

**Größenselektive Synthese von nanokristallinem  
Cobaltoxidhydroxid -  
Partikelwachstum, strukturelle Fehlordnung, magnetische  
Eigenschaften**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Alexander Kudielka

aus Stuttgart

Marburg an der Lahn, 2018

Die vorliegende Arbeit wurde am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Bernd Harbrecht in der Zeit von Mai 2013 bis September 2018 angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg am 09.11.2018 als Dissertation angenommen.

Erstgutachter:	Prof. Dr. Bernd Harbrecht
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Florian Kraus
Tag der mündlichen Prüfung:	21.11.2018
Hochschulkennziffer:	1180

## Erklärung

Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation

*Größenselektive Synthese von nanokristallinem Cobaltoxidhydroxid-Partikelwachstum, strukturelle Fehlordnung, magnetische Eigenschaften*

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, den 03.09.2018

\_\_\_\_\_  
(Alexander Kudielka)

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>I</b>
<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Kenntnisstand</b> .....	<b>3</b>
2.1 Synthese.....	3
2.2 Partikelwachstum.....	5
2.2.1 Ostwald-Reifung.....	5
2.2.2 Orientierte Anlagerung.....	7
2.3 Struktur.....	8
2.4 Verwendung.....	10
2.5 Motivation.....	12
<b>3. Methoden</b> .....	<b>14</b>
3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (RPD).....	14
3.1.1 Messprinzip.....	14
3.1.1.1 Beugung am Gitter.....	14
3.1.2 Aufbau eines Röntgenpulverdiffraktometers.....	15
3.1.3 Reflexverbreiterung.....	16
3.1.4 Rietveld-Verfeinerung.....	17
3.1.5 Gütekriterien der Rietveld-Verfeinerung.....	19
3.1.6 Paarverteilungsfunktion (PDF).....	20
3.2 Gassorptionsanalyse.....	21
3.2.1 Langmuir-Isotherme.....	23
3.2.2 BET-Theorie.....	23
3.2.3 Totales Porenvolumen.....	25
3.2.4 t-Plot.....	25
3.2.5 Porengröße und -größenverteilung.....	26
3.3 Supraleitende Quanteninterferenzeinheit (SQUID).....	26
3.3.1 Aufbau.....	26
3.3.2 Auswertung.....	27
3.3.3 Temperaturabhängige Messung.....	27
3.3.4 Curie-Weiss-Modell.....	28
3.4 Infrarotspektroskopie.....	30
3.5 Gaspyknometrie.....	31
3.6 Elementaranalyse.....	31

3.7 Thermische Analyse.....	32
3.8 Elektronenmikroskopie.....	32
3.8.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	33
3.9 Elektronenspinresonanz (electron paramagnetic resonance EPR).....	34
3.9.1 Hyperfeinstruktur.....	35
3.10 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy XPS).....	35
3.11 Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (near-edge x-ray absorption fine structure NEXAFS).....	38
<b>4. Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>40</b>
4.1 Variation der Synthesebedingungen.....	40
4.2 Synthese.....	42
4.3 nc-Cobaltoxidhydroxid mittels Oxidation durch Luftsauerstoff.....	44
4.3.1 Strukturelle Charakterisierung.....	44
4.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie.....	45
4.3.3 Infrarotspektroskopie.....	46
4.3.4 Dichtemessungen.....	47
4.3.5 Elementaranalysen.....	48
4.3.6 Dynamische Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie.....	49
4.3.7 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen.....	50
4.3.8 Sorptionsmessungen.....	53
4.4 Zusammenfassung der Eigenschaften von nc-CoOOH-O <sub>2</sub> .....	56
4.5 Untersuchung des Wachstums von nc-CoOOH-O <sub>2</sub> .....	57
4.5.1 Strukturelle Charakterisierung.....	58
4.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie.....	58
4.5.3 Isothermes Partikelwachstum.....	59
4.5.4 Infrarotspektroskopie.....	62
4.5.5 Dichtemessungen.....	62
4.5.6 Elementaranalysen.....	63
4.5.7 Dynamische Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie.....	63
4.5.8 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen.....	65
4.5.9 EPR-Spektroskopie.....	68
4.5.10 Sorptionsmessungen.....	69
4.6 Zusammenfassung der Eigenschaften von hydrothermal nachbehandeltem CoOOH-O <sub>2</sub> .....	71
4.7 nc-Cobaltoxidhydroxid mittels Oxidation mit Brom.....	73
4.7.1 Strukturelle Charakterisierung.....	73

4.7.2 Infrarotspektroskopie.....	74
4.7.3 Dichtemessungen.....	75
4.7.4 Elementaranalysen.....	75
4.7.5 Dynamische Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie.....	76
4.7.6 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen.....	77
4.7.7 XP- und NEXAFS-Spektroskopie.....	78
4.7.8 Sorptionsmessungen.....	82
4.8 Zusammenfassung der Eigenschaften von nc-CoOOH-Br <sub>2</sub> .....	84
4.9 Untersuchung des Wachstums von nc-CoOOH-Br <sub>2</sub> .....	85
4.9.1 Strukturelle Charakterisierung.....	85
4.9.2 Isothermes Partikelwachstum.....	85
4.9.3 Infrarotspektroskopie.....	87
4.9.4 Dichtemessungen.....	88
4.9.5 Elementaranalysen.....	88
4.9.6 Dynamische Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie.....	89
4.9.7 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen.....	91
4.9.8 Sorptionsmessungen.....	94
4.10 Zusammenfassung der Eigenschaften von hydrothermal nachbehandeltem CoOOH-Br <sub>2</sub> .....	97
4.11 nc-Cobaltoxidhydroxid mittels Oxidation mit <i>in-situ</i> hergestelltem Bromat.....	99
4.11.1 Strukturelle Charakterisierung.....	99
4.11.2 Transmissionselektronenmikroskopie.....	101
4.11.3 Infrarotspektroskopie.....	101
4.11.4 Dichtemessungen.....	102
4.11.5 Elementaranalysen.....	103
4.11.6 Dynamische Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie.....	104
4.11.7 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen.....	105
4.11.8 Sorptionsmessungen.....	106
4.12 Zusammenfassung der Eigenschaften von nc-CoOOH-BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	109
4.13 Untersuchung des Wachstums von nc-CoOOH-BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	110
4.13.1 Strukturelle Charakterisierung.....	110
4.13.2 Transmissionselektronenmikroskopie.....	110
4.13.3 Isothermes Partikelwachstum.....	111
4.13.4 Infrarotspektroskopie.....	114
4.13.5 Dichtemessungen.....	114
4.13.6 Elementaranalysen.....	115

4.13.7 Dynamische Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie.....	116
4.13.8 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen.....	117
4.13.9 Sorptionsmessungen.....	118
4.14 Zusammenfassung der Eigenschaften von hydrothermal nachbehandeltem $\text{CoOOH-BrO}_3$ .....	121
4.15 Variable Zusammensetzung und strukturelle Fehlordnung von nc-CoOOH.....	123
<b>5. Zusammenfassung.....</b>	<b>132</b>
<b>6. Summary.....</b>	<b>137</b>
<b>7. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>142</b>
<b>8. Anhang.....</b>	<b>150</b>
<b>9. Danksagung.....</b>	<b>168</b>
<b>10. Curriculum Vitae.....</b>	<b>169</b>

## Abkürzungsverzeichnis

a, b, c	Gitterparameter
Å	Ångström
Abb.	Abbildung
Ac	Acetat
AR	Aspektverhältnis
a. u.	willkürliche Einheit ( <i>engl.</i> arbitrary unit)
BET	BRUNAUER EMMETT TELLER
bulk	Volumenphase (> 100 nm)
CCD	ladungsgekoppeltes Bauteil ( <i>engl.</i> charge-coupled device)
d	Abstand
$d_0$	Startpartikeldurchmesser
$\langle d_{110,003} \rangle$	mittlerer Partikeldurchmesser
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie ( <i>engl.</i> Differential scanning calorimetry)
dV	differentielles Volumen
dW	differentielle Porenweite
$\epsilon_0$	Standardreduktionspotential
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EPR	Elektronenspinresonanz ( <i>engl.</i> electron paramagnetic resonance)
et al.	und andere ( <i>lat.</i> et aliae)
fc	mit Feldeinkühlung ( <i>engl.</i> field cooled)
FIR	fernes Infrarot ( <i>engl.</i> far infrared)
FWHM	Halbwertsbreite ( <i>engl.</i> full width at half maximum)
Gl.	Gleichung
h, k, l	MILLER-Indizes
hs	high spin
IR	Infrarot
ls	low spin
$\mu_B$	BOHR-Magneton
$\mu_{\text{eff}}$	effektives magnetisches Moment
$m_{\text{Ex}}$	Exzessmassenanteil
MIR	mittleres Infrarot
$\mu\text{m}$	Mikrometer
$m_v$	Massenverlust
nc	nanokristallin
NEXAFS	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie ( <i>engl.</i> near edge x-ray absorption fine structure)
nm	Nanometer
PDF	Paarverteilungsfunktion ( <i>engl.</i> pair distribution function)
pm	Pikometer
$Q_A$	Adsorbierte Menge ( <i>engl.</i> quantity adsorbed)
$\rho$	Dichte



$\rho_{\text{RPD}}$	röntgenographisch ermittelte Dichte
$\rho_{\text{pyk}}$	pyknometrisch ermittelte Dichte
RPD	Röntgenpulverdiffraktometrie
RT	Raumtemperatur
$S_{\text{BET}}$	spezifische Oberfläche
STP	Standardtemperatur und -druck ( <i>engl.</i> standard temperature and pressure)
SQUID	supraleitende Quanteninterferenzeinheit ( <i>engl.</i> superconducting quantum interference device)
T	Tesla oder Temperatur
$T_{\text{Z}}$	Zersetzungstemperatur
Tab.	Tabelle
$\Theta_{\text{CW}}$	CURIE-WEISS-Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie ( <i>engl.</i> transmission electron microscopy)
TGA	thermogravimetrische Analyse
$T_{\text{on}}$	Onset-Temperatur
$V_{\text{Mp}}$	Mikroporenvolumen
$V_{\text{p}}$	totales Porenvolumen
$w(x)$	Massenanteil von x
$\chi^{-1}$	reziproke Suszeptibilität
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie ( <i>engl.</i> x-ray photoelectron spectroscopy)
$\chi_{\text{tip}}$	temperaturunabhängiger Paramagnetismus ( <i>engl.</i> temperature independent paramagnetism)
zfc	ohne Feldeinkühlung ( <i>engl.</i> zero field cooled)

### 1. Einleitung

Die Nanotechnologie wird als eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts angesehen mit großem Anwendungspotenzial in der Chemie, Medizin, Informations- und Kommunikationstechnik, Energieversorgung, Bau- und Automobilindustrie, Optik und Sensorik sowie der Umwelt- und Sicherheitstechnik.<sup>[1],[2]</sup> Nach dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) sind aktuell rund 70 000 Arbeitnehmer in ungefähr 1100 Unternehmen in Deutschland beschäftigt, die sich mit dem Einsatz von Nanotechnologien in Forschung, Entwicklung und mit der Vermarktung kommerzieller Produkte befassen (Stand: Mai 2014).<sup>[1]</sup> Schätzungen zufolge haben deutsche Nanotechnologieunternehmen einen Gesamtumsatz von etwa 15 Milliarden Euro erwirtschaftet (Stand: Mai 2014).<sup>[1]</sup> Trotz des großen Potentials dürfen die Risiken von Nanomaterialien für Mensch und Umwelt nicht vernachlässigt werden. Nanopartikel sind mit dem bloßen Auge nicht sichtbar, aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche, häufig sehr reaktive Materialien, deren körperliche Aufnahme nicht ausgeschlossen werden kann.<sup>[3]</sup> Zahlreiche von der BMBF geförderte Studien kommen zu der Schlussfolgerung, dass kein direkter Bezug zwischen Partikelgröße und biologischer Wirkung besteht.<sup>[1],[2]</sup> Allerdings ist bekannt, dass einige faserförmige Nanomaterialien beispielsweise rigide Kohlenstoffnanoröhren lungengängig und aufgrund ihrer Biobeständigkeit möglicherweise kanzerogen sind.<sup>[1],[2]</sup> Die Risikoforschung befasst sich mit den potenziellen Gefahren für Mensch und Umwelt durch Freisetzung von Nanopartikel während der Produktion und des Gebrauchs. Die dabei erhaltenen Ergebnisse ermöglichen die Bewertung von Gesundheits- und Umweltrisiken und können als Basis für die Festlegung von Grenz- und Richtwerten in Arbeits-, Verbraucher- und Umweltschutz verwendet werden. Ferner können Regularien für den sicheren Umgang mit Nanomaterialien erstellt werden.<sup>[2]</sup>

Nanotechnologie ist definiert als kontrollierte Herstellung und Nutzung von Materialien mit Partikeldurchmessern zwischen ca. 1 nm und 100 nm. Aus dieser Nanoskaligkeit resultieren neue Funktionalitäten und Eigenschaften, die zur Verbesserung existierender oder Entwicklung neuer Produkte eingesetzt werden können.<sup>[1],[2]</sup> Die Abnahme des Partikeldurchmessers von *bulk*- zu Nanomaterialien korreliert mit einer Zunahme des Oberflächen/Volumen-Verhältnis. Dies führt bei Nanopartikeln zu einem größeren Einfluss von Grenzflächen- und Oberflächeneigenschaften und damit zu ungewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften.<sup>[3]-[5]</sup> Aufgrund der einzigartigen elektrischen, optischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften von Nanomaterialien hat das Interesse an der Entwicklung maßgeschneiderter Syntheserouten für anorganische Nanomaterialien mit nützlichen Morphologien in den letzten Jahren stark zugenommen.<sup>[6]-[9]</sup> Nanopartikel der Alkalimetalle sowie der Edelmetalle Kupfer, Silber und Gold weisen eine breite Absorptionsbande im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums auf und zeigen daher in Lösung intensive Farben verglichen mit *bulk*-Material. Als Grund für diese Farbigkeit werden Oberflächenplasmonen angenommen. Hierbei handelt es sich um Leitungselektronen, die durch Wechselwirkung mit einem elektromagnetischen Feld induzierte kollektive Oszillationen aufweisen.<sup>[10]</sup> Die Zunahme des Partikeldurchmessers von Goldnanopartikeln verursacht im elektromagnetischen Feld eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande. Die Lösungen kleinerer Partikel erscheinen orange und ändern ihre Farbe mit

zunehmendem Partikeldurchmesser über rot zu violett.<sup>[11]</sup> Bei systematischen Untersuchungen des Einflusses von Partikeldurchmesser und Form von Silbernanopartikeln auf das Absorptionsverhalten ist mit zunehmendem Partikeldurchmesser ebenfalls eine Rotverschiebung feststellbar. Lösungen trigonaler Partikel erscheinen rot, die von pentagonalen Partikel grün und sphärische Partikel zeigen eine blaue Farbe.<sup>[12]</sup> Magnetische Nanopartikel zeigen gegenüber *bulk*-Material häufig ein abweichendes magnetisches Verhalten. Beispielsweise wird für antiferromagnetisches *bulk*-NiO oder *bulk*-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und ferrimagnetisches *bulk*-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> im nanoskaligen Bereich ein superparamagnetisches Verhalten festgestellt, das durch nicht kompensierte Oberflächenspins erklärt werden kann.<sup>[13]–[15]</sup> Charakteristisch für Superparamagnetismus ist das Auftreten einer *Blocking*-Temperatur sowie das Fehlen der Hysterese im sigmoidalen Verlauf der Magnetisierungskurve. Hinreichend kleine Partikel verhalten sich wie eine einzelne magnetische Domäne, deren Magnetisierungsrichtung sich in Abhängigkeit der Temperatur ändert. Ist die Messzeit länger als die Zeitspanne zwischen zwei Richtungsänderungen, wird eine durchschnittliche Magnetisierung von 0 erhalten. Dies wird als superparamagnetischer Zustand bezeichnet. Beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes verhalten sich die in diesem Zustand befindlichen Nanopartikel wie ein Paramagnet und weisen ein großes magnetisches Moment auf.<sup>[16],[17]</sup> Die katalytische Aktivität von Nanopartikel ist im Vergleich mit *bulk*-Materialien häufig unerwartet hoch.<sup>[3],[18],[19]</sup> So können beispielsweise Goldnanopartikel (< 10 nm) auf Metalloxiden oder aktiviertem Kohlenstoff für die Oxidation von CO bei tiefen Temperaturen eingesetzt werden.<sup>[18],[19]</sup> Es ist bekannt, dass das Herstellungsverfahren einen entscheidenden Einfluss auf die nutzbaren Eigenschaften besitzt. Diese hängen üblicherweise von mehreren Faktoren, wie beispielsweise der präzisen Zusammensetzung, der Kristallstruktur, den mikrostrukturellen Merkmalen, dem Vorliegen von Fehlern und Defekten, der Partikelmorphologie, der Partikelgröße und -größenverteilung sowie der Porosität des Materials ab.<sup>[7],[20]</sup>

Cobaltoxidhydroxid ist ein Multifunktionsmaterial mit zahlreichen potentiellen Anwendungen. Die meisten Publikationen berichten über die Einsatzmöglichkeit von CoOOH in der Energiespeicherung, z. B. als Zusatzmaterial in Nickel-Metallhydridbatterien<sup>[21]–[31]</sup>, als Präkursor für die Herstellung von Lithium-Ionenakkumulatoren<sup>[32]–[35]</sup> oder die Verwendung als Superkondensator.<sup>[36]–[42]</sup> Des Weiteren wird CoOOH in der Sensorik (CO-<sup>[6],[7],[43]–[47]</sup> und Glukosesensor<sup>[48]</sup>, Ascorbinsäure-detektor<sup>[49]–[51]</sup>), Katalyse (H<sub>2</sub>O-Spaltung<sup>[52]–[56]</sup>, H<sub>2</sub>S-Zersetzung<sup>[57]</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[58],[59]</sup>- und Hydrazin-Zerlegung<sup>[59]</sup>) und als Präkursor<sup>[9],[60]</sup> für nanokristallinen Cobaltoxidspinell (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) verwendet. Grundvoraussetzung für viele dieser Anwendungen ist das Vorliegen nanokristalliner Cobaltoxidhydroxid-Materialien. Daher ist die Kenntnis der Einflussfaktoren, die den Partikeldurchmesser, die Zusammensetzung, die Partikelmorphologie und die Porosität beeinflussen, essentiell. Ziel dieser Arbeit war die Weiterentwicklung einer einfachen, reproduzierbaren und größenselektiven Synthese in wässriger alkalischer Lösung bei Raumtemperatur. Aufgrund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von Cobaltoxidhydroxid und dem damit gesteigerten Forschungsinteresse nahm die Anzahl an Publikationen von 120 im Zeitraum von 1991 bis 2010 in den letzten 8 Jahren auf 321 zu.<sup>[61]</sup>

Die Bestimmung des Partikeldurchmessers sowie der Partikelmorphologie des hergestellten nanokristallinen Cobaltoxidhydroxid erfolgt mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Transmissions-elektronenmikroskopie. Die strukturellen Eigenschaften und die Phasenreinheit können durch Infrarotspektroskopie sowie Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht werden. Die Zusammensetzung wird durch elementaranalytische Untersuchungen ermittelt. Das thermische Verhalten wird mittels gekoppelter Thermogravimetrie/dynamische Differenzkalorimetrie untersucht. Ein nachgeschaltetes Massenspektrometer ermöglicht die Identifizierung der entstehenden Abbauprodukte. Zur Charakterisierung der Oberflächenmorphologie und der Mikrostruktur wurden Sorptionsmessungen eingesetzt. Die spezifische Oberfläche wurde aus Adsorptionsisothermen mittels BET-Modell berechnet. Die Aufklärung der elektronischen Struktur des Cobalts in nanokristallinem CoOOH erfolgt mittels magnetischer Suszeptibilitätsmessungen sowie Elektronenspinresonanz-, Röntgenphotoelektronen- und Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie. Mit Synchrotronstrahlung aufgenommene Röntgenpulverdiffraktogramme dienen der Untersuchung der strukturellen Fehlordnung. Durch DIFFaX-Simulation kann ein Fehlordnungsmodell entwickelt werden, dessen Konsistenz durch Auswertung der Paarverteilungsfunktion belegt werden kann.

## 2. Kenntnisstand

Cobaltoxidhydroxid gehört zur Klasse der schichtartig aufgebauten Oxidhydroxide. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Verbindung in Bezug auf ihre Synthese, Zusammensetzung, Partikeldurchmesser und -morphologie, spezifische Oberfläche sowie die strukturellen, mikrostrukturellen und magnetischen Eigenschaften untersucht. Die Zusammensetzung von Cobaltoxidhydroxid ist von den gewählten Synthesebedingungen abhängig, was zu einer Abweichung von der idealen Zusammensetzung CoOOH führen kann. Im Folgenden werden die hergestellten Materialien vereinfacht als CoOOH bezeichnet. Das nachfolgende Kapitel gibt einen Überblick über die bekannten Synthesewege, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten von nc-Cobaltoxidhydroxid.

### 2.1 Synthese

In der Literatur werden mit der Fällung von Co(II)-hydroxid in basischer Lösung und anschließender Oxidation mit Luftsauerstoff<sup>[26],[39],[46],[62]–[64]</sup> bzw. Oxidationsmitteln ( $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[7],[21],[28],[65],[66]</sup>,  $\text{NaClO}$ <sup>[22],[25],[57],[67]</sup>), der elektrochemischen Oxidation<sup>[22],[24],[40],[56],[63],[68]</sup>, der Synthese unter hydrothermalen<sup>[22],[29],[31],[41],[47],[60],[68]–[70]</sup> oder sonochemischen<sup>[49]–[51],[71],[72]</sup> Bedingungen und der Oxidation von festem  $\text{Co}(\text{OH})_2$  unter Sauerstoffatmosphäre bei erhöhter Temperatur<sup>[23],[27],[28],[68],[70]</sup> fünf Hauptwege zur Herstellung von Cobaltoxidhydroxid beschrieben. Die hydrothermale Synthese ist definiert als heterogene Reaktion in wässrigem Medium bei erhöhter Temperatur (über 100 °C) und Druck (über 1 bar).<sup>[73]</sup> Darüber hinaus sind weitere, eher exotische Herstellungsverfahren bekannt, die im Folgenden vorgestellt werden.

Li *et al.*<sup>[30]</sup> beschreiben eine tribochemische Methode zur Synthese von Cobaltoxidhydroxid aus  $\text{Co}(\text{OH})_2$  durch Oxidation mit Kaliumperoxodisulfat ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ).

Die chemische Badabscheidung (chemical bath deposition CBD) ist eine Technik zur Herstellung von CoOOH-Filmen. Dieses Verfahren beruht auf der Abscheidung eines zu oxidierenden Cobalt-

Präkursors oder CoOOH auf einem in die Reaktionslösung eintauchenden Substrat. Voraussetzung für die erfolgreiche Filmbildung ist eine geringe Übersättigung der Lösung. Die Methode ermöglicht durch die Wahl der Reaktionsbedingungen eine kostengünstige Herstellung von Filmen mit großer Oberfläche bei niedrigen Temperaturen.<sup>[36],[37],[42]</sup>

BUTEL *et al.*<sup>[26]</sup> berichten von der CoOOH-Darstellung durch „chimie douce“ Reaktionen, welche Redox- und Austauschreaktionen beinhalten und bei Raumtemperatur durchgeführt werden können. Als Präkursor wird ein bei höheren Temperaturen hergestelltes Kalium- bzw. Natrium-Cobaltat verwendet. Der Präkursor wird entweder durch oxidierende Hydrolyse in einer Lösung aus KOH und NaClO oder durch saure Hydrolyse (HCl und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bzw. HNO<sub>3</sub>) zu Cobaltoxidhydroxid umgesetzt.

KING'ONDU *et al.*<sup>[74]</sup> stellen ein schnelles, nicht-thermisches Verfahren zur Synthese von hierarchischen CoOOH-Nanostrukturen vor. Dieses basiert auf der photolytischen Zersetzung von wässrigem Peroxodisulfat durch UV-Licht. Das dabei entstehende Sulfat-Radikal oxidiert das in der Reaktionslösung vorhandene Co<sup>2+</sup> unter Bildung von CoOOH.

BARDE *et al.*<sup>[25]</sup> erläutern einen weiteren Ansatz zur Synthese von Cobaltoxidhydroxid. Bei diesem wird festes Cobalt(II)-hydroxid bei Raumtemperatur mithilfe von Ozon zu CoOOH umgewandelt. Die CoOOH-Herstellung nach OAKI *et al.*<sup>[75]</sup> erfolgt per Eintopfsynthese bei Raumtemperatur. Der bei dieser Methode eingesetzte Chelatbildner EDTA hat mehrere Aufgaben. Einerseits verhindert EDTA die schnelle Fällung zum zweiwertigen Co(OH)<sub>2</sub> in alkalischer Lösung, andererseits wird die Oxidation zum dreiwertigen Cobalt unterstützt.

Bei dem von CUI *et al.*<sup>[76]</sup> vorgestellten Syntheseweg wird nc-CoOOH durch die Reaktion von gelöstem Co(OH)<sub>2</sub> mit Ammoniak bei Raumtemperatur erhalten.

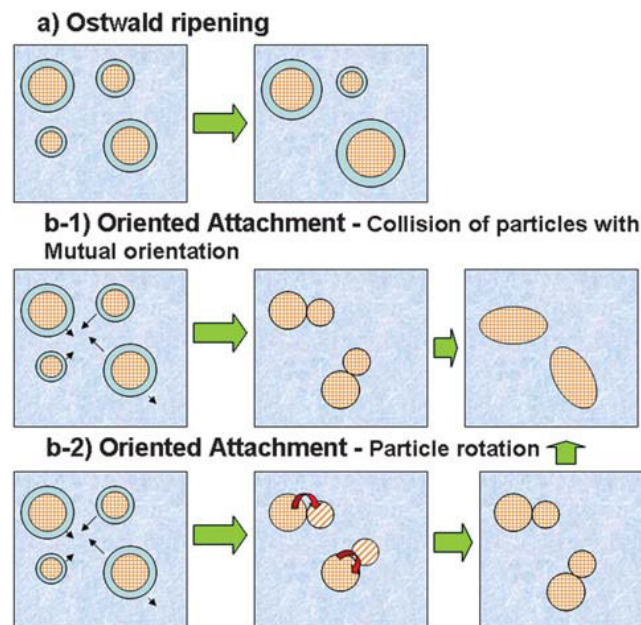
ALVARADO *et al.*<sup>[77]</sup> berichten in ihrer Arbeit von einer photochemischen Methode zur Synthese von CoOOH. Dazu wird ein Cobalt-Präkursor in Wasser oder verdünnter Salzsäure gelöst und anschließend mit Licht der Wellenlänge 350 nm bzw. 575 nm bestrahlt.

### 2.2 Partikelwachstum

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften nanokristalliner Materialien sind abhängig von der Partikelgröße und -morphologie. Oberflächeneffekte wirken sich bei Nanopartikeln aufgrund des größeren Oberflächen/Volumen-Verhältnisses im Vergleich zur Volumenphase stärker aus. Das Verständnis und die Kontrolle des Partikelwachstums ist daher essentiell für mögliche Anwendungen. Das Partikelwachstum in Lösung lässt sich anhand zweier Hauptwachstumsmechanismen, der OSTWALD-Reifung und der von PENN und BANFIELD 1998 vorgeschlagenen orientierten Anlagerung<sup>[78]</sup>, beschreiben.

#### 2.2.1 OSTWALD-Reifung

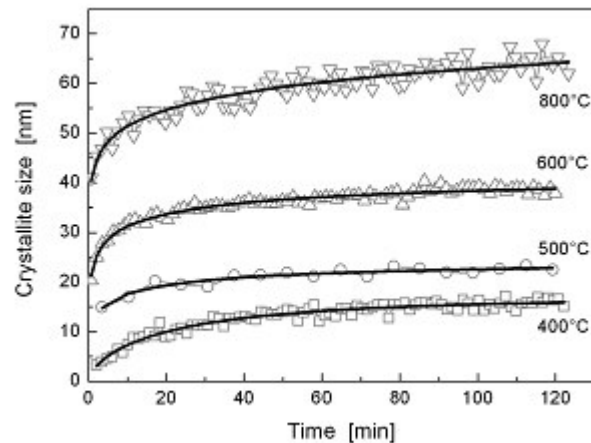
Die OSTWALD-Reifung beschreibt einen diffusionskontrollierten Wachstumsmechanismus, bei dem größere Partikel auf Kosten von kleineren wachsen.<sup>[79]–[89]</sup> Dieser Vorgang wird schematisch in Abb. 1 (oben)<sup>[83]</sup> dargestellt. Die Triebkraft dieses Wachstumsprozesses ist die Reduktion der Oberflächenenergie.<sup>[84],[86],[87],[89]</sup> Gemäß GIBBS-THOMPSON Gleichung ist die GleichgewichtsaufLösungsrate an der Oberfläche von größeren Partikeln geringer als bei kleineren. Der daraus resultierende Konzentrationsgradient führt zu einem Ionenfluss von kleineren zu größeren Partikeln. Die Partikel wachsen durch Addition von Ionen an die Partikeloberfläche.<sup>[86]</sup> In verdünnten Lösungen kann die OSTWALD-Reifung thermodynamisch verboten sein, da das Auflösungsgleichgewicht nicht erreicht wird. Unter diesen Bedingungen ist die Auflösung des Feststoffs sowohl für kleine als auch große Partikel dominant.<sup>[84],[90]</sup>



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung des Partikelwachstums durch OSTWALD-Reifung (oben) bzw. orientierte Anlagerung (mitte und unten).<sup>[83]</sup>

## 2.2.1 Ostwald-Reifung

Die Temperaturabhängigkeit des Partikelwachstums wird schematisch in Abb. 2 dargestellt.<sup>[91]</sup>



**Abbildung 2:** Partikelgrößenentwicklung von ZnO bei isothermer Behandlung bei vier verschiedenen Temperaturen.<sup>[91]</sup>

Die Wachstumskinetik der OSTWALD-Reifung lässt sich nach dem Modell von LIFSHITZ, SLYOZOV und WAGNER (LSW-Modell)<sup>[92],[93]</sup> durch Kombination der GIBBS-THOMPSON Gleichung und des ersten FICKschen Gesetz<sup>[79],[80],[86],[89]</sup> mittels Gl. 1<sup>[11],[14],[16]</sup> berechnen.

$$d(t)^n - d_0^n = k \cdot t \quad (1)$$

$d(t)$ : Partikeldurchmesser zum Zeitpunkt  $t$        $d_0$ : Startpartikeldurchmesser       $n$ : Wachstumsexponent  
 $k$ : Geschwindigkeitskonstante

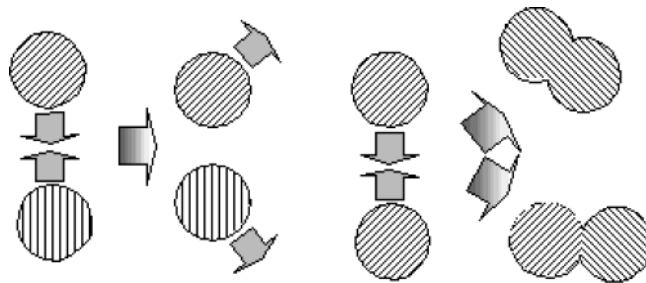
Durch Umstellung kann nach Gl. 2 der Wachstumsexponent  $n$  durch Anpassung an den asymptotischen Verlauf der Wachstumskurve ermittelt werden. Gl. 2 wird unabhängig vom Wachstumsmechanismus zur Berechnung des Wachstumsexponenten, der Geschwindigkeitskonstante sowie des Startpartikeldurchmessers verwendet.

$$d(t) = \sqrt[n]{k \left( t + \frac{d_0^n}{k} \right)} \quad (2)$$

Der Wachstumsexponent ist abhängig vom Wachstumsmechanismus.<sup>[80]</sup> Eine physikalische Deutung des Exponenten ist für  $n \leq 6$  möglich. In der Realität werden auch Exponenten größer zehn gefunden.<sup>[84],[94]</sup> Ein Wachstumsexponent von drei wird bei Volumendiffusion in verdünnten Lösungen (OSTWALD-Reifung) gefunden.<sup>[80],[84],[94],[95]</sup> Bei Fällungs-/Auflösungsreaktionen an der Partikel-Matrix Grenzfläche wird ein Wachstumsexponent von zwei gefunden.<sup>[84],[94],[96]</sup> Die Wachstumskinetik ist abhängig von den Eigenschaften des Materials und der Lösung sowie der Natur der Grenzfläche zwischen Kristall und umgebender Lösung.<sup>[84],[94],[97]</sup> Die Partikelgrößenverteilung liefert neben dem Wachstumsexponenten einen weiteren Hinweis auf den vorliegenden Wachstumsmechanismus. Bei der OSTWALD-Reifung wird z.B. eine asymmetrische Partikelgrößenverteilung zu kleineren Partikeln gefunden.<sup>[88],[89]</sup> Durch OSTWALD-Reifung werden sphärische Partikel mit wenigen Defekten erhalten.<sup>[85],[90],[98]</sup>

### 2.2.2 Orientierte Anlagerung

Die orientierte Anlagerung ist ein weiterer Mechanismus der beim Wachstum von Nanopartikeln in Lösung auftreten kann. Dieser Prozess beschreibt die irreversible spezifische Selbstanordnung benachbarter Partikel mit gemeinsamer kristallographischer Orientierung gefolgt von der Verschmelzung der Partikel an ihrer Grenzfläche.<sup>[78]–[83],[85],[86],[97]</sup> Das Partikelwachstum erfolgt, im Gegensatz zur OSTWALD-Reifung, ohne Auflösung durch Addition fester Partikel mit gemeinsamer kristallographischer Orientierung an den Oberflächen.<sup>[85]–[87]</sup> Die Triebkraft dieses Mechanismus ist die durch die Verschmelzung der Partikel hervorgerufene Reduktion der Oberflächenenergie und die Erhöhung der Entropie durch die Freisetzung zuvor oberflächengebundener Moleküle.<sup>[79],[81],[86],[87],[99]</sup> Es existieren zwei Möglichkeiten, um die Selbstorganisation oder geeignete kristallographische Orientierung benachbarter Nanokristalle zu realisieren.<sup>[79],[81]–[83],[86],[98]</sup> Bei der ersten Möglichkeit handelt es sich um die effektive Kollision von Partikeln mit gemeinsamer kristallographischer Orientierung im verdünnten kolloidalen Zustand (Abb. 1 Mitte und Abb. 3 rechts). Dieser statistische Wachstumprozess wird durch die Anzahl an Kollisionen kontrolliert. Besitzen die kollidierenden Partikel keine gemeinsame Orientierung, findet keine Verschmelzung statt (Abb. 3 links).



