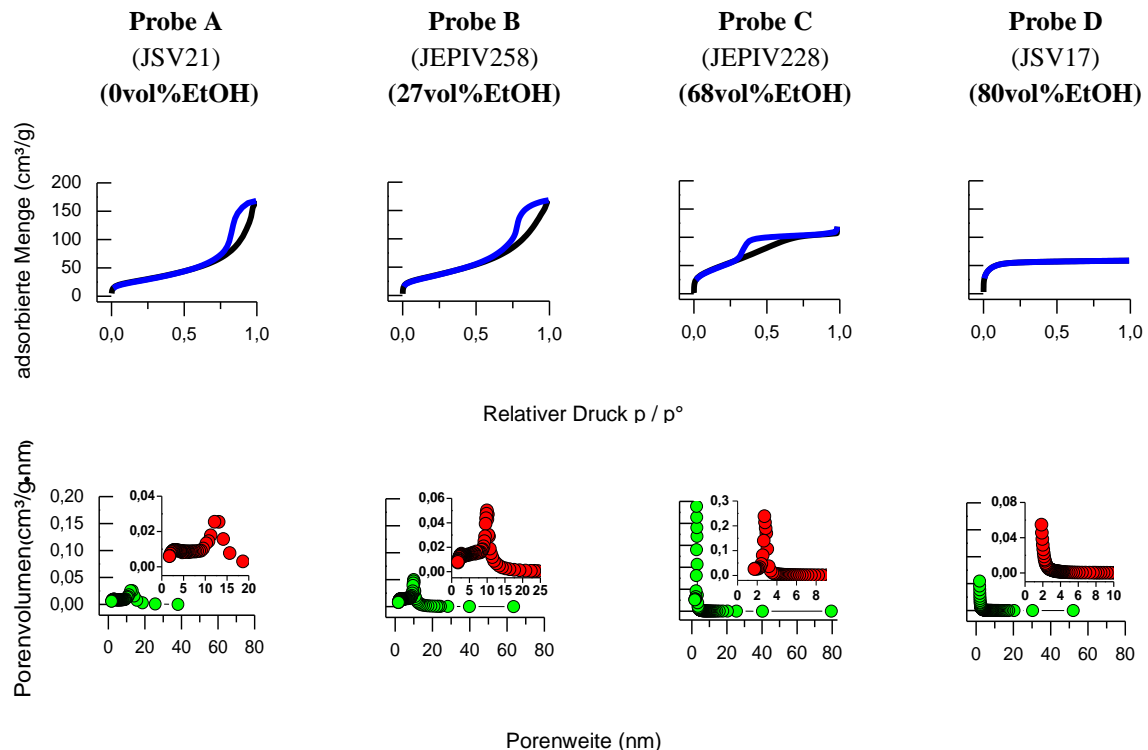


Abbildung 77: Darstellung der Sorptionsisothermen zusammen mit den erhaltenen Porengrößenverteilungen in Abhängigkeit des Ethanolgehalts in der Lösung.

Abbildung 77 legt dar, dass trotz einer Änderung der durchschnittlichen Porenweite mit zunehmendem Ethanolgehalt, die Porengrößenverteilung relativ eng bleibt. Dies bedeutet, dass das Agglomerationsverhalten der Partikel stets ähnliche Ausmaße annimmt.

5.8 Partikelwachstum aus fester Phase

5.8.1 Abhängigkeit des Partikelwachstums von der Startpartikelgröße und Korrelation mit oberflächenspezifischen Kenngrößen

Da katalytisch aktive Materialien zur weiteren Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit in der Regel bei höheren Temperaturen zum Einsatz kommen, werden die Partikel auf ein mögliches Partikelwachstum und damit einer möglichen Eigenschaftsänderung hin untersucht.

Das röntgenographisch beobachtbare Partikelwachstum in Abhängigkeit der Startpartikelgröße bei isochroner thermischer Behandlung (1h) ist in Abbildung 78 dargestellt.

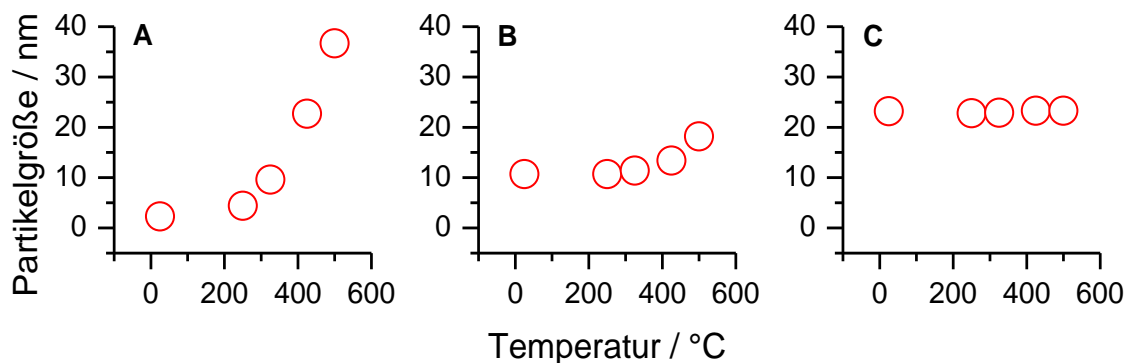


Abbildung 78: Veränderung der Partikelgröße bei isochroner thermischer Behandlung (1h) ausgehend von **A** 2,7 nm (Probe JSV7, 85vol%EtOH, 2,8w%NH₃), **B** 10,7 nm (Probe JSV21, 0vol%EtOH, 2,3w%NH₃) und **C** 23,2 nm (Probe JSV22, 0vol%EtOH, 11,4w%NH₃)

Die Durchführung des Wachstumsexperiments erfolgte, indem die Ausgangssubstanz (zum Beispiel Probe A - ProbeJSV7) jeweils mit Probenmengen, die in etwa einem Fünftel der Ausgangssubstanz entsprachen, in ein Reagenzglas überführt, und in einen auf die entsprechende Temperatur vorgeheizten Aluminiumblock mit Bohrungen gebracht wurde, und für eine Stunde bei dieser Temperatur belassen wurde. Nachfolgend wurde das Reagenzglas samt Probe aus dem Aluminiumblock entnommen und auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Die Partikelgrößenbestimmung erfolgte anschließend jeweils über die Aufnahme eines Röntgenpulverdiffraktogramms und Durchführung einer Rietveldverfeinerung. Aus Abbildung 78 ist zu entnehmen, dass sich das Partikelwachstum in Abhängigkeit der Startpartikelgröße, trotz einer jeweils sehr ähnlichen Synthese, radikal unterscheidet. So erfolgt das Partikelwachstum umso schneller, je kleiner die vorgelegte Startpartikelgröße war, während bei ca. 25 nm großen Partikeln kein Wachstum mehr beobachtet werden konnte. Zur Bestätigung dieses Befundes erfolgte eine Überprüfung der erhaltenen Partikelgrößen über die Rietveldverfeinerung sowie durch Auszählen einzelner Partikel über die Transmissionselektronenmikroskopie (vgl. Abbildung 79).

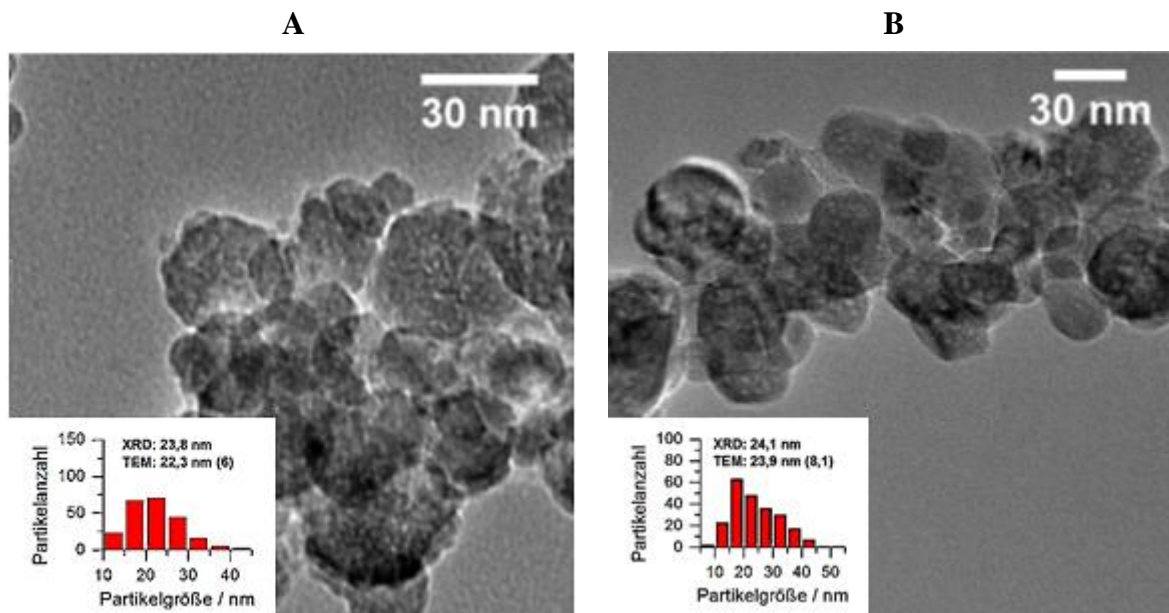


Abbildung 79: Partikelgrößen bestimmt mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie ausgehend von ca. 25 nm (Probe A – ZöV3_120C) nach isochroner thermischer Behandlung (1h) bei 425°C (Probe B – ZöV3_1h_425C). Sowohl Röntgenpulverdiffraktometrie, als auch Transmissionselektronenmikroskopie belegen eine Blockade des Partikelwachstums.

Wie aus Abbildung 79 zu entnehmen ist, beobachtet man weder über die Transmissionselektronenmikroskopie noch über die Röntgenpulverdiffraktometrie eine Zunahme der durchschnittlichen Partikelgröße.

Da es bei kleineren Partikel bei isochroner Behandlung einer Partikelgröße von 25 nm kommt, jedoch dennoch ein weiteres Partikelwachstum beobachtet wird, wurde eine vergleichende Studie durchgeführt, indem Partikel unterschiedlicher Startpartikelgröße auf dieselbe mittlere Partikelgrößen wachsen gelassen wurden um die Unterschiede, die zu einem verstärkten, beziehungsweise gehemmten Wachstum führen, aufzuklären. Zu diesem Zweck wurden Partikel mit Startpartikelgrößen zwischen 2,5 und 12 nm bei ca. 425°C ($\pm 15^\circ\text{C}$) auf eine durchschnittliche Partikelgröße von 15 nm gebracht. Anschließend erfolgte die röntgenographische, transmissionselektronische und oberflächenspezifische Charakterisierung dieser Proben zusammen mit einem Studium des Partikwachstums, indem die Proben jeweils in ein Quarzschiffchen überführt, zusammen in einen Kammerofen gebracht, innerhalb von einer Stunde auf 600°C erhitzt und anschließend 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen wurde. Nachfolgend wurde der Kammerofen geöffnet, die Proben entnommen und auf natürlichem Wege abkühlen gelassen. Es zeigte sich, dass die Partikel ein vollkommen unterschiedliches Wachstum aufweisen. So wuchsen einige Partikel lediglich um ca. 30% (von 15 auf 20 nm), andere hingegen jedoch um nahezu 400% (von 15 auf 75 nm). Das Partikelwachstum von Proben zunächst unterschiedlicher Partikelgröße, die bei 425°C durch variable Temperzeiten auf eine gleiche mittlere Partikelgröße von 15 nm gebracht und anschließend isochron bei

600°C behandelt wurden, war hierbei umso stärker, je kleiner die anfänglich dargestellte Partikelgröße aus Lösung war (vgl. Tabelle 37).

Tabelle 37: Partikelwachstum in Abhängigkeit der ursprünglichen Startpartikelgröße

	Probe JEPIV256	Probe JEPIV257	Probe JEPIV286	Probe CLV63	Probe JEPIV235	Probe CLV65
Probenhistorie						
Proben- darstellung	(0vol%EtOH, 2,3w% NH ₃)	(23vol%EtOH, 2,4w%NH ₃)	(57vol%EtOH, 2,6w%NH ₃)	(60vol%EtOH, 2,6w%NH ₃)	(73vol%EtOH, 2,7w%NH ₃)	(85vol%EtOH, 2,8w%NH ₃)
Erhaltene (Start-) Partikelgröße	12 nm	9,7 nm	6,9 nm	6,3 nm	4,1 nm	2,5 nm
Reaktionszeit bei ca. 425°C	180 min	60 min	42 min	32 min	21 min	16 min
Partikelgröße	15 nm	15 nm	15 nm	15 nm	15 nm	15 nm
Partikelwachstum ausgehend von 15 nm						
Erhaltene Partikelgröße ^{a)} nach 2h 600°C	20,9 nm	33,9 nm	38,5 nm	53,6 nm	59,4 nm	72,9 nm
a) über XRD						

Zum Studium der erhaltenen Partikelgrößenverteilungen, sowie zur Überprüfung der erhaltenen Partikelgrößen aus der Röntgenpulverdiffraktometrie, wurden exemplarisch an jeweils 3 Proben der Ausgangspartikelgröße von 15 nm mit den erhaltenen Partikelgrößen bei isochroner Behandlung bei 600°C durchgeführt (vgl. Abbildung 80).

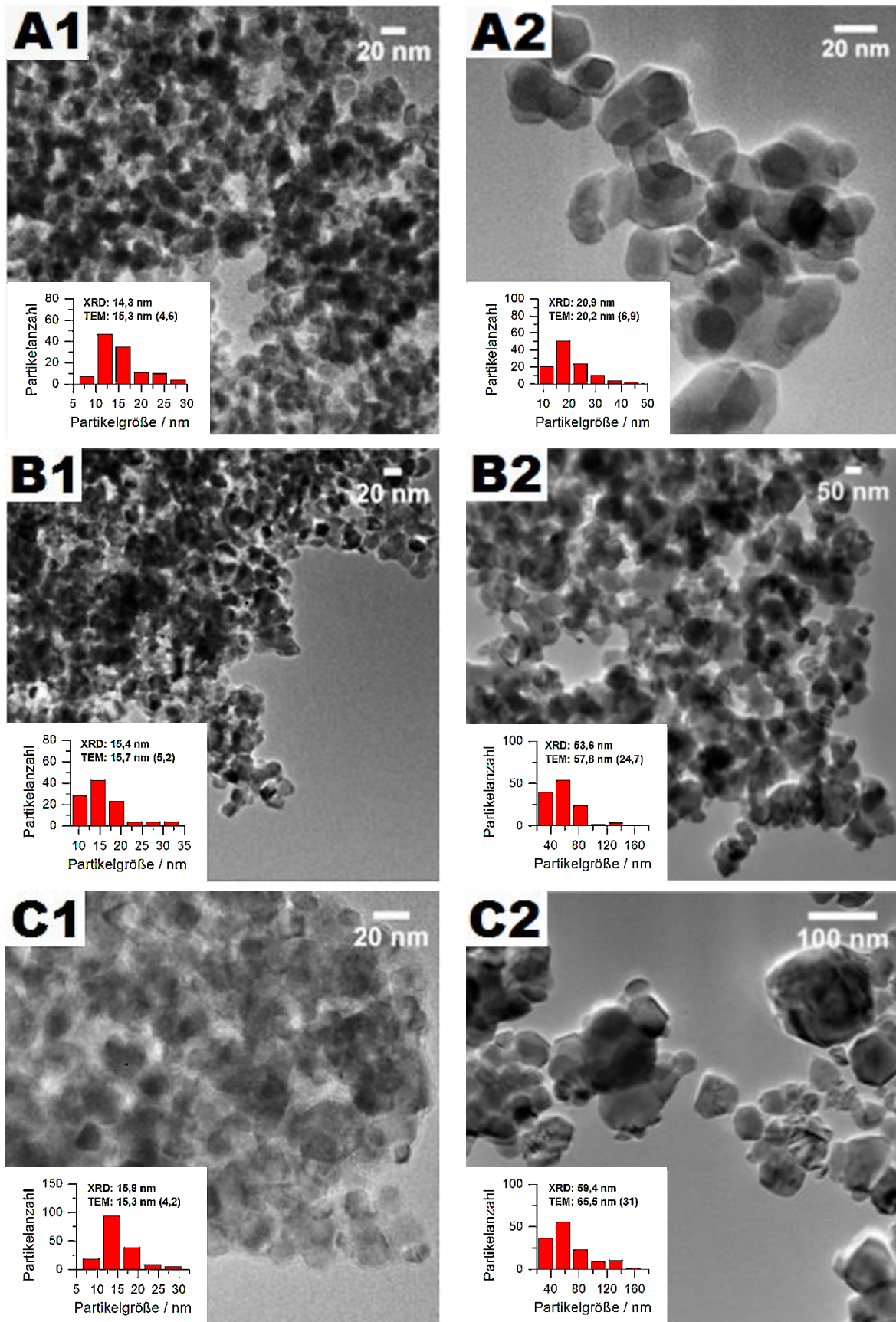


Abbildung 80: Partikelwachstum von Proben vergleichbarer Startpartikelgröße, Ziffer 1, sowie erhaltene Partikelgröße bei isochroner thermischer Behandlung bei 600°C, Ziffer 2. Bei Probe A1 (JEPiV256b) erfolgte die Darstellung ausgehend von 12 nm, bei Probe B1 (CLV63b) ausgehend von 6,3 nm und bei Probe C1 (JEPiV235b) ausgehend von 4 nm großen Partikeln.