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung der effektiven Kollision bei Partikeln mit gemeinsamer kristallographischer Orientierung (rechts) und der ineffektiven Kollision bei Partikeln mit unterschiedlicher kristallographischer Orientierung (links).<sup>[82]</sup>

Die zweite Möglichkeit kann durch Partikelrotation in eine gemeinsame kristallographische Orientierung und anschließender Verschmelzung beschrieben werden (Abb. 1 unten). Dieser Effekt kann in schwach koagulierten Proben auftreten und zu komplexen Strukturen führen.<sup>[79],[81]–[83],[86],[98]</sup>

Die orientierte Anlagerung führt zu Partikeln mit irregulären Morphologien und eventuell zu Defekten (z. B. Zwillinge, Stapelfehler, Fehlorderungen).<sup>[79],[90],[97],[100]</sup> Das Wachstum durch orientierte Anlagerung kann außerdem nach einem mehrstufigen Prozess ablaufen.<sup>[84],[86],[90]</sup> Dieser Mechanismus weist Ähnlichkeit mit Kollisionsreaktionen zwischen Molekülen auf. Die Kollision von zwei Primärpartikeln führt unter Volumenverdopplung zu einem Sekundärpartikel, der aufgrund des ebenfalls geringen Partikelvolumens weitere Kollisionen und Verschmelzungen ausführen kann. Mit zunehmender Partikelgröße nimmt der Kollisionsquerschnitt zu und die Bewegungsrate der Partikel ab.<sup>[84]–[86]</sup> Daraus resultiert eine mit wachsender Partikelgröße verbundene Abnahme des Wachstums über orientierte Anlagerung. Ein Resultat dieses mehrstufigen Prozesses ist die typische Verbreiterung und Asymmetrie der Partikelgrößenverteilung zu größe-

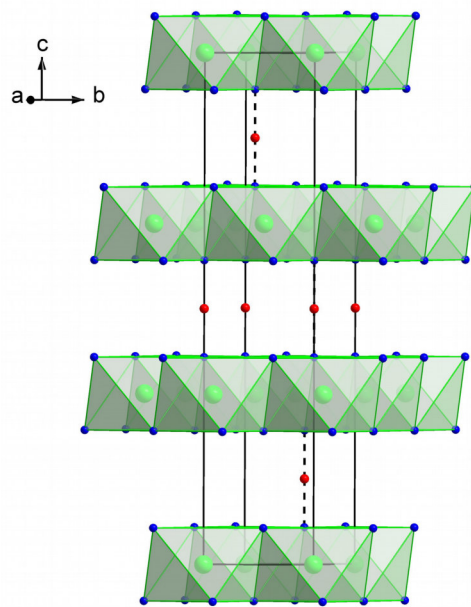


## 2.2.2 Orientierte Anlagerung

ren Partikeln.<sup>[86],[90]</sup> Da orientierte Anlagerung und OSTWALD-Reifung simultan stattfinden können, ist die kinetische Untersuchung des Wachstumsprozesses schwierig.<sup>[84],[85]</sup> Voraussetzung für die orientierte Anlagerung ist das Vorhandensein einer Partikel-Partikel-Grenzfläche.<sup>[83]</sup> Durch orientierte Anlagerung werden Nanopartikel mit irregulären Formen und typischen Defekten erhalten.<sup>[79],[90],[97],[100]</sup> Charakteristisch für OSTWALD-Reifung sind defektfreie Nanopartikel mit regulären Formen.<sup>[85],[90],[98]</sup> Zur Untersuchung des Mechanismus der orientierten Anlagerung muss daher die OSTWALD-Reifung verhindert werden. Dies lässt sich beispielsweise durch ungesättigte Bedingungen oder die Verwendung oberflächengebundener Spezies (z. B. H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>) realisieren.<sup>[84],[90]</sup>

## 2.3 Struktur

Cobaltoxidhydroxid, in der Natur als Mineral *Heterogenit*<sup>[101],[102]</sup> vorkommend, kristallisiert rhomboedrisch in der 3R-Modifikation (Raumgruppe R $\bar{3}m$ ) mit den Gitterparametern  $a = 2,851(1) \text{ \AA}$  und  $c = 13,150(5) \text{ \AA}$ <sup>[62]</sup> (Abb. 4). Diese Modifikation ist isostrukturell mit NaHF<sub>2</sub><sup>[103]</sup> und CrOOH (*Grimaldit*)<sup>[104]</sup>, nicht aber mit den anderen 3d-Metalloxidhydroxiden FeOOH (*Goethit*)<sup>[105]</sup> und MnOOH (*Manganit*).<sup>[102],[106]</sup>

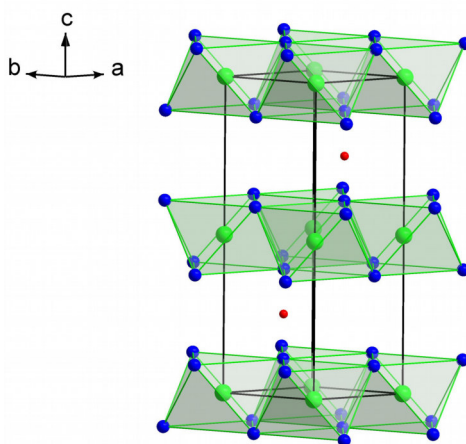


**Abbildung 4:** Repräsentativer Strukturausschnitt der 3R-Modifikation von CoOOH in Elementarzellendarstellung (Co: grün, O: blau, H: rot).<sup>[62]</sup>

Die gering verzerrten CoO<sub>6</sub>-Oktaeder der 3R-Modifikation sind eckenverknüpft und bilden senkrecht zur c-Achse eine Schichtstruktur mit der Anionenstapelabfolge AABBC dichtest gepackter Schichten von O-Atomen (Abb. 6 Mitte). Im Idealfall sind die Oxid- und Hydroxidionen homogen verteilt, so dass die Oxidionen einer Schicht genau über den Hydroxidionen der nachfolgenden Schicht liegen. Die Schichten werden von starken Wasserstoffbrückenbindungen (O-H...O = 2,50 Å) zusammengehalten.<sup>[62]</sup> Diese Stapelabfolge ist bei attraktiven Wechselwirkungen bevorzugt, da durch diese Anordnung die Zwischenschichtwechselwirkungen optimiert werden.

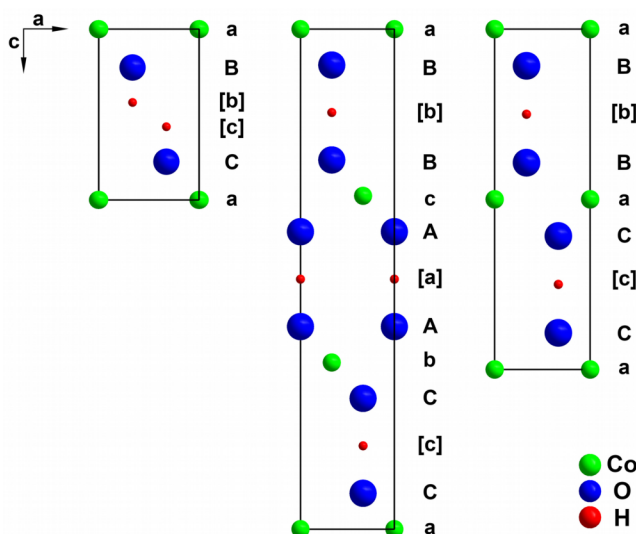
## 2.3 Struktur

Neben der bereits erwähnten 3R-Modifikation ist noch ein 2H-Polytyp mit der Anionenschichtabfolge AABB (Abb. 6 rechts) bekannt. Wie in Abb. 5 dargestellt kristallisiert der 2H-Typ im hexagonalen Kristallsystem (Raumgruppe  $P6_3/mmc$ ) mit den Gitterparametern  $a = 2,855(5) \text{ \AA}$  und  $c = 8,805(5) \text{ \AA}$ .<sup>[70],[101]</sup>



**Abbildung 5:** Repräsentativer Strukturausschnitt der 2H-Modifikation von CoOOH in Elementarzellendarstellung (Co: grün, O: blau, H: rot).<sup>[101]</sup>

Von Cobalt(II)-hydroxid existieren mit der blauen  $\alpha$ - und der blassroten  $\beta$ -Form zwei Polytypen. Die Umwandlung des unbeständigen  $\alpha$ -Typs in die thermodynamisch stabilere  $\beta$ -Form erfolgt schon beim Erwärmen auf Raumtemperatur.<sup>[107],[108]</sup> Stöchiometrisches, brucitartiges  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> (Abb. 6 links) kristallisiert in einer hexagonalen Schichtstruktur mit der Anionenschichtabfolge AB ( $CdI_2$ -Typ: Raumgruppe  $P\bar{3}m1$ ; Gitterparameter:  $a = 3,186(1) \text{ \AA}$ ;  $c = 4,653(1) \text{ \AA}$ ).<sup>[109]</sup>



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung der Stapelabfolge von brucitartigem  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub><sup>[109]</sup> (links), 3R-CoOOH<sup>[62]</sup> (Mitte) und 2H-CoOOH<sup>[101]</sup> (rechts) entlang der (010)-Ebene.

### 2.4 Verwendung

Nachfolgend werden einige in Kapitel 1, S. 2 genannten Beispiele für mögliche Anwendungen näher erläutert.

Wiederaufladbare Nickelmetallhydrid (NiMH)-Batterien sind aufgrund der Substitution von Cadmium durch Metallhydrid umweltfreundlicher als Nickel-Cadmium-Akkumulatoren und weisen eine höhere Energiedichte und Lebensdauer als diese auf. Die positive Elektrode besteht aus Nickeloxidhydroxid (NiOOH), das während des Entladevorgangs zu Nickel(II)-hydroxid reduziert wird. NiMH-Batterien werden in Elektro- bzw. Hybridfahrzeugen und tragbaren Anwendungen eingesetzt.<sup>[110]</sup> Der Zusatz von Cobaltverbindungen (z. B. metallisches Cobalt, CoO, Co(OH)<sub>2</sub>, CoOOH) zum aktiven Material der positiven Elektrode von NiMH-Batterien führt zu einer Erhöhung der Kapazität, der elektrischen Leitfähigkeit, der Zyklenbeständigkeit, der Sauerstoffüberspannung, der Lebensdauer sowie zu einer Minimierung des NiOOH-Wachstums während des Ladevorgangs und einer Begrenzung der Selbstentladung.<sup>[21],[22],[25]–[29]</sup> Alle eingesetzten Cobaltverbindungen werden zu Beginn des Aufladeprozesses an der Elektrodenoberfläche elektrochemisch in leitendes CoOOH umgewandelt.<sup>[23],[28],[31]</sup> Durch Beschichtung der positiven Elektrode mit CoOOH verbessert sich die Leitfähigkeit und Kapazität der NiMH-Batterie.<sup>[21],[23],[29],[30]</sup>

Lithiumionenbatterien werden häufig in mobilen Geräten eingesetzt.<sup>[33]</sup> Aufgrund der hohen Kapazität, der hohen Spannung, der exzellenten Reversibilität und der einfachen Herstellung im Industriemaßstab ist Lithiumcobaltoxid (LiCoO<sub>2</sub>) eines der am häufigsten verwendeten Materialien in Lithiumionenbatterien und kann aus CoOOH und LiOH mittels Substitution von H<sup>+</sup>- durch Li<sup>+</sup>-Ionen dargestellt werden.<sup>[33],[111]</sup>

Elektrochemische Superkondensatoren sind vielversprechende Energiespeichermaterialien aufgrund ihrer höheren Leistungsdichte, schnelleren Lade/Entladerate, geringeren Wartungskosten und längeren Lebensdauer im Vergleich zu Sekundärbatterien.<sup>[36],[41]</sup> Je nach Mechanismus der Energiespeicherung kann zwischen Doppelschichtkondensatoren, bei denen sich die Doppelschichtkapazität aus der Ladungstrennung an der Grenzfläche zwischen Elektrode/Elektrolyt ergibt, und Pseudokondensatoren, die schnelle, an den Elektrodenoberflächen oder im Volumenmaterial stattfindende FARADAYSche Redoxreaktionen ausnutzen, unterschieden werden.<sup>[41]</sup>

Poröse nanostrukturierte CoOOH-Filme sind vielversprechende Elektrodenmaterialien für Superkondensatoren. Aus der geringen Partikelgröße der Filme resultiert eine hohe Oberfläche, an der die FARADAYSchen Redoxreaktionen stattfinden können und die vorhandenen Poren erleichtern den Transfer des Elektrolyten zu den Partikeln.<sup>[36],[37],[42]</sup>

Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, dass Co<sup>3+</sup> die aktive Spezies bei der CO-Oxidation ist.<sup>[112],[113]</sup> Cobaltoxidhydroxid stellt ein nicht-stöchiometrisches Oxidhydroxid dar mit höherem Co<sup>3+</sup>-Anteil als beim Cobaltoxidspinell.<sup>[6],[44]–[47]</sup> Auf CoOOH basierende CO-Sensoren besitzen eine gute Empfindlichkeit und Selektivität gegenüber CO bei tiefen Temperaturen (50–110 °C) und weisen kurze Reaktions-/Wiederherstellungszeiten sowie eine gute Reproduzierbarkeit auf.<sup>[6],[44],[45]</sup> Durch Dotierung mit Gold-Nanopartikeln bzw. Zink können die für die CO-Oxidation benötigten Leerstellen gebildet werden. Die Oberflächendefekte können die Empfindlichkeit, die Selektivität und die Reaktions-/Wiederherstellungsrate des Sensors verbessern.<sup>[44],[47]</sup> Die CO-Detektion erfolgt mittels Messung des elektrischen Widerstandes.<sup>[45]</sup> Die Funktionsweise des Sensors beruht auf der

## 2.4 Verwendung

---

Adsorption von CO an der Oberfläche und dessen anschließende Oxidation mit adsorbierten Sauerstoff zu CO<sub>2</sub>. Nach der Oxidation erfolgt die Desorption von Kohlenstoffdioxid. Das bei der Oxidation gebildete Elektron wird unter Reduktion von Co<sup>3+</sup> an das CoOOH zurückgeführt.<sup>[45]-[47]</sup>

Nichtenzymatische Glukosesensoren besitzen gegenüber enzymatischen Sensoren den Vorteil, dass sie einfach und reproduzierbar hergestellt werden können und eine gute Stabilität aufweisen. LEE *et al.*<sup>[48]</sup> berichten von einem nichtenzymatischen Sensor, der durch Aufwachsen von nanoskaligen CoOOH-Blättchen auf einem Cobaltsubstrat hergestellt wurde und eine niedrige Nachweisgrenze, eine schnelle Reaktion und eine hohe Empfindlichkeit aufweist.

LI *et al.*<sup>[49],[50]</sup> schildern die Verwendung von nanoskaligen CoOOH-Flocken als Ascorbinsäuredektektor in lebenden Zellen aufgrund der spezifischen Reaktion zwischen CoOOH und der Ascorbinsäure. Durch Aufbringen von CoOOH auf die Oberfläche lumineszierender Nanopartikeln wird deren Lumineszenz stark abgeschwächt. In Gegenwart von Ascorbinsäure wird das Co<sup>3+</sup> des CoOOH in einer spezifischen Redoxreaktion zu Co<sup>2+</sup> reduziert und die Lumineszenz wiederhergestellt. Diese Reaktion zeichnet sich durch eine hohe Selektivität und ungehemmten Verlauf aus.

Die elektro- oder photochemische Wasserspaltung in Wasserstoff und Sauerstoff bietet einen Erfolg versprechenden Weg für die Gewinnung von Wasserstoff als saubere, erneuerbare Energiequelle.<sup>[52],[56]</sup> Die Praxistauglichkeit ist durch die hohe Überspannung bei der anodischen Sauerstoffentwicklung und die fehlende Stabilität der meisten Elektrodenmaterialien eingeschränkt.<sup>[55]</sup>  
[114]

GARCÍA-MOTA *et al.*<sup>[53]</sup> berichteten das Cobalt-basierende Oxide aufgrund ihrer Aktivität und Stabilität im basischen Milieu verheißungsvolle Katalysatormaterialien für die Anode sind. Cobaltoxidhydroxid und Cobaltoxidspinell zeigen aufgrund der gleichen oktaedrischen Koordination des aktiven Zentrums ähnliche theoretische Überspannungen für Sauerstoff. Untersuchungen von HUANG *et al.*<sup>[52]</sup> an CoOOH Nanoblättchen zeigen, dass eine lokale Strukturfehlordnung der CoO<sub>6-x</sub>-Oktaeder an der Oberfläche die Überspannung für die Sauerstoffentwicklungsreaktion absenken können. Außerdem kann durch die große Oberfläche der nanoskaligen Blättchen die Anzahl aktiver Zentren für die Sauerstoffentwicklungsreaktion erhöht werden.

Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) ist ein toxisches, farbloses, übelriechendes Gas, das durch direkten Sauerstoff-Schwefel-Austausch dissoziativ- und/oder koordinativ an Metalloxiden adsorbieren kann. FLORENT *et al.*<sup>[57]</sup> untersuchten den Einfluss von CoOOH mit geringer Kristallinität und großer Oberfläche auf die Zersetzung von H<sub>2</sub>S durch Adsorption und anschließende Umwandlung in diverse Schwefeloxide. Aufgrund der großen Oberfläche weist das verwendete CoOOH eine hohe H<sub>2</sub>S-Adsorptionskapazität bei Raumtemperatur auf.

Die Zerlegung von Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) wird durch Schwermetallhydroxide beschleunigt. Für die katalytische Wirkung können sowohl aktive Zentren in der Hydroxidoberfläche als auch gelöste Schwermetallionen verantwortlich sein. Die katalytische Aktivität ist abhängig von der Löslichkeit von CoOOH und nimmt daher mit abnehmender Partikelgröße und zunehmendem Gitterstörgrad zu. Mit zunehmender Temperatur verringert sich die katalytische Aktivität aufgrund der durch Partikelvergrößerung induzierten Erhöhung des Kristallisationsgrades und dem Ausheilen von Gitterstörungen bei gleichzeitiger Erniedrigung der Löslichkeit.<sup>[58]</sup>

### 2.5 Motivation

Für die vorgestellten potenziellen Anwendungen (Kap. 1, S. 2) ist die Kenntnis von Struktur, Zusammensetzung, spezifischer Oberfläche, Partikelmorphologie und Partikelgröße essentiell.<sup>[3]</sup> Trotz der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten gibt es keine systematischen Untersuchungen bezüglich der gröÙenselektiven Herstellung bzw. der Zusammensetzung von nc-CoOOH. In der Literatur wird in Abhängigkeit von der Herstellungsmethode eine große Varianz des Partikeldurchmessers von ungefähr 2 nm bis zu 2 µm berichtet. Eine Übersicht über relevante Arbeiten zu diesem Thema wird in Tab. A1, Anhang gegeben. Die meines Wissens einzige Arbeit, die sich mit verschiedenen Einflussfaktoren auf die Partikelgröße beschäftigt, stammt von MYERS *et al.*<sup>[9]</sup>, wobei das Partikelwachstum nicht näher untersucht wird. Im Rahmen dieser Promotion wird das Partikelwachstum systematisch untersucht, um einen gröÙenselektiven Zugang zu nc-CoOOH zu erhalten und den zugrundeliegenden Wachstumsmechanismus zu identifizieren. Ein Ziel dieser Arbeit ist die Weiterentwicklung einer einfachen, zuverlässigen Methode in wässriger alkalischer Lösung, um die gröÙenselektive Synthese zu realisieren und den Einfluss der Synthesebedingungen auf die strukturellen und physikalischen Eigenschaften zu untersuchen. Wie MYERS *et al.*<sup>[9]</sup> zeigen, führt eine langsame Basenzugabe zu einer unvollständigen Oxidation, die durch zusätzliche Fremdphasen (Co(OH)<sub>2</sub> bzw. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) gekennzeichnet ist. Nach HUANG *et al.*<sup>[115]</sup> ist das OH<sup>-</sup>/Co<sup>2+</sup>-Verhältnis entscheidend dafür, welches Produkt entsteht.

In der Literatur wurden zahlreiche Röntgenpulverdiffraktogramme von CoOOH-ähnlichen Materialien veröffentlicht, die sich strukturell signifikant von perfekt geordnetem CoOOH unterscheiden. Diese Fehlordnung kann sich durch die geringe Verschiebung der BRAGG-Positionen einzelner Reflexe aufgrund des variablen Zwischenschichtabstands, der symmetrieunverträglichen Aufspaltung des (101) Reflexes, der Überlappung der Reflexe (101) und (012), der asymmetrischen Reflexverbreiterung von (015) oder dem Verschwinden bestimmter Reflexe (z. B. (104) und/oder (107)) bemerkbar machen. Verschiedene Autoren berichten von Cobaltoxidhydroxid-Materialien mit variabler Zusammensetzung, was durch eine Variation des c-Gitterparameters, zusätzlich vorhandenes Wasser und die Substitution von Oxid- gegen Hydroxidionen belegt wird.<sup>[7],[25],[26],[44],[58]</sup> Die berichteten c-Gitterparameter variieren von 13,13 Å bis 13,73 Å (Tab. A2, Anhang). Die großen Gitterparameter können durch die Aufweitung des Zwischenschichtabstands aufgrund der Interkalation von z. B. Wasser oder Anionen erklärt werden. Die strukturelle Fehlordnung an kleinen Partikeln mit CoOOH-verwandter Struktur, die zusätzliches Wasser enthalten und auffällige Gitterstörungen aufweisen wurde bereits von PETZOLD *et al.*<sup>[58]</sup> untersucht. Die durch verschiedene Oxidationsmittel verursachte Verbreiterung und Verschiebung von (10l) Reflexen wurde von PENN *et al.*<sup>[9],[65]</sup> untersucht. Die Reflexverbreiterung und die Intensitätsabnahme kann mit Stapelfehlern entlang der c-Achse erklärt werden, während die Zunahme des Zwischenschichtabstands zu der Verschiebung von (003) zu kleinerem Beugungswinkel führt.

BUTEL *et al.*<sup>[26]</sup> berichten, aufgrund der Verbreiterung und der Intensitätsabnahme einiger Reflexe, von ausgedehnten Strukturdefekten. Der Verlust an Periodizität entlang [00l] führt zu einer Verbreiterung dieser Reflexe. Innerhalb der Schichten ändert sich die Periodizität nicht, weshalb keine Verbreiterung von (110) beobachtet wird. Bei den (10l) Reflexen nimmt die Verbreiterung mit steigendem l rasch zu, weshalb diese Reflexe weniger intensiv erscheinen. Nach PENN *et al.*<sup>[65],[67]</sup> kann

## 2.5 Motivation

---

durch Wahl der Synthesebedingungen CoOOH mit zahlreichen oder wenigen Defekten hergestellt werden. Ein Ziel dieser Arbeit ist die Aufklärung des Einflusses bestimmter Synthesebedingungen auf die strukturellen Merkmale und die Zusammensetzung der hergestellten Materialien sowie die Entwicklung eines Modells zur Beschreibung der strukturellen Fehlordnung.

Verschiedene Autoren finden eine reduzierte durchschnittliche Oxidationsstufe des Cobalts, die auf eine unvollständige Oxidation und damit das Vorhandensein von zweiwertigem Cobalt hindeutet.<sup>[9],[25],[26],[28],[43],[58],[116]</sup> Dieser Befund wurde nicht weiter untersucht bzw. durch beigemengtes  $\text{Co(OH)}_2$  oder  $\text{Co}_3\text{O}_4$  erklärt. Die ersten magnetischen Untersuchungen an Cobaltoxidhydroxid wurden in meiner Diplomarbeit durchgeführt.<sup>[117]</sup> In dieser Arbeit soll der Ursprung des gefundenen magnetischen Moments endgültig geklärt bzw. restliches  $\text{Co(OH)}_2$  oder  $\text{Co}_3\text{O}_4$  als Ursache ausgeschlossen werden. Des Weiteren soll der Einfluss der Synthesebedingungen auf das magnetische Verhalten untersucht werden.

In der Literatur werden spezifische Oberflächen zwischen  $57 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $241 \text{ m}^2/\text{g}$  gefunden.<sup>[8],[41],[43]</sup><sup>[57]</sup> Diese Arbeit untersucht den Einfluss der Synthesebedingungen und damit des Partikeldurchmessers, der Morphologie und Zusammensetzung auf die spezifische Oberfläche von CoOOH.

### 3. Methoden

#### 3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (RPD)

Die Röntgenpulverdiffraktometrie beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlung am Kristallgitter und ermöglicht die Strukturbestimmung kristalliner Proben. Als Grundlagen wurden die Bücher von W. MASSA<sup>[118]</sup> und R. ALLMANN<sup>[119]</sup> verwendet. Zusätzliche Quellen sind im Text gekennzeichnet.

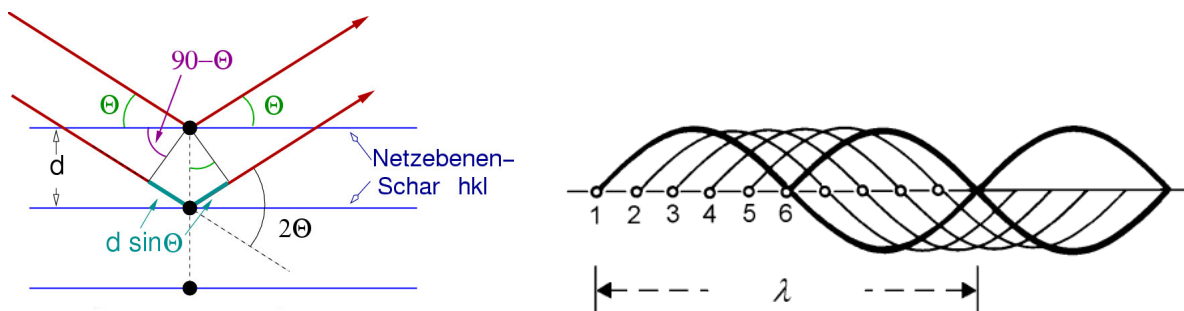
##### 3.1.1 Messprinzip

###### 3.1.1.1 Beugung am Gitter

Röntgenstrahlung wird an den Elektronen der Atome des Kristallgitters gebeugt (Abb. 7 links).<sup>[120]</sup> Mit Hilfe der 1912 von W. L. BRAGG und seinem Vater W. H. BRAGG formulierten BRAGG-Gleichung (Gl. 3) lassen sich die bei der Beugung auftretenden Interferenzen beschreiben.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3)$$

Konstruktive Interferenz wird beobachtet, wenn der Gangunterschied  $2d \sin \theta$  ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  beträgt. Dabei befinden sich die Streuwellen in Phase und verstärken sich. Der Abstand benachbarter Netzebenen wird durch  $d$  angegeben und der Einfallswinkel durch  $\theta$ . Destruktive Interferenz tritt bei Nichterfüllen der BRAGG-Gleichung auf und führt zur Auslöschung der Reflexe. Bei einem Gangunterschied von  $\lambda/2$  addieren sich die Amplituden benachbarter Streuwellen zu null. Irgendwann überlagern sich die Amplituden der Streuwellen von weiter entfernten Gitterpunkten, so dass der Wert  $\lambda/2$  erhalten wird und es zur Auslöschung durch destruktive Interferenz kommt (Abb. 7 rechts). Unter der Annahme, dass ein makroskopischer Kristall ein unendlich ausgedehntes Gitter besitzt, führen nur Gangunterschiede von  $n\lambda$  zu scharfen Reflexen, während ein Nichterfüllen der BRAGG-Gleichung zu destruktiver Interferenz führt.



**Abbildung 7:** Schematische Darstellung der Beugung am Kristallgitter<sup>[120]</sup> (links); Überlagerung der Streuwellen bei nicht erfüllter BRAGG-Bedingung (rechts).<sup>[118]</sup>

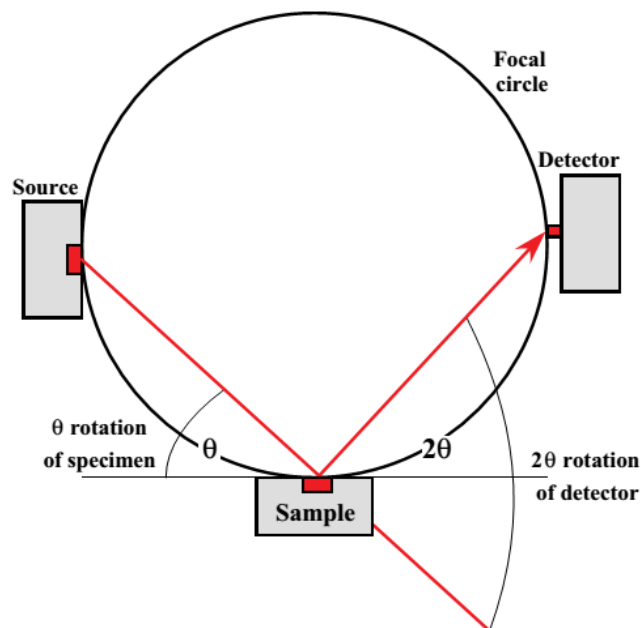
### 3.1.1.1 Beugung am Gitter

Mittels der quadratischen BRAGG-Gleichung für ein hexagonales Kristallsystem (Gl. 4) lassen sich aus dem gemessenen Beugungswinkel  $\theta$  und den bekannten  $hkl$ -Indices die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  berechnen.