Bei allen Proben mit der Ausgangspartikelgröße von 15 nm in Abbildung 80 wird eine log-normal-Verteilung, d.h. eine zu größeren Partikeln schwächer abfallende Verteilungsfunktion beobachtet. Weiterhin beobachtet man stets eine relativ ähnliche Partikelgrößenverteilung, wobei die Probe mit der geringsten Standardabweichung das stärkste Wachstum zeigt. Diesem Befund zufolge, scheint die Partikelgrößenverteilung nicht der entscheidende Parameter für das stark unterschiedliche Partikelwachstum zu sein.

Da bei Probe JEPiV235b und Probe CL_V65b, die jeweils bei 425°C auf 15 nm gewachsen waren, bei isochroner Behandlung bei 600°C, die erhaltene Partikelgröße über die Röntgenpulverdiffraktometrie (vgl. Tabelle 37) nicht mehr mit absoluter Genauigkeit bestimmt werden kann, wurde die erhaltene Partikelgröße der Probe CLV65b nach isochroner Behandlung bei 600°C ebenfalls transmissionselektronisch untersucht (vgl. Abbildung 81).

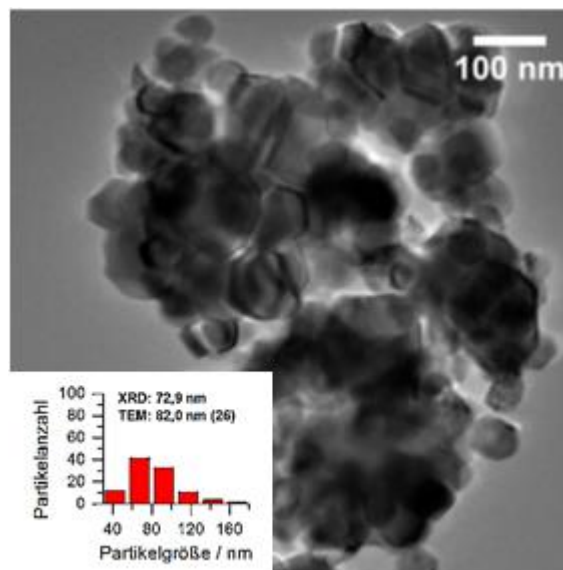


Abbildung 81: Überprüfung der erhaltenen Partikelgröße von Probe CLV65, gewachsen auf 15 nm bei 425°C, nach isochroner Behandlung bei 600°C

Wie aus Abbildung 81 zu entnehmen, beobachtet man auch über die Transmissionselektronenmikroskopie, dass das stärkste Partikelwachstum von den anfänglich kleinsten Partikeln ausgeht.

Zur Überprüfung, inwiefern strukturchemische Parameter das Partikelwachstum beeinflussen, wurden die Werte der Rietveldverfeinerungen verglichen (vgl. Tabelle 38).

Tabelle 38: Rietveldverfeinerung von ca. 15 nm großen Partikeln, dargestellt durch isotherme Behandlung bei 425°C ($\pm 15^\circ\text{C}$)

Probe	Partikel- größe	Gitter- Parameter	B Co1	B Co2	B O	SOF Co1	SOF Co2	u-Wert	R_{Profil}	R_{Bragg}
	(nm)	(Å)	(Å²)	(Å²)	(Å²)				(%)	(%)
CLV63b	15,4	8,0815(1)	0,72(2)	0,41(1)	0,58(4)	0,932(1)	0,936(2)	0,26221(8)	0,98	0,38
CLV65b	15,1	8,0819(1)	0,56(2)	0,12(1)	0,19(6)	0,930(2)	0,921(2)	0,2615(1)	1,20	1,28
JEPIV235b	15,9	8,0785(1)	0,44(2)	0,31(1)	0,07(4)	0,945(2)	0,949(2)	0,26179(8)	1,01	0,45
JEPIV256b	14,3	8,0787(1)	0,56(2)	0,40(1)	0,49(5)	0,910(2)	0,926(2)	0,26021(9)	1,06	0,34
JEPIV257b	16,1	8,0811(1)	0,36(8)	0,05(1)	0,05(4)	0,924(1)	0,924(2)	0,26134(8)	1,01	0,44
JEPIV286b	14,8	8,0811(1)	0,50(2)	0,20(1)	0,03(4)	0,944(2)	0,955(2)	0,26116(9)	1,03	0,49

Da die Strukturdaten der Proben, die durch thermische Behandlung bei 425°C auf ca. 15 nm wachsen gelassen wurden, ähnliche Werte aufwiesen, wurde eine signifikante Abhängigkeit des nachfolgenden Partikelwachstums bei 600°C von der Defektchemie ausgeschlossen. Führt man an den einzelnen Proben jedoch Sorptionsmessungen durch, so lässt sich eine Korrelation zwischen dem nachfolgenden Partikelwachstum und der einzelnen vorliegenden Porencharakteristika der Proben ableiten (vgl. Tabelle 39).

Tabelle 39: Korrelation des Partikelwachstums mit oberflächenspezifischen Kenngrößen

	Probe JEPIV256	Probe JEPIV257	Probe JEPIV286	Probe CLV63	Probe JEPIV235	Probe CLV65
Probenhistorie						
Startpartikelgröße	12 nm	9,7 nm	6,9 nm	6,3 nm	4 nm	2,5 nm
Reaktionszeit bei ca. 425°C	180 min	60 min	42 min	32 min	21 min	16 min
Partikelgröße	15 nm	15 nm	15 nm	15 nm	15 nm	15 nm
Sorptionskenngrößen						
Einzelpunkt- oberfläche	51,59 m ² /g p/p° = 0,275	38,85 m ² /g p/p° = 0,275	41,52 m ² /g p/p° = 0,275	49,54 m ² /g p/p° = 0,275	29,07 m ² /g p/p° = 0,299	20,54 m ² /g p/p° = 0,296
BET-Oberfläche	54,97 m ² /g	41,46 m ² /g	44,44 m ² /g	51,39 m ² /g	30,38 m ² /g	20,29 m ² /g
BJH Adsorption kumulative Porenoberfläche von 1,7-300 nm	63,58 m ² /g	47,18 m ² /g	51,54 m ² /g	54,53 m ² /g	35,07 m ² /g	23,99 m ² /g
BJH Desorption kumulative Porenoberfläche von 1,7- 300 nm	72,84 m ² /g	54,20 m ² /g	57,92 m ² /g	60,57 m ² /g	41,17 m ² /g	34,94 m ² /g
Einzelpunkt- porenvolumen	0,299 cm ³ /g p/p° = 0,995	0,220 cm ³ /g p/p° = 0,991	0,222 cm ³ /g p/p° = 0,990	0,203 cm ³ /g p/p° = 0,991	0,093 cm ³ /g p/p° = 0,990	0,065 cm ³ /g p/p° = 0,990
BJH Adsorption kumulative Porenvolumen von 1,7-300 nm	0,297 cm ³ /g	0,219 cm ³ /g	0,221 cm ³ /g	0,203 cm ³ /g	0,093 cm ³ /g	0,066 cm ³ /g
BJH Desorption kumulative Porenvolumen von 1,7-300 nm	0,298 cm ³ /g	0,2191cm ³ /g	0,2206cm ³ /g	0,2031cm ³ /g	0,0932cm ³ /g	0,0650cm ³ /g
Adsorption durchschnittliche Porenweite (über BET)	21,7 nm	21,3 nm	20,0 nm	15,8 nm	12,3 nm	12,8 nm
Durchschnittliche Porenweite BJH Adsorption	18,7 nm	18,6 nm	17,1 nm	14,9 nm	10,6 nm	10,9 nm
Durchschnittliche Porenweite BJH Desorption	16,3 nm	16,2 nm	15,2 nm	13,4 nm	9,1 nm	7,5 nm
Partikelwachstum						
Erhaltene Partikelgröße nach 2h 600°C	XRD 20,9 nm TEM 20,2 nm	XRD 33,9 nm	XRD 38,5 nm	XRD 53,6 nm TEM 57,8 nm	XRD 59,4 nm TEM 65,5 nm	XRD 72,9 nm TEM 82,0 nm

Wie aus Tabelle 39 zu entnehmen ist, wird bei Partikeln, die das geringste Porenvolumen sowie die geringste durchschnittliche Porenweite aufweisen, das stärkste Wachstum beobachtet, während ein direkter Zusammenhang zwischen der spezifischen Oberfläche und des Partikelwachstums nicht ableitbar ist. Ein systematischer Zusammenhang zwischen dem Partikelwachstum und der Porengrößenverteilung ist nicht erkennbar (vgl. Abbildung 82).

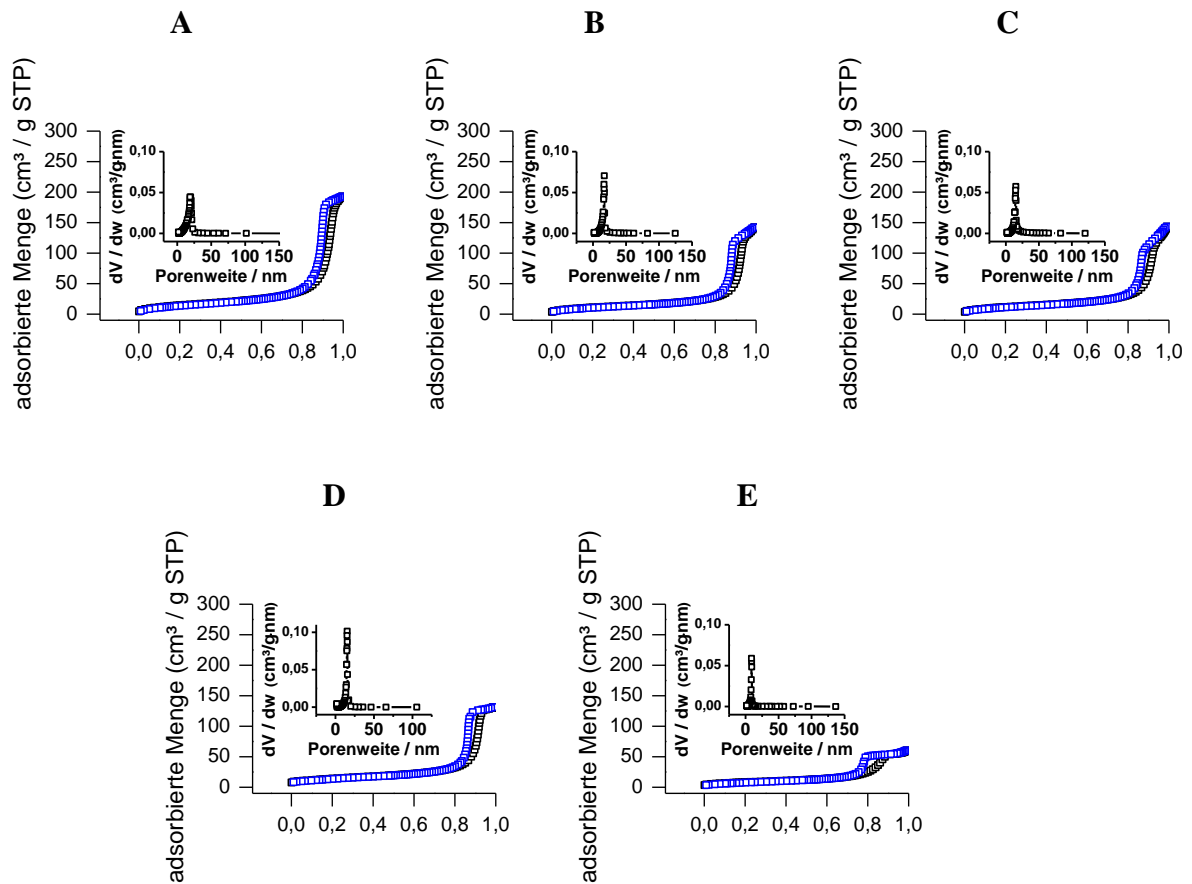


Abbildung 82: Sorptionsmessungen, der Proben, die für das anschließende Partikelwachstum herangezogen wurden. Die Adsorption ist schwarz, die Desorption blau dargestellt. Im Inset ist jeweils die Porengrößenverteilung aufgezeigt. Die Sorptionsmessungen erfolgten mit Stickstoff als Analysegas bei Temperaturen von flüssigem Stickstoff.

Tabelle 40: Probeninformation der in Abbildung 82 dargestellten Proben (Partikelgröße je 15 nm)

Bezeichnung	Probeninformation
Probe A	JEPIV256 (0vol%EtOH, 2,3w%NH ₃ + 180min 425°C)
Probe B	JEPIV257 (23vol%EtOH, 2,4w%NH ₃ + 60min 425°C)
Probe C	JEPIV286 (57vol%EtOH, 2,6w%NH ₃ + 42min 425°C)
Probe D	CLV63 (60vol%EtOH, 2,6w%NH ₃ + 32min 425°C)
Probe E	JEPIV235 (73vol%EtOH, 2,7w%NH ₃ + 21min 425°C)

Da bei Probe CLV65b aufgrund der Wechselwirkung des Analysegas mit der Probe zunächst keine Porengrößenverteilung ermittelt werden konnte, erfolgte hier die Messung anstatt mit Stickstoff mit Argon als Analysegas bei Temperaturen von flüssigem Stickstoff (vgl. Abbildung 83)

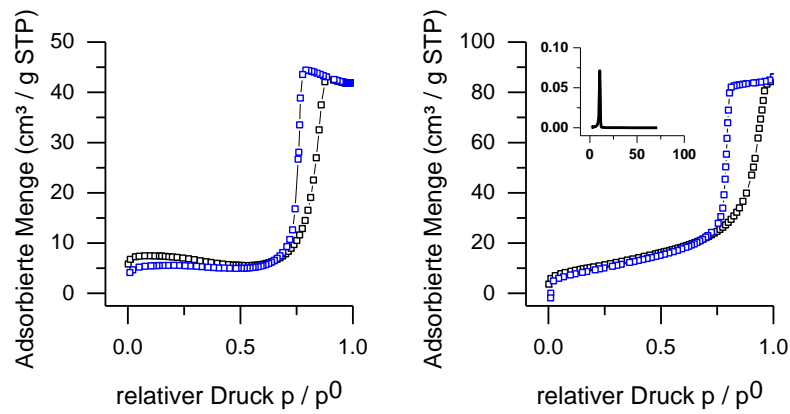


Abbildung 83: Vergleich Messung mit Stickstoff (links) und Argon (rechts) bei Probe CLV65b (85vol%EtOH, 2,8w%NH₃ + 16min 425°C) bei Temperaturen vom flüssigen Stickstoff.

Insgesamt lässt sich somit festhalten, dass das interpartikuläre Porenvolumen das Partikelwachstum maßgeblich beeinflusst. Je kleiner Porenvolumen und Porenweite sind, desto schneller wachsen Partikel gegebener Größe.

5.8.1.1 Modifizierung der Porengrößenverteilung wachstumsblockierter Partikel

Es ist davon auszugehen, dass neben der Partikelgröße auch die Porengrößenverteilung einen entscheidenden Einfluss auf die katalytische Effektivität hat, da sie direkt den Zugang des Gases zum Festkörper bestimmt. Insofern ist man bestrebt diesen Parameter gezielt zu beeinflussen.

Wachstumsblockierte Partikel, die bei erhöhter Ammoniakkonzentration dargestellt wurden (0vol%EtOH, 11,4w%NH₃) zeigten bei isochroner thermischer Behandlung eine Veränderung der Porengrößenverteilung (vgl. Abbildung 84).

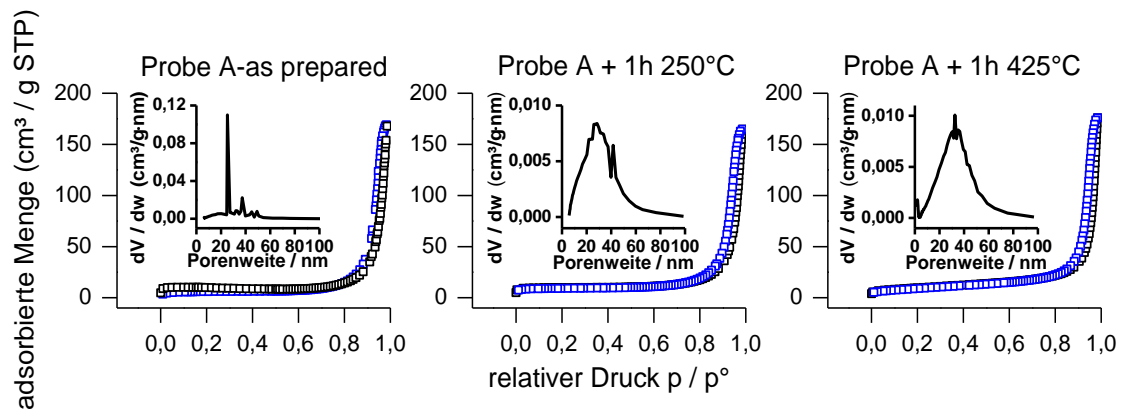


Abbildung 84: Veränderung der Porengrößenverteilung bei isochroner thermischer Behandlung (1h) von Masterprobe A (0vol%EtOH, 11,4w%NH₃, D = 23,8 nm). Die Adsorptionsmessungen sind jeweils schwarz, die Desorptionmessungen blau dargestellt. Im Inset ist jeweils die Porengrößenverteilung aufgezeigt. Die Messungen erfolgten mit Stickstoff als Analysegas bei Temperaturen von flüssigem Stickstoff.

Hierbei wurde die Porengrößenverteilung umso breiter, je höher die vorherrschende Temperatur war. Insofern lässt sich durch Ausnutzung dieses Effektes auf einfache Art und Weise die Porenstruktur und somit der Zugang der Gasmoleküle zum Festkörper steuern.

5.9 Korrelation der Partikelgröße, struktureller Parameter und antiferromagnetischer Ordnungstemperatur

Das isochrone Partikelwachstum (1h) von Partikeln unterschiedlicher Startpartikelgröße $d_s = 2,3 \text{ nm}$, $10,7 \text{ nm}$, $23,2 \text{ nm}$ unterscheidet sich deutlich, wobei die Abnahme des Partikelwachstums umso stärker ist, je größer die anfängliche Startpartikelgröße ist, bis hin zu einer kompletten Blockierung des Wachstums bei Partikeln mit einer Partikelgröße von ca. 20 nm . Strukturell beobachtet man unabhängig von der Startpartikelgröße eine Zunahme des Besetzungsfaktors an Co^{2+} und Co^{3+} . Weiterhin beobachtet man, dass sich die antiferromagnetische Ordnungstemperatur (Néel-Temperatur) trotz einer Blockade des Wachstums, bei einer Zunahme der Heiztemperatur, ändert. Die Zunahme der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur lässt sich hierbei mit einer Zunahme des Besetzungsfaktors an Co^{2+} und Co^{3+} korrelieren (vgl. Abbildung 85).

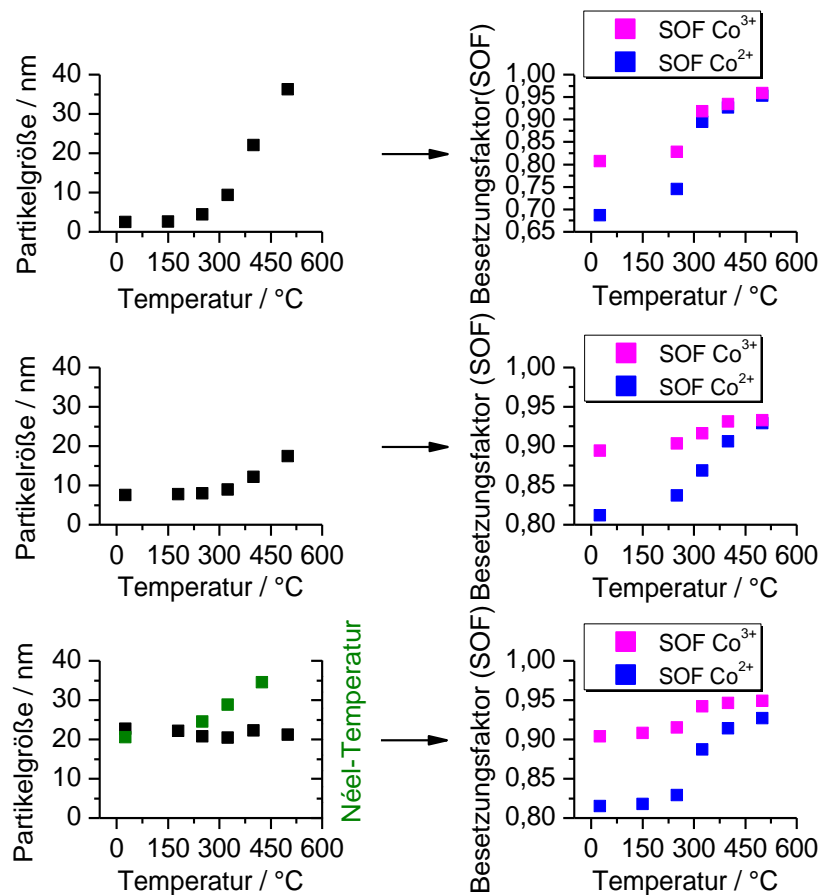


Abbildung 85: Links - isochrones Partikelwachstum(1h), ausgehend von einer durchschnittlichen Partikelgröße von 2,3nm; 10,7nm und 23,2nm. Rechts – Zunahme des Besetzungsfaktors (SOF) für 2,3nm; 10,7 nm und 23,2 nm große Partikel und daraus isochron gewachsener Cobaltoxid-Spinelle.

Die einzelnen Suszeptibilitätsmessungen bei 500 Oe sind in Abbildung 86 dargestellt und wurden zur direkten Vergleichbarkeit auf die Formeleinheit von bulk Co_3O_4 bezogen.

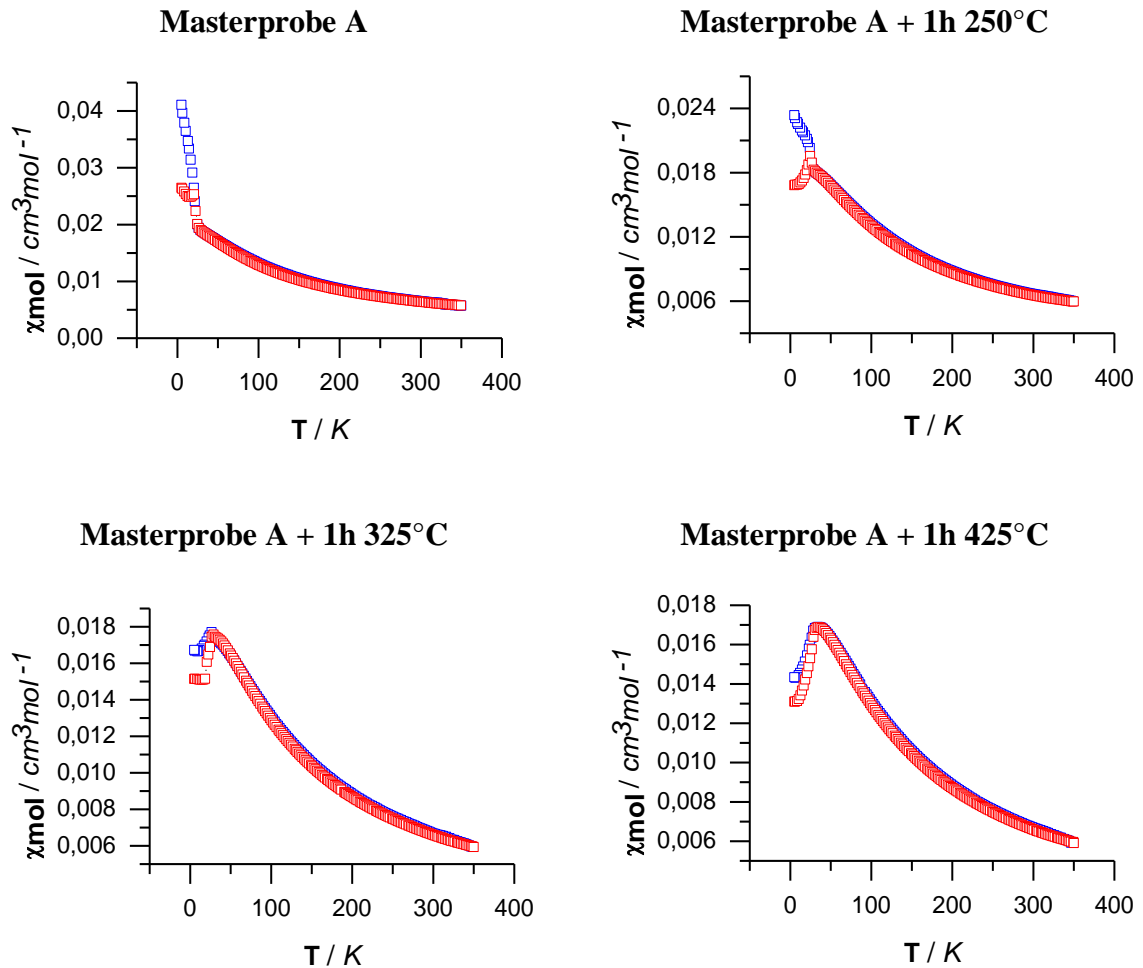


Abbildung 86: Suszeptibilitätsmessungen bei 500 Oe wachstumsblockierter Partikel, ausgehend von Masterprobe A (Probe ZöV3, 0vol%EtOH, 11,4w% NH_3 , $D = 22,3\text{nm}$) bei isochroner thermischer Behandlung (1h). Rot: Messung nachdem die Probe im Nullfeld abgekühlt wurde, blau: Messung nachdem die Probe bei Anlegen eines Feldes (500 Oe) abgekühlt wurde.

Abbildung 86 zeigt, dass die unkompenzierten magnetischen Momente bei Proben, die thermisch nachbehandelt wurden, abnehmen. Hierbei ist die Reduzierung der unkompenzierten magnetischen Momente umso größer, je höher die vorherrschende Temperatur war, bei denen die Proben getempert wurden. Die absolute Lage der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur blieb weitergehend bei allen Proben bis zu 20 000 Oe konstant.

6 Zusammenfassung

Nanokristallines Co_3O_4 ist ein Multifunktionsmaterial mit weitreichendem Anwendungspotenzial in der Technik. So kommt es derzeit in der heterogenen Katalyse, der Sensorik sowie der Energiespeicherung zum Einsatz. Da die physikalisch-chemischen Eigenschaften letztlich von der Partikelgröße, der atomaren Struktur sowie der Mikrostruktur bestimmt werden ist eine systematische Erschließung und Beeinflussung dieser Parameter essentiell für eine maßgeschneiderte Optimierung der Eigenschaften von nc- Co_3O_4 .

In der vorliegenden Arbeit erfolgt die größenselektive Darstellung durchschnittlicher mittlerer Partikelgrößen von Cobaltoxid-Spinell monomodaler Größenverteilung bis in den ultrafeinen Bereich über eine kostengünstige Synthese, ausgehend von Cobaltacetat sowie Cobaltnitrat aus einer ammoniakalischen Lösung mit variablen Anteilen an Wasser und Ethanol in der Lösung bei Zutritt von Sauerstoff und Fällung des Produkts unter einfachen Rückflussbedingungen. Der erzielbare Größenbereich durch Variation des Wasser/Ethanol- sowie des Ammoniak/Wasser-Verhältnisses beträgt zwischen 35 und 2 nm. Bei gegebener Ammoniakkonzentration in der Lösung (~2,3 w%) lässt sich ausgehend von einer 2%-igen Cobaltacetatlösung eine lineare Abhängigkeit der Partikelgröße vom Volumenanteil Ethanol in der Reaktionslösung im Bereich zwischen 11 nm (0vol% EtOH) und 2 nm (91vol% EtOH) erzielen. Dies wurde von anderen Forschern zuvor lediglich unter hydrothermalen Bedingungen beobachtet, bei der die untere Schranke der erzielbaren Partikelgröße zudem bei 3,5 nm lag. Weiterhin zeigte sich, dass sich die Partikelgröße nicht nur durch eine Variation des Ethanol/Wasser-Verhältnisses sondern auch durch eine Erhöhung der Ammoniakkonzentration in der Lösung sowie durch Austausch des Gegenions des Cobaltsalzes beeinflussen lässt. Ausgehend von der Synthese aus wässriger Lösung (0vol% EtOH, 2,3w% NH_3) erfolgt mit zunehmender Ammoniakkonzentration ein sigmoider Anstieg der Partikelgröße, der bei einer Ammoniakkonzentration von 10w% im Bereich von 25 nm in eine Sättigung übergeht. Eine weitere Steigerung der Partikelgröße bis hin zu 35 nm, gelingt durch Austausch des Gegenions des Cobaltsalzes indem die Synthese bei erhöhter Ammoniakkonzentration mit Cobaltnitrat anstelle von Cobaltacetat durchgeführt wird.

Das isochrone Partikelwachstum (1h) im Temperaturbereich von 250 bis 500 °C von Partikeln unterschiedlicher Startpartikelgröße $d_s = 2$ nm, 11 nm und 25 nm unterscheidet sich deutlich, wobei die Abnahme des Partikelwachstums umso stärker ist, je größer die anfängliche Startpartikelgröße ist, bis hin zu einer kompletten Blockierung des Wachstums bei 25 nm großen Partikeln.

Da es bei nanokristallinen Materialien aufgrund der erhöhten Oberflächenenergie zur verstärkten Adsorption von Fremdmaterial kommt, wurden thermische Analysen für Partikelgrößen von 2 bis 25 nm durchgeführt. Die gravimetrisch über Kalzinierungsmethoden sowohl ex-situ, als auch in-situ, über Differenzthermoanalysen, bestimmten Überschussmassen zeigen einen exponentiellen Zusammenhang des Massenverlustes in Abhängigkeit der Partikelgröße mit Werten zwischen 4% bei 25 nm großen Partikeln bis hin zu 25% bei 2 nm großen Partikeln. Die Zuordnung der Überschussmasse erfolgte hierbei physisorbiertem Wasser und Kohlenstoffdioxid sowie sich während der Synthese ausgehend von Ammoniumacetat bildendem Acetamid.

Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen einen exponentiellen Anstieg des Gitterparameters mit abnehmender Partikelgröße, ausgehend von 808 pm bei 12 nm großen Partikeln bis 813 pm bei 2 nm großen Partikeln. Ein exponentieller Anstieg des Gitterparameters mit abnehmender Partikelgröße sowie eine Aufweitung des Gitters für Cobaltoxid-Spinell bis über 813 pm (813,4 pm) ist in der Literatur bisher nicht beschrieben worden. Als wichtigstes Resultat der röntgenographischen Untersuchungen ist jedoch zu nennen, dass es bei Variation des Wasser/Ethanol- sowie des Ammoniak/Wasser-Verhältnisses nicht nur zu einer Änderung der Partikelgröße, sondern zu einer partikelgrößenabhängigen Intensitätsmodulation einzelner Reflexe kommt. Diese Intensitätsmodulation drückte sich in den Rietveld-Verfeinerungen in verringerten sowie unterschiedlichen Besetzungsfaktoren an Co^{2+} und Co^{3+} aus, die somit eine Reduzierung der Röntgendichte sowie die Ausbildung von Metalldefekten impliziert. Eine entropiebegünstigte, partielle Umverteilung der Cobaltatome auf weitere, in der Spinellstruktur nicht besetzte Oktaeder- und/oder Tetraederlücken, wie sie von Tarascon als alleinige Ursache der Intensitätsmodulation postuliert wurde [11], konnte für die hier beschriebenen Spinelle über Rietveldverfeinerungen und pyknometrische Dichtebestimmungen an nanokristallinen Cobaltoxid-Spinell ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zu herkömmlichem Cobaltoxid-Spinell mit einer Dichte von $6,11 \text{ g/cm}^3$ werden Röntgendichten von $5,5 \text{ g/cm}^3$ bei 25 nm großen Partikeln bis hin zu $5,1 \text{ g/cm}^3$ bei 2 nm großen Partikeln beobachtet. Dabei erfolgt eine sukzessive Abnahme der Röntgendichte mit sinkender Partikelgröße, die sich vor allem im Bereich zwischen 10 nm und 2 nm beschleunigt. Die Abnahme der Dichte mit sinkender Partikelgröße zeigte sich nicht nur über die Rietveldverfeinerung, sondern auch über pyknometrische Messungen mit Helium als Analysegas, unter Berücksichtigung der bei nanokristallinen Materialien auftretenden Überschussmassen. Die pyknometrisch bestimmten Dichten im Größenbereich von 25 bis 2 nm bestätigen den Trend der Abhängigkeit der Dichte von der Partikelgröße, jedoch weichen die über die Heliumpyknometrie ermittelten Dichten mit abnehmender Partikelgröße vermehrt zu niedrigeren Werten ab, mit einer maximalen Abweichung von 25% bei 2 nm großen Partikeln. Dies bedeutet, dass die wahre Dichte bei ultrafeinen Partikeln noch geringer ist als die über die Rietveldverfeinerung ermittelten Dichten.

Die Abnahme der Dichte beruht aller Voraussicht nach auf eine Co-defektbedingte partielle Substitution von O^{2-} durch OH^- in Cobaltoxid-Spinell, die sich in einer exponentiellen Zunahme des Gitterparameters zeigt. Weiterhin führt nicht nur die Partikelgröße, sondern auch die thermische Behandlung zu einer Variation der Dichte an nanokristallinem Cobaltoxid-Spinell. Hierbei erfolgt bei jeweils isochroner thermischer Behandlung (1h) des Ausgangsmaterials bei Temperaturen zwischen 250 und 500 °C jeweils ein Anstieg der röntgenographischen Dichte, bei der die Zunahme der röntgenographischen Dichte umso größer ist, je höher die vorherrschende Temperatur ist. Die Zunahme der Dichte bei einer thermischen Nachbehandlung wird zudem durch pyknometrische Messungen wiedergefunden.

Um die bislang unverstandenen Beziehungen zwischen Partikelgröße, strukturellen Parametern und chemischer Zusammensetzung zu studieren, wurden infrarotspektroskopische sowie magnetische Messungen durchgeführt, die ein Maß für die Stärke der intrapartikulären Bindungskräfte sind.

Eine Variation der Besetzung an Cobalt zeigt sich in den infrarotspektroskopischen Befunden in einer Verschiebung der transversalen Mode bei ca. 390 cm^{-1} um über 15 Wellenzahlen ($388 - 372\text{ cm}^{-1}$). Weiterhin beobachtet man eine lineare Abhängigkeit der energiereichsten transversalen Mode bei ca. 650 cm^{-1} vom Gitterparameter, ausgehend von 657 cm^{-1} bei 808 pm bis 650 cm^{-1} bei 813 pm.