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[ \frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2 \right] \quad (4)$$

### 3.1.2 Aufbau eines Röntgenpulverdiffraktometers

Ein Röntgenpulverdiffraktometer besteht aus einer Röntgenquelle, einem Probenhalter und einem Detektor. Die Messungen wurden an einem Diffraktometer mit BRAGG-BRENTANO-Geometrie durchgeführt. Diese Anordnung<sup>[121]</sup> ist schematisch in Abb. 8 dargestellt.



**Abbildung 8:** Schema eines Röntgenpulverdiffraktometers mit BRAGG-BRENTANO Geometrie.<sup>[121]</sup>

Die pulverförmige Probe wird auf einen Siliciumeinkristallträger aufgetragen. Durch Rotation des Trägers kann die statistische Wahrscheinlichkeit alle möglichen Kristallorientierungen zu detektieren erhöht werden. Als Strahlungsquelle dienen Röntgenröhren, bei denen ein fein fokussierter Elektronenstrahl auf eine als Anode fungierende Metallplatte eines hochreinen Metalls gelenkt wird. Durch das Abbremsen der Elektronen wird Röntgenstrahlung als Bremsstrahlung freigesetzt. Aufgrund der unterschiedlich starken Abbremsung der Elektronen entsteht ein kontinuierliches Spektrum. Dabei ist die Grenzwellenlänge abhängig von der angelegten Beschleunigungsspannung. Neben der Bremsstrahlung tritt noch eine für das jeweilige Metall charakteristische Strahlung auf. Durch den Elektronenstrahl werden kernnahe Elektronen unter Ionisierung aus dem Atom herausgeschlagen. Die dabei entstehenden Leerstellen werden durch energetisch höher liegende Elektronen besetzt. Bei dieser Relaxation der Elektronen kommt es zur Emission von Röntgenstrahlung, deren Energie abhängig vom stattfindenden Übergang ist.



### 3.1.2 Aufbau eines Röntgenpulverdiffraktometers

In Abb. 9 ist das typische Emissionsspektrum einer Röntgenröhre<sup>[122]</sup> dargestellt.

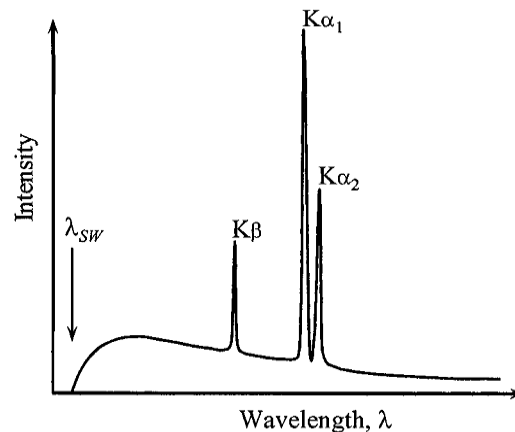


Abbildung 9: Schematische Darstellung eines Röntgen-Emissionsspektrums.<sup>[122]</sup>

Beugungsexperimente benötigen häufig monochromatische Strahlung. Durch die Verwendung von Filtern wird die störende Strahlung entfernt, um möglichst nur intensive  $K_{\alpha}$ -Strahlung zu erhalten. Hierfür kann Metallfolie (z. B. Nickel oder Kupfer) oder ein Einkristallmonochromator als Filter eingesetzt werden. Mittels Szintillationszähler oder CCD-Flächendetektor kann die gebeugte Röntgenstrahlung gemessen werden. Das Röntgenpulverdiffraktogramm wird aus den detektierten Intensitäten der gebeugten Strahlung bei schrittweiser Änderung des Beugungswinkels  $\theta$  erhalten.

### 3.1.3 Reflexverbreiterung

Neben der gerätebedingten Verbreiterung führen auch kleine Kristallite, aufgrund der abnehmenden Anzahl an reflektierenden Netzebenen, zu einer Verbreiterung der Reflexe. SCHERRER entdeckte 1918 einen Zusammenhang zwischen Reflexbreite und Kristallitgröße. Mit Hilfe der nach ihm benannten SCHERRER-Gleichung<sup>[123]</sup> (Gl. 5) lassen sich die Kristallitgrößen  $L$  der kohärent streuenden Domänen im Größenbereich von ca. 2-100 nm aus den Halbwertsbreiten  $\beta$  bestimmen.

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (5)$$

L: Kristallitgröße  
K: SCHERRER-Formfaktor

$\beta$ : Halbwertsbreite  
 $\theta$ : Beugungswinkel

$\lambda$ : Wellenlänge

Der SCHERRER-Formfaktor  $K$  berücksichtigt die Partikelmorphologie und kann Werte von 0,89 bis 1,39<sup>[124]</sup> annehmen. Bei sphärischen Partikeln wird ein Wert von 0,9 verwendet.

Aus der bekannten gerätebedingten Reflexverbreiterung  $b_a$  lassen sich je nach Form der Reflexe die Halbwertsbreiten nach GAUSS (Gl. 6) bzw. nach LORENTZ (Gl. 7) berechnen.

$$\text{FWHM}^2 = b_a^2 + \beta^2 \quad (6)$$

$$\text{FWHM} = b_a + \beta \quad (7)$$

### 3.1.3 Reflexverbreiterung

Nach SCHERRER handelt es sich bei der Größenreduktion um den einzigen Faktor der zur Reflexverbreiterung beiträgt. Gitterverformungen führen jedoch ebenfalls zur Reflexverbreiterung. Dies wird bei der WILLIAMSON-HALL-Analyse mitberücksichtigt, bei der sich die Halbwertsbreite  $\beta_g$  additiv aus den Halbwertsbreiten der Partikelgröße  $\beta$  und Gitterverformung  $\beta_\epsilon$  ergibt (Gl. 8).

$$\beta_g = \beta + \beta_\epsilon = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta} + 4 \cdot \epsilon_L \cdot \tan \theta \quad (8)$$

Durch Umstellen von Gl. 8 und der Auftragung von  $\beta \cos \theta$  gegen  $4 \sin \theta$  wird der WILLIAMSON-HALL-Plot erhalten (Gl. 9). Anhand der Steigung kann die Gitterverformung  $\epsilon_L$  und aus dem Ordinatenschnittpunkt die Partikelgröße bestimmt werden.

$$\beta_g \cos \theta = \frac{K \cdot \lambda}{L} + \epsilon_L \cdot 4 \cdot \sin \theta \quad (9)$$

### 3.1.4 Rietveld-Verfeinerung

Die aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen erhaltenen Reflexprofile können mittels RIETVELD-Verfeinerung an ein bekanntes Strukturmodell angepasst werden. Alle Messpunkte werden mit einer Funktion beschrieben und die Funktionsparameter werden simultan mit der Methode der kleinsten Quadrate angepasst. Mittels RIETVELD-Verfeinerung werden die Strukturdaten unter gleichzeitiger Verbesserung der Intensitätszuteilung von sich überlagernden Reflexen optimiert. Die bestmögliche Anpassung der beobachteten Intensitäten  $y_{i(o)}$  an die berechneten  $y_{i(c)}$  wird bei einer minimalen, gewichteten Summe  $S$  der Abweichungsquadrate erhalten (Gl. 10)

$$S = \sum w_i [y_{i(o)} - y_{i(c)}]^2 \quad (10)$$

Aus der reziproken gemessenen Intensität ergibt sich nach Gl. 11 der Gewichtungsfaktor  $w_i$ . Dieser ist abhängig von der Zählrate  $Z$  und Messzeit  $t$  pro Messpunkt  $i$ .

$$w_i = \frac{1}{y_{i(o)}} = Z \cdot t \quad (11)$$

Die Intensität am Messpunkt  $i$  berechnet sich über Gl. 12. Der erste Teil der Gleichung beschreibt die absolute Reflexhöhe. Die absolute Reflexlage und das Reflexprofil werden durch die Profilkfunktion  $\Phi$  angegeben. Der Term  $y_{i(b)}$  beschreibt die Untergrundintensität.

$$y_{i(c)} = s \cdot \sum m_k \cdot L_k \cdot P_k \cdot A \cdot S_\tau \cdot E_X \cdot |F_k|^2 \cdot \Phi(2\theta_n - 2\theta_k) + y_{i(b)} \quad (12)$$

$s$ : Skalierungsfaktor

$m_k$ : Multiplizitätsfaktor

$L_k$ : LORENTZ-Faktor

$P_k$ : Texturfaktor

$A$ : Absorptionskoeffizient

$F_k$ : Strukturfaktor

$E_X$ : Extinktionsfaktor

$S_\tau$ : Faktor der Oberflächenrauheit

$\Phi$ : Reflexprofilfunktion

$2\theta_n$ : berechnete Position des BRAGG-Reflexes

$2\theta_k$ : beobachtete Position des BRAGG-Reflexes

$K$ :  $h, k, l$  eines BRAGG-Reflexes

$y_{i(b)}$ : Untergrundintensität am  $i$ -ten Messpunkt

Die Reflexlage ist abhängig von der verwendeten Wellenlänge und dem Kristallsystem. Für das in dieser Arbeit betrachtete hexagonale System gilt  $a = b \neq c$  und  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$ . Der Netzebenenabstand lässt sich mit Hilfe von Gl. 13 berechnen.

### 3.1.4 Rietveld-Verfeinerung

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{\left[ \frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2 \right]}{a^2} \quad (13)$$

Bei der RIETVELD-Verfeinerung werden die Reflexintensitäten nach Gl. 14 ermittelt.

$$I_{hkl} = s \cdot m_{hkl} \cdot L_{\theta} \cdot P_{\theta} \cdot A \cdot T_{hkl} \cdot E_x \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (14)$$

s: Skalierungsfaktor  
 $P_{\theta}$ : Polarisationsfaktor  
 $E_x$ : Extinktionsfaktor

$m_{hkl}$ : Multiplizitätsfaktor  
 A: Absorptionsfaktor  
 $T_{hkl}$ : Strukturfaktor

$L_{\theta}$ : LORENTZ-Faktor  
 $T_{hkl}$ : Vorzugsorientierungsfaktor

Der Bezug zwischen gemessener und berechneter Intensität wird durch den Skalierungsfaktor angegeben. Reflexüberlagerungen werden durch den Multiplizitätsfaktor bestimmt. Die Geometrie und die Streuung der Röntgenstrahlung werden durch den LORENTZ- und Polarisationsfaktor angegeben. Der Absorptionsfaktor ist bei BRAGG-BRENTANO-Geometrie eine Konstante, da von einer vollständigen Beugung des Strahls ausgegangen wird. Kristalle bei denen eine statistische Ausrichtung aufgrund ihrer Form nicht möglich ist, weisen eine Intensitätsmodulation auf. Diese kann durch den Vorzugsorientierungsfaktor korrigiert werden. Die Rückreflexion eines bereits gebeugten Strahls kann mit Hilfe des Extinktionsfaktors berücksichtigt werden. Der Strukturfaktor lässt sich über Gl. 15 berechnen und liefert Informationen über die Anordnung der Atome.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n g_j \cdot t_j \cdot f_j \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (15)$$

Der Besetzungsgrad wird durch den Besetzungsfaktor  $g$  angegeben und ist bei Vollbesetzung einer Atomlage gleich eins. Der atomare Streufaktor  $f$  ist proportional zur Elektronenzahl des Atoms. Die Verschiebung von Atomen aufgrund thermischer Bewegung wird durch den Temperaturfaktor  $t$  berücksichtigt. Dieser Faktor kann isotrop oder anisotrop beschrieben werden. Im Fall von isotroper Näherung gilt Gl. 16.

$$t_j = e^{-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (16)$$

Der Auslenkungsparameter wird mit  $B$  bezeichnet und gibt die mittlere Abweichung  $x$  des  $j$ -ten Atoms von der Gleichgewichtslage an (Gl. 17).

$$B_j = 8\pi^2 x_j^2 \quad (17)$$

Reale Systeme lassen sich besser mit der anisotropen Näherung beschreiben. Diese berücksichtigt im Temperaturfaktor für ein Atom sechs Auslenkungsparameter (Gl. 18).

$$t_j = e^{-1/4 (B_{11}h^2x^2 + B_{22}k^2y^2 + B_{33}l^2z^2 + 2B_{12}hkxy + 2B_{13}hlxz + 2B_{23}klyz)} \quad (18)$$

Bei Raumtemperatur liegen die Auslenkungsparameter zwischen 0.5-3 Å.

### 3.1.5 Gütekriterien der RIETVELD-Verfeinerung

Anhand der Gütekriterien lassen sich Aussagen über die Qualität einer RIETVELD-Verfeinerung treffen. Es wird zwischen zwei Typen von R-Werten unterschieden: reine Profil- (z. B.  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ , GOF) und Struktur-R-Werte (z. B.  $R_B$ ). Der gewichtete R-Wert  $R_{wp}$  lässt sich anhand von Gl. 19 berechnen.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{i(o)} - y_{i(c)})^2}{\sum w_i (y_{i(o)})^2}} \quad (19)$$

Dieser Profil-R-Wert lässt sich aus der Summe der Fehlerquadrate zwischen jedem gemessenen Punkt  $y_{i(o)}$  und den berechneten Werten  $y_{i(c)}$  ermitteln. Mit Hilfe des erwarteten R-Wert  $R_{exp}$  kann der kleinste mögliche Wert für  $R_{wp}$  abgeschätzt werden (Gl. 20).

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N-n}{\sum (w_i y_{i(o)})^2}} \quad (20)$$

N: Anzahl der Messpunkt

n: Anzahl an verfeinerten Parametern

Aus dem gewichteten R-Wert  $R_{wp}$  und dem erwarteten R-Wert  $R_{exp}$  lässt sich die Anpassungsgüte (GOF, Goodness of fit) bestimmen (Gl. 21).

$$GOF = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{i(o)} - y_{i(c)})^2}{N-n}} \quad (21)$$

Eine gute Anpassung wird bei Werten zwischen 1-1,3 erreicht. Werte größer als 1,3 werden bei einer zu hohen Zählrate aufgrund einer zu lange Messzeit oder einem fehlerhaften Modell erhalten. Werte kleiner als 1 deuten auf eine zu kleine Zählrate aufgrund einer zu kurzen Messzeit oder ein Modellfehler hin. Die Güte der Intensitäten der n Einzelreflexe lässt sich mit dem BRAGG-R-Wert  $R_B$  berechnen (Gl. 22).

$$R_B = \frac{\sum |I_{n(o)} - I_{n(c)}|}{\sum I_{n(o)}} \quad (22)$$

Bei überlappenden Reflexen ist die Aufteilung kritisch. Im Differenzplot werden die Unterschiede zwischen den experimentellen und berechneten Werten dargestellt. Daher liefert dieser eine weitere Möglichkeit zur Beurteilung der Güte einer Verfeinerung. Allgemein handelt es sich bei den Gütekriterien nur um Anpassungen auf der Grundlage mathematischer Gleichungen. Um festzustellen, ob eine gute Anpassung erhalten wurde, muss darauf geachtet werden, dass die ermittelten Parameter physikalisch sinnvoll sind.

Die Messungen wurden am Gerät *X'PertPro* der Firma PANALYTICAL mit BRAGG-BRENTANO-Geometrie unter Verwendung von Cu- und Co- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$  bzw.  $\lambda_{Co} = 1,7890 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Die gebeugte Strahlung wurde mit dem Detektor *PIXcel* von PANALYTICAL aufgezeichnet. Die pulverförmigen Proben wurden flach auf einen reflexfreien Silicium-Einkristallträger aufgebracht. Mit Co- $K_{\alpha}$ -Strahlung wurde routinemäßig ein Multiscan mit zwei Wiederholungen in

### 3.1.5 Gütekriterien der Rietveld-Verfeinerung

einem Winkelbereich von  $2\Theta = 15-95^\circ$  gemessen. Die Schrittweite betrug  $2\Theta = 0,026^\circ$  mit einer Schrittzeit von 58,65 s. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mittels des Programms *X'Pert HighScore Plus*. Die Partikelgrößen wurden mit Hilfe der SCHERRER-Gleichung (Gl. 5) mit einem Formfaktor K von 0,9 aus den Halbwertsbreiten der Reflexe (003) und (110) bestimmt. Die verwendete Routine bei der RIETVELD-Anpassung ist in Tab. 1 angegeben.

**Tabelle 1:** Reihenfolge der Parameterfreigabe bei der RIETVELD-Anpassung.

Parameter/ Verfeinerungszyklus	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nullpunktverschiebung	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
konstanter Untergrund	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Untergrundparameter 1-3	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Skalierungsfaktor	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Gitterparameter a		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Gitterparameter c		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
bevorzugte Orientierung (001)			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
anisotrope Verbreiterung (001)			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Halbwertsbreite W				x	x						x	x
Peakformparameter 1				x	x	x	x	x	x	x	x	x
Atomkoordinaten O (z)					x	x	x	x	x	x	x	x
Halbwertsbreite V						x	x	x	x			x
Auslenkungsparameter B O							x		x	x	x	x
Auslenkungsparameter B Co								x	x	x	x	x
Halbwertsbreite U										x		

An ausgewählten Proben wurden an dem Brookhaven National Laboratory (BNL) von R. DINNEBIER und M. ABEYKOON Röntgenpulverdiffraktogramme mit Synchrotronstrahlung aufgenommen. Die Messungen wurden im DEBYE-SCHERRER-Modus bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 0,1839 \text{ \AA}$  (67,42 keV) am X17B1 mit einem Si(111) Monochromator durchgeführt. Es wurde ein *Perkin Elmer*-Detektor verwendet. Die Proben wurden in verschlossenen Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 0,5 mm gemessen. Die gesammelten zweidimensionalen DEBYE-SCHERRER-Ringe wurden mit Hilfe des Programms *FIT2D* in eindimensionale Pulverdiffraktogramme umgewandelt. Die RIETVELD-Anpassung wurde mit dem Programm *TOPAS* durchgeführt.

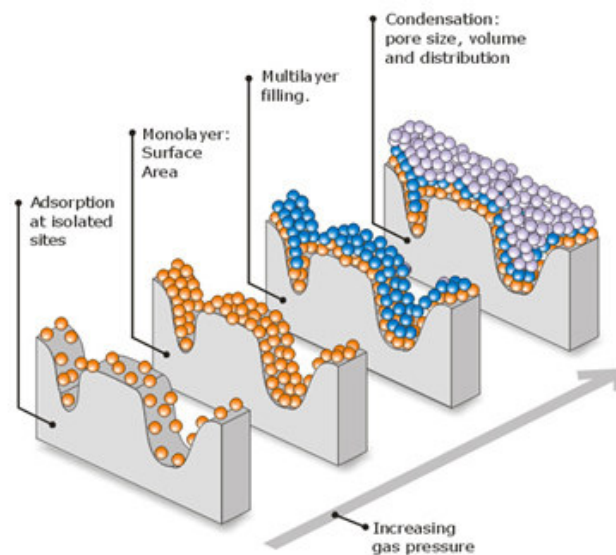
### 3.1.6 Paarverteilungsfunktion (PDF)

Die Paarverteilungsfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, ausgehend von einem Atom im Abstand  $r$  weitere Atome zu finden.<sup>[125]</sup> Die PDF wurde von R. DINNEBIER mit Hilfe des Programms *PDFGETX2* aus den Röntgendiffraktogrammen bestimmt. Zur Strukturmodellierung wurde das Programm *PDFGui* verwendet.

### 3.2 Gassorptionsanalyse

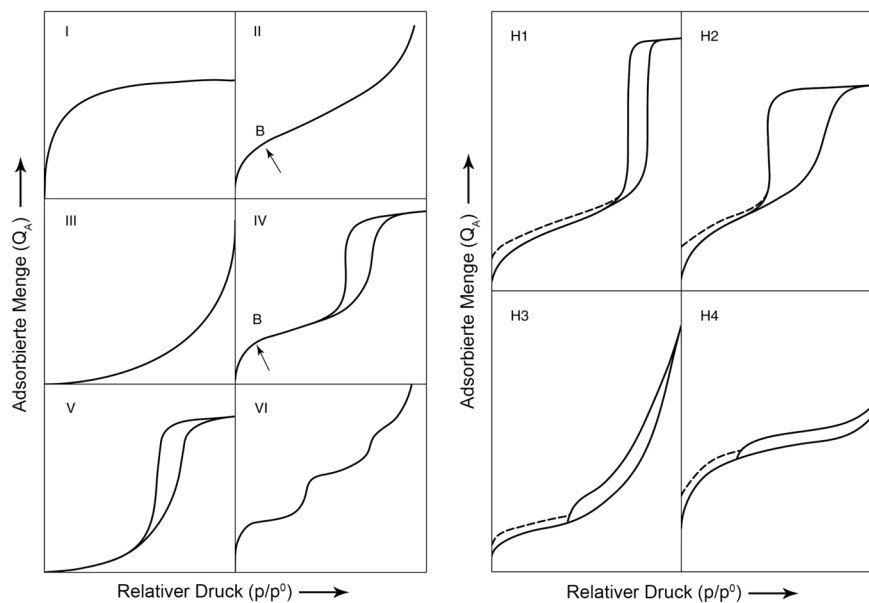
Für den theoretischen Hintergrund im folgenden Kapitel diene die Arbeit von K. S. W. SING *et al.* als Grundlage.<sup>[126]</sup> Bei der Gassorptionsanalyse handelt es sich um ein häufig angewendetes Verfahren zur Ermittlung der Oberfläche und der Porenverteilung von Partikeln. Anhand von isothermen Adsorptions- und Desorptionsmessungen können Wechselwirkungen zwischen Gas und Feststoffoberfläche detektiert werden. Der Feststoff wird als Adsorbens bezeichnet. Die adsorbierten Moleküle werden Adsorbat und im nicht adsorbierten Zustand Adsorptiv genannt.

Es handelt sich um ein volumetrisches Verfahren, bei dem die Adsorbatmenge bei äquilibrierten Dampfdruck bestimmt wird. Die Probe wurde in einen Probenhalter überführt, gewogen und im Grobvakuum bei einer Temperatur von 120 °C 12 h lang von adsorbierten Gasen und Feuchtigkeit befreit. Um die Temperatur während einer Messung konstant zu halten, wurde die Probe mit Flüssigstickstoff gekühlt. Die Gasadsorption auf dem Adsorbens kann in verschiedene Schritte unterteilt werden: Zuerst bildet sich mit zunehmenden Druck eine Monoschichtlage aus, und die energetisch günstigen Mikroporen werden befüllt. Bei weiterer Druckzunahme kommt es zu einer Mehrschichtadsorption und schließlich zur Kapillarkondensation in den Poren (Abb. 10).<sup>[127]</sup>



**Abbildung 10:** Bei zunehmendem Druck an der Partikeloberfläche ablaufende Adsorptionsvorgänge.<sup>[127]</sup>

Daraus ergeben sich bei der Sorptionsmessung nach IUPAC sechs Sorptionsisothermen und vier verschiedene Hystereseverläufe (Abb. 11).<sup>[126]</sup>



**Abbildung 11:** schematischer Verlauf der Sorptionsisothermen I-VI (links) und der Hysteresekurven H1-H4 (rechts) nach IUPAC. Adaptiert und bearbeitet nach K. S. W. SING *et al.*<sup>[126]</sup>

Mikroporöse Stoffe mit Porengrößen  $< 2$  nm, wie z.B. Aktivkohle, zeigen eine Typ I-Isotherme. Die Mikroporen werden schon bei niedrigen Drücken befüllt. Nachdem dies geschehen ist, bleibt es auf der Oberfläche bei einer gebildeten Monoschicht. Die Sorptionsisotherme zeigt ein Plateau und lässt sich gut mit dem LANGMUIR-Modell beschreiben. Charakteristisch für nicht poröse oder makroporöse Materialien (Porengröße  $> 50$  nm) ist die Typ II-Isotherme. Bis zum Punkt B bildet sich die Monolage, anschließend tritt Mehrschichtadsorption auf. Diese Oberflächen lassen sich mit dem BET-Modell berechnen. Die äußerst selten auftretende Typ III-Isotherme wird bei unpolaren Materialien gefunden, die nur schwache Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv zeigen. Mesoporöse Substanzen (Porengröße 2-50 nm) zeigen typischerweise eine Typ IV-Isotherme. Da diese im Anfangsbereich der Typ II-Isotherme ähnelt, kann das BET-Modell zur Beschreibung herangezogen werden. Die Hysterese wird durch eintretende Kapillarkondensation verursacht. Stoffe mit schwachen Adsorbens-Adsorptiv-Wechselwirkungen zeigen die seltene Typ V-Isotherme, die im Gegensatz zu Typ III-Isothermen Poren besitzen. Aufeinanderfolgende Mehrschichtadsorption an nicht porösen Oberflächen führt zu Typ VI-Isothermen.

Der Hystereseverlauf wird durch Porengrößenverteilung und Porengeometrie beeinflusst. Es wird zwischen vier verschiedenen Typen unterschieden. H1-Hysteresen werden bei wohldefinierten zylinderförmigen Poren oder bei Agglomeraten mit einheitlicher Form gefunden.

Poren mit unterschiedlicher Form und Größenverteilung weisen eine H2-Hysteresekurve auf. Blättchenartige Partikel mit schlitzförmigen Poren zeigen einen H3-Verlauf. H4-Hysteresekurven werden bei Materialien mit schlitzartigen Poren und zusätzlichen Mikroporen gefunden. Anhand des Verlaufs der gemessenen Sorptionsisothermen können die Materialien den verschiedenen Typen zugeordnet werden. Zur genaueren Bestimmung der Oberfläche, der Porengröße und -verteilung werden weitere Modelle verwendet, die im Folgenden kurz beschrieben werden.

#### 3.2.1 LANGMUIR-Isotherme

Grundlage dieses Kapitels ist die Arbeit von I. LANGMUIR.<sup>[128]</sup> Die einfachste Methode zur Bestimmung von Oberflächen ist die von LANGMUIR entwickelte LANGMUIR-Isotherme. Diese kann zur Beschreibung von Typ I-Isothermen verwendet werden. Das Modell kann nur zur Beschreibung von Chemisorption (Adsorbat wird durch stärkere chemische Bindung an das Adsorbens gebunden) verwendet werden, da es durch Physisorption (Adsorbat wird durch physikalische Kräfte an das Adsorbens gebunden) auch zur Mehrschichtadsorption kommen kann. Bei der LANGMUIR-Theorie gelten folgende Annahmen:

- Adsorption führt maximal zu einer Monolage an adsorbierten Molekülen
- Adsorptionsenthalpie ist für alle Adsorptionsplätze gleich und unabhängig vom Bedeckungsgrad
- Es kommt zu keiner Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen

Die LANGMUIR-Isotherme kann mit Gl. 23 beschrieben werden.

$$\Theta = \frac{\kappa \cdot p}{1 + (\kappa \cdot p)} \quad (23)$$

$\Theta$ : Bedeckungsgrad

$p$ : Partialdruck

$\kappa$ : Gleichgewichtskonstante mit  $\kappa = \kappa_{\text{ads}}/\kappa_{\text{des}}$

#### 3.2.2 BET-Theorie

Als Standard zur Ermittlung der Partikeloberfläche poröser Materialien wird die nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER benannte BET-Methode verwendet.<sup>[129]</sup> Die BET-Theorie ist eine Erweiterung der LANGMUIR-Theorie und im Gegensatz zu dieser auch bei Mehrschichtadsorption anwendbar.

Dafür müssen folgende Annahmen erfüllt werden:

- Physisorption erfolgt auf dem Adsorbens in unbegrenzten Schichten.
- Keine Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schichten.
- LANGMUIR-Theorie lässt sich für jede einzelne Schicht anwenden.

Bei dieser Methode wird die Oberfläche aus der gemessenen Adsorption bestimmt. Dabei wird von einer Mehrschichtadsorption als Funktion des relativen Drucks  $p/p^0$  ausgegangen. In Gl. 24 ist die lineare Form der BET-Gleichung angegeben.<sup>[126]</sup>

$$\frac{p}{V_{\text{ads}} \cdot (p^0 - p)} = \frac{1}{V_{\text{mono}} \cdot C} + \frac{(C-1) \cdot p}{V_{\text{mono}} \cdot C \cdot p^0} \quad (24)$$

$V_{\text{mono}}$  gibt das benötigte Gasvolumen an, um die Oberfläche vollständig mit einer Monolage zu bedecken. Das Adsorptionsverhalten der ersten Schicht an Gasmolekülen wird durch den temperaturabhängigen Parameter  $C$  angegeben. Die Anpassung erfolgt in einen  $p/p^0$  Bereich von 0,05-0,3. Die lineare Auftragung der BET-Gleichung<sup>[130]</sup> ist exemplarisch in Abb. 12 dargestellt.



### 3.2.2 BET-Theorie

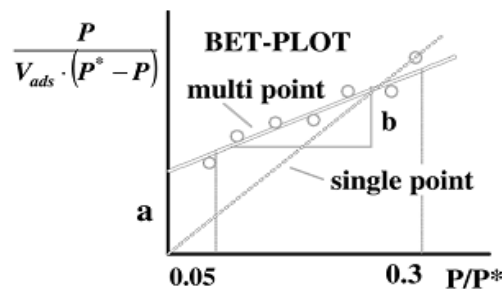


Abbildung 12: Graphische Auftragung der linearisierten BET-Gleichung.<sup>[130]</sup>

Das Volumen einer Monolage  $V_{\text{mono}}$  kann aus dem Achsenabschnitt (Gl. 25) und der Steigung (Gl. 26) ermittelt werden.

$$a = \frac{1}{V_{\text{mono}} \cdot C} \quad (25)$$

$$b = \frac{C - 1}{V_{\text{mono}} \cdot C} \quad (26)$$

Mittels Gl. 27 kann die BET-Oberfläche aus dem bekannten Flächenquerschnitt des Messgases ( $N_2$ ) ermittelt werden.

$$A_{\text{BET}} = \frac{V_{\text{mono}} \cdot N_A \cdot A_{N_2}}{V_{\text{mol}}} \quad (27)$$

Im Allgemeinen wird die spezifische Oberfläche  $S_{\text{BET}}$  angegeben (Gl. 28).

$$S_{\text{BET}} = \frac{A_{\text{BET}}}{m} \quad (28)$$

$A_{\text{BET}}$ : BET-Oberfläche

m: Masse Adsorbens

Bei der BET-Theorie werden Vereinfachungen getroffen, deshalb müssen folgende Grenzen berücksichtigt werden:

- Der BET-Plot muss eine Gerade (Druckbereich  $p/p^0 = 0,05-0,3$ ) ergeben, um die Monoschichtkapazität ermitteln zu können.
- Es werden drei bis fünf Messpunkte zur Erstellung des BET-Plots benötigt.
- Die BET-Theorie vernachlässigt Mikroporen. Diese erhöhen den Wert von C und liefern damit eine falsche BET-Oberfläche.

Wegen diesen Beschränkungen liefert die BET-Theorie nur bei S-förmigen Typ II-Isothermen und fehlenden Mikroporen zuverlässige Ergebnisse.