Die mit der thermischen Behandlung einhergehende Dichteänderung wachstumsblockierter Partikel (25 nm) zeigt sich in einer Zunahme der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur, die bisher lediglich auf eine Änderung der Partikelgröße zurückgeführt wird. Eine Erhöhung der jeweils einstündigen Kalzinierungstemperatur von 250 °C auf 425 °C resultiert in einer Zunahme der Néel-Temperatur von 20 auf 35 Kelvin.

Die über Sorptionsmessungen an nanokristallinem Cobaltoxid-Spinell im Größenbereich von 11 bis 2 nm bestimmten spezifischen Oberflächen zeigen einen anomalen Verlauf. So wird die höchste spezifische Oberfläche nicht bei Partikeln mit der geringsten Partikelgröße, sondern bei etwa 3 nm großen Partikeln gefunden mit einer spezifischen Oberfläche von $190\text{ m}^2/\text{g}$. Dieser Befund konnte auf die bei ultrafeinen Partikeln beobachtbare exponentielle Zunahme der Überschussmasse zurückgeführt werden. Weiterhin zeigen die Sorptionsmessungen im Größenbereich von 11 bis 2 nm eine lineare Abhängigkeit sowohl des Porenvolumens als auch der durchschnittlichen Porenweite von der Partikelgröße mit Absolutwerten für das Porenvolumen von $0,27\text{ cm}^3/\text{g}$ bei 11 nm großen Partikeln bis zu $0,05\text{ cm}^3/\text{g}$ bei 2 nm großen Partikeln, sowie der durchschnittlichen Porenweite von 9,7 nm bei 11 nm großen Partikeln bis hin zu 2 nm bei 4 nm großen Partikeln. Eine strikte Korrelation sowohl des Porenvolumens als auch der

durchschnittlichen Porenweite mit den durch Variation des Ethanol/Wasser-Verhältnis erhaltenen Partikelgrößen konnte bisher nicht beobachtet werden.

Zudem konnte die Porengrößenverteilung und somit der Zugang der Gasmoleküle zur Festkörperoberfläche wachstumsblockierter Partikel durch einfache thermische Behandlung maßgeblich beeinflusst werden. Die Porengrößenverteilung bei isochroner thermischer Behandlung (1h) bei Temperaturen von 250 und 425 °C wird hierbei umso breiter, je höher die vorherrschende Temperatur ist.

Weiterhin wurde der Frage nachgegangen warum die Wachstumsdynamik in Abhängigkeit der Startpartikelgröße bei isochroner thermischer Behandlung (1h) bei Temperaturen zwischen 250 und 500°C selbst bei Überschreiten einer zwischenzeitlich identischen Partikelgröße vollkommen unterschiedlich ist. So beobachtet man eine komplette Blockade des Wachstums bei 25 nm großen Partikeln, während kleinere Partikel ein sukzessiv stärkeres Wachstum zeigen, Startpartikel von 2,7 nm bei einer Temperatur von 500°C (1h) gar bis zu 40 nm wachsen und somit eine Partikelgröße von 25 nm mühelos überschreiten.

Um die Ursache für das unterschiedliche Partikelwachstum in Abhängigkeit der Startpartikelgröße aufzuklären, wurden aus Lösung dargestellte Partikel unterschiedlicher Startpartikelgröße $d_s = 12$ nm, 9,7 nm, 6,9 nm, 6,3 nm, 4 nm und 2,5 nm bei einer Temperatur von 425 °C durch variable Wachstumszeiten auf eine identische mittlere Partikelgröße von 15 nm gebracht und anschließend mittels Transmissions-elektronenmikroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie und Sorptionsmessungen hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung, struktureller Aspekte sowie oberflächen-spezifischer Kenngrößen charakterisiert. Da die über die Rietveldverfeinerung ermittelten strukturellen Parameter für die Proben vergleichbare Werte aufwies konnte ein signifikanter Beitrag struktureller Parameter auf ein nachfolgendes Partikelwachstum ausgeschlossen werden. Die Partikelgrößenverteilungen der einzelnen Proben wiesen jeweils eine log-normal-Verteilung sowie eine enge Porengrößenverteilung auf. Für das interpartikuläre Porenvolumen wurden umso niedrigere Werte gefunden, je kleiner die ursprüngliche Startpartikelgröße war. Nachfolgende isochrone thermische Behandlungen bei 600°C (2h) zeigten, dass das Partikelwachstum mit dem interpartikulären Porenvolumen korrelierte: je niedriger das interpartikuläre Porenvolumen, desto stärker das Partikelwachstum. Diesen Befunden zufolge ist die Ursache der Abhängigkeit der Wachstumsdynamik von der Startpartikelgröße in dem unterschiedlichen anfänglichen Porenvolumen bei gegebener Partikelgröße zu sehen, die sich bei Überschreiten der identischen Partikelgröße aufgrund ihrer anfänglichen Unterschiede im Porenvolumen in diesem Parameter auch weiterhin unterscheiden.

Abschließend sei angemerkt, dass die vorliegende Arbeit die fundamentale Frage aufwirft, ob die allgemein beobachtbaren nanokristallinen Effekte tatsächlich primär ein Einfluss der Partikelgröße oder vielmehr ein Einfluss der mit der Partikelgröße sowie der thermischen Behandlung einhergehende Variation der chemischen Zusammensetzung ist.

7 Summary

Nanocrystalline (nc-) Co_3O_4 is a multifunctional material with a wide range of engineering applications. Currently, it is primarily used in heterogeneous catalysis, energy storage and sensoric materials. Due to the fact that the physico-chemical properties are ultimately determined by the particle size, the atomic structure as well as the microstructure, systematic investigation and control of these parameters is essential for customized optimization of the properties of nc- Co_3O_4 .

The present work focuses on the size-selective synthesis of average mean particle sizes of cobalt oxide spinel with a monomodal size distribution down to the ultrafine range using a cost-effective approach. A solution of cobalt acetate or cobalt nitrate is reacted with ammonia, air and varying proportions of water and ethanol to precipitate the product under simple reflux conditions. A size range of 35 to 2 nm is obtained by varying the water/ethanol and ammonia/water ratios. Starting with a 2% cobalt acetate solution with a given ammonia content (~2.3 wt%), a linear relationship is seen between the particle size and volume fraction of ethanol in the reaction mixture in the range from 11 nm (0vol% EtOH) to 2 nm (91vol% EtOH). Previous research groups only accomplished this under hydrothermal conditions, for which the lower limit of the achievable particle size was only 3,5 nm. It was also found that the particle size is influenced not only by varying the ethanol/water ratio but also by increasing the ammonia concentration in the solution and by exchanging the counterion of the cobalt salt. Starting from the synthesis of an aqueous solution (no EtOH, 2.3 wt% NH_3), a sigmoidal increase in particle size with increasing ammonia concentration was observed, which, at an ammonia concentration of 10 wt%, went into saturation at about 25 nm. A further increase in particle size up to 35 nm was achieved by performing the synthesis at an elevated concentration of ammonia with cobalt nitrate instead of cobalt acetate.

Isochronic grain growth (1h) in the temperature range from 250 to 500°C of particles with a different mean starting particle size, $d_s = 2$ nm, 11 nm and 25 nm, differs strongly and decreased with increasing particle size until growth was completely blocking at approximately 25 nm.

Due to increased adsorption of foreign materials on nanocrystalline compounds as a result of a higher surface energy compared to their bulk counterparts, thermal analyses of particle sizes in the range of 2 to 25 nm were performed. Gravimetric analysis of the excess mass, determined by thermal annealing up to 800°C and carried out both ex-situ and in-situ, by differential thermoanalyses, revealed an exponential relationship between mass loss and particle size with values between 4% for 25 nm particles and 25% for 2 nm particles.

The excess mass was attributed to physisorbed water, carbon dioxide and also acetamide, which was formed from ammonium acetate during the synthesis of cobalt oxide spinel.

Rietveld refinements showed an exponential increase in the lattice parameter with decreasing particle size between 808 pm for 12 nm particles and 813 pm for 2 nm particles. The exponential increase in the lattice parameter with decreasing particle size as well as the expansion of the cobalt oxide spinel lattice to about 813 pm (813.4 pm) has not been previously reported in the literature. More importantly, X-ray diffraction revealed that by performing the synthesis at different water/ethanol as well as ammonia/water ratios led to a particle size-dependent intensity variation of individual reflexes. This intensity modulation expressed itself in Rietveld refinements with reduced and different occupancy factors for Co^{2+} and Co^{3+} , which thus implies a reduction of the X-ray density and formation of metal defects. An entropically favored, partial redistribution of cobalt atoms on additional, unoccupied octahedral and/or tetrahedral sites in the spinel structure - postulated by Tarascon as the sole cause of the intensity modulation - was excluded in the case of our samples by means of Rietveld refinements as well as pycnometric density determinations of nanocrystalline cobalt oxide spinel. In contrast to conventional cobalt oxide spinel, which has a density of 6.11 g/cm³, we observed X-ray densities of 5.5 g/cm³ for 25 nm particles down to 5.1 g/cm³ for 2 nm particles. The X-ray density gradually decreased with decreasing particle and then accelerated especially in the range between 10 to 2 nm. The decrease in density with decreasing particle size is detected not only by Rietveld refinements, but also by pycnometric measurements with helium as the analysis gas and by taking account of the excess masses of nanocrystalline materials. The pycnometrically determined densities in the 25 to 2 nm range confirm the dependency of the density on the particle size, although they differ with decreasing particle size to increasingly lower values compared to X-ray densities, with a maximum deviation of 25% for 2 nm sized particles. This means that the true density of ultrafine particles is even less than the density determined by Rietveld refinement.

The decrease in density is probably due to a Co defect-related, partial substitution of O^{2-} by OH^- in the cobalt oxide spinel, which leads to an exponential increase in the lattice parameter. Furthermore, not only the particle size, but also the thermal treatment led to a variation in the density of nanocrystalline cobalt oxide spinel. Isochronic thermal treatment (1h) of precipitated cobalt oxide spinel at temperatures between 250-500°C led to a gradual increase in the X-ray density with increasing temperature. The increase in density of cobalt oxide spinel due to thermal treatment was also found in the pycnometric measurements.

The hitherto misunderstood relationships between particle size, chemical composition and structural parameters were studied by means of infrared spectroscopic and magnetic measurements, which indicate the strength of the intraparticle binding forces.

Infrared spectroscopy revealed a variation in the occupation of cobalt in the transverse mode at about 390 cm^{-1} , which shifts by more than 15 wavenumbers ($388 - 372\text{ cm}^{-1}$). We also observed a linear dependence of the most energetic transverse mode at about 650 cm^{-1} from the lattice parameter, starting from 657 cm^{-1} at 808 pm to 650 cm^{-1} at 813 pm.

The change in density due to thermal treatment of particles with blocked grain growth (25 nm) resulted in an increase in the antiferromagnetic ordering temperature, which so far is only attributed to a change in particle size. Raising the calcination temperature (1h) from 250°C to 425°C increased the Néel-temperature from 20 to 35 Kelvin.

Surface area measurements of nanocrystalline cobalt oxide spinel with particle sizes of 11 to 2 nm revealed abnormal behaviour: the highest specific surface area of $190\text{ m}^2/\text{g}$ was not found for particles having the smallest particle size, but for 3 nm particles. This finding is attributed to the observable exponential increase in the excess mass for ultrafine particles. Moreover, the sorption measurements in the size range from 11 to 2 nm showed a linear function for both the pore volume and the average pore width of the particle size, with an absolute pore volume of $0.27\text{ cm}^3/\text{g}$ for 11 nm particles down to $0.05\text{ cm}^3/\text{g}$ for 2 nm particles, and an average pore width of 9.7 nm for 11 nm particles down to 2 nm for 4 nm particles. A strict correlation between the pore volume and the average pore size with particle size, obtained by varying the ethanol/water ratio, has not been previously observed.

In addition, the pore size distribution, and thus access of gas molecules to the solid surface of particles with blocked grain growth was significantly influenced by simple thermal treatment. The pore size distribution after isochronous thermal treatment (1h) at temperatures of 250 and 425°C widened as the prevailing temperature increased.

Also investigated was the reason for the different grain growth dynamics in dependence on the starting particle size as a result of isochronic thermal treatment (1h) at temperatures between 250 and 500°C , as well as the reason for the different grain growth behaviour even for an interim period with an identical particle size. Thus, complete blocking of grain growth for 25 nm particles was observed, whereas smaller particles showed a successively higher degree of grain growth. At a temperature of 500°C (1h), starting particles with an initial size of 2.7 nm were able to reach 40 nm, thus easily exceeding a particle size of 25 nm.

To elucidate the reason for the different grain growth behaviour in dependence on the starting particle size, cobalt oxide spinel compounds with different mean starting particle sizes $d_s = 12\text{ nm}$, 9.7 nm , 6.9 nm , 6.3 nm , 4 nm und 2.5 nm were prepared from solution. They were grown at a temperature of 425°C and different growth times to produce an

identical mean particle size of 15 nm. Their particle size distribution, structural aspects and surface-specific parameters were then characterized by means of transmission electron microscopy, X-ray diffractometry and sorption measurements. Since the structural parameters derived from Rietveld refinements showed similar values, a significant contribution to subsequent grain growth from the structural parameters was excluded. Each sample showed a log-normal particle size distribution as well as a narrow pore size distribution. The results revealed that the smaller the initially starting particle size is, the smaller is the interparticle pore volume for an identical mean particle size. Subsequent isochronic thermal treatments at 600°C (2h) showed that the particle growth correlated with the interparticle volume: the lower the interparticle volume, the stronger the particle growth. According to these findings, the reason for the dependency of the grain growth dynamics on the starting particle size is attributed to the different pore volume of the initial starting particle sizes, which due to their initial differences in pore volume continues to differ with respect to this parameter even when the identical particle size is exceeded.

Finally, it should be noted that the present study raises the fundamental question of whether the generally observed nanocrystalline effects are actually a primary influence of the particle size or rather an influence of particle size and thermal treatment associated variation of the chemical composition.

8 Anhang

A.1 Steuerung der Partikelgröße

Tabelle 41: Einfluss des Ethanol/Wasser-Verhältnis auf die Partikelgröße

Co(Ac) ₂ x4H ₂ O	H ₂ O	EtOH	NH ₃ (25w%)	EtOH (Vol%)	Rühr- Zeit	Tem- peratur	Zeit	Partikel- größe	Probe
(g)	(mL)	(mL)	(mL)	(Vol%)	(min)	(°C)	(h)	(nm)	
2	100	0	10	0	40	78	3	12,9	JEPIV212
2	100	0	10	0	40	78	3	12,4	JEPIV270
2	100	0	10	0	40	78	3	12,4	JEPIV266
2	100	0	10	0	40	78	3	12,1	JEPIV211
2	100	0	10	0	40	78	3	12,0	JEPIV256
2	100	0	10	0	40	78	3	11,8	JEPIV265
2	100	0	10	0	40	78	3	11,8	JEPIV101
2	100	0	10	0	40	78	3	11,7	JEPIV269
2	100	0	10	0	40	78	3	11,6	JEPIV210
2	100	0	10	0	40	78	3	10,7	JSV21
2	100	0	10	0	40	78	3	10,5	JEPIV264
2	90	10	10	9,1	40	78	3	10,9	JEPIV208
2	75	25	10	22,7	40	78	3	9,7	JEPIV257
2	75	25	10	22,7	40	78	3	9,4	JM_040
2	72	28	10	25,5	40	78	3	9,5	JEPIV263
2	70	30	10	27,3	40	78	3	8,9	JEPIV258
2	65	35	10	31,8	40	78	3	8,1	JEPIV259
2	50	50	10	45,5	40	78	3	8,1	JEPIV229
2	50	50	10	45,5	40	78	3	7,3	JEPIV230
2	50	50	10	45,5	40	78	3	7,3	JEPIV209
2	50	50	10	45,5	40	78	3	7,3	JEPIV252
2	45	55	10	50,0	40	78	3	7,5	JM036
2	37	63	10	57,3	40	78	3	7,1	CLV61
2	37	63	10	57,3	40	78	3	6,9	JEPIV286
2	34	66	10	60,0	40	78	3	6,3	CLV63
2	25	75	10	68,2	40	78	3	5,6	JEPIV226
2	25	75	10	68,2	40	78	3	5,6	JEPIV228
2	25	75	10	68,2	40	78	3	5,3	JEPIV224
2	25	75	10	68,2	40	78	3	5,1	JEPIV227
2	20	80	10	72,7	40	78	3	4,4	JEPIV234
2	20	80	10	72,7	40	78	3	4,4	JEPIV242
2	20	80	10	72,7	40	78	3	4,4	JEPIV243
2	20	80	10	72,7	40	78	3	4,1	JEPIV235
2	20	80	10	72,7	40	78	3	3,9	JEPIV272
2	12	88	10	80,0	40	78	3	3,3	JEPIV238
2	12	88	10	80,0	40	78	3	3,3	JEPIV239
2	12	88	10	80,0	40	78	3	3,2	JSV17
2	12	88	10	80,0	40	78	3	3,0	JSV14
2	8	92	10	83,6	40	78	3	2,9	JSV12
2	7	93	10	84,5	40	78	3	2,8	CLV62
2	7	93	10	84,5	40	78	3	2,7	CLV66
2	7	93	10	84,5	40	78	3	2,5	CLV65