### 3.2.3 Totales Porenvolumen

Die Arbeit von K. S. W. SING *et al.* diente als Grundlage dieses Kapitels.<sup>[126]</sup> Das totale Porenvolumen  $V_p$  wird anhand der GURVICH-Regel ermittelt, nach der bei einem Druckverhältnis  $p/p^0 = 0,95$  alle Poren mit Kondensat befüllt sind. Das totale Porenvolumen lässt sich mit Kenntnis der Masse  $m_A$  des adsorbierten Gases und der Dichte des flüssigen Adsorbats  $\rho_{fl}$  berechnen (Gl. 29).

$$V_p = \frac{m_A}{\rho_{fl}} \quad (29)$$

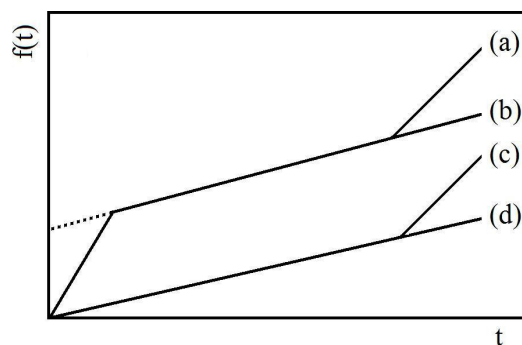
### 3.2.4 t-Plot

Als theoretische Grundlage wurde die Arbeit von K. S. W. SING *et al.* verwendet.<sup>[126]</sup> Es handelt sich um ein mathematisches Modell, mit dessen Hilfe sich das Mikroporenvolumen und die äußere Schichtdicke berechnen lassen. Dafür muss die Oberfläche flach und gleichmäßig vom Adsorbat bedeckt sein. Die mittlere Schichtdicke  $t$  des Adsorbats kann aus der Masse  $m_A$  des Adsorbats und der Masse einer Monoschicht  $m_M$  mit Monoschichtdicke  $\tau$  nach Gl. 30 bestimmt werden.

$$t = \left( \frac{m_A}{m_M} \right) \cdot \tau \quad (30)$$

Der t-Plot beschreibt die Auftragung des adsorbierten Volumens gegen die mittlere Schichtdicke  $t$  bei jedem relativen Druck. In Abb. 13 ist der schematische Verlauf des t-Plots bei verschiedenen Porenarten dargestellt.<sup>[131]</sup> Besitzt das zu untersuchende Material keine Poren ergibt sich eine Ursprungsgerade (Abb. 13 d).

Mesoporen machen sich durch eine Änderung der Steigung aufgrund der Kapillarkondensation bemerkbar (Abb. 13 c). Mikroporen führen nach abgeschlossener Mikroporenfüllung zu einer veränderten Steigung (Abb. 13 a & b). Im linearen Teil der Gerade findet nur Schichtadsorption statt. Das Mikroporenvolumen wird aus dem Schnittpunkt dieser Geraden mit der y-Achse erhalten. Aus dem t-Plot kann bestimmt werden, bei welchem Druck die Mikroporenbefüllung endet bzw., falls Mesoporen (Abb. 13 a) vorhanden sind, der Druck bei dem die Kapillarkondensation beginnt.



**Abbildung 13:** Schema des t-Plots für die verschiedenen Arten von Poren a) Mikro- und Mesoporen b) Mikroporen c) Mesoporen d) keine Poren.<sup>[131]</sup>

#### 3.2.5 Porengröße und -größenverteilung

Die Porengrößenverteilung kann durch verschiedene Modelle bestimmt werden, die alle den Porendurchmesser aufgrund des adsorbierten Gases in den Poren berechnen. In dieser Arbeit wird das Modell der Dichtefunktionaltheorie (DFT) verwendet. Dieses wurde ursprünglich für schlitzartige Poren von Aktivkohle entwickelt und anschließend weiter verfeinert, so dass sich damit auch andere Porenstrukturen, Morphologien und Adsorbate bestimmen lassen. Es stehen verschiedene Modelle der DFT zur Verfügung um die Porengrößenverteilung zu ermitteln. Die Berechnung geht von folgendem Integral aus (Gl. 31).

$$N_{\text{exp}}(p/p^0) = \int_{d_p, \text{min}}^{d_p, \text{max}} N_{\text{DFT}}(p/p^0, d_p) f(d_p) dd_p \quad (31)$$

$N_{\text{exp}}$  bezeichnet die experimentell bestimmte Gasmenge bei einem Relativdruck  $p/p^0$ . Die totale Porenfläche mit der Größe  $d_p$  ist durch  $f(d_p)$  gegeben. Die Menge an adsorbierten Gas mit demselben Druck  $p$  in einer idealen Pore der Größe  $d_p$  wird mit  $N_{\text{DFT}}$  angegeben.

Die Messung erfolgte volumetrisch am *3Flex* der Firma MICROMERITICS. Die Messung wurde in einem relativen Druckbereich  $p/p^0 = 0,01-0,995$  durchgeführt. Als Analysegas wurde Stickstoff verwendet. Die Auswertung erfolgte mittels der Software *MicroActive 3.00* von MICROMERITICS. Die durch das BET-Modell ermittelte Oberfläche wurde in einem Druckbereich von  $p/p^0 = 0,05-0,3$  berechnet. Die Porengrößenverteilung wurde per DFT mit dem Modell für schlitzartige Poren bestimmt. Die erhaltenen Graphen wurden mit *Origin 7.5* erstellt.

### 3.3 Supraleitende Quanteninterferenzeinheit (SQUID)

Mittels SQUID-Magnetometer können sehr geringe Magnetfeldänderungen präzise detektiert werden. Das Buch *Magnetochemie* von H. LUEKEN diente als Grundlage für dieses Kapitel.<sup>[132]</sup> Weitere Quellen sind im Text angegeben.

#### 3.3.1 Aufbau

Das Magnetometer besteht aus einer ca. 1 cm<sup>3</sup> großen supraleitenden Spule, die an einer (ac-SQUID) oder zwei (dc-SQUID) Stellen Unterbrechungen durch ein normalleitendes oder elektrisch isolierendes Material besitzt. Diese Unterbrechungen sind nur wenige nm dick, so dass supraleitende Elektronenpaare, sogenannte COOPER-Paare, noch hindurch tunneln können. Die Tunnelkontakte werden JOSEPHSON-Kontakte genannt. Für die Messung wird eine homogen magnetisierte Probe durch eine supraleitende Spule geführt. In der Nähe des Sensors befindet sich eine weitere Spule die zur ersten in Reihe geschaltet ist. Das Bewegen der Probe in der ersten Spule verursacht eine Änderung des magnetischen Flusses. Dies macht sich durch eine Spannungsdifferenz bemerkbar, die an den Sensor übermittelt wird, wodurch im supraleitenden Ring ein Abschirmstrom auftritt, der dann detektiert werden kann. Der schematische Aufbau eines dc-SQUID-Magnetometers<sup>[133]</sup> ist in Abb. 14 dargestellt.

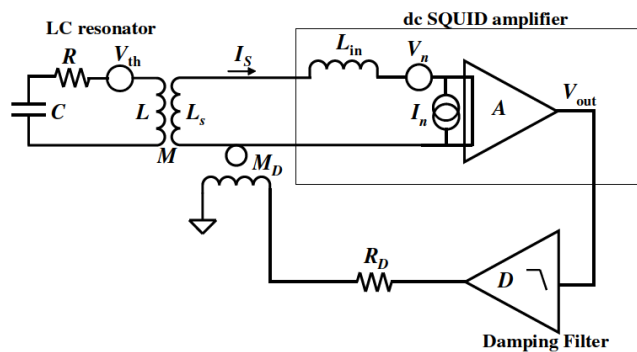


Abbildung 14: Schematischer Aufbau eines dc-SQUID Magnetometer.<sup>[133]</sup>

### 3.3.2 Auswertung

Vor jeder Messung wurde eine Korrektur auf Grundlage von Kalibrationsmessungen des leeren Probenhalters durchgeführt. Mit Hilfe des Programms *MaTra 0.9* wurde der diamagnetische Beitrag der Probe korrigiert.

### 3.3.3 Temperaturabhängige Messung

Anhand einer temperaturabhängigen Messung lässt sich feststellen, welches magnetische Verhalten (dia- bzw. paramagnetisch, kooperative Effekte) eine Probe aufweist. Die Verläufe der Suszeptibilität<sup>[134]</sup> unterschiedlicher Stoffe in Abhängigkeit von der Temperatur sind schematisch in Abb. 15 dargestellt.

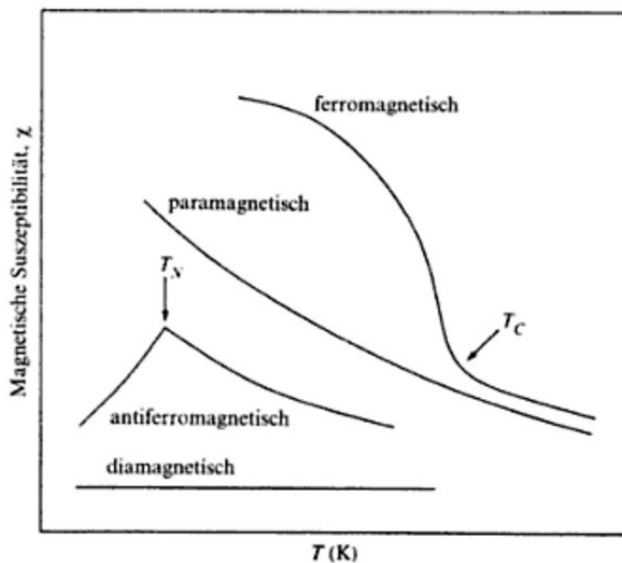


Abbildung 15: Schematischer Verlauf der Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur für dia- und paramagnetische Stoffe und kooperative Effekte.<sup>[134]</sup>

### 3.3.3 Temperaturabhängige Messung

---

Diamagnetische Stoffe mit abgeschlossenen Schalen bzw. Unterschalen besitzen kein resultierendes magnetisches Moment und richten sich entgegen einem äußerem Feld aus. Die Suszeptibilität ist bei diesen Stoffen im Allgemeinen  $< 0$ . Wie in Abb. 15 illustriert, ändert sich die Suszeptibilität bei diamagnetischen Stoffen in Abhängigkeit von der Temperatur nicht. Alle Stoffe weisen einen diamagnetischen Beitrag auf, deshalb muss bei der Bestimmung paramagnetischer Momente eine Korrektur durchgeführt werden.

Paramagnetische Stoffe besitzen ungepaarte Elektronen und weisen eine Suszeptibilität  $> 0$  auf.

Es wird zwischen verschiedenen Arten von Paramagnetismus unterschieden:

- CURIE-Paramagnetismus: Spin-Paramagnetismus. Dieser ist unabhängig von der angelegten Feldstärke (Gl. 32 und Gl. 33).
- PAULI-Paramagnetismus: Paramagnetismus von Leitungselektronen.
- VAN VLECK-Paramagnetismus: temperaturunabhängiger Paramagnetismus (tip).

### 3.3.4 CURIE-WEISS-Modell

Auf der Grundlage des CURIE-WEISS-Gesetzes kann das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  und die CURIE-WEISS-Temperatur  $\Theta_{\text{CW}}$  aus dem Hochtemperaturbereich der reziproken Suszeptibilität ermittelt werden.

PIERRE CURIE entdeckte anhand von Kraftmessungen an paramagnetischen Stoffe in einem inhomogenen Feld, dass die Suszeptibilität annähernd umgekehrt proportional zur absoluten Temperatur ist (Gl. 32)

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{C}{T} \quad (32)$$

Die Auftragung der reziproken Suszeptibilität gegen die Temperatur liefert eine Ursprungsgerade mit Steigung  $C^{-1}$ . Die CURIE-Konstante  $C$  ist charakteristisch für einen Stoff und kann mit Hilfe von Gl. 33 ausgedrückt werden.

$$C = \mu_0 \cdot \frac{N_A \mu_{\text{eff}}^2}{3 k_B} \quad (33)$$

$N_A$ : AVOGADRO-Konstante

$k_B$ : BOLTZMANN-Konstante

$\mu_0$ : Permeabilität des Vakuums

Aus der Elektronenkonfiguration lässt sich das effektive magnetische Moment bestimmen. Das effektive magnetische Moment kann über Gl. 34 aus dem RUSSELL-SAUNDERS-Kopplungsschema ermittelt werden.

$$\mu_{\text{eff}}^2 = g_J^2 J(J+1) \mu_B^2 \quad (34)$$

$g_J$ : LANDÉ-Faktor

Damit lässt sich aus Gl. 33 und 34 die CURIE-Konstante  $C$  berechnen (Gl. 35).

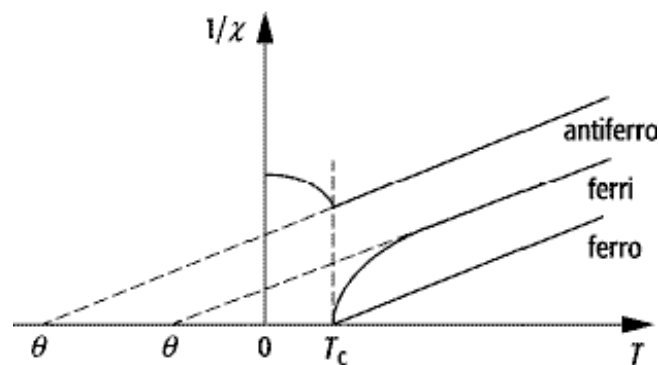
$$C = \mu_0 \cdot \frac{N_A g_J^2 J(J+1) \mu_B^2}{3 k_B} \quad (35)$$

### 3.3.4 Curie-Weiss-Modell

Das CURIE-Gesetz ist häufig nicht ausreichend zur Beschreibung magnetischer Stoffe. Deshalb wird beim CURIE-WEISS-Gesetz mit der CURIE-WEISS-Temperatur  $\Theta_{CW}$  noch ein zusätzlicher Korrekturparameter eingefügt (Gl. 36).

$$X_{\text{mol}} = \frac{C}{T - \Theta_{CW}} \quad (36)$$

Die CURIE-WEISS-Temperatur gibt den Schnittpunkt mit der Temperaturachse an. Eine parallele Spinanordnung bewirkt eine Verschiebung zu positiven Temperaturen (Bsp. Ferromagnet), während eine antiparallele Spinanordnung zu einer Verschiebung zu negativen Temperaturen (Bsp. Antiferro- und Ferrimagnet) führt. Dies ist in Abb. 16<sup>[135]</sup> veranschaulicht.



**Abbildung 16:** Schematische Darstellung der reziproken Suszeptibilität von Antiferro-, Ferro- und Ferrimagneten in Abhängigkeit von der Temperatur.<sup>[135]</sup>

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete modifizierte CURIE-WEISS-Anpassung ergibt sich aus Gl. 36 durch Einbeziehung eines zusätzlichen temperaturunabhängigen VAN VLECK-Beitrag  $\chi_{\text{tip}}$  (Gl. 37). Der erste Term in Gl. 37 beschreibt den temperaturabhängigen paramagnetischen CURIE-Beitrag von  $\text{Co}^{2+}$ , der zweite resultiert aus dem temperaturunabhängigen Beitrag von  $\text{Co}^{3+}$ .

$$X_{\text{mol}} = \frac{C}{T - \Theta_{CW}} + \chi_{\text{tip}} \quad (37)$$

Die genau abgewogene Probensubstanz wurde für temperaturabhängige Messungen in eine Gelatinekapsel überführt. Diese wurde mit Hilfe eines Strohhalmes fixiert. Die Messungen wurden von C. PIETZONKA an dem SQUID-Magnetometer MPMS der Firma QUANTUM DESIGN in einem Temperaturbereich von 5-350 K bei einer angelegten Feldstärke von 5 T durchgeführt. Die temperaturabhängigen Messungen erfolgten mit (fc-) und ohne (zfc-) Feldeinkühlung. Mit dem Programm *MaTra 0.9* wurde der diamagnetische Beitrag korrigiert. Zur graphischen Auswertung wurde *Origin 7.5* verwendet.

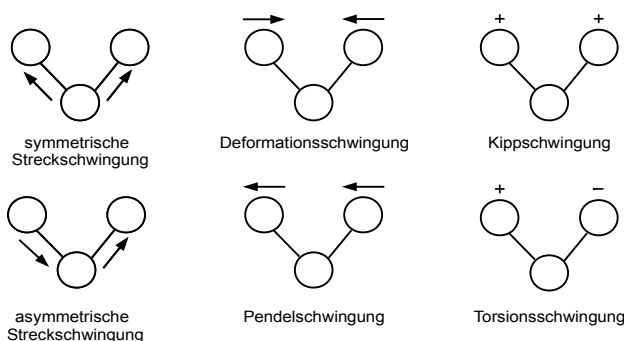
### 3.4 Infrarotspektroskopie

Die theoretischen Grundlagen dieses Kapitels wurden aus dem Buch von B. STUART<sup>[136]</sup> und dem Review-Artikel von R. S. MCDONALD<sup>[137]</sup> entnommen. Es handelt sich bei der Infrarotspektroskopie um eine absorptionspektroskopische Methode, bei der mit Hilfe infraroter Strahlung Schwingungen in Molekülen oder Festkörpern angeregt werden.

Das Infrarotspektrum kann in drei Bereiche eingeteilt werden:

- Nahes Infrarot (NIR) ( $13\,000\text{--}4\,000\text{ cm}^{-1}$ ): Beobachtung von Obertönen und Kombinationschwingungen.
- Mittleres Infrarot (MIR) ( $4\,000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ): Beobachtung von Grundschiwingungen.
- Fernes Infrarot (FIR) ( $400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ ): Beobachtung reiner Rotationsübergänge.

Die Auswahlregel für die IR-Spektroskopie besagt, dass sich das Dipolmoment ändern muss, damit Strahlung absorbiert werden kann. Es wird zwischen sechs verschiedenen Schwingungstypen unterschieden. Bei der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_{\text{sym}}$  und  $\nu_{\text{asym}}$  ändert sich die Bindungslänge, bei den Biegeschwingungen (Deformations- (*engl.* deformation)  $\delta$ , Pendel- (*engl.* rocking)  $\rho$ , Kipp- (*engl.* wagging)  $\omega$  und Torsionsschwingung (*engl.* twisting)  $\tau$ ) der Bindungswinkel (Abb. 17).



**Abbildung 17:** Schematische Darstellung der verschiedenen Schwingungstypen.

Die Fouriertransformation (FT) ermöglicht mit Hilfe eines MICHELSON-Interferometers die Aufteilung des Messstrahls in zwei Teilstrahlen. Dadurch können Weglängenänderungen zwischen den beiden Teilstrahlen realisiert werden. Anschließend werden diese wieder zusammengeführt und aus der ermittelten Interferenz kann mittels FT ein Spektrum erzeugt werden.

Die zu untersuchende Probe wurde auf einen Kristall aufgetragen und mittels Stempel an dessen Oberfläche gepresst. Sowohl im MIR- als auch im FIR-Bereich erfolgten die Messungen mit dem FT-IR-Spektrometer *Tensor 37* von BRUKER mit ATR-Platin-Messeinheit im Messbereich von  $375\text{--}4\,000\text{ cm}^{-1}$  (MIR) bzw.  $30\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  (FIR) mit einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$ . Die graphische Auswertung wurde mit *Opus 7.0* und *Origin 7.5* durchgeführt.

### 3.5 Gaspyknometrie

Mittels Gaspyknometrie kann die Dichte eines Feststoffs bestimmt werden. Gemessen wird das Volumen. Anhand der bekannten Einwaage kann mittels Gl. 38 die Dichte ermittelt werden.<sup>[138]</sup>

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (38)$$

$\rho$ : Dichte

$m$ : Masse

$V$ : Volumen

Die Probensubstanz verdrängt Inertgas und sorgt damit für eine Druckänderung. Das Pyknometer besteht aus einer Kammer mit bekanntem Volumen in die das zu messende Pulver eingefüllt wird. In diese Kammer wird das Inertgas eingelassen, das anschließend in eine zweite Kammer mit bekanntem Volumen expandieren kann. Die Volumenbestimmung erfolgt auf Grundlage des idealen Gasgesetzes durch Bestimmung der Druckänderung vor und nach der Expansion.<sup>[138]</sup> Der schematische Aufbau eines Gaspyknometers<sup>[139]</sup> ist in Abb. 18 veranschaulicht.

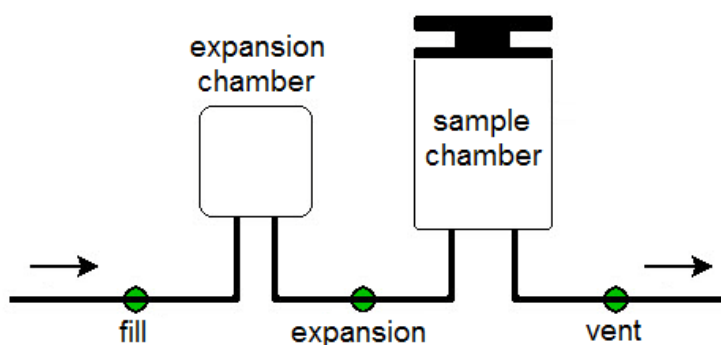


Abbildung 18: Schematischer Aufbau eines Gaspyknometers.<sup>[139]</sup>

Helium wurde als Inertgas verwendet, da es auch in kleine Poren eindringt und diese mit erfasst. Die pulverförmige Probe wurde in eine  $0,1 \text{ cm}^{-3}$  Messkammer gegeben. Diese wurde vorher 20 mal mit Helium gespült. Die pyknometrische Dichte wird aus dem Mittelwert von 20 Einzelmessungen am Helium-Pyknometer *AccuPyc II 1340* von MICROMERITICS bestimmt.

### 3.6 Elementaranalyse

Die CHNS-Analyse ermöglicht die qualitative und quantitative Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefel-Gehalts der zu untersuchenden Probe. Dazu wird die exakt eingewogene Probe bei hohen Temperaturen mit reinem Sauerstoff verbrannt. Eventuell vorhandene Stickoxide werden bei erhöhter Temperatur an Kupfer- oder Wolframkontakten zu Stickstoff reduziert. Anschließend werden die definierten Verbrennungsgase ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) mittels Desorptions-Trennsäule separiert und nacheinander mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor quantitativ bestimmt. Die quantitative Bestimmung erfolgte mit Hilfe der bekannten Einwaagen aus den Peakflächen.<sup>[140]</sup>

Die Bestimmung des Cobalt-Anteils der Probe erfolgte mittels Mikrowellenplasma-Atomemissionsspektroskopie (MP-AES). Durch das Mikrowellenplasma werden die Atome der Probe angeregt und emittieren anschließend charakteristische elektromagnetische Strahlung.



Die Wellenlänge, bei der die Emission stattfindet, liefert qualitative Informationen über die vorhandenen Atome, während sich aus der Intensität der prozentuale Anteil quantitativ bestimmen lässt.<sup>[141]</sup>

Der potentielle Brom-Gehalt wurde mittels  $\mu$ -Röntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu$ -RFA) ermittelt. Grundlage dieser Methode ist die für ein Atom charakteristische emittierte Fluoreszenz. Durch Röntgenstrahlung werden kernnahe Elektronen aus dem Atom herausgeschlagen. Durch Relaxation von Elektronen höherer Schalen werden diese Leerstellen besetzt. Dabei wird die überschüssige, für das Atom, charakteristische Energie durch Fluoreszenz emittiert. Bei der  $\mu$ -RFA wird der Röntgenstrahl auf wenige  $\mu\text{m}$  fokussiert, was eine Auflösung im  $\mu\text{m}$ -Bereich ermöglicht.<sup>[142]</sup>

Die CHNS-Analyse am Gerät *vario Micro cube* der Firma ELEMENTAR und die Cobalt-Bestimmung mittels *4200 MP-AES* von AGILENT wurden von H. MALLINGER durchgeführt. Der Brom-Gehalt wurde von M. GERLACH durch  $\mu$ -RFA am Gerät *Torando M4* von BRUKER festgestellt.

### 3.7 Thermische Analyse

Der theoretische Hintergrund zur thermischen Analyse wurde aus den Arbeiten von A. W. COATS<sup>[143]</sup>, K. V. KODRE<sup>[144]</sup> sowie J. P. REDFERN<sup>[145]</sup> entnommen. Die thermische Analyse untersucht physikalische und chemische Änderungen einer Substanz bei definiertem Heiz- bzw. Abkühlvorgang. Es werden hauptsächlich die thermogravimetrische Analyse (TG) und die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) angewendet. Bei der TG wird ein Massenverlust als Funktion der Temperatur und Zeit detektiert. Der beobachtete Massenverlust kann durch physikalische Vorgänge (z. B. Verdampfung, Sublimation) oder Zerfall der Probe zustande kommen. Die DSC vergleicht die aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemenge gegenüber einer Referenz als Funktion der Temperatur und Zeit. Die Differenz des Wärmestroms ist dabei proportional zur Temperatur. Aus einer DSC-Messung lassen sich z. B. Rückschlüsse über die Wärmekapazität, Phasenübergänge (exo- bzw. endotherm) und Zersetzungspunkt der untersuchten Probe ziehen.

Bei einer simultanen thermischen Analyse (STA) sind TG- und DSC-Messungen in einem Gerät gekoppelt. Dies ermöglicht den direkten Vergleich der Messdaten, da diese bei den selben Bedingungen aufgenommen werden. Mit Hilfe einer Thermowaage lässt sich die Massenänderung, die absolute Proben temperatur und die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz bestimmen.

Die gekoppelte DSC/TG-Messung wurden am Gerät *STA 409 CD* der Firma NETZSCH durchgeführt. Dazu wurde die Probe in einen Korund-Tiegel überführt und mit einer Heizrate von 10 K/min unter Luft bzw. Argon (Flussrate: 150 mL/min) von Raumtemperatur auf 600 °C erhitzt. Die Bestimmung der Abbauprodukte erfolgte massenspektrometrisch im Stickstoffstrom (Flussrate: 80 mL/min, RT-600 °C, 10 K/min). Die graphische Auswertung wurde mit *Proteus-Thermal Analysis 4.8.5* und *Origin 7.5* durchgeführt.

### 3.8 Elektronenmikroskopie

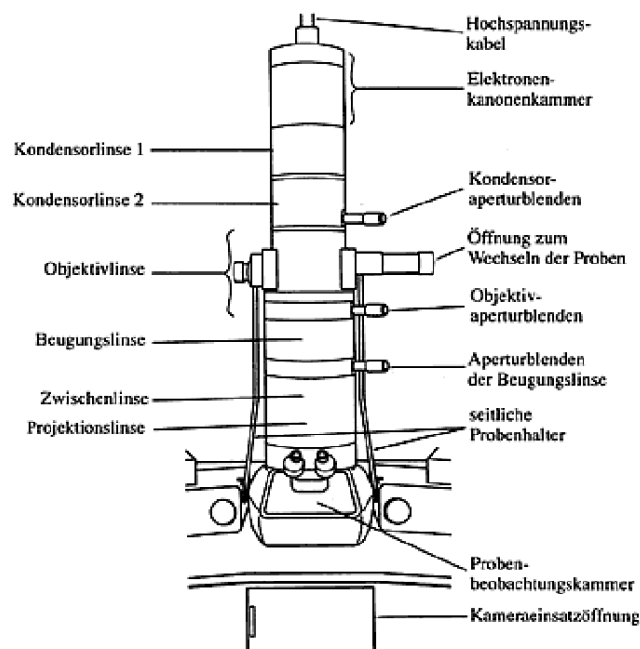
Das Buch von G. H. MICHLER wurde als Grundlage zur theoretischen Beschreibung der Elektronenmikroskopie verwendet.<sup>[146]</sup> Elektronenmikroskope ermöglichen im Gegensatz zu optischen Mikroskopen eine verbesserte räumliche Auflösung (Auflösungsgrenze 0,05 nm).<sup>[147]</sup> Dadurch las-

## 3.8 Elektronenmikroskopie

sen sich auch Nanopartikel visualisieren. Die Funktionsweise ist ähnlich der optischer Mikroskope, die Abbildung des Objekts erfolgt jedoch nicht mit Licht, sondern mit einem Elektronenstrahl. Die Wellenlänge des Elektronenstrahls beeinflusst die Auflösungsgrenze und kann mit Hilfe der DE BROGLIE-Gleichung aus der angelegten Beschleunigungsspannung (60-300 kV) bestimmt werden.

### 3.8.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Der theoretische Hintergrund zur Transmissionselektronenmikroskopie wurde aus dem Buch von J. THOMAS entnommen.<sup>[148]</sup> Bei diesem Verfahren wird die zu analysierende Probe mittels Elektronenstrahl durchstrahlt. Damit dies realisiert werden kann, darf die Probe nicht zu dick sein. Die nötige Probendicke variiert von 5 nm bis > 150 nm und ist abhängig vom zu untersuchenden Material, der gewollten Auflösung und der angelegten Beschleunigungsspannung (60-300 kV). Für Aufnahmen im atomaren Bereich werden sehr dünne Proben (5-20 nm) benötigt, während Realstrukturuntersuchungen (z. B. Versetzungen) Dicken größer als 150 nm erfordern. Beschleunigungsspannungen < 150 kV werden gewöhnlich bei biologischen Proben angelegt, während bei der Analyse anorganischer Materialien Beschleunigungsspannungen größer als 200 kV verwendet werden. Der schematische Aufbau<sup>[149]</sup> ist in Abb. 19 dargestellt.



**Abbildung 19:** Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops.<sup>[149]</sup>

Der Elektronenstrahl wird mittels Elektronenkanone erzeugt. Ein Kondensorsystem fokussiert den Strahl auf die Probe, welche über eine Schleuse in das Gerät eingeführt wurde. Das erzeugte Bild wird mit Hilfe eines weiteren Linsensystems vergrößert und auf einem fluoreszierenden Schirm abgebildet. Dies ermöglicht die Fokussierung des Bildes. Die Aufnahme der Bilder erfolgt mit Hilfe einer CCD-Kamera. Das Kontrastbild wird durch unterschiedlich starke Streuung des

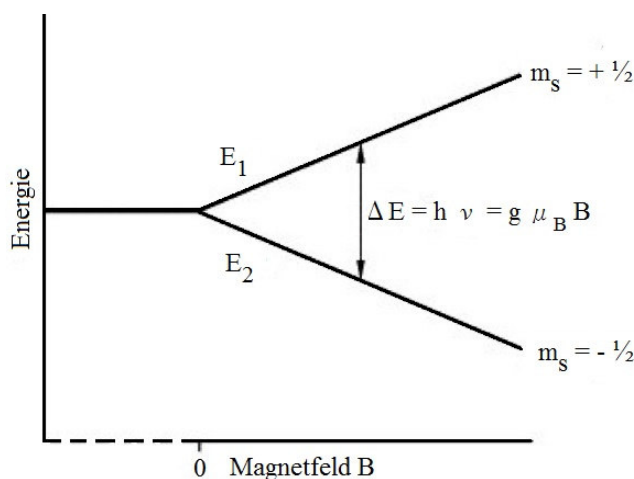
### 3.8.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Elektronenstrahls an der Probe erhalten. Durch Elektronenbeugung entsteht ein Beugungsbild mittels dessen die Gitterabstände eines Kristalls bestimmt werden können.

Die Bilder wurden mit dem *JEM-3010 UHR* der Firma JEOL LTD. (Japan) aufgenommen, das mit einer CCD-Kamera von GATAN INC. (USA) mit GOS-Phosphor-Szintillator ausgestattet ist. Als Elektronenquelle fungierte eine Lathanhexaboridkathode. Die pulverförmigen Proben wurden mit Ethanol aufgeschlämmt und anschließend auf ein Kupfergrid mit Kohlenstofffilm (*S160-3*, PLANO GMBH) aufgetragen. Die Messung erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV. Die Partikelgrößen wurden mit der Software *ImageJ 1.48 v* über den gemittelten Feret-Durchmesser bestimmt.