2	7	93	10	84,5	40	78	3	2,5	CLV64
2	7	93	10	84,5	40	78	3	2,4	JSV20
2	6	94	10	85,5	40	78	3	2,5	JSV19
2	5	95	10	86,4	40	78	3	2,7	JSV7
2	5	95	10	86,4	40	78	3	2,5	CLV60
2	4	96	10	87,3	40	78	3	2,4	JSV18
2	3	97	10	88,2	40	78	3	2,3	JSV8
2	1	99	10	90,0	40	78	3	2,2	JSV16
2	0	100	10	90,9	40	78	3	2,3	JSV6
2	0	100	10	90,9	40	78	3	2,3	JSV10
2	0	100	10	90,9	40	78	3	2,2	JEPIV206
2	0	100	10	90,9	40	78	3	2,2	JEPIV203
2	0	100	10	90,9	40	78	3	2,2	JEPIV204
2	0	100	10	90,9	40	78	3	2,1	JEPIV205
2	0	100	10	90,9	40	78	3	2,1	JEPIV216

Tabelle 42: Erzielte mittlere Partikelgrößen von Cobaltoxid-Spinell bei Erhöhung der Ammoniakkonzentration in Lösung

Nr.	Co(Ac) ₂ X4H ₂ O	H ₂ O	EtOH	NH ₃ (25w%)	Anteil NH ₃	Rühr- Zeit	Tem- peratur	Zeit	Partikel- größe	Probe
	(g)	(mL)	(mL)	(mL)	(% m/m)	(min)	(°C)	(h)	(nm)	
1	40	0	15	6,8	20	78	3	25,5	JM041	
1	35	0	20	9,1	20	78	3	24,5	JM037	
2	100	0	10	2,3	40	78	3	12,0	JEPIV256	
2	95	0	15	3,4	40	78	3	11,6	JEPIV172	
2	95	0	15	3,4	40	78	3	12,1	JEPIV173	
2	90	0	20	4,5	40	78	3	12,9	JEPIV174	
2	85	0	25	5,7	40	78	3	15,4	JEPIV233	
2	85	0	25	5,7	40	78	3	16,0	JEPIV248	
2	80	0	30	6,8	40	78	3	18,6	JEPIV232	
2	75	0	35	7,9	40	78	3	23,8	JEPIV176	
2	70	0	40	9,1	40	78	3	23,2	JEPIV169	
2	60	0	50	11,4	40	78	3	23,2	JS_V22	
2	50	0	60	13,6	40	78	3	23,8	JM_044	
4	200	0	20	2,3	80	78	3	11,4	CLV51	
4	120	0	100	11,4	80	78	3	24,9	JEPIV273	
4	120	0	100	11,4	80	78	3	23,8	ZöV3	

A.2 Rietveld-Verfeinerung von as-prepared Cobaltoxid-Spinell

Tabelle 43: Gitterparameter bei Variation des Ethanol/Wasserverhältnisses

Co(Ac) ₂ X4H ₂ O	H ₂ O	EtOH	NH ₃ (25w%)	EtOH (Vol%)	Rühr- Zeit (min)	Tem- peratur (°C)	Zeit (h)	Partikel- größe (nm)	Gitter- Parameter ^{a)} a / Å	Probe
2	100	0	10	0	40	78	3	12,9	8,0841	JEPIV212
2	100	0	10	0	40	78	3	12,4	8,0774	JEPIV270
2	100	0	10	0	40	78	3	12,4	8,0797	JEPIV266
2	100	0	10	0	40	78	3	12,1	8,0844	JEPIV211
2	100	0	10	0	40	78	3	11,8	8,085	JEPIV265
2	100	0	10	0	40	78	3	11,8	8,0829	JEPIV101
2	100	0	10	0	40	78	3	11,6	8,084	JEPIV210
2	100	0	10	0	40	78	3	10,7	8,0847	JSV21
2	100	0	10	0	40	78	3	10,5	8,0831	JEPIV264
2	75	25	10	22,7	40	78	3	9,4	8,0837	JM_040
2	65	35	10	31,8	40	78	3	8,1	8,0853	JEPIV259
2	50	50	10	45,5	40	78	3	7,3	8,0876	JEPIV230
2	50	50	10	45,5	40	78	3	7,3	8,0913	JEPIV209
2	37	63	10	57,3	40	78	3	6,9	8,0929	JEPIV286
2	25	75	10	68,2	40	78	3	5,3	8,0999	JEPIV224
2	25	75	10	68,2	40	78	3	5,6	8,0928	JEPIV226
2	25	75	10	68,2	40	78	3	5,6	8,0964	JEPIV228
2	25	75	10	68,2	40	78	3	5,1	8,0975	JEPIV227
2	20	80	10	72,7	40	78	3	4,4	8,0988	JEPIV234
2	20	80	10	72,7	40	78	3	4,1	8,1024	JEPIV235
2	12	88	10	80,0	40	78	3	3,3	8,1087	JEPIV238
2	12	88	10	80,0	40	78	3	3,3	8,1053	JEPIV239
2	12	88	10	80,0	40	78	3	3,2	8,1502	JS_V17
2	12	88	10	80,0	40	78	3	3,0	8,103	JSV14
2	8	92	10	83,6	40	78	3	2,9	8,1055	JSV12
2	7	93	10	84,5	40	78	3	2,7	8,1144	JS_V7
2	5	95	10	86,4	40	78	3	2,5	8,1169	JS_V19
2	4	96	10	87,3	40	78	3	2,4	8,1187	JSV18
2	3	97	10	88,2	40	78	3	2,3	8,1169	JSV8
2	0	100	10	90,9	40	78	3	2,3	8,1297	JSV6
2	0	100	10	90,9	40	78	3	2,3	8,1264	JSV10
2	0	100	10	90,9	40	78	3	2,2	8,1335	JEPIV206
2	0	100	10	90,9	40	78	3	2,2	8,1329	JEPIV203
2	0	100	10	90,9	40	78	3	2,2	8,1268	JEPIV204
2	0	100	10	90,9	40	78	3	2,1	8,1292	JEPIV205
2	0	100	10	90,9	40	78	3	2,1	8,1311	JEPIV216

^{a)} Standardabweichungen stets kleiner 10⁻³Å

Tabelle 44: Gitterparameter von nc-Cobaltoxid-Spinell nach isochroner thermischer Behandlung (1h) von Proben unterschiedlicher Startpartikelgröße

Co(Ac) ₂ X4H ₂ O	H ₂ O	EtOH	NH ₃ (25w%)	Rühr- Zeit	Tem- peratur	Zeit	Trocknung	Gitter- Parameter ^{a)}	Partikel- größe	Probe
(g)	(mL)	(mL)	(mL)	(min)	(°C)	(h)		a / Å	(nm)	
2	3	97	10	40	78	3	Exsikkator (Probe-AP)	8,125	2,3	JS_V8 (= Probe A)
							Probe-AP +1h 150°C	8,121	2,4	
							Probe-AP + 1h 220°C	8,104	4,0	
							Probe-AP + 1h 250°C	8,087	4,4	
							Probe-AP + 1h 325°C	8,083	9,6	
							Probe-AP + 1h 410°C	8,081	22,7	
							Probe-AP + 1h 500°C	8,081	36,7	
							Exsikkator (Probe-AP)	8,085	10,7	
Probe-AP +1h 150°C	8,086	10,6								
Probe-AP + 1h 220°C	8,084	10,8								
Probe-AP + 1h 250°C	8,082	10,7								
Probe-AP + 1h 325°C	8,082	11,4								
Probe-AP + 1h 410°C	8,081	13,4								
Probe-AP + 1h 500°C	8,079	18,2								
Exsikkator (Probe-AP)	8,091	23,2	JS_V22 (=Probe C)							
Probe-AP +1h 150°C	8,075	22,7								
Probe-AP + 1h 220°C	8,074	23,4								
Probe-AP + 1h 250°C	8,074	22,8								
Probe-AP + 1h 325°C	8,075	22,9								
Probe-AP + 1h 410°C	8,079	23,3								
Probe-AP + 1h 500°C	8,081	23,3								

^{a)} Standardabweichungen stets kleiner 10⁻³Å

Tabelle 45: Veränderung des Auslenkungsparameters in Abhängigkeit der eingesetzten Ammoniakkonzentration und erzielter Partikelgröße

Probe JEPIV212 (0vol%EtOH, 2,3w%NH₃, D = 12,9 nm)			Probe JEPIV232 (0vol%EtOH, 6,8w%NH₃, D = 18,6 nm)			Probe JS_V22 (0vol%EtOH, 11,4w%NH₃, D = 23,2 nm)			Probe JM_044 (0vol%EtOH, 13,6w%NH₃, D = 23,8 nm)			Probe JM_041 (0vol%EtOH, 6,8w%NH₃, D = 25,5 nm)		
Pos. [°2Th.]	Fläche [cts*°2Th.]	Fläche normiert	Pos. [°2Th.]	Fläche [cts*°2Th.]	Fläche normiert	Pos. [°2Th.]	Fläche [cts*°2Th.]	Fläche normiert	Pos. [°2Th.]	Fläche [cts*°2Th.]	Fläche normiert	Pos. [°2Th.]	Fläche [cts*°2Th.]	Fläche normiert
21,9698	64523	5731	21,9292	69533	7980	21,9571	83929	6644	21,9314	55427	6028	21,9792	62024	5735
36,3474	80825	7179	36,3081	75244	8635	36,3297	102343	8101	36,3074	65146	7085	36,3569	82571	7635
42,9309	294711	26176	42,8921	264902	30401	42,9107	360126	28507	42,89	244042	26540	42,9403	297790	27537
44,9482	21186	1882	44,9095	20051	2301	44,9272	26974	2135	44,907	17704	1925	44,9576	21898	2025
52,4111	86023	7641	52,3731	71484	8204	52,3872	98785	7820	52,369	72488	7883	52,4206	83668	7737
57,5443	1456	129	57,5069	1050	120	57,5183	1392	110	57,5015	1386	151	57,5538	1425	132
65,5208	21749	1932	65,4843	17477	2006	65,4912	25618	2028	65,4768	17713	1926	65,5304	21687	2005
70,064	88830	7890	70,028	67883	7791	70,0323	99945	7911	70,0193	71498	7775	70,0736	85125	7872
70,064	13056	1160	70,028	9669	1110	70,0323	14429	1142	70,0193	10952	1191	70,0736	13020	1204
77,3722	135692	12052	77,3371	97086	11142	77,3367	147203	11652	77,3263	111618	12138	77,3818	129225	11950
81,6519	8129	722	81,6173	5355	615	81,614	8147	645	81,6052	6433	700	81,6615	7292	674
83,0671	124	11	83,0327	107	12	83,0284	155	12	83,0201	82	9	83,0767	101	9
88,6949	7565	672	88,6613	5380	617	88,6527	8327	659	88,6467	6278	683	88,7046	7303	675
92,9054	28229	2507	92,8724	18668	2142	92,8604	29495	2335	92,8562	22668	2465	92,915	26266	2429
94,3114	14073	1250	94,2787	9304	1068	94,2654	14727	1166	94,2619	10993	1195	94,3211	13062	1208
99,9711	14496	1288	99,9394	8152	936	99,9208	13477	1067	99,9202	11467	1247	99,9808	13008	1203
104,2792	560	50	104,2483	221	25	104,2253	407	32	104,2271	442	48	104,2889	506	47
104,2792	6141	545	104,2483	3417	392	104,2253	5706	452	104,2271	4554	495	104,2889	5258	486
111,6644	14502	1288	111,6352	9274	1064	111,6035	15305	1212	111,61	11756	1279	111,6742	13313	1231
116,2764	31197	2771	116,2485	17948	2060	116,2104	30329	2401	116,2203	25565	2780	116,2863	28547	2640
116,2765	30293	2691	116,2485	17459	2004	116,2104	29458	2332	116,2204	24014	2611	116,2863	26938	2491
124,4229	32828	2916	124,3975	17198	1974	124,346	30046	2378	124,3632	26100	2838	124,4329	29000	2682
129,7085	244	22	129,6852	142	16	129,6228	235	19	129,6459	175	19	129,7185	201	19
131,5609	67	6	131,5384	40	5	131,4717	68	5	131,4971	43	5	131,571	51	5
139,6043	5994	532	139,5863	3406	391	139,4964	5906	468	139,5343	4702	511	139,6146	5170	478
139,6043	8355	742	139,5863	4729	543	139,4964	8207	650	139,5343	6837	743	139,6146	7415	686
146,6437	68457	6080	146,6312	33682	3865	146,5124	61284	4851	146,5659	54216	5896	146,6542	59750	5525
146,6437	20783	1846	146,6312	10230	1174	146,5124	18613	1473	146,5659	15949	1735	146,6542	17699	1637
149,2989	25792	2291	149,2891	12260	1407	149,1561	22656	1793	149,2173	19292	2098	149,3095	22102	2044
	1125880	100000		871352	100000		1263291	100000		919540	100000		1081417	100000

A.3 Partikelgrößenabhängige Defektchemie von nc-Cobaltoxid-Spinell

Table 46: Strukturparameter von nc-Cobaltoxid-Spinell unterschiedlicher Größe, bestimmt über Rietveldverfeinerung

Probe	Größe	Dichte	Gitter- Parameter ^{a)}	B Co1	B Co2	SOF	SOF	u-Wert	D Co1-O	D Co2-O	R _{Profil}	R _{Bragg}
	(nm)	(g/cm ³)	(Å)	(Å ²)	(Å ²)	/ B O	Co1	Co2	(4x)	(6x)	(%)	(%)
JEPIV206	2,2	5,16	8,1335	1,20(5)	0,26(4)	0,765(2)	0,842(2)	0,2402(1)	1,897	1,955	0,58	0,2
JEPIV203	2,2	5,1	8,1329	1,22(5)	0,68(4)	0,723(2)	0,838(2)	0,2594(1)	1,89	1,955	0,6	0,27
JS_V8	2,3	5,27	8,1169	1,40(2)	0,86(3)	0,735(2)	0,879(2)	0,2365(3)	1,949	1,929	1,08	0,07
JS_V20	2,4	5,23	8,1187	0,72(5)	0,10(4)	0,745(2)	0,872(2)	0,2376(1)	1,931	1,935	0,62	1,45
JS_V19	2,5	5,24	8,1169	1,40(9)	0,67(6)	0,741(3)	0,875(4)	0,2374(2)	1,934	1,932	0,99	3,61
JS_V7	2,7	5,16	8,1144	1,18(1)	0,87(2)	0,736(2)	0,850(3)	0,2364(1)	1,947	1,925	1,07	0,06
JS_V12	2,9	5,17	8,1055	0,52(7)	0,22(5)	0,730(2)	0,850(3)	0,2370(1)	1,937	1,927	0,93	0,05
JS_V14	3	5,19	8,1030	1,11(9)	0,91(7)	0,697(3)	0,871(3)	0,2391(2)	1,906	1,942	1,03	0,08
JS_V17	3,2	5,04	8,1052	0,82(6)	1,04(5)	0,685(2)	0,829(3)	0,2397(1)	1,899	1,947	1,07	2,48
JEPIV238	3,3	5,18	8,1087	1,13(3)	0,94(2)	0,740(1)	0,840(1)	0,23822(9)	1,917	1,933	0,6	0,09
JEPIV239	3,3	5,22	8,1053	0,97(3)	0,96(3)	0,747(1)	0,852(1)	0,23813(9)	1,92	1,933	0,6	0,1
JEPIV272	3,9	5,29	8,0970	1,21(4)	1,04(3)	0,762(2)	0,868(2)	0,2392(1)	1,904	1,941	0,9	0,3
JEPIV235	4,1	5,17	8,1024	0,83(3)	1,31(2)	0,722(1)	0,845(1)	0,23781(9)	1,923	1,93	0,67	0,09
JEPIV242	4,4	5,32	8,0945	0,96(3)	0,83(2)	0,771(1)	0,878(2)	0,23714(9)	1,934	1,926	0,071	0,15
JEPIV234	4,4	5,28	8,0988	1,16(4)	1,42(3)	0,745(1)	0,871(2)	0,2372(1)	1,931	1,926	0,74	0,16
JEPIV227	5,1	5,35	8,0975	0,68(3)	0,71(3)	0,754(1)	0,894(2)	0,2363(1)	1,945	1,92	0,84	0,26
JEPIV224	5,3	5,38	8,0999	0,81(3)	0,85(2)	0,767(1)	0,896(1)	0,23716(9)	1,933	1,925	0,7	0,1
JEPIV226	5,6	5,29	8,0928	0,38(3)	0,28(2)	0,769(1)	0,864(1)	0,23724(9)	1,931	1,926	0,76	0,22
JEPIV228	5,6	5,33	8,0964	0,79(3)	0,59(2)	0,775(1)	0,875(2)	0,23701(9)	1,934	1,924	0,72	0,18
JEPIV286	6,9	5,41	8,0929	1,40(2)	1,07(1)	0,814(1)	0,872(1)	0,23711(7)	1,929	1,921	0,72	0,19
JEPIV209	7,3	5,43	8,0913	0,55(2)	0,02(1)	0,835(1)	0,875(1)	0,23780(8)	1,923	1,929	0,76	0,29
JEPIV230	7,3	5,39	8,0876	1,76(2)	1,65(1)	0,800(1)	0,874(1)	0,23730(8)	1,927	1,923	0,86	0,26
JEPIV259	8,1	5,47	8,0853	0,76(1)	0,45(1)	0,820(2)	0,890(1)	0,23792(6)	1,918	1,927	0,65	0,11
JM_040	9,4	5,4	8,0837	0,96(4)	1,18(2)	0,786(2)	0,884(1)	0,2372(1)	1,929	1,923	1,47	0,23
JEPIV257	9,7	5,49	8,0807	0,78(2)	0,57(1)	0,816(1)	0,897(1)	0,23842(8)	1,912	1,931	0,93	0,42
JS_V21	10,7	5,46	8,0847	0,52(1)	0,21(1)	0,812(1)	0,895(1)	0,23734(6)	1,928	1,924	0,73	0,13
JEPIV210	11,6	5,5	8,0840	0,64(1)	0,31(1)	0,821(1)	0,902(1)	0,23798(6)	1,919	1,929	0,77	0,18
JEPIV269	11,7	5,51	8,0793	0,84(2)	0,31(1)	0,834(1)	0,896(1)	0,23835(8)	1,912	1,93	0,89	0,33
JEPIV101	11,8	5,56	8,0829	0,81(2)	0,44(1)	0,831(1)	0,916(1)	0,23771(7)	1,922	1,927	0,82	0,23
JEPIV265	11,8	5,57	8,0850	0,46(2)	0,05(1)	0,841(1)	0,914(1)	0,23850(9)	1,911	1,932	1,09	0,32
JEPIV211	12,1	5,46	8,0844	0,60(1)	0,26(2)	0,808(1)	0,896(2)	0,23813(6)	1,916	1,93	0,75	0,22
JEPIV266	12,4	5,58	8,0774	0,89(1)	0,58(1)	0,848(1)	0,9136(9)	0,23776(6)	1,921	1,926	0,81	0,15
JEPIV212	12,9	5,44	8,0841	0,68(2)	0,21(1)	0,805(1)	0,8909(9)	0,23829(7)	1,914	1,931	0,82	0,24
JEPIV248	16,0	5,53	8,0870	0,92(2)	1,05(2)	0,831(2)	0,910(3)	0,23792(5)	1,920	1,929	0,76	0,42
JEPIV232	18,6	5,48	8,0836	1,64(2)	1,63(2)	0,798(2)	0,907(1)	0,23747(8)	1,925	1,925	1,07	0,54
JS_V22	23,2	5,49	8,0868	1,16(1)	0,94(1)	0,815(1)	0,9040(9)	0,23771(7)	1,923	1,927	0,99	0,27
JM_044	23,8	5,41	8,0849	0,65(3)	0,38(2)	0,787(1)	0,891(1)	0,2389(1)	1,906	1,936	1,19	0,38
Zö_V3	23,8	5,53	8,0790	0,72(2)	0,63(1)	0,809(2)	0,914(5)	0,23874(5)	1,907	1,933	1,21	0,68
JM_037	24,5	5,44	8,0874	1,16(2)	0,92(2)	0,798(1)	0,895(1)	0,23792(9)	1,92	1,929	1,2	0,24
JEPIV273	24,9	5,53	8,0804	0,80(2)	0,33(2)	0,825(1)	0,906(1)	0,23983(9)	1,892	1,941	1,26	0,63
JM_041	25,5	5,51	8,0841	0,98(1)	0,52(1)	0,825(1)	0,9025(8)	0,23867(6)	1,909	1,934	0,96	0,4

^{a)} Standardabweichungen stets kleiner 10⁻³Å

Tabelle 47: Aufschlüsselung der erhaltenen Komponenten in Probe JEPI_Gesamt

Probe	Partikelgröße	Röntgendichte	Enthaltene Menge in Probe JEPI_Gesamt
JEPIV210 (2g Co(Ac) ₂ x4H ₂ O, 0vol% EtOH, 2,3w% NH ₃)	11,6	5,50 g/cm ³	230 mg
JEPIV212 (2g Co(Ac) ₂ x4H ₂ O, 0vol% EtOH, 2,3w% NH ₃)	12,9	5,44 g/cm ³	125 mg
JEPIV211 (2g Co(Ac) ₂ x4H ₂ O, 0vol% EtOH, 2,3w% NH ₃)	12,1	5,46 g/cm ³	212 mg
CL_V55 (aus 2mal 4g Co(Ac) ₂ x4H ₂ O, 0vol% EtOH, 2,3w% NH ₃ , Rührzeit je 80min)	11,0	5,51 g/cm ³	3078 mg
CL_V51 (aus 4g Co(Ac) ₂ x4H ₂ O, 0vol% EtOH, 2,3w% NH ₃ , Rührzeit 80min)	11,4	5,44 g/cm ³	1057 mg
JEPIV265 (2g Co(Ac) ₂ x4H ₂ O, 0vol% EtOH, 2,3w% NH ₃)	11,8	5,57 g/cm ³	439 mg
JEPIV266 (2g Co(Ac) ₂ x4H ₂ O, 0vol% EtOH, 2,3w% NH ₃)	12,4	5,58 g/cm ³	730 mg

Tabelle 48: Referenzmessungen zur Dichtebestimmung an NaCl

	Messung 1	Messung 2	Messung 3
Eingesetzte Masse an NaCl	2,302 g	2,501 g	2,4109 g
Messtemperatur des Totvolumen bei NaCl-Zugabe	23,5°C	23,55°C	23,0°C
Totvolumen leerer Glaskolben	28,0291 cm ³ (bei 23,7°C)	28,0931 cm ³ (bei 23,2°C)	28,0931 cm ³ (bei 23,2°C)
Berechn. Totvolumen des leeren Glaskolben bei erfolgter Mess-temperatur	28,048 cm ³	28,12628 cm ³	28,11206 cm ³
Totvolumen Glaskolben nach NaCl-Zugabe	27,0751 cm ³	26,9835 cm ³	27,0160 cm ³
Beanspruchtes Volumen von NaCl	0,9729 cm ³	1,14278 cm ³	1,09606 cm ³
Ermittelte Dichte	2,2396 g/cm ³	2,1885 g/cm ³	2,207 g/cm ³
Röntgendichte NaCl	2,187 g/cm ³	2,187 g/cm ³	2,187 g/cm ³
Abweichung gemessene Dichte Vs. Röntgendichte	2,4%	0,07%	0,9%

Tabelle 49: Veränderung der strukturellen Parameter bei thermischer Nachbehandlung von Cobaltoxid-Spinell

Probe	Partikel- größe	Dichte (g/cm ³)	Gitter- Parameter ^{a)} (Å)	B (Å)	Co1 (Å ²)	B Co2 (Å ²)	SOF Co1	SOF Co2	u-Wert	D Co1-O (4x) (Å)	D Co2-O (6x) (Å)	R _{Profil} (%)	R _{Bragg} (%)
JS_V7_AP	2,7	5,16	8,1143	1,18	0,87	0,736	0,85	0,2364	1,947	1,925	1,07	0,06	
JS_V7_1h250C	4,4	5,29	8,0863	1,15	1,48	0,792	0,847	0,2378	1,921	1,928	1,36	0,4	
JS_V7_1h325C	10,6	5,72	8,0827	1	0,95	0,911	0,932	0,2373	1,927	1,924	1,07	0,28	
JS_V7_1h400C	23,5	5,85	8,0829	1,1	0,92	0,951	0,953	0,2373	1,927	1,924	1,46	0,39	
JS_V7_1h500C	43,3	5,9	8,0813	0,96	0,81	0,968	0,961	0,2379	1,918	1,928	1,71	0,75	
JS_V8_AP	2,3	5,27	8,1273	1,4	0,86	0,735	0,879	0,2365	1,949	1,929	1,08	0,07	
JS_V8_1h250C	4,4	5,35	8,0868	2,04	3,11	0,775	0,876	0,2347	1,964	1,907	1,53	0,5	
JS_V8_1h325C	9,6	5,62	8,0825	1,81	1,87	0,882	0,912	0,2361	1,944	1,915	1,4	0,37	
JS_V8_1h400C	22,7	5,79	8,0807	1,49	1,29	0,937	0,939	0,2364	1,94	1,917	1,69	0,75	
JS_V8_1h500C	36,7	5,87	8,0809	1,24	1,26	0,953	0,959	0,2369	1,932	1,921	1,83	1	
JS_V12_AP	2,9	5,17	8,1059	0,52	0,22	0,73	0,85	0,237	1,937	1,927	0,93	0,05	
JS_V12_1h250C	4,4	5,35	8,0859	1,56	1,77	0,805	0,859	0,2374	1,926	1,925	1,26	0,3	
JS_V12_1h325C	9,8	5,68	8,0842	2,08	2,07	0,899	0,924	0,2356	1,951	1,912	1,5	0,52	
JS_V12_1h400C	24,1	5,82	8,0832	1,48	1,34	0,945	0,946	0,2361	1,944	1,915	1,54	0,64	
JS_V12_1h500C	40,4	5,9	8,0822	0,87	0,73	0,97	0,962	0,2375	1,924	1,925	1,72	0,82	
JS_V14_AP	3	5,19	8,1031	1,11	0,91	0,697	0,871	0,2391	1,906	1,942	1,03	0,11	
JS_V14_1h250C	4,5	5,36	8,0891	2,31	2,83	0,796	0,872	0,2351	1,96	1,91	1,48	0,45	
JS_V14_1h325C	10	5,6	8,0828	2,28	2,55	0,878	0,905	0,2349	1,96	1,907	1,71	0,72	
JS_V21_AP	10,7	5,46	8,0848	0,52	0,21	0,812	0,8948	0,2373	1,928	1,924	0,73	0,13	
JS_V21_1h250C	10,7	5,56	8,0815	0,38	0,13	0,848	0,906	0,2380	1,917	1,929	1,22	0,25	
JS_V21_1h325C	11,4	5,65	8,0819	0,5	0,25	0,883	0,92	0,2383	1,913	1,931	1,26	0,25	
JS_V21_1h400C	13,4	5,75	8,0805	0,6	0,47	0,916	0,935	0,2378	1,919	1,927	1,27	0,2	
JS_V21_1h500C	18,2	5,77	8,0790	0,64	0,44	0,93	0,933	0,2386	1,908	1,932	1,21	0,36	
JS_V22_AP	23,2	5,49	8,0906	1,16	0,94	0,8157	0,904	0,2377	1,923	1,927	0,99	0,27	
JS_V22_1h250C	22,8	5,65	8,0741	1,31	1,29	0,851	0,931	0,2373	1,926	1,921	1,32	0,45	
JS_V22_1h325C	22,9	5,72	8,0753	1,05	1,22	0,88	0,941	0,2378	1,918	1,926	1,47	0,38	
JS_V22_1h400C	23,3	5,76	8,0786	1,43	1,53	0,909	0,942	0,2374	1,925	1,924	1,51	0,48	
JS_V22_1h500C	23,3	5,8	8,0807	1,29	1,28	0,936	0,944	0,2375	1,924	1,925	1,52	0,45	

^{a)} Standardabweichungen stets kleiner 10⁻³Å

Tabelle 50: Intensitätsmodulation bis 85° thermisch nachbehandelter Proben, ausgehend von Partikeln mit einer Partikelgröße von ca. 23 nm

	Masterprobe A (JSV22, D = 23,2 nm) As-Prepared (0vol% EtOH; 11,4w% NH₃)		Masterprobe A + eine Stunde 250°C		Masterprobe A + eine Stunde 325°C		Masterprobe A + eine Stunde 425°C		Masterprobe A + eine Stunde 500°C	
Hkl	berechnete Fläche	Fläche normiert	berechnete Fläche	Fläche normiert	berechnete Fläche	Fläche normiert	berechnete Fläche	Fläche normiert	berechnete Fläche	Fläche normiert
111	84305	8711	72389	8908	45088	8589	42204	6588	35713	7563
022	101582	10496	89824	11053	62401	11887	76878	12001	61209	12962
113	360322	37230	310014	38148	206478	39334	247557	38646	189778	40188
222	26679	2757	24783	3050	16493	3142	19212	2999	14413	3052
004	98473	10175	78612	9673	48071	9157	56619	8839	40386	8552
133	1396	144	1068	131	527	100	482	75	264	56
224	26197	2707	22000	2707	14703	2801	19647	3067	14146	2996
115	100281	10361	81816	10068	51155	9745	67885	10597	46189	9781
333	14760	1525	12249	1507	7907	1506	10432	1629	7221	1529
044	146168	15103	114081	14038	69051	13154	95463	14902	60596	12832
135	7532	778	5716	703	3002	572	4114	642	2252	477
244	141	15	114	14	64	12	92	14	57	12
	967836	100000	812665	100000	524942	100000	640585	100000	472224	100000
Flächen- verhältnis										
(111)/(022)	0,83		0,81		0,72		0,55		0,58	
(111)/(004)	0,86		0,92		0,94		0,75		0,88	
(022)/(004)	1,03		1,14		1,30		1,36		1,52	
(111)/(222)	3,16		2,92		2,73		2,20		2,48	
(222)/(224)	1,02		1,13		1,12		0,98		1,02	

Tabelle 51: Intensitätsmodulation bis 85° thermisch nachbehandelter Proben, ausgehend von Partikeln mit einer Partikelgröße von ca. 11 nm.

	Masterprobe B (JS_V21, D = 10,7 nm) As-Prepared (0vol% EtOH, 2,3w% NH₃)		Masterprobe B + eine Stunde 250°C		Masterprobe B + eine Stunde 325°C		Masterprobe B + eine Stunde 425°C		Masterprobe B + eine Stunde 500°C	
Hkl	berechnete Fläche	Fläche normiert	berechnete Fläche	Fläche normiert	berechnete Fläche	Fläche normiert	berechnete Fläche	Fläche normiert	berechnete Fläche	Fläche normiert
111	79630	8123	18259	7030	14523	6342	13462	6229	12567	5422
022	99658	10166	27505	10591	24645	10763	25321	11716	27098	11692
113	352657	35975	95418	36740	85358	37279	82326	38093	89007	38406
222	25491	2600	6812	2623	6432	2809	6244	2889	6474	2793
004	100719	10274	25569	9845	22031	9622	19633	9084	20653	8912
133	1365	139	329	127	341	149	159	73	266	115
224	26868	2741	7662	2950	6826	2981	6541	3026	7552	3259
115	108590	11077	4363	1680	4010	1751	3390	1568	4417	1906
333	15324	1563	28594	11010	24850	10853	23292	10777	25043	10806
044	160436	16366	42996	16556	37997	16594	34195	15823	37037	15981
135	9360	955	2165	834	1934	845	1517	702	1622	700
244	187	19	37	14	26	11	37	17	18	8
	980285	100000	259710	100000	228973	100000	216117	100000	231753	100000
Flächen- verhältnis										
(111)/(022)	0,80		0,66		0,59		0,53		0,46	
(111)/(004)	0,79		0,71		0,66		0,69		0,61	
(022)/(004)	0,99		1,08		1,12		1,29		1,31	
(111)/(222)	3,12		2,68		2,26		2,16		1,94	
(222)/(224)	0,95		0,89		0,94		0,95		0,86	

A.4 Infrarotspektroskopie

Tabelle 52: Strukturelle Parameter und Infrarotbanden von as prepared Cobaltoxid-Spinell