### 3.9 Elektronenspinresonanz (electron paramagnetic resonance EPR)

Als Grundlage dieses Kapitels wurde das Buch von P. W. ATKINS verwendet.<sup>[150]</sup> Elektronenspinresonanz beschreibt ein spektroskopisches Verfahren, bei dem die resonante Mikrowellenabsorption in einem angelegten äußeren Magnetfeld detektiert wird. EPR ist nur bei Proben anwendbar, die aufgrund von ungepaarten Elektronen ein permanentes magnetisches Moment aufweisen. Aufgrund des ZEEMAN-Effekts kommt es zu einer Aufspaltung der Energieniveaus in einem äußeren Magnetfeld (Abb. 20).



**Abbildung 20:** Aufspaltung der Energieniveaus von Elektronenspins in einem äußeren Magnetfeld.

Gilt die Resonanzbedingung (Gl. 39) tritt resonante Absorption auf.

$$h \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot B \quad (39)$$

h: PLANCK'sche Wirkungsquantum

$\mu_B$ : BOHR'sches Magneton

g: g-Faktor

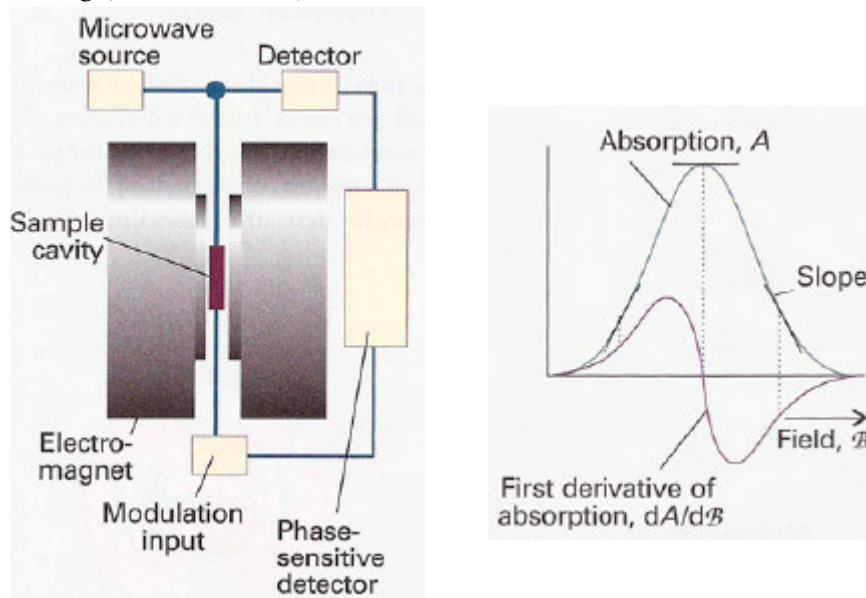
$\nu$ : Frequenz

B: äußeres Magnetfeld

d-Metalle weisen g-Faktoren im Bereich von 0-4 auf. Ein EPR-Spektrometer besteht aus einer Mikrowellenquelle, Probenkammer, einem Mikrowellendetektor und einem Elektromagneten. Der schematische Aufbau eines EPR-Spektrometers ist in Abb. 21 links illustriert. EPR-Spektren zeigen die erste Ableitung der Absorption. Das Maximum der Absorption entspricht dem Nulldurchgang

### 3.9 Elektronenspinresonanz (electron paramagnetic resonance EPR)

der ersten Ableitung (Abb. 21 rechts).



**Abbildung 21:** Schematischer Aufbau eines EPR-Spektrometers (links).<sup>[150]</sup> Schematische Darstellung eines EPR-Spektrums (rechts). Der Nulldurchgang der ersten Ableitung entspricht dem Maximum der Absorption.<sup>[150]</sup>

#### 3.9.1 Hyperfeinstruktur

Als Hyperfeinstruktur wird die Aufspaltung einzelner Resonanzlinien aufgrund der magnetischen Wechselwirkung zwischen Elektronenspin und den magnetischen Dipolmomenten bezeichnet. Ein Kern mit der Spinquantenzahl  $I$  spaltet in  $2I+1$  Linien auf. Für zweiwertiges Cobalt mit einem Kernspin von  $7/2$  werden acht Hyperfeinlinien erwartet.

Die Messung wurde von O. BURGHAUS am *Spektrometer ESP 300* von BRUKER durchgeführt. Die Probensubstanz wurde in ein Glasröhrchen überführt, das als Probenhalter diente. Gemessen wurde bei einer Temperatur von 3,1 K mit einer Frequenz von 9,246 GHz bei einem angelegten Magnetfeld von 0,01-0,71 T.

#### 3.10 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy XPS)

Als theoretische Grundlage diente das Buch von P. VAN DER HEIDE<sup>[151]</sup>, zusätzliche Quellen sind im Text gekennzeichnet. Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie handelt es sich um eine Methode zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung an einer Probenoberfläche (bis  $\sim 10$  nm). Nach K. SIEGBAHN ist für die Bestimmung der chemischen Umgebung eines Atoms die Photoelektronen- und AUGER-Elektronenemission ausreichend. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie eignet sich zur Identifizierung und Quantifizierung der elementaren Zusammensetzung einer Festkörperoberfläche bei allen Elementen von Lithium bis Uran und ermöglicht aufgrund der geringen Verschiebung der Bindungsenergien die Bestimmung der chemischen Umgebung (und damit z. B. der Oxidationszahl) dieser Elemente.

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie beruht auf dem in Gl. 40 dargestellten photoelektrischen Effekt. Experimentell wird die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  der Photoelektronen bestimmt.

### 3.10 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy XPS)

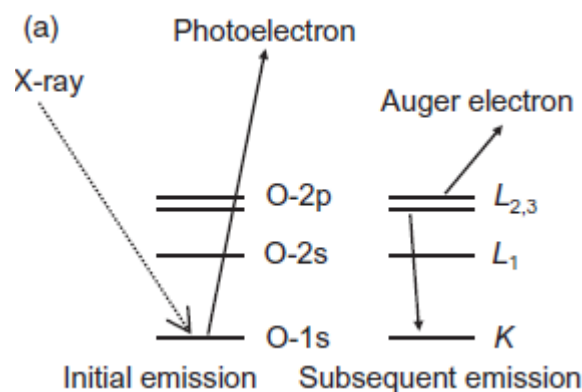
Die Bindungsenergie  $E_B$  berechnet sich durch die Energie des Lichts  $h\nu$  und der Austrittsarbeit  $\phi$  unter Zuhilfenahme folgender Formel (Gl. 40).

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \phi \quad (40)$$

Durch Absorption eines Photons der Energie  $h\nu$  wird aus Atomen, Molekülen oder Festkörpern ein Elektron herausgelöst. Bei Festkörpern wird die FERMI-Energie  $E_F$  als Referenzniveau verwendet. Bei Messungen an Molekülen beziehungsweise Atomen wird dafür das Vakuumniveau  $E_{\text{vac}}$  verwendet. Die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  der emittierten Photoelektronen ist von der charakteristischen Bindungsenergie  $E_B$  abhängig. Der Prozess der Photoelektronenemission ist schematisch in Abb. 22 dargestellt. Nach der Photoelektronenemission sind mit dem AUGER-Prozess und der Fluoreszenz zwei Hauptanregungsprozesse möglich. Die auftretende Abspaltung von Elektronen (Photoemission) kann vereinfacht in drei Schritte unterteilt werden:

- Anregung des Elektrons durch elektromagnetische Strahlung.
- Transport des Elektrons an die Oberfläche.
- Emission des Photoelektrons. Die Bindungsenergie ist dabei charakteristisch für das Orbital aus dem das Photoelektron stammt. Beim AUGER-Prozess handelt es sich um einen strahlungslosen Übergang.

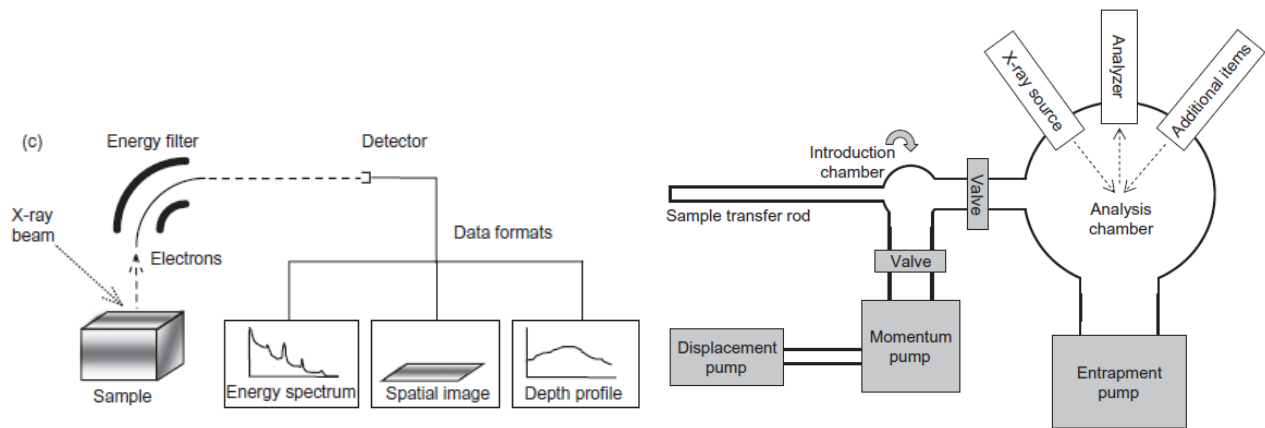
Durch die Abspaltung des Elektrons entsteht ein unbesetzter Elektronenzustand. Dieser kann durch ein Elektron aus einer äußeren Schale wieder besetzt werden, wobei die freiwerdende Energie auf ein anderes Elektron desselben Atoms übertragen wird, welches das Atom anschließend als AUGER-Elektron verlässt. Diese Elektronen treten hauptsächlich bei leichten Atomen auf und ihre kinetische Energie korreliert nicht direkt mit der eingestrahelten Energie, sondern ihre Verschiebung ist von der verwendeten Strahlungsquelle abhängig.



**Abbildung 22:** Schematische Darstellung der Photoelektronenemission und der AUGER-Elektronenemission.<sup>[151]</sup>

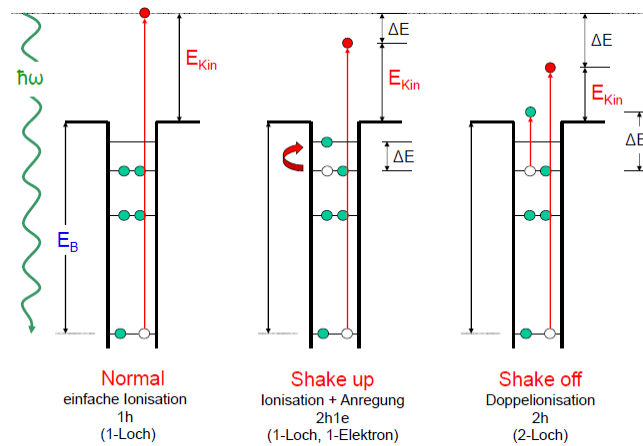
Da die Photoelektronen durch inelastische Streuung Energie verlieren, können nur oberflächennahe Atome untersucht werden. Das Röntgenphotoelektronenspektrometer besteht aus einer Photonenquelle (z.B. Röntgenröhre, Synchrotron-Quelle oder Gasentladungslampe), elektrostatischen Linsen und Energiefiltern sowie einem Detektor (Abb. 23). Durch Variation des Detektionswinkels sind bei kleinem Winkel volumenempfindliche- oder bei größerem Winkel oberflächempfindliche Messungen möglich.<sup>[152]</sup>

### 3.10 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy XPS)



**Abbildung 23:** Schematischer Aufbau eines Röntgenphotoelektronenspektrometers (links)<sup>[151]</sup> und der Probenkammer (rechts).  
[151]

Die messbare Aufspaltung gebundener Elektronen mit gleicher Hauptquantenzahl  $n$  und gleicher Nebenquantenzahl  $l \neq 0$  wird als Spin-Bahn-Aufspaltung bezeichnet. Es handelt sich um eine element- und niveauspezifische Entartung der Energie. Grund für die Spin-Bahn-Aufspaltung ist die Kopplung des Elektronenspins mit seinem Bahnmoment. Die Spinquantenzahl kann zwei verschiedene Werte annehmen, deshalb werden zwei Magnetfelder erzeugt. Besitzt das Atom noch ungepaarte Valenzelektronen ist neben der Spin-Bahn-Aufspaltung auch Multiplett-Aufspaltung möglich. Durch Photoionisation wird ein Elektronenloch erzeugt. Das dabei in diesem Niveau zurückbleibende ungepaarte Elektron besitzt ein Magnetfeld, das mit dem Feld eines schon vorhandenen (oder durch Relaxation entstandenen) ungepaarten Elektron koppeln kann. In Abhängigkeit vom betrachteten Metall können, vor allem bei paramagnetischen Ionen, zusätzlich zu den Peaks der Bindungsenergie noch ausgeprägte sogenannte *shake-up*- oder *shake-off* Satelliten<sup>[152]</sup> auftreten (Abb. 24). Bei der Erzeugung des Lochs können intrinsisch Mehrfachanregungen auftreten. *Shake-up* bezeichnet den Vorgang, bei dem das Elektron bei der Relaxation in ein höheres unbesetztes Niveau oberhalb der FERMI-Kante angeregt wird. Dabei reduziert sich die kinetische Energie um den zur Anregung nötigen Betrag. Dieser Zweielektronenstoßprozess kann zu einer messbaren diskreten Struktur auf der höher energetischen Seite der Bindungsenergie des Peaks und/oder asymmetrischen Form des Hauptpeaks führen. Die Satelliten erscheinen auf der niedrig energetischen Seite der Bindungsenergiepeaks. Beim *shake-off* Prozess werden die Elektronen nicht nur angeregt, sondern vollständig abgelöst. Im Endzustand liegen zwei Elektronenleerstellen vor, jeweils eine in der inneren Schale und eine im Valenzband.



**Abbildung 24:** Schematische Darstellung von *shake-up*- bzw. *shake-off* Satelliten bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie.<sup>[152]</sup>

Die Messung der XP-Spektren wurde von M. SCHMID und B. KLEIN mit monochromatischer Al K $\alpha$  (1486 eV) Strahlung an einem Laborgerät der Firma SPECS durchgeführt und mit *IgorPro* (Wave-metrics) bzw. *Origin 7.5* ausgewertet. Dieses ist mit dem hemisphärischen Analysator *PHOIBOS 150* und einem Channel-tron-Multikanal-detektor *MC-9* ausgestattet. Die Proben wurden direkt auf Aluminiumfolie aufgespreßt oder alternativ als wässrige Suspension auf Silberfolie aufgetragen und getrocknet. Der Träger wurde in eine Ultrahochvakuumkammer mit einem geringen Basisdruck von 10<sup>-10</sup> mbar eingeschleust. Das Übersichtsspektrum wurde in einem Energiebereich von 1387-1 eV mit einer Schrittweite von 1 eV aufgenommen. Das Co 2p Spektrum wurden im Bereich von 815-756 eV gemessen mit einer Schrittweite von 0,1 eV.

### 3.11 Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (near-edge x-ray absorption fine structure NEXAFS)

Die theoretischen Grundlagen orientieren sich an dem Review-Artikel von G. HÄHNER<sup>[153]</sup> sowie dem Buch von J. STÖHR.<sup>[154]</sup> Weitere Quellen sind im Text angegeben. Bei NEXAFS handelt es sich um ein Verfahren zur Untersuchung von Festkörperoberflächen durch Röntgenabsorptionsspektroskopie. Es gilt wie bei allen absorptionsspektroskopischen Methoden das LAMBERT-BEER'sche Gesetz (Gl. 41). Beim Durchstrahlen einer Probe der Dicke *d* mit Röntgenstrahlung der Intensität *I*<sub>0</sub> nimmt diese auf die Intensität *I* ab.

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu d} \quad (41)$$

*I*: Intensität

*I*<sub>0</sub>: Anfangsintensität

*d*: Dicke der Probe

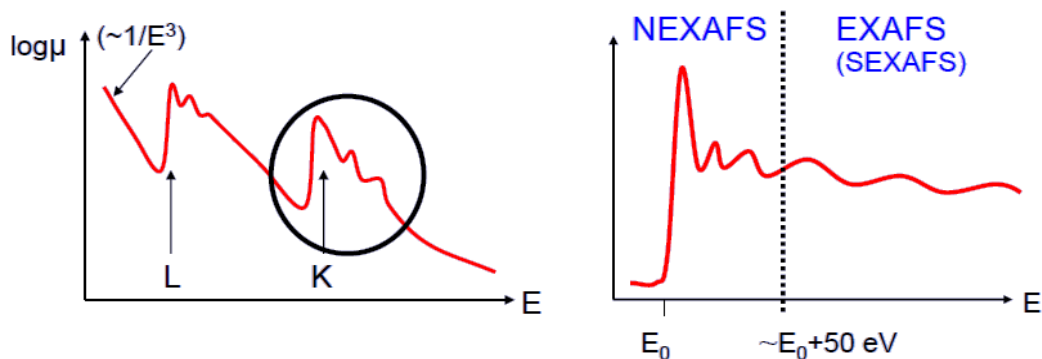
$\mu$ : linearer Absorptionskoeffizient

Der lineare Röntgenabsorptionskoeffizient  $\mu$  nimmt mit zunehmender Energie ab ( $\mu(E) \sim 1/E^3$ ). Die scharfe Absorptionskante entsteht durch Wechselwirkung der Strahlung mit den Elektronen eines Kernniveaus, wenn die Photonenergie den Wert der Bindungsenergie erreicht (Abb. 25 links).<sup>[155]</sup> Grundlage der NEXAFS-Messung ist die Absorption von elektromagnetischer Strahlung durch Anregung von inneren Elektronen in einen Kontinuumzustand. Die Probe wird dabei monochromatischer Röntgenstrahlung ausgesetzt, welche durch Synchrotronstrahlung erzeugt wird. Bei der Absorption entsteht ein Photoelektron und eine Elektronenlücke. Diese Lücke kann entweder

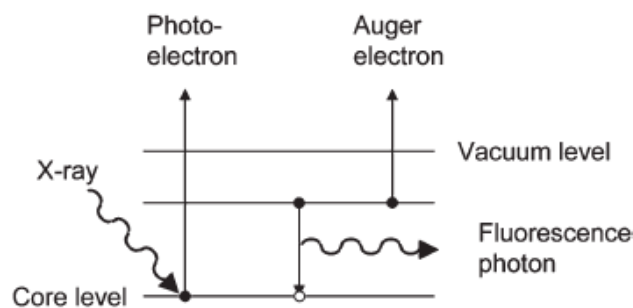
### 3.11 Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (near-edge x-ray absorption fine structure NEXAFS)

durch Emission eines Fluoreszenzphotons (strahlend) oder eines AUGER-Elektrons (nichtstrahlend) gefüllt werden (Abb. 26). Mittels NEXAFS lassen sich beide Kanäle detektieren. Je nach Art der detektierten Elektronen wird zwischen *total yield* (alle Elektronen, volumensensitiv) und *partial yield* (nur schnelle AUGER-Elektronen, oberflächensensitiv) unterschieden. Der Grund für die hohe Oberflächensensitivität bei AUGER-Elektronen ist die relativ geringe kinetische Energie des Elektrons. Inelastische Streuprozesse führen zu einer Elektronenkaskade, wobei nur Elektronen mit ausreichend hoher Energie die Oberfläche verlassen können. Die effektive Austrittstiefe liegt für Metalle und Halbleiter bei  $\sim 5$  nm, für Isolatoren etwas höher.

Die NEXAFS-Messung findet in einem Bereich bis etwa 50 eV oberhalb der Absorptionskante statt und liefert Informationen über elektronische Struktur, die Bindungszustände und die Geometrie (Orientierung, Bindungslänge) der untersuchten Probe (Abb. 25 rechts).<sup>[155]</sup> Messungen mit einer Photonenenergie höher als 50 eV oberhalb der Absorptionskante werden EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) genannt. Diese liefern Informationen über die geometrische Struktur und Bindungsabstände.



**Abbildung 25:** Schematische Darstellung eines Röntgenabsorptionsspektrums der L- und K-Absorptionskante mit der Abnahme des linearen Röntgenabsorptionskoeffizienten (links) und des NEXAFS und EXAFS-Bereich (rechts).<sup>[155]</sup>



**Abbildung 26:** Schematische Darstellung des Photoabsorptionsprozesses und anschließender Füllung der Lücke durch Emission eines Photons bzw. AUGER-Elektrons.<sup>[155]</sup>

Die Messungen wurden von M. SCHMID am HE-SGM Strahlrohr des Synchrotrons BESSY II in Berlin aufgenommen und mit der Software *IgorPro* (Wavemetrics) ausgewertet. Das Pulver wurde mit Carbon tape auf den Probenträger aufgeklebt.



## 4. Ergebnisse und Diskussion

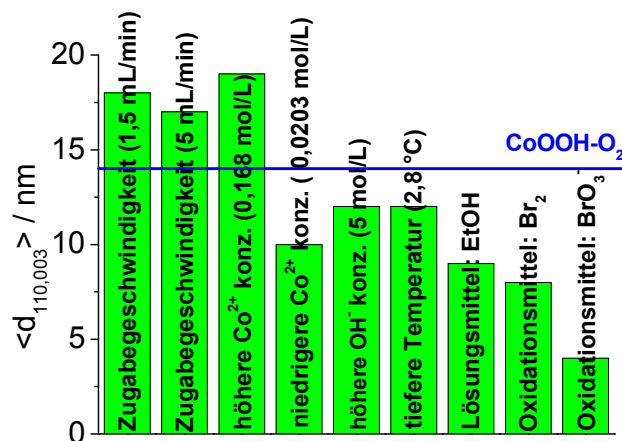
### 4.1 Variation der Synthesebedingungen

Ziel der präparativen Untersuchungen war es, zuverlässige Syntheseprotokolle für die gröÙenselektive Herstellung von nanokristallinen *Heterogenit*-Materialien aus wässriger Lösung bei Raumtemperatur zu erarbeiten. Hierzu wurde zunächst der Einfluss variierender Synthesebedingungen auf den mittleren Partikeldurchmesser von nc-CoOOH untersucht. Der mittlere Partikeldurchmesser  $\langle d_{110,003} \rangle$  der kohärent streuenden Domänen wird mit Hilfe der SCHERRER-Gleichung aus den Halbwertsbreiten der (003)- und (110)-Reflexe bestimmt (Gl. 5, S. 16), vorausgesetzt die Halbwertsbreiten dieser Reflexe werden nicht signifikant von Fehlordnung oder Stress beeinflusst. Unter der Annahme zylinderförmiger Partikel lässt sich der mittlere Partikeldurchmesser  $\langle d_{110,003} \rangle$  aus der dritten Wurzel des Zylindervolumens berechnen (Gl. 42).

$$\langle d_{110,003} \rangle = \sqrt[3]{V_{\text{Zylinder}}} = \sqrt[3]{\pi \cdot r^2 \cdot h} = \sqrt[3]{\pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot h} \quad (42)$$

$\langle d_{110,003} \rangle$ : mittlerer Partikeldurchmesser     $V_{\text{Zylinder}}$ : Zylindervolumen     $r$ : Radius     $d$ : Durchmesser     $h$ : Höhe

Die Halbwertsbreite des (110)-Reflexes wird dabei dem Durchmesser und die Halbwertsbreite des (003)-Reflexes der Höhe des Zylinders gleichgesetzt. Das sogenannte Aspektverhältnis  $AR_{110/003}$  ist ein Maß für die Formanisotropie des hergestellten CoOOH und lässt sich aus dem Verhältnis der aus den Halbwertsbreiten der (110)- und (003)-Reflexe ermittelten Längen bestimmen. Ein hoher Wert wird bei formanisotropen Partikeln (z. B. Stäbchen, Blättchen, usw.) erhalten. Für formisotrope Proben läge der Wert bei 1. Stapelfehler, Stress und/oder Fehlorderungen entlang der  $c$ -Achse können zu einer Verbreiterung der seriellen (00 $l$ )-Reflexe führen. Dadurch wird für den (003)-Reflex ein zu kleiner mittlerer Partikeldurchmesser berechnet. Um diesen Einfluss zu überprüfen, sind hochaufgelöste TEM Aufnahmen nötig. Als Referenz dient CoOOH-O<sub>2</sub>, das mittels einer weiterentwickelten Synthese nach DELAPLANE *et al.*<sup>[62]</sup> bei Raumtemperatur hergestellt wurde (Kap. 4.2). Bei dieser Methode werden aus 19 Präparaten durchschnittliche mittlere Partikeldurchmesser von 14(2) nm bestimmt. Um den Einfluss auf den mittleren Partikeldurchmesser zu untersuchen, wurden verschiedene Synthesebedingungen (Co<sup>2+</sup>-/NaOH-Konzentration, Temperatur, Zugabegeschwindigkeit, Ethanol als Lösungsmittel, Br<sub>2</sub> bzw. BrO<sub>3</sub> als Oxidationsmittel) variiert. Die Ergebnisse sind schematisch in Abb. 27 dargestellt.



**Abbildung 27:** Schematische Darstellung des mittleren Partikeldurchmessers bei Variation der Synthesebedingungen im Vergleich zu  $\text{CoOOH-O}_2$  als Referenz (blau).

Mit zunehmender Zugabegeschwindigkeit nimmt der mittlere Partikeldurchmesser von 18 nm auf 14 nm ab. Die Erhöhung der  $\text{Co}^{2+}$ -Konzentration in einem geringeren Volumen (50 mL statt 100 mL) des Lösungsmittels führt zu einem größeren mittleren Partikeldurchmesser. Wird das Volumen konstant gehalten (100 mL) und nur die Hydroxidkonzentration erhöht (von 2 mol/L auf 5 mol/L) werden mittlere Partikeldurchmesser von 12 nm gefunden. Die Verringerung der Hydroxidkonzentration liefert nicht das gewünschte Produkt, stattdessen wird Cobalt(II)-hydroxid ausgefällt. In saurer Lösung ist  $\text{Co}^{3+}$  nicht stabil. Unter diesen Bedingungen ist  $\text{Co}^{3+}$  ein sehr starkes Oxidationsmittel, welches  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{O}_2$  oxidieren kann ( $\text{pH} = 0$ :  $\varepsilon_0([\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) = 1,808 \text{ V}$ ;  $\varepsilon_0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,229 \text{ V}$ ).<sup>[107]</sup> Die Oxidationskraft ist unter sauren Bedingungen größer als die von Permanganat ( $\text{pH} = 0$ :  $\varepsilon_0(\text{MnO}_4^-/[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ ).<sup>[107]</sup> Damit die Oxidation von frisch gefälltem  $\text{Co}(\text{OH})_2$  mit Luftsauerstoff stattfinden kann, ist ein Überschuss an Hydroxidionen nötig, da basische Bedingungen Voraussetzung für die Oxidation von  $\text{Co}^{2+}$  zu  $\text{Co}^{3+}$  in wässriger Lösung sind. In alkalischem Milieu verschiebt sich das Potential des  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Redoxpaares aufgrund der geringeren Löslichkeit von  $\text{Co}^{3+}$  zu deutlich geringeren positiven Werten, wodurch die Oxidation mit  $\text{O}_2$  möglich wird ( $\text{pH} = 14$ :  $\varepsilon_0(\text{Co}(\text{OH})_3/\text{Co}(\text{OH})_2) = 0,170 \text{ V}$ ;  $\varepsilon_0(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,401 \text{ V}$ ).<sup>[107]</sup> Wird die Synthesetemperatur mit Hilfe eines Kryostaten erniedrigt, wird der Partikeldurchmesser ebenfalls reduziert (12 nm anstatt 14 nm). Die Verwendung des weniger polaren Lösungsmittels Ethanol liefert Partikel mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 9 nm. Nachteil dieser Synthese ist das häufige Auftreten von Nebenprodukten. Eine weitere Möglichkeit zur Modifizierung der Synthese ist die Verwendung anderer Oxidationsmittel. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss von  $\text{Br}_2$  bzw.  $\text{BrO}_3^-$  als Oxidationsmittel bei der Herstellung von nc- $\text{CoOOH}$  auf den mittleren Partikeldurchmesser untersucht und dabei durchschnittliche Größen von 8 nm (Oxidation mit  $\text{Br}_2$ ) bzw. 4 nm (Oxidation mit  $\text{BrO}_3^-$ ) gefunden. Da die Verwendung von  $\text{Br}_2$  bzw.  $\text{BrO}_3^-$  die kleinsten Partikel liefert, wurden die weiteren Untersuchungen an auf diese Weise hergestellten Proben durchgeführt und mit den Ergebnissen der Synthese nach DELAPLANE *et al.*<sup>[62]</sup> verglichen.

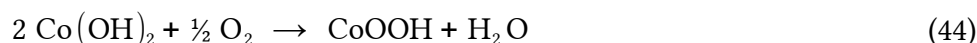
## 4.2 Synthese

Die Herstellung von  $nc\text{-CoOOH}$  erfolgte durch die Oxidation von  $\text{Co}^{2+}$ -Salzen mittels der im Folgenden vorgestellten drei Synthesewege. Die Reaktion ist stark pH-Wert abhängig, daher wird dieser bei jedem Reaktionsschritt kontrolliert. Bei den angegebenen pH-Werten handelt es sich um Mittelwerte mit der dazugehörigen Standardabweichung.

Für das erste Verfahren wurde eine weiterentwickelten Synthese nach DELAPLANE *et al.* [62] gewählt. Zunächst wurde aus wässriger Cobaltacetat-Lösung nach Zugabe einer wässrigen Natriumhydroxid-Lösung  $\text{Co(OH)}_2$  ausgefällt (Gl. 43).

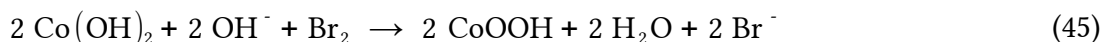


Das frisch gefällte Cobalt(II)-hydroxid wurde anschließend bei Raumtemperatur mit Luftsauerstoff zu  $\text{CoOOH}$  oxidiert (Gl. 44).



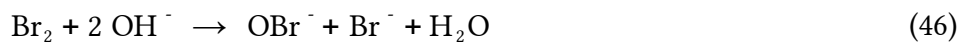
Hierzu wurden 2 g (8 mmol)  $\text{Co(Ac)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar 98 %) in 85 mL destilliertem Wasser (pH = 7,5(5)) unter Bildung einer rosa Lösung gelöst. Nach rascher Zugabe von 15 mL 2 mol/L (30 mmol) NaOH (AppliChem 99 %) fiel  $\text{Co(OH)}_2$  als brauner Niederschlag aus (pH = 12,4(4)). Das frisch hergestellte  $\text{Co(OH)}_2$  wurde gemäß Gl. 44 unter Rühren innerhalb von 24 h durch  $\text{O}_2$  zum gewünschten Produkt oxidiert (pH = 10,9(3)). Der braune Feststoff wurde zentrifugiert, viermal in 50 mL destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  resuspendiert, erneut zentrifugiert und anschließend über Nacht bei 60 °C getrocknet. Das auf diese Weise hergestellte Produkt wird im Folgenden  $\text{CoOOH-O}_2$  genannt.

Der zweite Syntheseweg beschreibt die Herstellung von  $\text{CoOOH}$  über eine modifizierte Route nach HÜTTIG und KASSLER. [116] Analog zur ersten Methode wurde  $\text{Co(II)}$ -hydroxid aus wässriger Natriumhydroxid-Lösung ausgefällt (Gl. 43). Dieses wurde bei Raumtemperatur, wie in Gl. 45 illustriert, mit elementarem Brom [58],[156] oxidiert.