Probe	Partikel -größe	Gitter- Para- meter ^{a)}	SOF Co1	SOF Co2	u-Wert	D Co1-O (4x)	D Co2-O (6x)	R _{Bragg}	Bande 1	Bande 2	Bande 3	Bande 4
	(nm)	(Å)				(Å)	(Å)	(%)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)
JEPIV206	2,2	8,1335	0,765(2)	0,842(2)	0,2402(1)	1,897	1,955	0,2	n.b.	n.b.	558,4(1)	651,9(1)
JEPIV203	2,2	8,1329	0,723(2)	0,838(2)	0,2594(1)	1,89	1,955	0,27	n.b.	n.b.	557,4(1)	650,9(1)
JS_V8	2,3	8,1169	0,735(2)	0,879(2)	0,2365(3)	1,949	1,929	0,07	212,2(2)	372,2(2)	561,1(1)	650,8(1)
JS_V20	2,4	8,1187	0,745(2)	0,872(2)	0,2376(1)	1,931	1,935	1,45	212,2(2)	372,2(2)	556,1(1)	650,8(1)
JS_V19	2,5	8,1169	0,741(3)	0,875(4)	0,2374(2)	1,934	1,932	3,61	212,2(2)	372,2(2)	n.b.	n.b.
JS_V7	2,7	8,1144	0,736(2)	0,849(3)	0,2364(1)	1,947	1,925	0,06	n.b.	n.b.	557,5(1)	651,5(1)
JS_V12	2,9	8,1055	0,730(2)	0,850(3)	0,2370(1)	1,937	1,927	0,05	212,2(2)	374,2(2)	556,8(1)	651,5(1)
JS_V14	3	8,1030	0,697(3)	0,871(3)	0,2391(2)	1,906	1,942	0,08	212,2(2)	372,2(2)	556,1(1)	649,4(1)
JS_V17	3,2	8,1052	0,685(2)	0,829(3)	0,2397(1)	1,899	1,947	2,48	212,2(2)	374,2(2)	n.b.	n.b.
JEPIV238	3,3	8,1087	0,740(1)	0,840(1)	0,23822(9)	1,917	1,933	0,09	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
JEPIV239	3,3	8,1053	0,747(1)	0,852(1)	0,23813(9)	1,92	1,933	0,1	214,1(2)	376,1(2)	555,5(1)	652,9(1)
JEPIV272	3,9	8,0970	0,762(2)	0,868(2)	0,2392(1)	1,904	1,941	0,3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
JEPIV235	4,1	8,1024	0,722(1)	0,845(1)	0,23781(9)	1,923	1,93	0,09	212,2(2)	378,0(2)	557,4(1)	655,8(1)
JEPIV242	4,4	8,0945	0,771(1)	0,878(2)	0,23714(9)	1,934	1,926	0,15	214,1(2)	378,0(2)	554,5(1)	652,9(1)
JEPIV234	4,4	8,0988	0,745(1)	0,871(2)	0,2372(1)	1,931	1,926	0,16	212,2(2)	378,0(2)	554,5(1)	652,9(1)
JEPIV227	5,1	8,0975	0,754(1)	0,894(2)	0,2363(1)	1,945	1,92	0,26	212,2(2)	379,9(2)	554,5(1)	653,8(1)
JEPIV224	5,3	8,0999	0,767(1)	0,896(1)	0,23716(9)	1,933	1,925	0,1	214,1(2)	379,9(2)	554,5(1)	653,8(1)
JEPIV226	5,6	8,0928	0,769(1)	0,864(1)	0,23724(9)	1,931	1,926	0,22	212,2(2)	379,9(2)	554,5(1)	653,8(1)
JEPIV228	5,6	8,0964	0,775(1)	0,875(2)	0,23701(9)	1,934	1,924	0,18	214,1(2)	379,9(2)	556,4(1)	655,8(1)
JEPIV286	6,9	8,0929	0,814(1)	0,872(1)	0,23711(7)	1,929	1,921	0,19	214,1(2)	381,9(2)	555,5(1)	656,7(1)
JEPIV209	7,3	8,0913	0,835(1)	0,875(1)	0,23780(8)	1,923	1,929	0,29	212,1(2)	381,9(2)	554,5(1)	655,8(1)
JEPIV230	7,3	8,0876	0,800(1)	0,874(1)	0,23730(8)	1,927	1,923	0,26	214,1(2)	383,8(2)	553,5(1)	655,8(1)
JEPIV259	8,1	8,0853	0,820(2)	0,890(1)	0,23792(6)	1,918	1,927	0,11	214,1(2)	383,8(2)	557,4(1)	656,7(1)
JM_040	9,4	8,0837	0,786(2)	0,884(1)	0,2372(1)	1,929	1,923	0,23	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
JEPIV257	9,7	8,0807	0,816(1)	0,897(1)	0,23842(8)	1,912	1,931	0,42	n.b.	n.b.	554,5(1)	656,7(1)
JS_V21	10,7	8,0847	0,812(1)	0,895(1)	0,23734(6)	1,928	1,924	0,13	212,2(2)	381,9(2)	551,6(1)	655,8(1)
JEPIV210	11,6	8,0840	0,821(1)	0,902(1)	0,23798(6)	1,919	1,929	0,18	214,1(2)	381,9(2)	n.b.	n.b.
JEPIV269	11,7	8,0793	0,834(1)	0,896(1)	0,23835(8)	1,912	1,93	0,33	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
JEPIV101	11,8	8,0829	0,831(1)	0,916(1)	0,23771(7)	1,922	1,927	0,23	214,1(2)	383,8(2)	553,5(1)	655,8(1)
JEPIV265	11,8	8,0850	0,841(1)	0,914(1)	0,23850(9)	1,911	1,932	0,32	n.b.	n.b.	555,5(1)	656,7(1)
JEPIV211	12,1	8,0844	0,808(1)	0,896(2)	0,23813(6)	1,916	1,93	0,22	212,2(2)	381,9(2)	n.b.	n.b.
JEPIV270	12,4	8,0774	0,848(1)	0,9136(9)	0,23776(6)	1,921	1,926	0,15	214,1(2)	383,8(2)	552,6(1)	656,7(1)
JEPIV212	12,9	8,0841	0,805(1)	0,8909(9)	0,23829(7)	1,914	1,931	0,24	212,1(2)	381,9(2)	n.b.	n.b.
JEPIV232	18,6	8,0836	0,798(2)	0,907(1)	0,23747(8)	1,925	1,925	0,54	212,2(2)	381,9(2)	553,5(1)	655,8(1)
JS_V22	23,2	8,0868	0,815(1)	0,9040(9)	0,23771(7)	1,923	1,927	0,27	214,1(2)	383,8(2)	554,7(1)	655,1(1)
JM_044	23,8	8,0849	0,787(1)	0,891(1)	0,2389(1)	1,906	1,936	0,38	214,1(2)	381,9(2)	n.b.	n.b.
Zö_V3	23,8	8,0790	0,809(2)	0,914(5)	0,23874(5)	1,907	1,933	0,68	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
JM_037	24,5	8,0874	0,798(1)	0,895(1)	0,23792(9)	1,92	1,929	0,24	212,2(2)	381,9(2)	n.b.	n.b.
JEPIV273	24,9	8,0804	0,825(1)	0,906(1)	0,23983(9)	1,892	1,941	0,63	n.b.	n.b.	552,6(1)	654,8(1)
JM_041	25,5	8,0841	0,825(1)	0,9025(8)	0,23867(6)	1,909	1,934	0,4	214,1(2)	383,8(2)	n.b.	n.b.

^{a)} Standardabweichungen stets kleiner 10⁻³Å

Tabelle 53: Strukturelle Parameter und Infrarotbanden von thermisch nachbehandeltem Cobaltoxid-Spinell

Probe	Partikel- größe	Dichte	Gitter- Para- meter ^{a)}	B Co1	B Co2	SOF Co1	SOF Co2	u-Wert	Bande 1	Bande 2	Bande 3	Bande 4
	(nm)	(g/cm ³)	(Å)	(Å ²)	(Å ²)				(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)
JS_V7_AP	2,7	5,16	8,1143	1,18	0,87	0,736	0,85	0,2364				
JS_V7_1h250C	4,4	5,29	8,0863	1,15	1,48	0,792	0,847	0,2378	210,2±2	380,0±2	558,3±1	651,5±1
JS_V7_1h325C	10,6	5,72	8,0827	1	0,95	0,911	0,932	0,2373	212,2±2	383,8±2	552,6±1	656,7±1
JS_V7_1h400C	23,5	5,85	8,0829	1,1	0,92	0,951	0,953	0,2373	210,2±2	385,7±2	n.b.	n.b.
JS_V7_1h500C	43,3	5,9	8,0813	0,96	0,81	0,968	0,961	0,2379	210,2±2	385,7±2	n.b.	n.b.
JS_V8_AP	2,3	5,27	8,1273	1,4	0,86	0,735	0,879	0,2365				
JS_V8_1h250C	4,4	5,35	8,0868	2,04	3,11	0,775	0,876	0,2347	n.b.	n.b.	551,8±1	655,8±1
JS_V8_1h325C	9,6	5,62	8,0825	1,81	1,87	0,882	0,912	0,2361	n.b.	n.b.	551,6±1	656,7±1
JS_V8_1h400C	22,7	5,79	8,0807	1,49	1,29	0,937	0,939	0,2364	212,2±2	385,7±2	548,7±1	655,8±1
JS_V8_1h500C	36,7	5,87	8,0809	1,24	1,26	0,953	0,959	0,2369	n.b.	n.b.	543,0±1	654,8±1
JS_V12_AP	2,9	5,17	8,1059	0,52	0,22	0,73	0,85	0,237				
JS_V12_1h250C	4,4	5,35	8,0859	1,56	1,77	0,805	0,859	0,2374	210,2±2	379,9±2	552,5±1	655,8±1
JS_V12_1h325C	9,8	5,68	8,0842	2,08	2,07	0,899	0,924	0,2356	n.b.	n.b.	550,6±1	656,7±1
JS_V12_1h400C	24,1	5,82	8,0833	1,48	1,34	0,945	0,946	0,2361	212,2±2	385,7±2	547,7±1	655,8±1
JS_V12_1h500C	40,4	5,9	8,0822	0,87	0,73	0,97	0,962	0,2375	210,2±2	385,7±2	546,8±1	655,8±1
JS_V14_AP	3	5,19	8,1031	1,11	0,91	0,697	0,871	0,2391				
JS_V14_1h250C	4,5	5,36	8,0891	2,31	2,83	0,796	0,872	0,2351	212,2±2	379,9±2	552,6±1	654,8±1
JS_V14_1h325C	10	5,6	8,0828	2,28	2,55	0,878	0,905	0,2349	212,2±2	383,8±2	n.b.	n.b.
JS_V21_AP	10,7	5,46	8,0848	0,52	0,21	0,812	0,8948	0,23734				
JS_V21_1h250C	10,7	5,56	8,0815	0,38	0,13	0,848	0,906	0,2380	214,1±2	383,8±2	552,6±1	656,7±1
JS_V21_1h325C	11,4	5,65	8,0819	0,5	0,25	0,883	0,92	0,2383	214,1±2	385,7±2	555,5±1	656,7±1
JS_V21_1h400C	13,4	5,75	8,0805	0,6	0,47	0,916	0,935	0,2378	212,2±2	385,7±2	556,4±1	657,7±1
JS_V21_1h500C	18,2	5,77	8,0790	0,64	0,44	0,93	0,933	0,2386	212,2±2	387,7±2	555,5±1	656,7±1
JS_V22_AP	23,2	5,49	8,0906	1,16	0,94	0,8157	0,904	0,23771				
JS_V22_1h250C	22,8	5,65	8,0741	1,31	1,29	0,851	0,931	0,2373	214,1±2	385,7±2	555,4±1	658,0±1
JS_V22_1h325C	22,9	5,72	8,0753	1,05	1,22	0,88	0,941	0,2378	214,1±2	385,7±2	555,5±1	656,7±1
JS_V22_1h400C	23,3	5,76	8,0786	1,43	1,53	0,909	0,942	0,2374	214,1±2	387,7±2	555,5±1	657,7±1
JS_V22_1h500C	23,3	5,8	8,0807	1,29	1,28	0,936	0,944	0,2375	214,1±2	387,7±2	556,4±1	657,7±1

^{a)} Standardabweichungen stets kleiner 10⁻³Å

A.5 Oberflächenmessungen

Tabelle 54: Synthesebedingungen und spezifische Oberflächen der Proben die für die Sorptionsmessungen herangezogen wurden.

Probe	Co(Ac) ₂ X4H ₂ O	H ₂ O	EtOH	NH ₃ (25w%)	Rühr- Zeit	Tem- peratur	Zeit	Partikel- größe	BET- Oberfläche
	(g)	(mL)	(mL)	(mL)	(min)	(°C)	(h)	(nm)	(m ² /g)
JS V21	2	100	0	10	40	78	3	10,7	90,9
JEPI V264	2	100	0	10	40	78	3	10,5	109,5
JEPI V257	2	75	25	10	40	78	3	9,7	102,2
JEPI V263	2	72	28	10	40	78	3	9,5	118,4
JEPI V258	2	70	30	10	40	78	3	8,9	112,2
JEPI V229	2	50	50	10	40	78	3	8,1	122,5
JM_ 036	2	45	55	10	40	78	3	7,5	138,8
JEPI V230	2	50	50	10	40	78	3	7,3	133,3
CL_ V63	2	34	66	10	40	78	3	6,3	149,3
JEPI V228	2	25	75	10	40	78	3	5,6	169,1
JEPI V227	2	25	75	10	40	78	3	5,1	181,2
JEPI V242	2	20	80	10	40	78	3	4,4	181,6
JEPI V235	2	20	80	10	40	78	3	4,1	176,7
JS_ V17	2	12	88	10	40	78	3	3,2	188,8
JM_ 043	2	0	100	10	40	78	3	2,5	-
CL_ V64	2	5	95	10	40	78	3	2,5	157,6
CL_ V65	2	7	93	10	40	78	3	2,5	182,9
JS_ V20	2	7	93	10	40	78	3	2,4	153,5
CL_ V60	2	5	95	10	40	78	3	2,4	159,1

Tabelle 55: Versuchsbedingungen und Partikelgrößen der Proben, die für die Charakterisierung der Sorptionskenngrößen herangezogen wurden

Probe	Co(Ac)₂ X4H₂O	H₂O	EtOH	NH₃ (25w%)	Rühr- Zeit	Tem- peratur	Zeit	Partikel- größe	Poren- Volumen	Durchschn. Porenweite
	(g)	(mL)	(mL)	(mL)	(min)	(°C)	(h)	(nm)	(cm³/g)	(nm)
JEPI V264	2	100	0	10	40	78	3	10,5	0,265	9,7
JS V21	2	100	0	10	40	78	3	10,7	0,215	9,5
JEPI V257	2	75	25	10	40	78	3	9,6	0,235	9,2
JEPI V263	2	43	57	10	40	78	3	9,5	0,234	7,9
JEPI V258	2	70	30	10	40	78	3	8,9	0,215	7,7
JEPI V229	2	50	50	10	40	78	3	8,1	0,191	6,3
JM_ 036	2	45	55	10	40	78	3	7,5	0,215	6,2
JEPI V230	2	50	50	10	40	78	3	7,3	0,186	5,6
CL_ V63	2	34	66	10	40	78	3	6,3	0,227	6,1
JEPI V228	2	25	75	10	40	78	3	5,6	0,152	3,6
JEPI V227	2	25	75	10	40	78	3	5,1	0,140	3,1
JEPI V242	2	20	80	10	40	78	3	4,4	0,103	2,3
JEPI V235	2	20	80	10	40	78	3	4,1	0,086	2,0
JS_ V17	2	12	88	10	40	78	3	3,2	0,075	
JM_ 043	2	0	100	10	40	78	3	2,5	0,076	
CL_ V64	2	5	95	10	40	78	3	2,5	0,065	
CL_ V65	2	7	93	10	40	78	3	2,5	0,056	
JS_ V20	2	7	93	10	40	78	3	2,4	0,059	
CL_ V60	2	5	95	10	40	78	3	2,4	0,064	

A.6 Literaturverzeichnis

- [1] Z. Wu, G. Zhou, L. Yin, W. Ren, F. Li und H. Cheng,
Nano Energy, Bd. 1, pp. 107-131, 2012.
- [2] W. Wang, Y. Li, R. Zhang, D. He, H. Liu und S. Liao,
Catal. Commun., Bd. 12, pp. 875-879, 2011.
- [3] B. Solsona, T. Davies, T. Garcia, I. Vázquez, A. Dejoz und S. Taylor,
Appl. Catal., B, Bd. 84, pp. 176-184, 2008.
- [4] L. Hu, Q. Peng und Y. Li,
J. Am. Chem. Soc., Bd. 130, pp. 16136-16137, 2008.
- [5] C. Sun, X. Su, F. Xiao, C. Niu und J. Wang,
Sens. Actuators B, Bd. 157, pp. 681-685, 2011.
- [6] K. Choi, H. Kim, K. Kim, D. Liu, G. Cao und J. Lee,
Sens. Actuators B, Bd. 146, pp. 183-189, 2010.
- [7] J. Wöllenstein, M. Burgmair, G. Plescher, T. Sulima, J. Hildenbrand,
H. Böttner und I. Eisele,
Sens. Actuators B, Bd. 93, pp. 442-448, 2003.
- [8] H. Gleiter,
Acta Mater., Bd. 48, pp. 1-29, 2000.
- [9] H. Tuller,
Solid State Ionics, Bd. 131, pp. 143-157, 2000.
- [10] I. Chernyshova, M. Hochella und A. Madden,
Phys. Chem. Chem. Phys., Bd. 9, pp. 1736-1750, 2007.
- [11] M. Casas-Cabanas, G. Binotto, D. Larcher, A. Lecup, V. Giordani
und J.-M. Tarascon,
Chem. Mater., Bd. 21, pp. 1939-1947, 2009.
- [12] F. Svegł, B. Orel, I. Grabec-Svegł und V. Kaucic,
Electrochim. Acta, Bd. 45, pp. 4359-4371, 2000.

- [13] B. Cushing, V. Kolesnichenko und C. O'Connor,
Chem. Rev., Bd. 104, pp. 3893-3946, 2004.
- [14] P. Karpinski, Handbook of Industrial Crystallization, 2nd ed., Woburn,
MA: Butterworth-Heinemann-Verlag, 2001.
- [15] J. Marqusee und J. Ross,
J. Chem. Phys., Bd. 79, pp. 373-378, 1983.
- [16] S. Sugimoto,
J. Colloid Interface Sci., Bd. 63, pp. 16-26, 1978.
- [17] D. Dadyburjor und E. Ruckenstein,
J. Cryst. Growth, Bd. 40, pp. 279-290, 1977.
- [18] A. Albuquerque, J. Ardisson und W. Macedo,
J. Appl. Phys., Bd. 87, pp. 4352-4357, 2000.
- [19] P. Kuo und T. Tsai,
J. Appl. Phys., Bd. 65, pp. 4349-4356, 1989.
- [20] Z. Tang, C. Sorensen, K. Klabunde und G. Hadjipanayis,
J. Colloid Interface Sci., Bd. 146, pp. 38-52, 1991.
- [21] H. Liang, J. M. Raitano, L. Zhang und S.-W. Chan,
Chem. Commun., pp. 7569-7571, 2009.
- [22] C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, O. Perales-Perez, K. Shinoda, K. Tohji
und A. Kasuya,
IEEE Trans. Magn., Bd. 38, pp. 2640-2642, 2002.
- [23] H. Chen, X. Qiu, W. Zhu und P. Hagenmuller,
Electrochem. Commun., Bd. 4, pp. 488-491, 2002.
- [24] S. Sun und H. Zeng,
J. Am. Chem. Soc., Bd. 124, pp. 8204-8205, 2002.
- [25] K. Suslick,
Science, Bd. 247, pp. 1439-1445, 1990.
- [26] E. Flint und K. Suslick,
Science, Bd. 253, pp. 1397-1399, 1991.