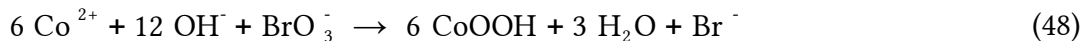


Dazu wurden 2 g (8 mmol)  $\text{Co(Ac)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar 98 %) in 85 mL destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst (pH = 7,2(3)) und anschließend mit 15 mL 2 mol/L (30 mmol) NaOH (AppliChem 99 %) versetzt (pH = 12,3(4)). Nach 5 min wurden 0,38 mL (15 mmol)  $\text{Br}_2$  zugegeben (pH = 6,4(4)). Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei Raumtemperatur mittels Magnetprüher durchmischt (pH = 6,5(4)). Die weitere Aufarbeitung des braunen Feststoffs erfolgte gemäß der zuvor beschriebenen Methode. Dieses Produkt wird im Folgenden als  $\text{CoOOH-Br}_2$  bezeichnet.

Bei der dritten Methode handelt es sich um die Oxidation einer wässrigen Cobaltacetat-Lösung mit *in-situ* hergestelltem  $\text{BrO}_3^-$  und anschließender Fällung von  $\text{CoOOH}$ . Das Bromat wird durch Disproportionierung von Hypobromit erhalten, das bei der Reaktion von Brom in wässriger Natriumhydroxid-Lösung entsteht [58] (Gl. 46 und 47).



Die Oxidation des  $\text{Co}^{2+}$ -Salzes mit  $\text{BrO}_3^-$  ist in Gl. 48 dargestellt.



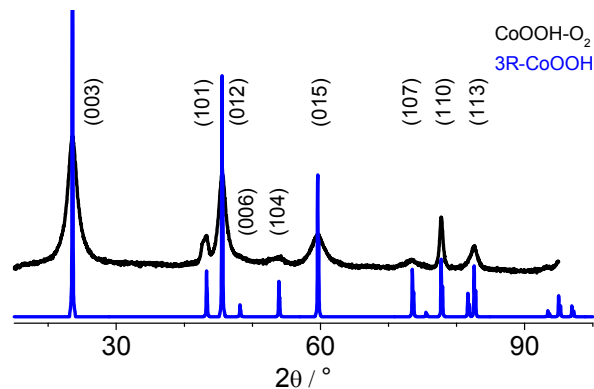
Hierzu wurden 2 g (8 mmol)  $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar 98 %) in 85 mL destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst (pH = 7,4(3)). 0,38 mL (15 mmol) elementares  $\text{Br}_2$  wurden zu 15 mL 2 mol/L (30 mmol) NaOH (AppliChem 99 %) hinzugegeben (pH = 12,6(5)). Die beiden Lösungen wurden vereinigt (pH = 5,8(3)) und 24 h bei Raumtemperatur gerührt (pH = 5,9(4)). Der braune Feststoff wurde wie oben beschrieben aufgearbeitet. Das Produkt wird im Folgenden  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  genannt.

### 4.3 nc-Cobaltoxidhydroxid mittels Oxidation durch Luftsauerstoff

Bei dieser Methode wird nc-CoOOH durch Fällung eines Co(II)-Salzes in basischer Lösung als  $\text{Co(OH)}_2$  und dessen anschließende Oxidation mit Luftsauerstoff bei Raumtemperatur hergestellt (Gl. 43 und Gl. 44).

#### 4.3.1 Strukturelle Charakterisierung

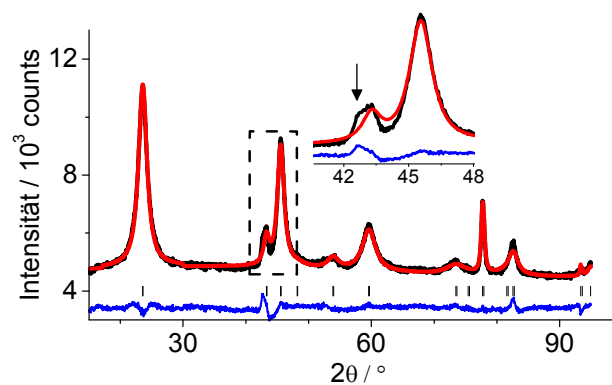
Um den Einfluss verschiedener Synthesebedingungen auf Phasenreinheit, den Partikeldurchmesser und die Formisotropie zu untersuchen, wurden Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen (Abb. 28). Der Vergleich mit einem Referenzdiffraktogramm der 3R-Modifikation<sup>[62]</sup> (Abb. 28 blau) bestätigt die röntgenographische Phasenreinheit des auf diese Weise hergestellten Cobaltoxidhydroxids. Der Partikeldurchmesser der nach 24 h erhaltenen Proben beträgt 12-18 nm, woraus sich ein durchschnittlicher Durchmesser von 14(2) nm berechnen lässt (Mittelwert aus 19 Proben). Unter diesen Synthesebedingungen werden formanisotrope Partikel mit einem durchschnittlichen Aspektverhältnis  $\text{AR}_{110/003}$  von 4,1(8) erhalten (Tab. A3, Anhang).



**Abbildung 28:** Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{CoOOH-O}_2$  (schwarz) und Referenzdiffraktogramm der 3R-Modifikation<sup>[62]</sup> (blau) ( $\text{Co K}\alpha$  15-95 ° 2 $\theta$ ).

Zur strukturellen Untersuchung wurden an den Röntgenpulverdiffraktogrammen RIETVELD-Reflexprofilanpassungen mit der in Kap. 3.1.5, S. 19 vorgestellten Routine durchgeführt. Abb. 29 zeigt exemplarisch die Anpassung für  $\text{CoOOH-O}_2$ . In Tab. 2 werden die ermittelten Gitterparameter mit denen der 3R-Modifikation<sup>[62]</sup>, der 2H-Modifikation<sup>[101]</sup> und von  $\text{Co(OH)}_2$ <sup>[109]</sup> verglichen.

### 4.3.1 Strukturelle Charakterisierung



**Abbildung 29:** Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{CoOOH-O}_2$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 15$  nm,  $\text{AR}_{110/003} = 4,6$ , schwarz) mit RIETVELD-Anpassung ( $a = 2,8533(3)$  Å,  $c = 13,166(5)$  Å,  $R_{\text{wp}} = 1,71$  %, rot), Differenzplot (blau) und Kennzeichnung der BRAGG-Positionen (Striche) ( $\text{Co K}\alpha$  15-95°  $2\theta$ ). Der Pfeil markiert die typische Schulter.

**Tabelle 2:** Gitterparameter von  $\text{CoOOH-O}_2$  im Vergleich zu  $3\text{R-CoOOH}^{[62]}$ ,  $2\text{H-CoOOH}^{[101]}$  und  $\text{Co(OH)}_2^{[109]}$ .

	$\text{CoOOH-O}_2$	$3\text{R-CoOOH}^{[62]}$	$2\text{H-CoOOH}^{[101]}$	$\text{Co(OH)}_2^{[109]}$
$a / \text{Å}$	2,8533(3)	2,851(1)	2,855(5)	3,186(1)
$c / \text{Å}$	13,166(5)	13,150(5)	8,805(5)	4,653(1)

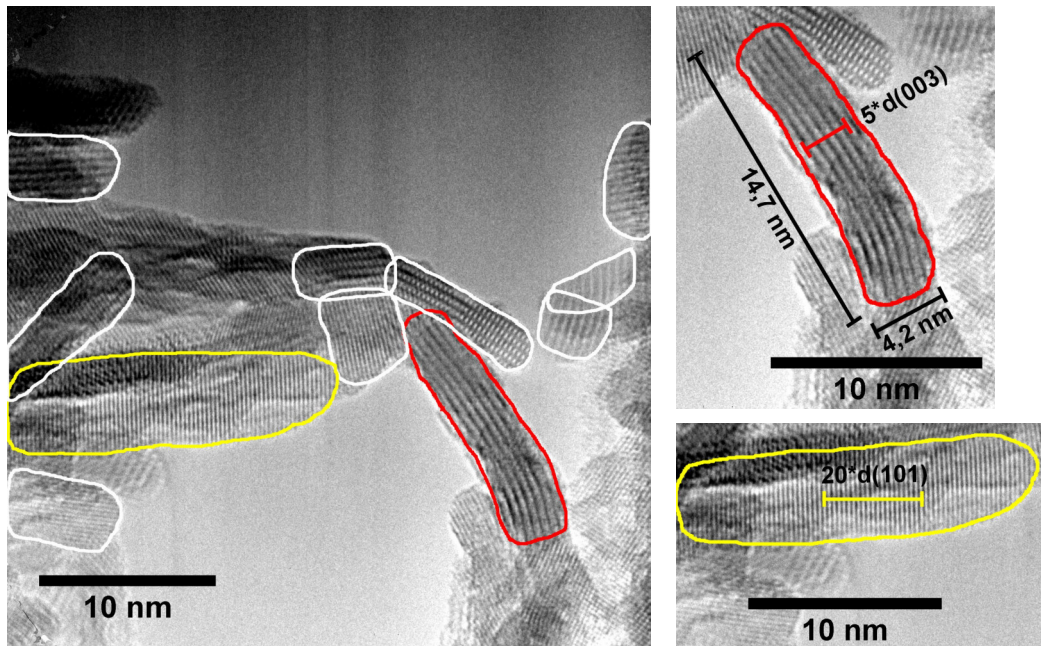
Die dargestellte Probe (Abb. 29) besitzt einen mittleren Partikeldurchmesser von 15 nm mit einem Aspektverhältnis  $\text{AR}_{110/003}$  von 4,6. Aufgrund des größeren Ionenradius von  $\text{Co(II)}$  (Oktaederfeld: hs: 0,745 pm, ls: 0,65 pm)<sup>[157]</sup> im Vergleich zu  $\text{Co(III)}$  (Oktaederfeld: hs: 0,61 pm, ls: 0,545 pm)<sup>[157]</sup> ergibt sich für  $\text{Co(OH)}_2$  ein größerer Co-O Abstand und daraus folgend ein größerer a-Gitterparameter. Die Profilanpassung liefert für die untersuchte Probe Gitterparameter von  $a = 2,8533(3)$  Å bzw.  $c = 13,166(5)$  Å, was einer Abweichung vom berichteten Wert<sup>[62]</sup> von 0,23 pm bzw. 1,6 pm entspricht. Dieser Befund lässt Stapelfehler entlang der c-Richtung vermuten. Charakteristisch für  $\text{CoOOH-O}_2$  ist der symmetrieverbotene Reflex, der als Schulter am (101)-Reflex bei kleinerem Beugungswinkel auftritt. Dieser Befund kann von einem geringen in der 2H-Modifikation kristallisierenden Anteil herrühren. Dieses Ergebnis wird in Kap. 4.15, S. 123 genauer untersucht. Die Reproduzierbarkeit dieser Ergebnisse und die Gütefaktoren der Reflexprofilanpassung sind im Anhang dargestellt (Abb. A1 und Tab. A4, Anhang).

### 4.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie wurde genutzt, um die Fehlordnung und Formisotropie in Abhängigkeit der Synthesebedingungen zu untersuchen. Zusätzlich liefern elektronenmikroskopische Aufnahmen Informationen über Kristallinität, den Partikeldurchmesser und die Partikelgrößenverteilung. Die in Abb. 30 dargestellten Partikel sind kristallin und agglomeriert. Die Tendenz zur Agglomeratbildung ist bei Nanopartikeln nicht ungewöhnlich, da dadurch die aus dem großen Oberflächen/Volumen-Verhältnis resultierende Energie verringert werden kann. Die abgebildeten Partikeln können verschiedenen kristallographischen Netzebenenabständen zuge-

### 4.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

ordnet werden (Abb. 30 rechts oben und unten).



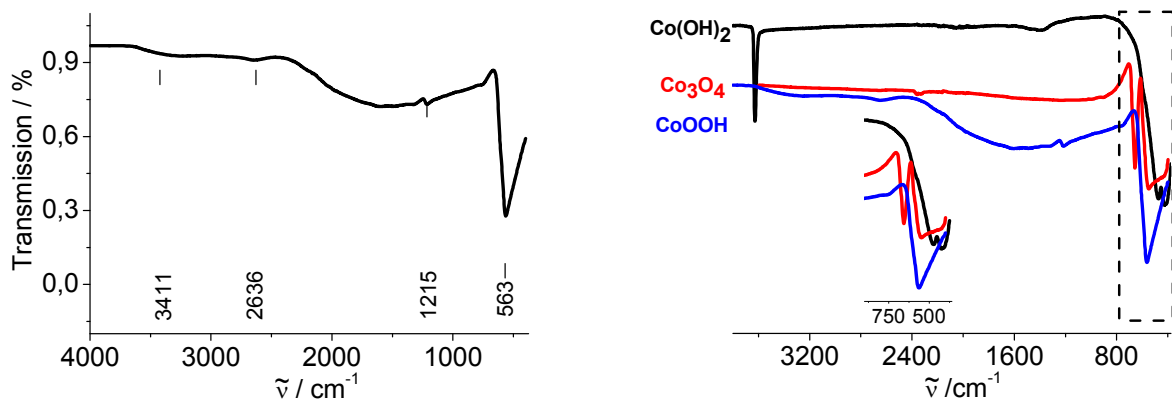
**Abbildung 30:** Links: TEM-Aufnahme von  $\text{CoOOH-O}_2$  (RT,  $\langle d_{10,003} \rangle = 12 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 3,6$ ;  $a = 2,8561(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,219(4) \text{ \AA}$ ). Die einzelnen Partikel werden durch die Umrandungen hervorgehoben. Rechts oben: Vergrößerung eines Partikels, der (003) Netzebenen aufweist. Rechts unten: Vergrößerung eines Partikels, der (101) Netzebenen aufweist.

Die auf den TEM-Aufnahmen abgebildete Realstruktur lässt die Formanisotropie der Partikel erkennen. Die untersuchten Partikel liegen als Blättchen bzw. Stäbchen vor. Das aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen ermittelte Verhältnis von  $Feret$  ( $\sim 15 \text{ nm}$ , Länge parallel zum Stapelvektor der Schichten) zu  $Feret_{min}$  ( $\sim 4 \text{ nm}$ , Länge senkrecht zum Stapelvektor der Schichten) beträgt 3,5 und ist in guter Übereinstimmung mit dem aus röntgenographischen Messungen bestimmten Aspektverhältnis ( $\text{AR}_{110/003} = 3,6$ ). Die sich aus der Formanisotropie ergebende unterschiedliche Orientierung der einzelnen Partikel erlaubt keine Bestimmung einer einheitlichen Partikelgrößenverteilung. Der gekrümmte Verlauf der dem (003)-Reflex zuzuordnenden Netzebenen deutet auf Fehlordnung hin (Abb. 30 rechts oben).

### 4.3.3 Infrarotspektroskopie

Um mögliche Fremdphasen wie z. B.  $\text{Co(OH)}_2$  oder  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nachzuweisen, wurden infrarotspektroskopische Untersuchungen durchgeführt (Abb. 31 rechts). Zusätzlich handelt es sich bei der IR-Spektroskopie um eine sensitive Methode, um amorphe Verunreinigungen (z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , Acetat) zu detektieren und spektroskopische Änderungen bei der grössenselektiven Herstellung zu untersuchen. In Abb. 31 links ist beispielhaft ein IR-Spektrum von  $\text{CoOOH-O}_2$  wiedergegeben. Das gemessene Spektrum wird mit den in Tab. 3 zusammengefassten theoretischen Bandenlagen für  $\text{CoOOH}^{[62]}$ ,  $\text{Co(OH)}_2^{[72]}$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4^{[158]}$  verglichen. Die Bandenlagen stimmen mit denen von  $\text{CoOOH}$  qualitativ gut überein.

### 4.3.3 Infrarotspektroskopie



**Abbildung 31:** Links: Exemplarisches IR-Spektrum von  $\text{CoOOH-O}_2$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 13$  nm,  $\text{AR}_{110/003} = 3,6$ ;  $a = 2,8549(8)$  Å,  $c = 13,21(1)$  Å). Rechts: Vergleich der IR-Spektren von  $\text{CoOOH}$  (blau),  $\text{Co(OH)}_2$  (schwarz) und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (rot). Eingefügt sind die unterschiedlichen Verschiebungen der M-O Bindung.

**Tabelle 3:** IR-Banden von  $\text{CoOOH-O}_2$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 13$  nm,  $\text{AR}_{110/003} = 3,6$ ,  $a = 2,8549(8)$  Å,  $c = 13,21(1)$  Å) verglichen mit  $\text{CoOOH}^{[62]}$ ,  $\text{Co(OH)}_2^{[72]}$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4^{[158]}$ .

	$\text{CoOOH-O}_2$	$\text{CoOOH}^{[62]}$	$\text{Co(OH)}_2^{[72]}$	$\text{Co}_3\text{O}_4^{[158]}$
				672 ( $\nu_1$ )
$\nu_{\text{Co-O}} / \text{cm}^{-1}$	563	578	489	590 ( $\nu_2$ )
				392 ( $\nu_3$ )
				220 ( $\nu_4$ )
$\delta_{\text{OHO}} / \text{cm}^{-1}$	1215	1221	-	-
$\delta_{\text{OH}} / \text{cm}^{-1}$	-	-	1640	-
$\nu_{\text{OHO}} / \text{cm}^{-1}$	-	1800	-	-
$\nu_{\text{OH}} / \text{cm}^{-1}$	3411	3440	3440	-
freie OH-Gruppe	-	-	3630	-

Cobaltoxidhydroxid weist bei Raumtemperatur im gemessenen Frequenzbereich von 4000-375  $\text{cm}^{-1}$  vier IR-Banden auf. Diese Banden lassen sich der M-O-Streckschwingung (578  $\text{cm}^{-1}$ ), der H-O-Deformations- (1221  $\text{cm}^{-1}$ ) bzw. Streckschwingung in der starken Wasserstoffbrückenbindung (1800  $\text{cm}^{-1}$ ) zuordnen.<sup>[62],[159],[160]</sup> Die teilweise zu beobachtende breite Bande bei etwa 3400  $\text{cm}^{-1}$  kann durch Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden.<sup>[62]</sup> Aufgrund des im Vergleich zu  $\text{Co}^{3+}$  größeren Ionenradius von  $\text{Co}^{2+}$  und der damit einhergehenden Schwächung der M-O-Bindung tritt bei  $\text{Co(OH)}_2$  eine bathochrome Verschiebung der M-O-Bande verglichen mit der von  $\text{CoOOH}$  auf. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist die bei  $\text{Co(OH)}_2$  auftretende scharfe Bande bei ungefähr 3600  $\text{cm}^{-1}$ , die typisch für freie OH-Streckschwingungen ist. Der Cobaltoxidspinnell weist im MIR-Bereich zwei M-O-Banden bei ungefähr 672 und 590  $\text{cm}^{-1}$  auf, die eine Unterscheidung zwischen diesem und  $\text{CoOOH}$  ermöglichen (Abb. 31 rechts).

### 4.3.4 Dichtemessungen

Die durch Fehlordnung wie z. B. Unterbesetzung und adsorbierte Exzessmasse signifikant beeinflusste röntgenographische Dichte soll durch eine zweite unabhängige Methode verifiziert werden. Aus diesem Grund wurden pyknometrische Dichtebestimmungen an ausgewählten Proben



#### 4.3.4 Dichtemessungen

durchgeführt. Für die jeweiligen Proben wird eine durchschnittliche pyknometrische Dichte von  $4,4(2) \text{ g/cm}^3$  (Mittelwert aus 7 Messungen, Tab. A5, Anhang) bestimmt. Dies entspricht einer Abweichung von 11 % im Vergleich zur röntgenographischen Dichte<sup>[62]</sup> ( $\rho_{\text{RPD}} = 4,95 \text{ g/cm}^3$ ) von CoOOH. Die in der Literatur berichteten Dichten variieren abhängig von der Zusammensetzung zwischen  $4,29\text{-}4,90 \text{ g/cm}^3$ .<sup>[161]</sup> Eine mögliche Ursache für diesen Befund ist das im Vergleich zum *bulk*-Material größere Oberflächen/Volumen-Verhältnis von Nanopartikeln. Aufgrund dessen sind Nanopartikel reaktiver als *bulk*-Material und können kleine Moleküle, wie z. B. H<sub>2</sub>O oder CO<sub>2</sub> aus der Luft an ihrer Oberfläche adsorbieren. Eine weitere Möglichkeit ist die Einlagerung von Anionen in die Zwischenschichten von CoOOH-O<sub>2</sub>, was zu einer messbaren Aufweitung des Zwischenschichtabstands führen sollte. Unterbesetzung oder Mikroporen sind weitere Gründe, die zu einer verringerten pyknometrischen Dichte führen können. Da die untersuchten RPD keine Hinweise auf Unterbesetzung liefern und bei der Sorptionsmessung dieser Proben keine Mikroporen (Kap. 4.3.8, S. 53) detektiert werden, kann dies hier als Ursache für die geringere Dichte ausgeschlossen werden.

#### 4.3.5 Elementaranalysen

Um die Zusammensetzung der Proben in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen zu ermitteln, wurden elementaranalytische Methoden angewendet. Zusätzlich ist die Identifizierung von Verunreinigungen z. B. an der Oberfläche möglich. In Tab. 4 sind die Ergebnisse für zwei Proben CoOOH-O<sub>2</sub> zusammengefasst und mit denen theoretisch für CoOOH zu erwartenden Werten verglichen.

**Tabelle 4:** Elementaranalytisch bestimmter Co- und H-Massenanteil von CoOOH-O<sub>2</sub> und die sich daraus ergebende Zusammensetzung im Vergleich mit reinem CoOOH.

	CoOOH	CoOOH-O <sub>2</sub>	CoOOH-O <sub>2</sub>
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	-	13	18
w(Co) / %	64,1	59,7	60,7
w(O) <sup>[a]</sup> / %	34,8	38,9	37,8
w(H) / %	1,1	1,4	1,5
Zusammensetzung	CoOOH	CoO <sub>1,02</sub> OH <sub>1,39</sub>	CoO <sub>0,83</sub> OH <sub>1,46</sub>

[a]: w(O) berechnet aus der prozentualen Gesamtmasse (100 %) abzüglich der relativen Massenanteile an w(Co) und w(H).

Bei der pyrolytischen Sauerstoffbestimmung wird aufgrund der zu niedrigen Temperatur ein zu geringer Sauerstoffgehalt ermittelt. Da bei der maximal erreichbaren Temperatur noch CoO vorliegt, kann nicht der gesamte Sauerstoff detektiert werden. Daher wird der Sauerstoffgehalt durch Subtraktion der Co-, H- (bzw. Br- und C-Anteile) von der Gesamtmasse erhalten. Beide Proben weisen einen vergleichbaren Massenanteil an Cobalt, Sauerstoff und Wasserstoff auf. Gegenüber theoretischen CoOOH wird bei den untersuchten Proben ein erhöhter Sauerstoff- und Wasserstoff-Gehalt detektiert. Für Cobaltoxidhydroxid mit der idealen Zusammensetzung CoOOH wird ein Cobalt/Wasserstoff-Verhältnis von 1 angenommen. Ein Co/H-Verhältnis kleiner 1 deutet auf einen erhöhten H-Gehalt hin. Zusätzliche Wasserstoffatome in der Struktur können eine Störung des Wasserstoffbrückensystems verursachen oder in Form von Wasser interkaliert beziehungsweise an der Oberfläche adsorbiert vorliegen. Vereinfachend wird bei der Angabe der Zusammen-

### 4.3.5 Elementaranalysen

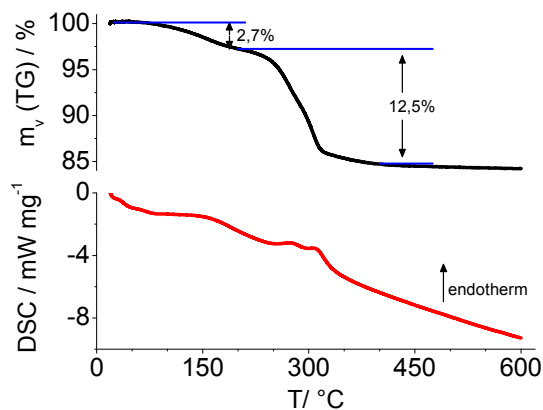
setzung nicht zwischen Hydroxid und Wasser unterschieden, sondern der gesamte Wasserstoffgehalt wird Ersterem zugeordnet.

### 4.3.6 Dynamische Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie

Gekoppelte TGA/DSC-Messung wurden durchgeführt, um das thermische Verhalten (z. B. Zersetzungstemperatur, Art der Zersetzung (exo- bzw. endotherm) und Exzessmasse) in Abhängigkeit der Synthesebedingungen zu untersuchen. Die Zersetzungstemperatur  $T_Z$  entspricht in der vorliegenden Arbeit der Temperatur am Maximum des endothermen - bzw. am Minimum des exothermen DSC-Peaks. Die Exzessmasse  $m_{\text{Ex}}$  entspricht in dieser Arbeit dem bis 200 °C ermittelten Massenverlust. Dabei handelt es sich um kleine adsorbierte Spezies (z. B. Wasser,  $\text{CO}_2$ , Acetat, usw.). Die Kopplung mit einem Massenspektrometer ermöglicht die Identifizierung der einzelnen Bestandteile in der untersuchten Probe. Gl. 49 gibt die Stoffmengenbilanz der entropiegetriebenen, endothermen Zersetzung von  $\text{CoOOH}$  zu Cobaltoxidspinell wieder. Der theoretische Massenverlust für diese Zersetzung beträgt 12,7 %.



In Abb. 32 zeigt beispielhaft eine TG-/DSC-Kurve von  $\text{CoOOH-O}_2$ . Die relevanten Daten der thermischen Zersetzung sind in Tab. 5 zusammengefasst.



**Tabelle 5:** Zersetzungstemperatur  $T_Z$ , Exzessmasse  $m_{\text{Ex}}$  und Massenverlust  $m_v$  bei der thermischen Zersetzung von  $\text{CoOOH-O}_2$  ( $\text{RT}$ ,  $\langle d_{110,003} \rangle = 13 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 3,6$ ;  $a = 2,8549(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,200(5) \text{ \AA}$ ).

	$\text{CoOOH-O}_2$
$T_Z / \text{°C}$	306
$m_{\text{Ex}} (\text{RT-200 °C}) / \%$	2,7
$m_v (\text{TG}) (200-400 \text{ °C}) / \%$	12,5

**Abbildung 32:** TG- (oben) und DSC-Kurve (unten) von  $\text{CoOOH-O}_2$  ( $\text{RT}$ ,  $\langle d_{110,003} \rangle = 13 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 3,6$ ;  $a = 2,8549(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,200(5) \text{ \AA}$ ) ( $\text{O}_2$ ,  $\text{RT-600 °C}$ ,  $10 \text{ K/min}$ ).

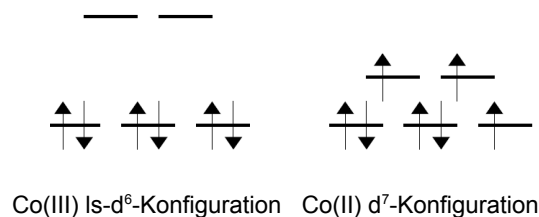
Die Zersetzung zu Cobaltoxidspinell läuft in zwei Stufen ab (Abb. 32 oben). Für die erste Stufe ( $\text{RT-200 °C}$ ) wird ein Massenverlust von 2,7 % gemessen. Der Massenverlust lässt sich massenspektrometrisch bei Temperaturen unterhalb der Zersetzung der Desorption von oberflächenadsorbiertem Wasser zuordnen (Abb. A2, Anhang). Die Freisetzung von Sauerstoff ( $m/z = 32$ ) und Wasser ( $m/z = 18$ ) in der zweiten Stufe ( $200-400 \text{ °C}$ ) geht mit der vollständigen Zersetzung zu Cobaltoxidspinell einher. Zusätzlich ist unterhalb der Zersetzungstemperatur auch etwas  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ) detektierbar. Das Maximum der DSC-Kurve liefert eine Zersetzungstemperatur von  $306 \text{ °C}$ . Der Massenverlust von 12,5 % ist in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden Verlust.

Mit zunehmendem mittleren Partikeldurchmesser wird eine höhere Zersetzungstemperatur und ein geringerer Exzessmassenanteil ermittelt. Für Nanopartikel werden mit abnehmendem Partikeldurchmesser und damit zunehmender Oberfläche gegenüber *bulk*-Material häufig niedrigere Zersetzungsbzw. Schmelztemperaturen bestimmt.<sup>[3],[162],[163]</sup> In Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser werden für gleich hergestellte Proben Zersetzungstemperaturen zwischen 282-310 °C und Exzessmassen zwischen 2,2-3,2 % detektiert (Tab. A6, Anhang).

Die in der Literatur berichteten Zersetzungstemperaturen variieren zwischen etwa 200 °C und 340 °C.<sup>[7],[32],[43]-[46],[57],[58],[68]</sup> Die Zersetzung zum Cobaltoxidspinell erfolgt nach FLORENT *et al.*<sup>[57]</sup> sowie TANG *et al.*<sup>[32]</sup> unter H<sub>2</sub>O- (m/z = 18) und O<sub>2</sub>-Abspaltung (m/z = 32). Zusätzlich wird bei FLORENT *et al.*<sup>[57]</sup> ein Signal für CO<sub>2</sub> (m/z = 44) detektiert.

### 4.3.7 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen

Um das magnetische Verhalten zu untersuchen, wurden magnetische Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt. Nach meinem Kenntnisstand gibt es keine magnetischen Untersuchungen an Cobaltoxidhydroxid. Co(III) bevorzugt aufgrund seiner d<sup>6</sup>-Konfiguration im oktaedrischen Ligandenfeld eine t<sub>2g</sub><sup>6</sup>-ls-Konfiguration und sollte daher im Gegensatz zu Co(II) (d<sup>7</sup>-Konfiguration) diamagnetisch sein (Abb. 33). Entgegen dieser Annahme wird ein schwach paramagnetisches Moment gefunden.

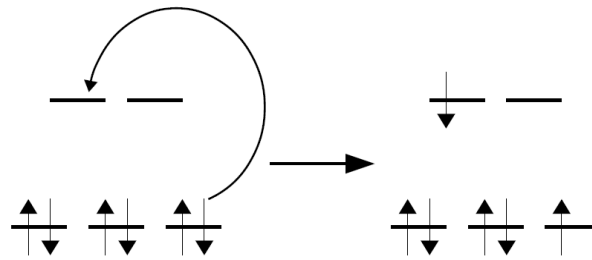


**Abbildung 33:** Schematische Darstellung von Co(III) (ls, d<sup>6</sup>-Konfiguration) (links) und Co(II) (d<sup>7</sup>-Konfiguration) (rechts) im oktaedrischen Ligandenfeld.