- [27] A. Atchley, L. Crum und K. Suslick, *Ultrasound: Its Chemical, Physical and Biological Effect*, New York: VCH-Verlag, 1988.
- [28] K. Shafi, Y. Koltypin, A. Gedanken, R. Prozorov, J. Balogh, J. Lendavi und I. Felner,
J. Phys. Chem. B, Bd. 101, pp. 6409-6414, 1997.
- [29] J. Liang, X. Jiang, G. Liu, Z. Deng, J. Zhuang, F. Li und Y. Li,
Mater. Res. Bull., Bd. 38, pp. 161-168, 2003.
- [30] M. Baydi, G. Poillerat, J. Rehspringer, J. Gautier, J.-F. Koenig und P. Chartier,
Journal of solid state chemistry, Bd. 109, pp. 281-288, 1994.
- [31] T. Hoar und J. Schulmann,
Nature, Bd. 152, pp. 102-103, 1943.
- [32] J. Clarke, J. Nicholson und K. Regan,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, Bd. 81, pp. 1173-1182, 1985.
- [33] P. Fletcher, A. Howe und B. Robinson,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, Bd. 83, pp. 985-1006, 1987.
- [34] C. O'Connor, C. Seip, E. Carpenter, S. Li und V. John,
Nanostruct. Mater., Bd. 12, pp. 65-70, 1999.
- [35] R. Wang, C. Liu, H. Zhang, C. Chen und L. Guo,
Appl. Phys. Lett., Bd. 85, pp. 2080-2082, 2004.
- [36] M. Ren, S. Yuan, L. Su und Z. Zhou,
Solid State Sci., Bd. 14, pp. 451-455, 2012.
- [37] M. Verelst, T. Ely, C. Amiens, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Respaud,
J. Broto und B. Chaudret,
Chem. Mater., Bd. 11, pp. 2702-2708, 1999.
- [38] R. German,
Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., Bd. 35, pp. 263-305, 2010.
- [39] J. Gurland,
Trans. Metall. Soc. Am. Inst. Min., Metall. Petr. Eng., Bd. 215,
pp. 601-602, 1959.

- [40] K. Choi, J. Choi, D. Kim und N. Hwang,
Acta Mater., Bd. 48, pp. 3125-3129, 2000.
- [41] M. Matin, W. Vellinga und M. Geers,
Acta Mater., Bd. 52, pp. 3475-3482, 2004.
- [42] V. Kumar, Z. Fang, S. Wright und M. Nowell,
Metall. Mater. Trans. A, Bd. 37A, pp. 599-607, 2006.
- [43] R. Brook,
J. Am. Ceram. Soc., Bd. 52, pp. 56-57, 1969.
- [44] D. Aboav,
Metallogr., Bd. 3, pp. 383-390, 1970.
- [45] D. Aboav,
Metallogr., Bd. 5, pp. 251-263, 1972.
- [46] D. Aboav,
Metallogr., Bd. 16, pp. 265-273, 1983.
- [47] B. Gu, G. Liedl, K. Mahalingam und T. Sanders,
Mat. Sci. Eng., Bd. 78, pp. 71-85, 1986.
- [48] A. Greenough,
Nature, Bd. 166, pp. 904-905, 1950.
- [49] R. Berry, J. Bernholc und P. Salamon,
Appl. Phys. Lett., Bd. 58, pp. 595-597, 1991.
- [50] D. Sordelet und M. Akinc,
J. Am. Ceram. Soc., Bd. 71, pp. 1148-1153, 1988.
- [51] H. Suzuki, K. Shinozaki und H. Kuroki,
P/M Sci. Technol. Briefs, Bd. 5, pp. 22-28, 2003.
- [52] E. Barringer und H. Bowen,
J. Am. Ceram. Soc., Bd. 65, pp. C199-C201, 1982.
- [53] A. Krell und J. Klimke,
J. Am. Ceram. Soc., Bd. 89, pp. 1985-1992, 2006.

- [54] R. Sarkar, P. Ghosal, M. Premkumar, A. Singh, K. Muraleed-haran, A. Chakraborti, T. Bagchi und B. Sharma,
Powder Metall., Bd. 51, pp. 166-170, 2008.
- [55] P. Duwez, F. Odell und J. Taylor,
J. Am. Ceram. Soc., Bd. 32, pp. 1-9, 1949.
- [56] J. Besson und M. Abouaf,
Acta Metall. Mater., Bd. 39, pp. 2225-2234, 1991.
- [57] N. Sun, B. Patterson, J. Suni, H. Weiland und L. Allard,
Acta Mater., Bd. 54, pp. 4091-4099, 2006.
- [58] G. Gottstein und L. Shvindlerman,
Acta Metall. Mater., Bd. 41, pp. 3267-3275, 1993.
- [59] J. Sadocha und H. Kerr,
Metal Sci. J., Bd. 7, pp. 138-146, 1973.
- [60] L. Van Vlack und G. Madden,
Trans. Metall. Soc. Am. Inst. Min., Metall. Pet. Eng., Bd. 230,
pp. 1200-1202, 1964.
- [61] I. Amato,
J. Am. Ceram. Soc., Bd. 48, p. 53, 1965.
- [62] W. Smothers und H. Reynolds,
J. Am. Ceram. Soc., Bd. 37, pp. 588-595, 1954.
- [63] R. German und K. Churn,
Metall. Trans., Bd. 15A, pp. 747-750, 1984.
- [64] Y. Liu und B. Patterson,
Metall. Trans., Bd. 25A, pp. 81-87, 1994.
- [65] S. Pati und P. Maiya,
Acta Metall., Bd. 19, pp. 807-813, 1971.
- [66] M. Mayo und D. Hague,
Nanostr. Mater., Bd. 3, pp. 43-52, 1993.

- [67] J. Brett und L. Seigle,
Acta Metall., Bd. 11, pp. 467-474, 1963.
- [68] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*,
Berlin: Walter de Gruyter-Verlag, 2003.
- [69] E. Riedel, *Anorganische Chemie*,
Berlin: Walter de Gruyter-Verlag, 2002.
- [70] J. Preudhomme und P. Tarte,
Spectrochim. Acta, Bd. 27A, pp. 1817-1835, 1970.
- [71] J. Preudhomme, „Dissertation: A contribution to the study of oxygen spinels by I.R. spectrometry,“ Université de Liège, Belgien, 1970.
- [72] H. Shirai, Y. Morioka und I. Nakagawa,
J. Phys. Soc. Japan, Bd. 51, pp. 592-597, 1982.
- [73] P. Nkeng, G. Poillerat, J. Koenig, P. Chartier, B. Lefez, J. Lopitiaux und M. Lenglet,
J. Electrochem. Soc., Bd. 142, pp. 1777-1783, 1995.
- [74] B. Lefez, P. Nkeng, J. Lopitiaux und G. Poillerat,
Mater. Res. Bull., Bd. 31, pp. 1263-1267, 1996.
- [75] V. Pecharsky und P. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, New York: Springer-Verlag, 2009.
- [76] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, Wiesbaden: Vieweg & Teubner-Verlag, 2009.
- [77] S. Kiehlmann, „Georg-August-Universität Göttingen - Thema: Röntgenröhre,“
[Online]. Available: <http://www.lp.uni-goettingen.de/get/text/6639>.
[Zugriff am 8 Juni 2013].
- [78] P. Schaaf und J. Große-Knetter, „Georg-August-Universität Göttingen - Thema: Röntgenstrahlung,“
[Online]. Available: <http://www.lp.uni-goettingen.de/get/text/4385>.
[Zugriff am 7 Juni 2013].

- [79] C. Weidenthaler,
Nanoscale, Bd. 3, pp. 792-810, 2011.
- [80] C. Huygens, *Abhandlung über das Licht*, Thun, 1690/1996.
- [81] C. Dang Ngoc Chan.
[Online]. Available: <http://de.wikipedia.org/wiki/Bragg-Gleichung>.
[Zugriff am 20 Mai 2013].
- [82] S. Speakman, „Fundamentals of Rietveld Refinement V: Dealing with Non-Ideal Samples,“
[Online]. Available: <http://prism.mit.edu/xray/NonIdealSamples.pdf>.
[Zugriff am 01. 12. 2011].
- [83] R. Jenkins und R. Snyder, *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*,
Canada: John Wiley & Sons-Verlag, 1996.
- [84] R. Young, *The Rietveld Method*,
USA: Oxford University Press, 1995.
- [85] N. Masciocchi,
The Rigaku Journal, Bd. 14, p. 2, 1997.
- [86] L. Mc Cusker, R. Von Dreele und D. Cox,
J. Appl. Cryst., Bd. 32, pp. 36-50, 1999.
- [87] T. Ungár, E. Schafler, P. Hanák, S. Bernstorff und M. Zehetbauer,
Mater. Sci. Eng. A, Bd. 462, pp. 398-401, 2007.
- [88] T. Ungár, E. Schafler, P. Hanák, S. Bernstorff und M. Zehetbauer,
Z. Metallk., Bd. 96, pp. 578-583, 2005.
- [89] M. Kerber, E. Schafer, A. Wiczorek, G. Ribarik, S. Bernstorff, T. Ungar
und M. Zehetbauer,
Int. J. Mater. Res., Bd. 100, pp. 770-774, 2009.
- [90] M. Kerber, M. Zehetbauer, E. Schafler, F. Spieckermann und S. Bernstorff,
JOM, Bd. 63, pp. 61-70, 2011.

- [91] „Strukturverfeinerung mit der Rietveld-Methode,“
 [Online]. Available: http://ruby.chemie.unifreiburg.de/Vorlesung/Seminare/m+k_rietveld.pdf.
 [Zugriff am 23. 11. 2011].
- [92] P. Scherrer,
Gött. Nachrichten, Bd. 2, p. 98, 1918.
- [93] J. Langford und A. Wilson,
J. Appl. Cryst., Bd. 11, pp. 102-113, 1978.
- [94] D. Skoog und J. Leary, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, Berlin: Springer-Verlag, 1996.
- [95] „wikipedia,“
 [Online]. Available: <http://de.wikipedia.org/wiki/Wärmestrahlung>.
 [Zugriff am 11 Juni 2013].
- [96] P. Coleman, *Practical Sampling Techniques for infrared analysis*,
 New York: CRC Press, 1993.
- [97] [Online]. Available:
http://www.techniklexikon.net/d/spektren_mehratomiger_moleküle/spektren_mehratomiger_moleküle.htm.
 [Zugriff am 15 Juni 2013].
- [98] Z. Ozkan, „Masterarbeit: Potential-modulated attenuated total reflectance,“
 University of Arizona, 2007.
- [99] N. Rochat, A. Chabli, F. Bertin, M. Olivier, C. Vergnaud und P. Mur,
J. Appl. Phys., Bd. 91, pp. 5029-5034, 2002.
- [100] P. Ferguson, „Masterarbeit: Attenuated total reflectance – Fourier transform infrared spectroscopy analysis of pulsed electron deposited silicon dioxide film on silicon substrate,“ Texas State University, 2010.
- [101] P. Wilks und T. Hirschfeld,
Appl. Spectrosc. Rev., Bd. 1, pp. 99-130, 1967.
- [102] W. Doherty, „Dissertation: Polymer-mediated electrochemistry in sol-gel thin films and spectroelectrochemical characterization of molecular adlayers on indium-tin oxides electrode surfaces,“ University of Arizona, 2005.

- [103] F. Mirabella, *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy*, New York: John Wiley & Sons-Verlag, 1998.
- [104] D. Dunphy, „Dissertation: Ultrasensitive spectroelectrochemistry of monolayer and submonolayer thin films using an electroactive integrated optical waveguide,“ University of Arizona, 1998.
- [105] N. Hwang und A. Barron, „BET Surface Area Analysis of Nanoparticles,“ [Online]. Available: <http://www.cnx.org/content/m38278/latest>. [Zugriff am 20 Mai 2013].
- [106] [Online]. Available: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/adsorption/grundlagen/grundlagen_der_adsorption.vlu.html. [Zugriff am 19 Mai 2013].
- [107] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Weinheim: Wiley-VCH-Verlag, 1997.
- [108] A. Brehm. [Online]. Available: <http://www.gmehling.chemie.uni-oldenburg.de/Praktikum/Adsorption.pdf>. [Zugriff am 19 Mai 2013].
- [109] S. Lowell, J. Shields, M. Thomas und M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density*, Niederlande: Springer-Verlag, 2004.
- [110] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquérol und T. Siemieniowska, *Pure & Appl. Chem.*, Bd. 57, pp. 603-619, 1985.
- [111] K. Kolasinski, *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*, Großbritannien: John Wiley & Sons-Verlag, 2012.
- [112] H. Marsh und F. Rodriguez-Reinozo, *Activated Carbon*, Amsterdam: Elsevier-Verlag, 2006.
- [113] J. Rouquerol, F. Rouquerol und K. Sing, *Adsorption by powders & porous solids*, San Diego: Academic Press, 1998.

- [114] M. Thommes, *Nanoporous Materials: Science and Engineering*, London: Imperial College Press, 2004.
- [115] T. Hill,
J. Phys. Chem., Bd. 59, p. 1065, 1955.
- [116] S. Jähnert, „Dissertation: Untersuchung von reinen Stoffen in periodisch mesoporösen Silikamaterialien mit thermophysikalischen Methoden und in-situ Röntgenwinkelstreuung,“ Technische Universität Berlin, 2008.
- [117] S. Reinhardt, „Dissertation: Herstellung und Modifizierung maßgeschneiderter Adsorberpolymere für die Reinigung von Abwässern und Luft,“ Technische Universität Berlin, 2005.
- [118] G. Jura und W. Harkins,
J. Amer. Chem. Soc., Bd. 66, pp. 1856-1857, 1944.
- [119] [Online]. Available:
<http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/Röntgengendichte>.
[Zugriff am 19 Mai 2013].
- [120] [Online]. Available: <http://www.geodz.com/deu/d/Röntgengendichte>.
[Zugriff am 19 Mai 2013].
- [121] I. Tiritiris, „Dissertation: Untersuchungen zu Reaktivität, Aufbau und struktureller Dynamik von salzartigen closo-Dodekaboraten,“ Universität Stuttgart, 2003.
- [122] B. Heine, *Werkstoffprüfung: Ermittlung von Werkstoffeigenschaften*, München: Carl Hanser-Verlag, 2003.
- [123] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Berlin: Springer-Verlag, 2007.
- [124] A. Thurm, „Dissertation: Magnetoencephalographische Untersuchungen früherer Komponenten somatosensorisch evozierter Aktivität in Abhängigkeit vom Alter,“ Friedrich-Schiller Universität Jena, 2008.
- [125] R. Fagaly,
Rev. Sci. Instrum., Bd. 77, pp. 101101-101145, 2006.

- [126] C. Chen, S. Abbas, A. Morey, S. Sithambaram, L. Xu, H. Garces, W. Hines und S. Suib,
Adv. Mater., Bd. 20, pp. 1205-1209, 2008.
- [127] C. Tang, C. Wang und S. Chien,
Thermochim. Acta, Bd. 473, pp. 68-73, 2008.
- [128] R. Delaplane, J. Ibers, J. Ferraro und J. Rush,
J. Chem. Phys., Bd. 50, pp. 1920-1927, 1969.
- [129] Y. Dong, K. He, L. Yin und A. Zhang,
Nanotechnology, Bd. 18, pp. 435602-435607, 2007.
- [130] X. Liang, X. Wang, J. Zhuang, Y. Chen, D. Wang und Y. Li,
Adv. Funct. Mater., Bd. 16, pp. 1805-1813, 2006.
- [131] P. Jehl, „Diplomarbeit: Größenselektive Herstellung von nanokristallinem Cobaltoxid-Spinell über Fällung aus alkoholischer Lösung - strukturelle und thermochemische Charakterisierung, Partikelwachstum, Nanomagnetismus,“ Philipps-Universität Marburg, 2010.
- [132] A. Zak, W. Majid, M. Abrishami und R. Yousefi,
Solid State Sci., Bd. 13, pp. 251-256, 2011.
- [133] D. B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh und K. Subhadra, *Atomistic Properties of Solids*, Berlin: Springer-Verlag, 2011.
- [134] O. Knop, K. Reid, Sutarno und Y. Nakagawa,
Can. J. Chem., Bd. 46, pp. 3463-3476, 1968.
- [135] M. Fleet,
Acta Cryst., Bd. B37, pp. 917-920, 1981.
- [136] P. Ruetschi,
J. Electrochem. Soc., Bd. 135, pp. 2663-2668, 1988.
- [137] J. Kaczmarek und E. Wolska,
Solid State Ionics, Bd. 63, pp. 633-638, 1993.
- [138] J. Kaczmarek und E. Wolska,
J. Solid State Chem., Bd. 103, pp. 387-393, 1993.

- [139] G. Bromiley, F. Nestola, S. Redfern und M. Zhang,
Geochim. Cosmochim. Ac., Bd. 74, pp. 705-718, 2010.
- [140] X. Liu und C. Prewitt,
Phys. Chem. Miner., Bd. 17, pp. 168-172, 1990.
- [141] H. O'Neill,
Phys. Chem. Miner., Bd. 12, pp. 149-154, 1985.
- [142] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Stuttgart: Georg Thieme-Verlag, 2005.