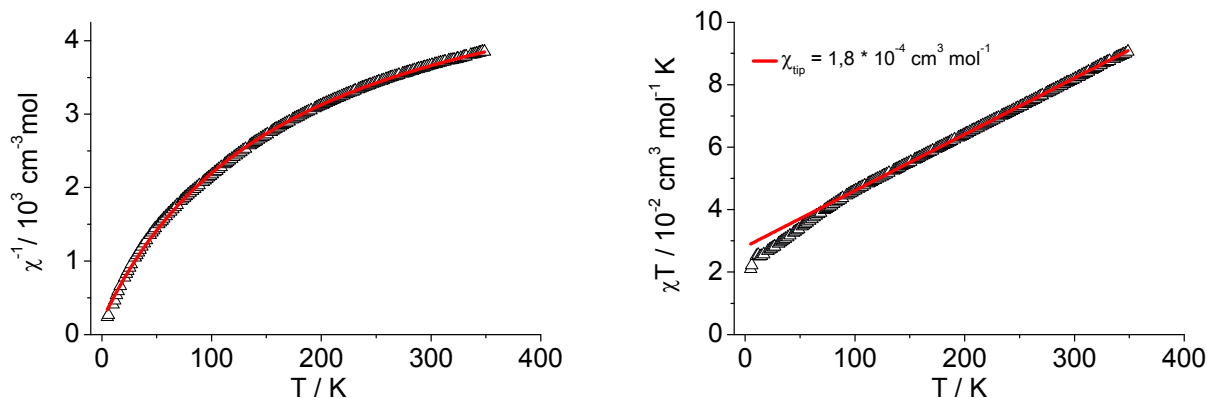
Die Aufnahme der magnetischen Daten erfolgte bei einem angelegten Feld von 5 kOe in einem Temperaturbereich von 5-350 K. In Abb. 35 ist links die Auftragung der reziproken Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Nach einer diamagnetischen Korrektur lassen sich mit Hilfe einer CURIE-WEISS-Anpassung, die durch Addition eines temperaturunabhängigen Anteil  $\chi_{\text{tip}}$  modifiziert wurde, die magnetischen Kenngrößen ermitteln. Die Auftragung von  $\chi T$  in Abhängigkeit der Temperatur (Abb. 35 rechts) liefert eine Gerade, deren Steigung sich mit einem temperaturunabhängigen Anteil  $\chi_{\text{tip}}$  erklären lässt. Der in dieser Auftragung bei tiefen Temperaturen beobachtete Knick kann eventuell durch schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen erklärt werden, die einen zusätzlichen magnetischen Beitrag liefern. Die Auswertung der Messdaten der untersuchten Probe zeigt einen temperaturabhängigen CURIE-Paramagneten mit einem zusätzlichen temperaturunabhängigen Anteil  $\chi_{\text{tip}}$ , der mit einem VAN VLECK-Paramagnetismus erklärt werden kann. Die Ursache dieses VAN VLECK-Paramagnetismus ist die durch ein äußeres Magnetfeld induzierte Mischung von teilweise besetzten, angeregten Zuständen der Elektronenkonfiguration t<sub>2g</sub><sup>5</sup> e<sub>g</sub><sup>1</sup> mit <sup>1</sup>T<sub>1g</sub>-Symmetrie und dem Grundzustand (<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>-Symmetrie, Elektronenkonfiguration t<sub>2g</sub><sup>6</sup>) (Abb. 34).<sup>[164]</sup> Daraus resultiert ein messbares magnetisches Moment, das im

### 4.3.7 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen

Vergleich zum Beitrag eines reinen CURIE-Paramagneten sehr klein ist.



**Abbildung 34:** Schematische Darstellung der Elektronenkonfiguration beim VAN VLECK-Paramagnetismus mit Co(III) Grundzustand ( $t_{2g}^6$ ) (links) und angeregten Zustand ( $t_{2g}^5 e_g^1$ ) (rechts).



**Abbildung 35:** Links: Auftragung der reziproken Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur von  $\text{CoOOH-O}_2$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 17 \text{ nm}$ ,  $AR_{110/003} = 3,5$ ;  $a = 2,8539(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,171(4) \text{ \AA}$ ) mit CURIE-WEISS-Anpassung (zfc-Messung, 5000 Oe, ab 5 K, rot). Rechts: Auftragung der zugehörigen  $\chi T$ -Kurve in Abhängigkeit der Temperatur mit rot gekennzeichneten  $\chi_{\text{tip}}$ .

**Tabelle 6:** Aus der gemessenen reziproken Suszeptibilität auf Grundlage einer modifizierten CURIE-WEISS-Anpassung berechnete magnetische Kenngrößen von  $\text{CoOOH-O}_2$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 17 \text{ nm}$ ,  $AR_{110/003} = 3,5$ ;  $a = 2,8539(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,171(4) \text{ \AA}$ ).

CoOOH-O <sub>2</sub>	
$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}}$	0,484(2)
$n(\text{Co}^{2+}) / \%$	1,6
$\Theta_{\text{CW}} / \text{K}$	-5,4(4)
$\chi_{\text{tip}} / 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	1,772(7)

In allen Proben wird, unabhängig vom paramagnetischen Moment, ein ähnlich großer VAN VLECK Beitrag ( $\chi_{\text{tip}} \sim 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) in einem Bereich von  $1,314(6) \cdot 10^{-4}$  bis  $1,772(7) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (Tab. A7, Anhang) ermittelt. Dieser Beitrag ist vergleichbar mit dem Wert, der für  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  berichtet wird ( $\chi_{\text{tip}} = 1,95 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).<sup>[164]</sup> Die Anpassung liefert ein effektives magnetisches Moment von  $0,484(2) \mu_{\text{B}}$  pro Formeleinheit  $\text{CoOOH}$ . Eine mögliche Ursache für diesen paramagnetischen Beitrag ist das Vorhandensein von nicht vollständig oxidiertem  $\text{Co}^{2+}$ .

### 4.3.7 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen

---

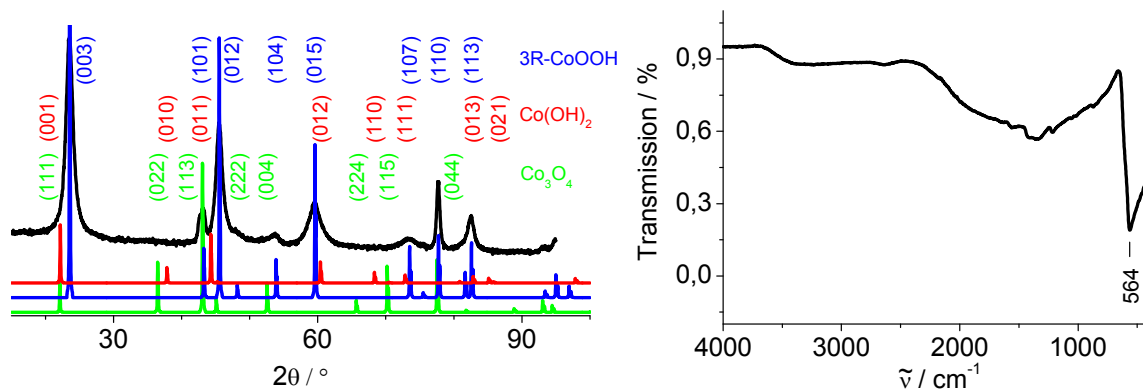
Auf dieser Grundlage kann mit Hilfe des spin-only-Wertes von  $3,87 \mu_B$  für Co(II) ( $S = 3/2$ ) ein  $\text{Co}^{2+}$ -Gehalt von 1,6 % berechnet werden. Der Nachweis für die Richtigkeit dieser Annahme wird in den Kapiteln 4.5, S. 57 und 4.7, S. 78 erbracht. Das berechnete effektive magnetische Moment, der temperaturunabhängige Anteil  $\chi_{\text{tip}}$ , die CURIE-WEISS-Temperatur  $\Theta_{\text{CW}}$  und der  $\text{Co}^{2+}$ -Anteil sind in Tab. 6 zusammengefasst. Der Vergleich der Messdaten verschiedener, nach gleicher Art hergestellter Proben liefert einen  $\text{Co}^{2+}$ -Gehalt zwischen 1,1 und 1,6 % und belegt damit die Reproduzierbarkeit des Phänomens (Tab. A7, Anhang). Auch die erneute Messung nach sieben Monaten an einer zuvor untersuchten Probe bestätigt die Wiederholbarkeit der ermittelten Messdaten, was eine weitere Oxidation bzw. Reduktion ausschließt (Tab. A7, Anhang). Aufgrund der unvollständigen Oxidation von  $\text{Co}^{2+}$  zu  $\text{Co}^{3+}$  ist die Ladungsneutralität nicht mehr gewährleistet. Dies kann durch die Substitution von  $\text{O}^{2-}$  durch  $\text{OH}^-$  in der Struktur und einer damit verbundenen Störung des linearen Wasserstoffbrückensystems ausgeglichen werden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind im Einklang mit diesem Befund.

Das Altern der Natriumhydroxid-Lösung an Luft ist eine weitere Erklärung für die unvollständige Oxidation zu  $\text{CoOOH}$ . Nach Gl. 50 bildet sich bei der Reaktion von  $\text{NaOH}$  mit  $\text{CO}_2$  aus der Luft Natriumcarbonat.



Bei dieser Reaktion werden Hydroxidionen verbraucht, die für die anschließende quantitative Fällung nicht mehr zur Verfügung stehen. Um die Auswirkungen einer gealterten Natriumhydroxid-Lösung auf den Reaktionsverlauf zu überprüfen, wurde die Reaktionslösung mit Ammoniumcarbonat versetzt. Wie röntgenographische Untersuchungen zeigen, wird unter den gegebenen Versuchsbedingungen die Oxidation von  $\text{Co}(\text{OH})_2$  zu  $\text{CoOOH}$  vollständig verhindert. Aufgrund dieses Befunds wurden alle folgenden Oxidationen mit frisch angesetzter  $\text{NaOH}$ -Lösung durchgeführt. BUTEL *et al.* berichten von gefällttem  $\text{CoOOH}$ , für das iodometrisch eine Oxidationsstufe kleiner drei ermittelt wird. Als Quelle des bestimmten zweiwertigen Cobalts wird ein geringer Anteil  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in der untersuchten Proben angenommen.<sup>[26]</sup> Um Cobaltoxidspinell bzw. unvollständig oxidiertes Cobalt(II)-hydroxid als Ursache des gemessenen magnetischen Moments auszuschließen, wird das Röntgenpulverdiffraktogramm der entsprechenden Probe  $\text{CoOOH-O}_2$  auf eventuelle vorhandenes  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>[165]</sup> und  $\text{Co}(\text{OH})_2$ <sup>[109]</sup> untersucht (Abb. 36 links).

### 4.3.7 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen



**Abbildung 36:** Links: Vergleich des Röntgendiffraktogramms von  $\text{CoOOH-O}_2$  ( $\langle d_{110,003} \rangle = 17 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 3,5$ ;  $a = 2,8539(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,171(4) \text{ \AA}$ ) mit den berichteten Diffraktogrammen von  $3\text{R-CoOOH}$ <sup>[62]</sup> (blau),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>[165]</sup> (grün) und  $\text{Co(OH)}_2$ <sup>[109]</sup> (rot) ( $\text{Co K}\alpha$  15-95°  $2\theta$ ). Rechts: IR-Spektrum von  $\text{CoOOH-O}_2$  mit eingetragener M-O Bande.

Das Fehlen bestimmter  $\text{Co(OH)}_2$ - ( $37,8^\circ 2\theta$  (010),  $68,3^\circ 2\theta$  (110) und  $85,1^\circ 2\theta$  (021)) bzw.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Reflexe ( $36,5^\circ 2\theta$  (022),  $65,7^\circ 2\theta$  (224) und  $70,2^\circ 2\theta$  (115)) im betrachteten Bereich, in denen keine Reflexe von  $\text{CoOOH}$  erwartet werden, ist ein Indiz für die Abwesenheit von Cobalhydroxid und Cobaltoxidspinell. Prinzipiell kann das Cobalt(II)-hydroxid bzw. der Cobaltoxidspinell auch amorph vorliegen oder der Anteil in der Probe unterhalb der Nachweisgrenze der Röntgenpulverdiffraktometrie liegen.

Im zugehörigen IR-Spektrum (Abb. 36 rechts) sind ebenfalls keine Banden erkennbar, die auf  $\text{Co(OH)}_2$  bzw.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hinweisen (Abb. 31 rechts, S. 47).

### 4.3.8 Sorptionsmessungen

Um die spezifische Oberfläche und die Porosität in Abhängigkeit des Herstellungsverfahrens zu untersuchen, wurden Sorptionsmessungen durchgeführt. Zur Einordnung der gemessenen Oberflächen werden diese mit der theoretisch zu erwartenden Oberfläche verglichen. Hierfür wird zur Vereinfachung die Oberfläche von sphärischen Partikeln angenommen. Die theoretische Oberfläche sphärischer Partikel ist proportional zum reziproken Partikeldurchmesser und lässt sich mit Hilfe von Gl. 51 berechnen. Durch Partikelagglomeration sowie Blockierung der Oberfläche und Poren durch Exzessmasse ist meistens nicht die gesamte Oberfläche zugänglich. Deshalb werden häufig kleinere spezifische Oberflächen gefunden als theoretisch zu erwarten sind.

$$S_{\text{BET}} = \frac{A_{\text{BET}}}{m} = \frac{A_{\text{BET}}}{\rho \cdot V} = \frac{4\pi r^2}{\rho \frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{\rho r} = \frac{6}{\rho d} \quad (51)$$

Die Porosität  $\Phi$  kann nach Gl. 52 aus dem bestimmten totalen Porenvolumen und der gemessenen Dichte berechnet werden.

$$\Phi = \frac{V_p}{V_p + \frac{1}{\rho}} \quad (52)$$

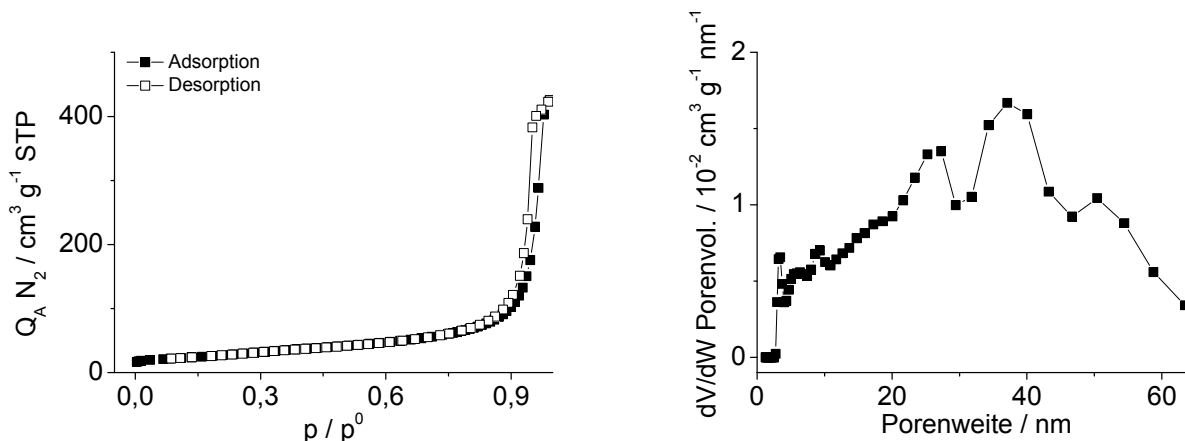
$\Phi$ : Porosität

$V_p$ : totales Porenvolumen

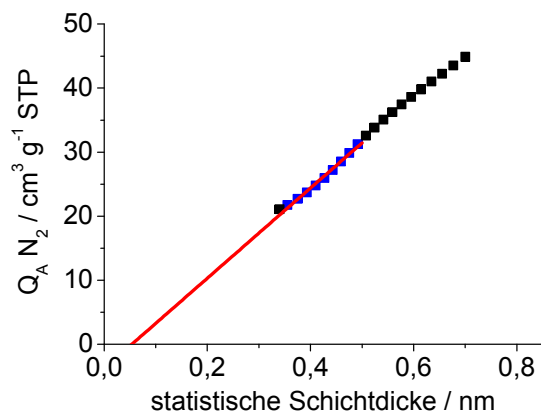
$\rho$ : Dichte

### 4.3.8 Sorptionsmessungen

Die Sorptionsisotherme und die ermittelte Porengrößenverteilung für CoOOH-O<sub>2</sub> ist beispielhaft in Abb. 37 dargestellt. Die spezifische Oberfläche, das totale Porenvolumen und die Porosität dieser ausgewählten Probe sind in Tab. 7 wiedergegeben.



**Abbildung 37:** Sorptionsisotherme (links) von CoOOH-O<sub>2</sub> (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 18$  nm,  $AR_{110/003} = 4,4$ ;  $a = 2,8546(2)$  Å,  $c = 13,171(4)$  Å) und die daraus ermittelte DFT-Porengrößenverteilung (rechts).



**Abbildung 38:** t-Plot von CoOOH-O<sub>2</sub> (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 18$  nm,  $AR_{110/003} = 4,4$ ;  $a = 2,8546(2)$  Å,  $c = 13,171(4)$  Å). Die lineare Anpassung (rot) erfolgt in einem Schichtdickenbereich von 0,35-0,5 nm (blaue Punkte).

**Tabelle 7:** Auf Grundlage des BET-Modells bestimmte spezifische Oberfläche  $S_{BET}$ , totales Porenvolumen  $V_p$  und Porosität  $\Phi$  von CoOOH-O<sub>2</sub> (RT,  $a = 2,8546(2)$  Å,  $c = 13,171(4)$  Å).

CoOOH-O <sub>2</sub>	
$\langle d_{110,003} \rangle$ / nm	18
$AR_{110/003}$	4,4
$\rho_{pyk}$ / g cm <sup>-3</sup>	4,22(4)
$S_{BET}$ / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	100(1)
$V_p$ / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	0,29
$\Phi$ / %	55,4

Die Isotherme lässt sich am besten mit einem Hybrid aus Typ II und Typ IV mit H3-Hysterese beschreiben. Die bei hohem Relativdruck  $p/p^0$  auftretende Hysterese deutet auf Kapillarkondensation hin. Dieses Ergebnis ist nachvollziehbar, wenn die in Abb. 37 rechts dargestellte Porengrößenverteilung betrachtet wird. Es werden Poren im mesoporösen (Porenweite zwischen 2-50 nm; Typ IV) als auch im makroporösen Bereich (Porenweiten > 50 nm; Typ II) gefunden. Typ II und Typ IV-Isothermen lassen sich mit dem BET-Modell beschreiben. Der Hystereseverlauf deutet auf blättchenartige Partikel mit uniformen Poren hin. Die breite Porengrößenverteilung liefert Porengrößen in der Größenordnung des Partikeldurchmessers und darüber hinaus. Dies deutet auf interpartikuläre Poren hin, die bei der Agglomeratbildung entstehen. Aus dem t-Plot kann das Mikroporenvolumen bestimmt werden (Abb. 38). Der Vergleich mit dem in Abb. 13, S. 25 darge-

### 4.3.8 Sorptionsmessungen

---

stellten schematischen Verlauf des t-Plots zeigt die Abwesenheit von Mikroporen in der untersuchten Probe. Gleich hergestellte Proben weisen ähnliche spezifische Oberflächen und Porositäten auf ( $S_{\text{BET}} \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\Phi = 52\text{-}55 \%$ , Tab. A8, Anhang). Bei gleichem Partikelvolumen weisen formisotrope Partikel ( $AR_{110/003} = 1$ ) die geringste theoretische Oberfläche auf (Abb. A5 und Tab. A11, Anhang). Nach Gl. 51 ist die spezifische Oberfläche sphärischer Partikel abhängig vom Partikeldurchmesser und der Dichte. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde zur Bestimmung aller theoretischen Oberflächen die röntgenographische Dichte  $\rho_{\text{RPD}} = 4,95 \text{ g/cm}^3$ <sup>[62]</sup> verwendet. Formisotropes CoOOH mit einem Partikeldurchmesser von 18 nm weist eine theoretische Oberfläche von  $74 \text{ m}^2/\text{g}$  auf. Für das formanisotrope CoOOH ( $AR_{110/003} = 4$ ) aus Tab. 7 ergibt sich eine theoretische Oberfläche von  $107 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die gemessene spezifische Oberfläche kann daher durch die Formanisotropie von CoOOH-O<sub>2</sub> erklärt werden.

Die berichteten spezifischen Oberflächen variieren zwischen  $31 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $241 \text{ m}^2/\text{g}$ .<sup>[8],[32],[37],[41],[43],[47],[57]</sup> Erwartungsgemäß werden die größten spezifischen Oberflächen bei den kleinsten Partikeldurchmessern erhalten<sup>[8]</sup>, während *bulk*-Material kleinere spezifische Oberflächen liefert.<sup>[41]</sup>

In einigen Arbeiten wird die bestimmte Oberfläche ohne den zugehörigen Partikeldurchmesser angegeben, was die Einordnung der gemessenen Oberflächen verhindert.<sup>[37],[57]</sup>

Die gemessenen Oberflächen bei Salek *et al.*<sup>[43]</sup>, Tang *et al.*<sup>[32]</sup> und Wen *et al.*<sup>[8]</sup> sind etwa halb so groß wie die theoretisch für sphärische Partikel zu erwartenden, was auf eine Oberflächenreduktion durch Partikelagglomeration hindeutet.



### 4.4 Zusammenfassung der Eigenschaften von nc-CoOOH-O<sub>2</sub>

Die Synthese von nc-CoOOH durch Oxidation von frisch gefälltem Co(OH)<sub>2</sub> durch Luftsauerstoff bei RT nach DELAPLANE *et al.*<sup>[62]</sup> liefert nach 24 h röntgenographisch phasenreines nc-Cobaltoxidhydroxid. Der mittlere Partikeldurchmesser variiert zwischen 12 bis 18 nm mit einem durchschnittlichen Wert von  $\langle d_{110,003} \rangle = 14(2)$  nm. Die erhaltenen Partikel sind formanisotrop ( $AR_{110/003} = 4,1(8)$ ). Die gemittelten Gitterparameter ( $a = 2,854(1)$  Å,  $c = 13,18(2)$  Å (Mittelwert aus 19 Messungen, Tab. A3, Anhang) weichen für  $a$  um 0,3 pm bzw. für  $c$  um 3 pm vom berichteten Wert<sup>[62]</sup> ab. Die Variation der Gitterparameter und der als Schulter am (101)-Reflex bei kleinerem Beugungswinkel stets auftretende symmetrieverbotene Reflex liefern Hinweise auf Stapelfehler entlang der  $c$ -Richtung. Die Formanisotropie und die Fehlordnung sind auch auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen sichtbar.

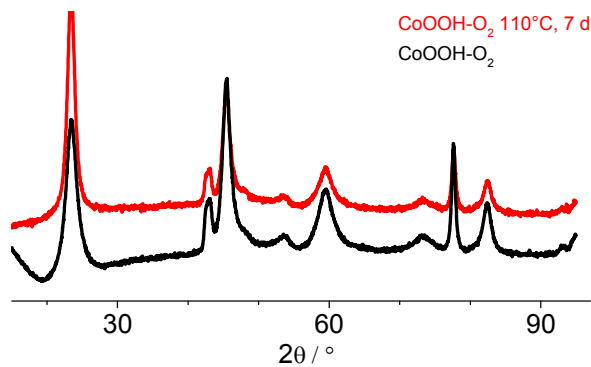
Die durchschnittliche Dichte von 4,4(2) g/cm<sup>3</sup> ist ~ 11 % geringer als die berichtete röntgenographische Dichte<sup>[62]</sup> ( $\rho_{RPD} = 4,95$  g/cm<sup>3</sup>). Dies kann durch die erhöhte Reaktivität von Nanopartikeln und der damit verbundenen Adsorption kleiner Moleküle (z. B. H<sub>2</sub>O) an der Oberfläche erklärt werden. Der in der Elementaranalyse im Vergleich zu reinem CoOOH ( $w(H) = 1,1$  %) gefundene erhöhte Wasserstoffgehalt ( $w(H) = 1,4-1,5$  %) und die thermogravimetrisch ermittelte Exzessmasse (2-3 %), die massenspektrometrisch als H<sub>2</sub>O identifiziert werden kann, bestätigen diese Annahme. Für die entropiegetriebene Zersetzung zu Cobaltoxidspinell werden in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser Zersetzungstemperaturen zwischen 282 °C und 310 °C ermittelt.

Das entgegen den Erwartungen ermittelte effektive magnetische Moment von 0,404(2)-0,484(2)  $\mu_B$  pro Formeleinheit CoOOH kann durch unvollständig oxidiertes Co<sup>2+</sup> erklärt werden. Unter Verwendung des spin-only-Werts von 3,87  $\mu_B$  für Co(II) ( $S = 3/2$ ) kann ein Co<sup>2+</sup>-Gehalt zwischen 1,1 % und 1,6 % berechnet werden. Die Auswertung der  $\chi T$ -Kurve deutet auf einen CURIE-Paramagneten mit temperaturunabhängigen Anteil hin, der mit einem VAN VLECK-Paramagnetismus erklärt werden kann.

Sorptionsmessungen liefern spezifische BET-Oberflächen von ~ 100 m<sup>2</sup>/g und Porositäten zwischen 52 % und 57 %. Die aus der Porengrößenverteilung ermittelten Porenweiten sind größer als der Partikeldurchmesser, was durch bei der Agglomeratbildung entstehende interpartikuläre Poren erklärt werden kann. Der lineare Verlauf des  $t$ -Plots liefert keinen Hinweis auf die Anwesenheit von Mikroporen.

### 4.5 Untersuchung des Wachstums von nc-CoOOH-O<sub>2</sub>

Die thermische Zersetzung zum Cobaltoxidspinell beginnt ungefähr bei 200 °C (Abb. 32, S. 49). Daher müssen die Wachstumsexperimente bei Temperaturen unterhalb dieser Grenze durchgeführt werden. Zur Untersuchung des Partikelwachstums wird der CoOOH-O<sub>2</sub> Präkursor in ein Reagenzglas gegeben und in einem Aluminiumblock 7 d lang auf 110 °C erhitzt. Die zugehörigen Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Abb. 39 wiedergegeben. Die relevanten röntgenographischen Daten der untersuchten Proben sind in Tab. 8 zusammengefasst.



**Abbildung 39:** Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von CoOOH-O<sub>2</sub> (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 13$  nm,  $AR_{110/003} = 4,6$ ;  $a = 2,8557(8)$  Å,  $c = 13,18(1)$  Å, schwarz) und dem durch thermische Nachbehandlung erhaltenen Produkt (110 °C, 7 d,  $\langle d_{110,003} \rangle = 15$  nm,  $AR_{110/003} = 2,9$ ;  $a = 2,8523(3)$  Å,  $c = 13,155(5)$  Å, rot) (Co K $\alpha$  15-95 ° 2 $\theta$ ).

**Tabelle 8:** Vergleich des mittleren Partikeldurchmessers  $\langle d_{110,003} \rangle$ , des Aspektverhältnis  $AR_{110/003}$  und der Gitterparameter von CoOOH-O<sub>2</sub> und der thermisch nachbehandelten Probe (110 °C, 7 d).

	CoOOH-O <sub>2</sub> (110 °C, 7 d)	CoOOH-O <sub>2</sub> (RT)
$a$ / Å	2,8523(3)	2,8557(8)
$c$ / Å	13,155(5)	13,18(1)
$\langle d_{110,003} \rangle$ / nm	15	13
$AR_{110/003}$	2,9	4,6

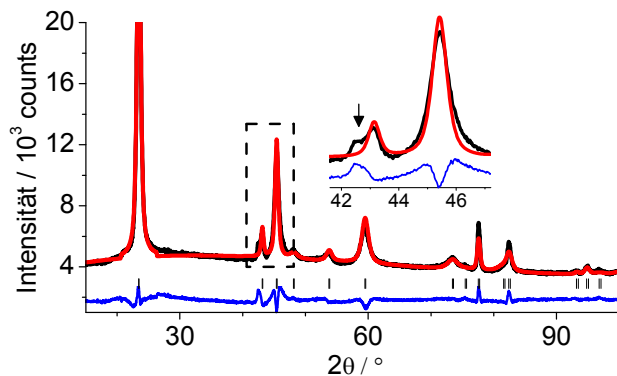
Der berechnete Partikeldurchmesser der thermisch nachbehandelten Probe ist nur geringfügig größer als der des eingesetzten CoOOH-O<sub>2</sub> Präkursors. Dies lässt sich durch eine geringe Wachstumsrate bei niedrigen Temperaturen (unterhalb 200 °C) erklären. Auffällig ist das deutlich kleinere Aspektverhältnis bei der nachbehandelten Probe. Eine mögliche Erklärung hierfür ist ein bevorzugtes Wachstum entlang [001]. Stapelfehler, Stress und/oder Fehlorderungen entlang der c-Achse können sich in einer Verbreiterung der Halbwertsbreite der (00l)-Reflexe bemerkbar machen, wodurch für diese Reflexe ein zu kleiner mittlerer Partikeldurchmesser angenommen wird. Durch die thermische Nachbehandlung können diese Einflüsse reduziert werden. Die Zersetzung zum Spinell findet nach Gl. 49, S. 49 unter Wasserabspaltung statt und das Gleichgewicht wird durch eine Temperaturerhöhung auf die Produktseite verschoben. Diese Nachteile werden bei Wachstumsexperimenten unter hydrothermalen Bedingungen im Stahlautoklaven aufgrund des Überschuss an H<sub>2</sub>O vermieden, da nach LE CHATELIER das Gleichgewicht auf die Eduktseite verschoben wird.

Um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, werden alle Wachstumsexperimente mit einer definierten Menge im gleichen Volumen H<sub>2</sub>O durchgeführt. Um weiteres Wachstum zu verhindern, werden die Autoklaven nach Ende des Experiments im Eisbad gekühlt. Die zeitabhängige Untersuchung des Partikelwachstums erfolgt bei drei verschiedenen Temperaturen (80 °C, 100 °C, 120 °C). Bei höheren Temperaturen konnte kein röntgenographisch phasenreines Produkt herge-

stellt werden.

#### 4.5.1 Strukturelle Charakterisierung

Um den Einfluss der hydrothermalen Nachbehandlung auf Phasenreinheit, den Partikeldurchmesser und die Formisotropie zu untersuchen, wurden Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen. Das RPD einer hydrothermal nachbehandelten Probe (100 °C, 90 h) ist exemplarisch in Abb. 40 wiedergegeben. In Tab. 9 werden die mittels RIETVELD-Verfeinerung erhaltenen Gitterparameter mit denen von unbehandeltem CoOOH-O<sub>2</sub> verglichen.



**Tabelle 9:** Vergleich der Gitterparameter von hydrothermal nachbehandeltem CoOOH-O<sub>2</sub> (100 °C, 90 h) und unbehandeltem CoOOH-O<sub>2</sub>.

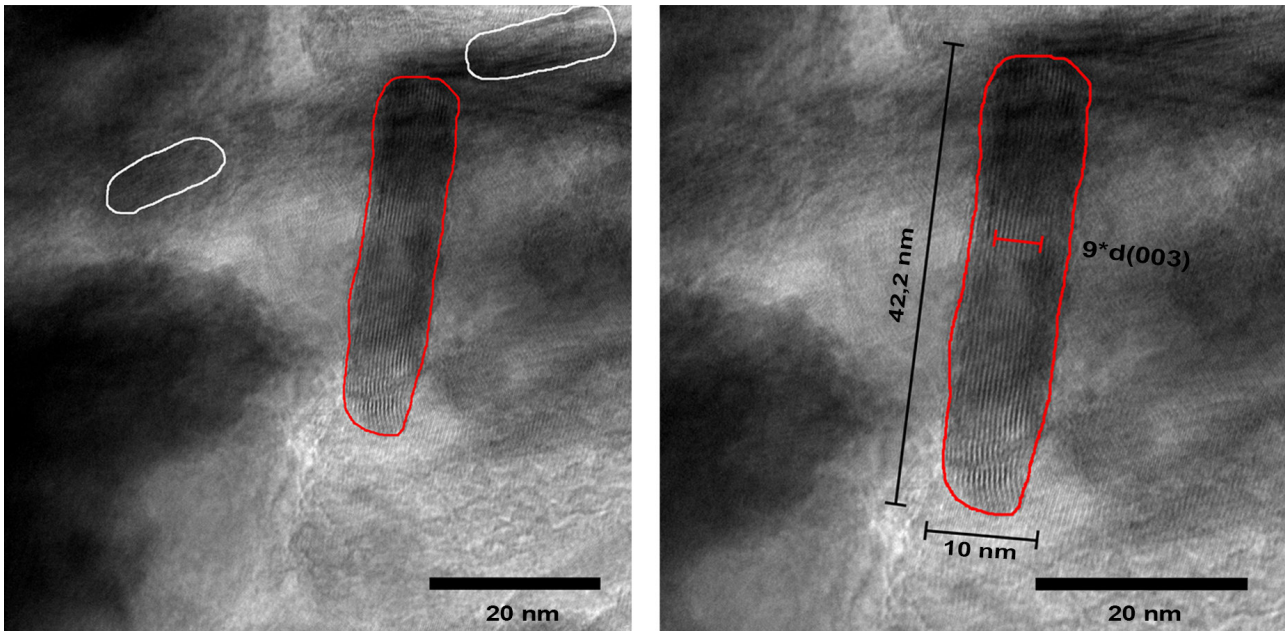
	CoOOH-O <sub>2</sub> (100 °C, 90 h)	CoOOH-O <sub>2</sub> (RT)
a / Å	2,8527(3)	2,8533(3)
c / Å	13,137(3)	13,166(5)

**Abbildung 40:** Röntgenpulverdiffraktogramm von CoOOH-O<sub>2</sub> (100 °C, 90 h,  $\langle d_{110,003} \rangle = 26$  nm,  $AR_{110/003} = 2,9$ , schwarz) mit RIETVELD-Anpassung ( $a = 2,8527(3)$  Å,  $c = 13,137(3)$  Å,  $R_{wp} = 3,13$  %, rot), Differenzplot (blau) und Kennzeichnung der BRAGG-Positionen (Striche) (Co K $\alpha$  15-95 ° 2 $\theta$ ). Der Pfeil markiert die typische Schulter.

Für diese Probe wird ein mittlerer Partikeldurchmesser von 26 nm und ein Aspektverhältnis von 2,9 ermittelt. Aus der Reflexprofilanpassung werden Gitterparameter von  $a = 2,8527(3)$  Å bzw.  $c = 13,137(3)$  Å bestimmt. Die Abweichung vom berichteten Gitterparameter<sup>[62]</sup> ist mit 0,17 pm bzw. 1,3 pm geringer als bei der unbehandelten Probe und ebenfalls in c-Richtung stärker ausgeprägt. Dies deutet auf eine größere Fehlordnung entlang der c-Richtung hin. Das Diffraktogramm der untersuchten Probe zeigt ebenso den für diese Synthese charakteristischen symmetrieverbotenen Reflex, der als Schulter am (101)-Reflex bei kleinerem Beugungswinkel auftritt. Die aus der RIETVELD-Reflexprofilanpassung erhaltenen Gütefaktoren sind im Anhang (Tab. A9) zusammengefasst.

#### 4.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Um den Einfluss des Partikelwachstums auf die Partikelmorphologie bzw. die Fehlordnung zu untersuchen, wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen von gewachsenen Partikeln analysiert. In Abb. 41 ist beispielhaft eine TEM-Aufnahme von hydrothermal nachbehandeltem CoOOH-O<sub>2</sub> dargestellt. Die in den Aufnahmen abgebildete Realstruktur liefert, neben den in den Röntgenpulverdiffraktogrammen gefundenen unterschiedlichen Halbwertsbreiten von (110) bzw. (003), einen weiteren Hinweis auf die Formanisotropie der Partikel. Die Netzebenen des vergrößerten Partikels können (003) zugeordnet werden (Abb. 41 rechts).



**Abbildung 41:** Links: TEM-Aufnahme von hydrothermal nachbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  ( $\langle d_{110,003} \rangle = 24 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 2,4$ ;  $a = 2,8540(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,160(2) \text{ \AA}$ ). Die einzelnen Partikel werden durch die Umrandungen hervorgehoben. Rechts: Vergrößerung eines Partikels, der (003) Netzebenen aufweist.

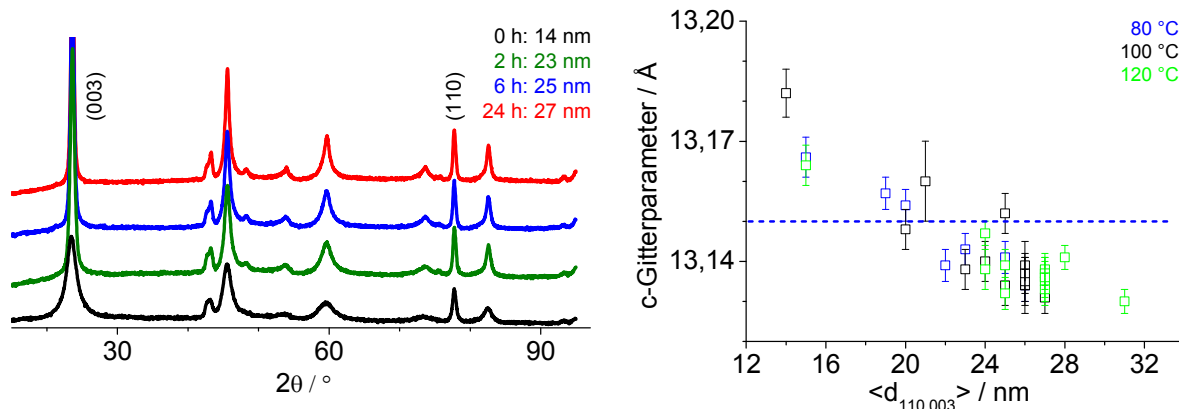
Das ermittelte Verhältnis der Länge parallel (*Feret*,  $\sim 42 \text{ nm}$ ) bzw. senkrecht zum Stapelvektor der Schichten (*Feret<sub>min</sub>*,  $\sim 10 \text{ nm}$ ) beträgt 4,2. Röntgenographisch wird ein Aspektverhältnis von 2,4 bestimmt. Diese Diskrepanz kann durch die unterschiedlichen Auswerterroutine erklärt werden. Die Bestimmung anhand der TEM-Aufnahmen erfolgte durch das Vermessen eines einzelnen Partikels mit geeigneter Orientierung, während das mittels RPD bestimmte Aspektverhältnis den Mittelwert aller kristallinen Domänen angibt. Die leichte Krümmung der Netzebenen des (003)-Reflexes deutet, wie bei der unbehandelten Probe, auf Fehlordnung hin (Abb. 41 rechts).

### 4.5.3 Isothermes Partikelwachstum

Um das Partikelwachstum zu untersuchen und zur Identifizierung des zugrundeliegenden Wachstumsmechanismus wurden Wachstumsexperimente unter hydrothermalen Bedingungen durchgeführt. Die nach verschiedenen Zeiten erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme von Proben mit unterschiedlichen mittleren Partikeldurchmesser sind in Abb. 42 links beispielhaft für eine Temperatur von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  dargestellt. Die Partikelvergrößerung ist an der Abnahme der Halbwertsbreiten der eingezeichneten Reflexe (003) und (110) erkennbar. Durch hydrothermale Behandlung sind bei diesem Herstellungsweg mittlere Partikeldurchmesser bis ca.  $30 \text{ nm}$  zugänglich. Mittels Oxidation mit Luftsauerstoff und anschließender hydrothormaler Nachbehandlung lassen sich folglich Partikel mit einer mittleren Größe zwischen  $12\text{-}31 \text{ nm}$  realisieren. In Abb. 43 links sind die isothermen Wachstumskurven bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  dargestellt. Wird die Verbreiterung des (003)-Reflexes nicht durch Stapelfehler, Stress und/oder Fehlordnung entlang der c-Achse verursacht, kann aus der Abnahme des Aspektverhältnis  $\text{AR}_{110/003}$  auf bevorzugtes Wachstum entlang [001] geschlossen werden (Abb. 43 rechts). Ferner könnte die hydrothermale Nachbehandlung zu einer Reduktion von Stress, Stapelfehlern und/oder Fehlordnung führen und somit ebenfalls eine mögliche Ursache für die Abnahme des Aspektverhältnisses sein. Mit zunehmendem Partikeldurchmes-

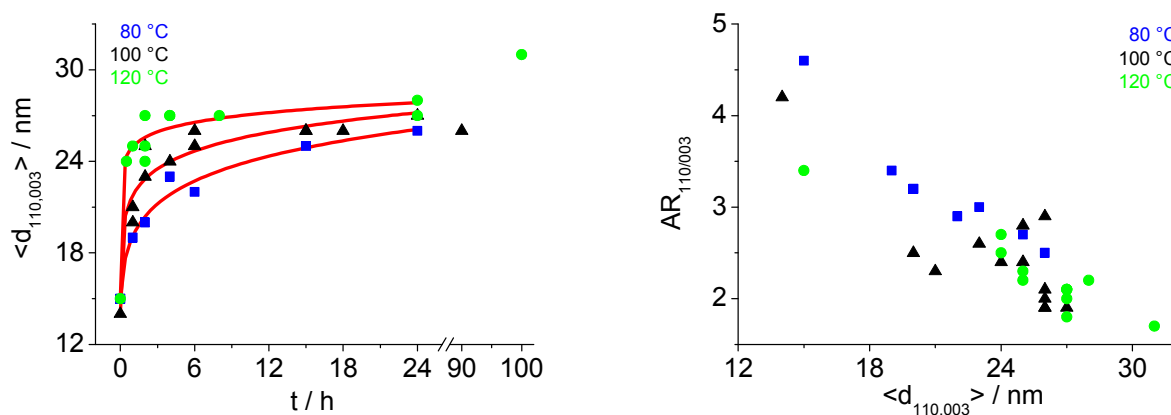
### 4.5.3 Isothermes Partikelwachstum

ser nimmt der c-Gitterparameter bei allen untersuchten Temperaturen ab und die Abweichung vom berichteten Wert<sup>[62]</sup> wird geringer (Abb. 42 rechts).



**Abbildung 42:** Links: Unter hydrothermalen Bedingungen (100 °C) erhaltene Röntgenpulverdiffraktogramme von CoOOH-O<sub>2</sub> mit unterschiedlichem mittleren Partikeldurchmesser (Co K $\alpha$  15-95 ° 2 $\theta$ ). Rechts: Entwicklung des c-Gitterparameters von CoOOH-O<sub>2</sub> bei 80 °C (blau), 100 °C (schwarz) und 120 °C (grün) in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser und Vergleich mit dem Erwartungswert<sup>[62]</sup> (gestrichelte Linie).

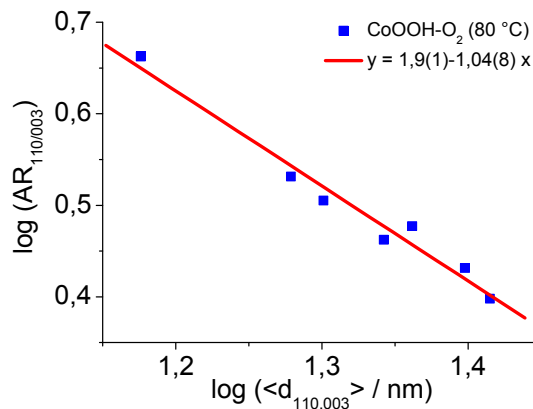
Die Anpassung erfolgte mit Hilfe von Gl. 2, S. 6. Die Parameter für den Startpartikeldurchmesser  $d_0$  und den Wachstumsexponenten  $n$  sind für die jeweilige Temperatur in Tab. 10 aufgelistet. Die Startpartikelgröße zeigt für alle Temperaturen eine gute Übereinstimmung mit dem mittleren Partikeldurchmesser, die durch Röntgenpulverdiffraktometrie aus den Halbwertsbreiten der (110)- und (003)-Reflexe bestimmt wird. Mit zunehmender Temperatur wird ein Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  von beobachtet. Dies lässt sich durch beschleunigtes Wachstum bei höheren Temperaturen erklären. Da sowohl die berechneten Werte für  $k$  als auch die Standardabweichung physikalisch nicht sinnvoll sind, werden sie nicht in Tab. 10 aufgelistet.



**Abbildung 43:** Durch hydrothermale Nachbehandlung erhaltenen *ex-situ*-Wachstumsisothermen von CoOOH-O<sub>2</sub> bei 80 °C (blau), 100 °C (schwarz) und 120 °C (grün) (links) mit der zugehörigen Aspektverhältnisänderung bei den jeweiligen Temperaturen (rechts).

### 4.5.3 Isothermes Partikelwachstum

Die doppelt logarithmische Auftragung des Aspektverhältnis  $AR_{110/003}$  in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser (Abb. 44) liefert eine Gerade mit einer Steigung von  $\sim -1$ .



**Abbildung 44:** Doppelt logarithmische Auftragung des Aspektverhältnis  $AR_{110/003}$  in Abhängigkeit des Partikeldurchmesser von  $\text{CoOOH-O}_2$  aus der bei  $80\text{ °C}$  ermittelten Wachstumskurve.

Das Aspektverhältnis korreliert mit dem reziproken Partikeldurchmesser (Steigung:  $m = -1$ ) und weist damit die gleiche qualitative Abhängigkeit wie die spezifische Oberfläche einer Kugel bzw. eines Würfels auf (Gl. 51, S. 53). Für die bei  $100\text{ °C}$  bzw.  $120\text{ °C}$  aufgenommenen Wachstumsisothermen wird eine ähnliche Steigung ermittelt (Abb. A3, Anhang).

Mit steigender Temperatur ist eine Zunahme des Wachstumsexponenten von 10 auf 29 zu beobachten. Solche hohen Wachstumsexponenten zeigen keine physikalische Korrelation mit bekannten Wachstumsmechanismen, sind jedoch für Nanopartikel nicht ungewöhnlich.<sup>[166],[167]</sup> Aufgrund des variablen Wachstumsexponenten ist keine Bestimmung der Aktivierungsenergie nach ARRHENIUS möglich.

Das Partikelwachstum lässt sich in verschiedene Bereiche einteilen. Zu Beginn erfolgt eine rasche Zunahme des Partikeldurchmessers, die in Abhängigkeit von der Temperatur ab etwa 2-4 h allmählich in eine Sättigung übergeht.

Bei  $80\text{ °C}$  nimmt der durchschnittliche Partikeldurchmesser innerhalb von 4 h von 15 auf 23 nm zu. Nach 24 h werden Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 26 nm erhalten.

Die bei  $100\text{ °C}$  nachbehandelten Partikel wachsen innerhalb von 2 h auf 23-25 nm. Nach 24 h wird ein mittlerer Durchmesser von 27 nm ermittelt.

Bei einer Temperatur von  $120\text{ °C}$  wird nach 2 h ein mittlerer Partikeldurchmesser von 24-27 nm erhalten. Nach 24 h werden Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 27-28 nm gefunden.

Die Ergebnisse zeigen ein beschleunigtes Wachstum mit zunehmender Temperatur. Nach 24 h werden bei allen Temperaturen ähnliche Partikeldurchmesser im Bereich von 26-28 nm gefunden. Eine Überschneidung unterschiedlicher Wachstumsmechanismen ist nicht ungewöhnlich, weshalb die Bestimmung des vorliegenden Mechanismus nicht möglich ist.<sup>[84],[96],[168]</sup> Das Vorhandensein von struktureller Fehlordnung sowie formanisotroper Partikel ( $AR_{110/003} > 1$ ) kann die Bestimmung der Wachstumskinetik bei dieser Art von Experimenten deutlich erschweren bzw. verhindern.

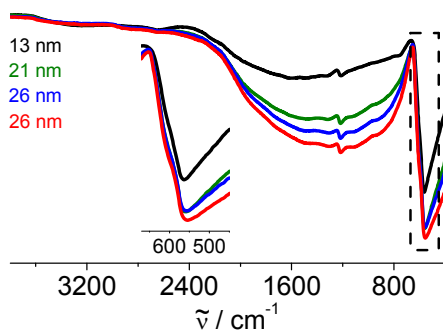
### 4.5.3 Isothermes Partikelwachstum

**Tabelle 10:** Parameter aus der Anpassung an die *ex-situ*-Wachstumsisothermen von CoOOH-O<sub>2</sub> bei 80 °C, 100 °C und 120 °C.

	80 °C	100 °C	120 °C
d <sub>0</sub> / nm	15,0(7)	14(1)	15(1)
n	10(1)	14(3)	29(8)

### 4.5.4 Infrarotspektroskopie

Um den Einfluss des Partikeldurchmessers auf die Co-O Bandenlage und damit die Bindungsstärke zu untersuchen, werden IR-Spektren der hydrothermal nachbehandelten Proben (100 °C, 1-18 h) aufgenommen (Abb. 45). Die Co-O Bandenlagen bei der jeweiligen Behandlungsdauer sind in Tab. 11 zusammengefasst.



**Tabelle 11:** Vergleich der Bandenlage der Co-O Streckschwingung von CoOOH-O<sub>2</sub> (RT) und den hydrothermal nachbehandelten Proben (100 °C, 1-18 h).

t / h	<d <sub>110,003</sub> > / nm	$\tilde{\nu}$ / cm <sup>-1</sup>
0	13	563
1	21	559
6	26	557
18	26	554

**Abbildung 45:** Vergleich der IR Spektren von bei RT hergestelltem CoOOH-O<sub>2</sub> (schwarz) mit bei 100 °C hydrothermal nachbehandelten Proben. Eingefügt ist die Vergrößerung der Co-O Banden.

Mit zunehmender Behandlungsdauer und damit zunehmenden Partikeldurchmesser tritt eine bathochrome Verschiebung der Co-O Bande auf (Abb. 45 und Tab. 11). Auffallend ist auch die stärkere Ausprägung der OH-O Valenzschwingung nach längerer Behandlungsdauer.

### 4.5.5 Dichtemessungen

Um die Auswirkungen des Partikelwachstums auf die Dichte aufzuklären, wurden die pyknometrische Dichte verschiedener gewachsener Proben bestimmt und mit denen der unbehandelten Proben verglichen. Die Zunahme des Partikeldurchmessers korreliert mit einem Anstieg der pyknometrisch bestimmten Dichte. Dieses Ergebnis und die gefundene geringere Exzessmasse (Tab. 14, S. 65) sowie der geringere H-Gehalt (Tab. 4, S. 48 und Tab. 13) und das damit verbundene geringere Cobalt/Wasserstoff-Verhältnis weisen bei der hydrothermalen Nachbehandlung auf eine kleinere, aber signifikante Abweichung von der idealen Zusammensetzung von Cobaltoxidhydroxid hin. Die pyknometrisch bestimmten Dichten variieren zwischen 4,67 g/cm<sup>3</sup> und 4,89 g/cm<sup>3</sup> (Tab. 12). Dies entspricht einer Abweichung zur röntgenographischen Dichte<sup>[62]</sup> ( $\rho_{\text{RPD}} = 4,95 \text{ g/cm}^3$ ) von 5,7 bis 1,2 %.

## 4.5.5 Dichtemessungen

**Tabelle 12:** Vergleich der gemessenen Dichten von hydrothermal nachbehandeltem CoOOH-O<sub>2</sub> mit der röntgenographischen Dichte nach DELAPLANE *et al.* ( $\rho_{\text{RPD}} = 4,95 \text{ g/cm}^3$ )<sup>[62]</sup>.

	CoOOH-O <sub>2</sub> (100 °C, 1 h)	CoOOH-O <sub>2</sub> (120 °C, 0,5 h)	CoOOH-O <sub>2</sub> (100 °C, 90 h)	CoOOH-O <sub>2</sub> (120 °C, 4 h)	CoOOH-O <sub>2</sub> (120 °C, 24 h)	CoOOH-O <sub>2</sub> (120 °C, 100 h)
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	21	24	26	27	28	31
$\rho_{\text{pyk}} / \text{g cm}^{-3}$	4,79(3)	4,67(2)	4,81(7)	4,89(4)	4,88(3)	4,86(2)

## 4.5.6 Elementaranalysen

Um den Einfluss der hydrothermalen Nachbehandlung auf die Zusammensetzung herauszufinden, wurden ausgewählte Proben elementaranalytisch untersucht. Die aus den Ergebnissen der Elementaranalyse bestimmten Zusammensetzungen für hydrothermal nachbehandeltes Cobalt-oxidhydroxid sind in Tab. 13 wiedergegeben.

**Tabelle 13:** Elementaranalytisch bestimmter Co- und H-Massenanteil von hydrothermal nachbehandeltem CoOOH-O<sub>2</sub> und die sich daraus ergebende Zusammensetzung im Vergleich mit reinem CoOOH.

	CoOOH	CoOOH-O <sub>2</sub> (120 °C, 2 h)	CoOOH-O <sub>2</sub> (120 °C, 2 h)	CoOOH-O <sub>2</sub> (100 °C, 90 h)
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	-	24	25	26
w(Co) / %	64,1	60,7	62,3	61,3
w(O) <sup>[a]</sup> / %	34,8	38	36,4	37,5
w(H) / %	1,1	1,3	1,3	1,2
Zusammensetzung	CoOOH	CoO <sub>1,04</sub> OH <sub>1,26</sub>	CoO <sub>0,92</sub> OH <sub>1,23</sub>	CoO <sub>1,10</sub> OH <sub>1,15</sub>

[a]: w(O) berechnet aus der prozentualen Gesamtmasse (100 %) abzüglich der relativen Massenanteile an w(Co) und w(H).

Im Vergleich mit den unbehandelten Proben (Tab. 4, S. 48) nimmt mit zunehmendem Partikeldurchmesser der nachbehandelten Proben das Cobalt/Wasserstoff-Verhältnis zu und nähert sich dem für ideales CoOOH theoretisch zu erwartenden Verhältnis von 1 an. Wie bereits bei den unbehandelten Proben erwähnt, kann dies durch zusätzlichen in der Struktur gebundenen Wasserstoff und die damit verbundene Störung des Wasserstoffbrückensystems sowie durch in den Zwischenschichten interkalierte oder an der Oberfläche adsorbierte Wassermoleküle erklärt werden. Um die Ladungsneutralität zu gewährleisten, müsste die 90 h nachbehandelte Probe aufgrund des gefundenen erhöhten O-Gehalts neben Co(III) auch Co(IV) enthalten. Die magnetischen Messungen liefern dafür jedoch keine Hinweise. Der bestimmte Co-Gehalt ist geringer als für reines CoOOH erwartet wird. Daraus resultiert ein zu hoher berechneter O-Gehalt, der in diesem Fall nicht durch den gering erhöhten H-Gehalt kompensiert werden kann.

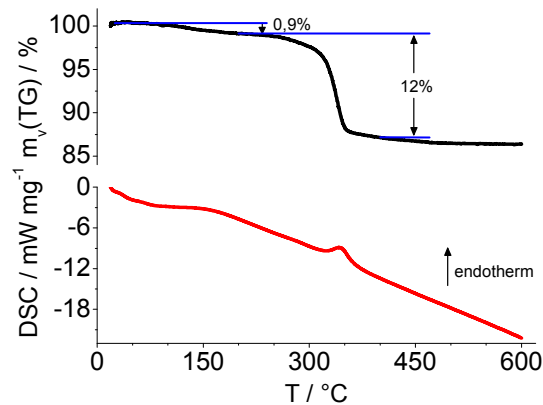
## 4.5.7 Dynamische Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie

Zur gröÑenselektiven Untersuchung des thermischen Verhaltens wurden Thermogramme von hydrothermal nachbehandelten CoOOH-O<sub>2</sub> aufgenommen, ausgewertet und mit unbehandelten Proben verglichen. In Abb. 46 ist beispielhaft eine TG-/DSC-Kurve von hydrothermal nachbehandeltem (100 °C, 90 h) CoOOH-O<sub>2</sub> dargestellt. Die Zersetzung zu Cobaltoxidspinel verläuft wie bei der unbehandelten Probe in zwei Stufen (Abb. 46 oben). In Tab. 14 sind die Exzessmassen, die



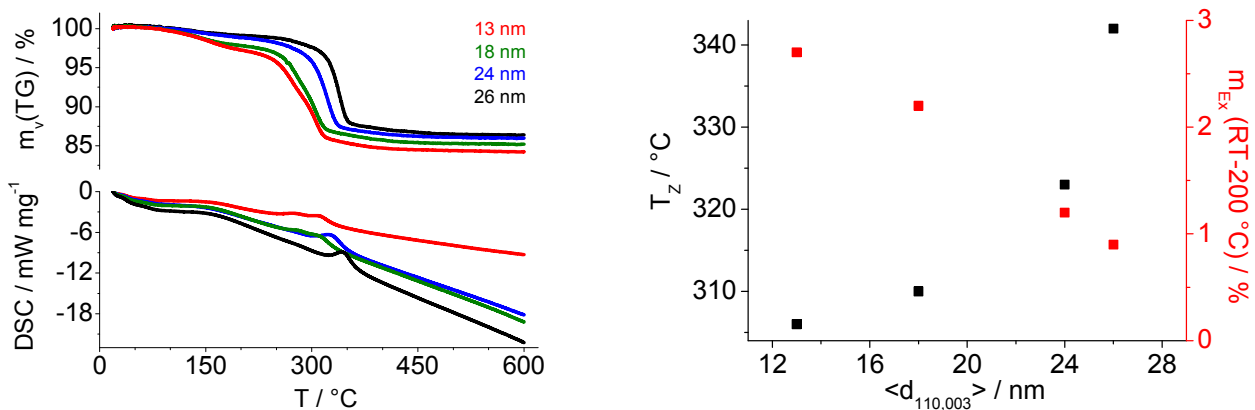
#### 4.5.7 Dynamische Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie

Massenverluste und die Zersetzungstemperaturen von  $\text{CoOOH-O}_2$  und den im Autoklaven nachbehandelten Proben zusammengefasst.



**Abbildung 46:** TG- (oben) und DSC-Kurve (unten) von  $\text{CoOOH-O}_2$  (100 °C, 90 h,  $\langle d_{110,003} \rangle = 26$  nm,  $\text{AR}_{110/003} = 2,9$ ;  $a = 2,8527(3)$  Å,  $c = 13,137(3)$  Å) ( $\text{O}_2$ , RT-600 °C, 10 K/min).

Für die erste Stufe (RT-200 °C) wird ein Massenverlust von 0,9 % bestimmt, welcher massenspektroskopisch der Desorption von oberflächengebundenem Wasser ( $m/z = 18$ , Abb. A4, Anhang) zugeordnet werden kann. Im Bereich bis ca. 300 °C kann keine definitive Unterscheidung zwischen Desorption und Dehydratisierung getroffen werden. Ab ca. 320 °C kann das Massensignal der Dehydratisierung von  $\text{CoOOH}$  zugeordnet werden. Die endotherme, zweite Stufe (200-400 °C) beschreibt die eigentliche Zersetzung bei einer Zersetzungstemperatur von 342 °C (Tab. 14). Der ermittelte Massenverlust von 12 % ist in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden Wert (12,7 %). Die Cobaltoxidspinellbildung verläuft wie in Gl. 49, S. 49 gezeigt unter Sauerstoff- ( $m/z = 32$ ) und Wasserabspaltung ( $m/z = 18$ ). Außerdem konnten massenspektrometrisch geringe Mengen  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ) detektiert werden (Abb. A4, Anhang).



**Abbildung 47:** Links: Vergleich der TG- (oben) und DSC-Kurve (unten) von unbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  (rot) mit hydrothermal nachbehandelten Proben (grün, blau, schwarz) ( $\text{O}_2$ , RT-600 °C, 10 K/min). Rechts: Zersetzungstemperatur und Exzessmasse in Abhängigkeit des mittleren Partikeldurchmessers  $\langle d_{110,003} \rangle$  wie über hydrothermale Nachbehandlung von  $\text{CoOOH-O}_2$  erhalten.

#### 4.5.7 Dynamische Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie

**Tabelle 14:** Zersetzungstemperaturen  $T_z$ , Exzessmassen  $m_{\text{Ex}}$  und Massenverluste  $m_v$  bei der thermischen Zersetzung von  $\text{CoOOH-O}_2$  (RT,  $a = 2,8549(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,200(5) \text{ \AA}$  bzw.  $a = 2,8546(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,171(4) \text{ \AA}$ ) verglichen mit hydrothermal nachbehandelten Proben (120 °C, 2 h,  $a = 2,8533(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,147(3) \text{ \AA}$  bzw. 100 °C, 90 h,  $a = 2,8527(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,137(3) \text{ \AA}$ ).

	CoOOH-O <sub>2</sub> (RT)	CoOOH-O <sub>2</sub> (RT)	CoOOH-O <sub>2</sub> (120 °C, 2 h)	CoOOH-O <sub>2</sub> (100 °C, 90 h)
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	13	18	24	26
$T_z / \text{°C}$	306	310	323	342
$m_{\text{Ex}} (\text{RT-200 °C}) / \%$	2,7	2,2	1,2	0,9
$m_v (\text{TG}) (200-400 \text{ °C}) / \%$	12,5	12,1	12,3	12,0

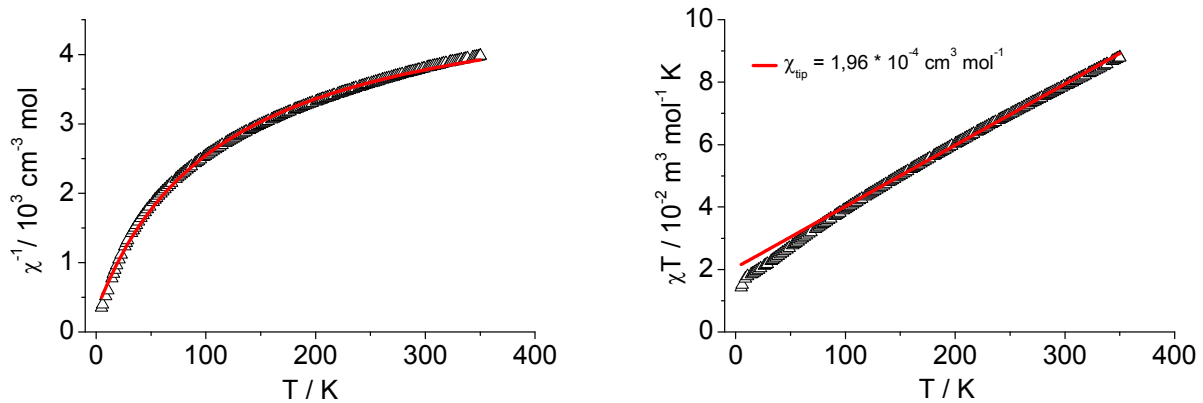
Mit wachsendem Partikeldurchmesser und der damit verbundenen Reduzierung der Gitterstörungen wird die Zersetzungstemperatur zu höheren Werten verschoben (Abb. 47 links und rechts). Dies korreliert mit einer Abnahme der Exzessmasse der unbehandelten Probe von 2-3 % (Tab. A6, Anhang) auf 0,9 % für die bei 100 °C 90 h lang nachbehandelte Probe (Abb. 47 rechts). Die Reduktion der Gitterstörungen und die Partikelvergrößerung sorgen für eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur. Die geringere Exzessmasse der nachbehandelten Proben kann durch die aus dem größeren Partikeldurchmesser resultierende kleinere Oberfläche erklärt werden. Der Massenverlust bis 400 °C liegt bei allen untersuchten Proben im Bereich von etwa 12 % und ist in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch erwarteten Wert (12,7 %).

ALVARADO *et al.* konnten ebenfalls eine Korrelation zwischen Partikeldurchmesser und Zersetzungstemperatur feststellen. Photochemisch hergestellte kleinere  $\text{CoOOH}$ -Partikel ( $\sim 3 \text{ nm}$ ) besitzen eine niedrigere Zersetzungstemperatur gegenüber thermisch synthetisierten *bulk*-Material ( $\sim 250 \text{ nm}$ ).<sup>[77]</sup> Dieser Befund steht im Einklang mit den Ergebnissen von PETZOLD *et al.* Als Grund für die Verschiebung der Zersetzungstemperatur zu niedrigeren Temperaturen bei unbehandelten Proben, wird der geringere Partikeldurchmesser und der niedrigere Kristallisationsgrad angenommen.<sup>[58]</sup>

#### 4.5.8 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen

Um den Einfluss des Partikeldurchmessers auf das magnetische Verhalten zu analysieren, wurden an einer ausgewählten nachbehandelten Probe Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt. Die Auftragung der reziproken Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abb. 48 links dargestellt. Die mittels modifizierter CURIE-WEISS-Anpassung berechneten magnetischen Kenngrößen sind in Tab. 15 zusammengefasst. In Abb. 48 rechts ist die Auftragung von  $\chi T$  in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Die positive Steigung der erhaltenen Gerade lässt sich mit einem temperaturunabhängigen VAN VLECK-Paramagnetismus  $\chi_{\text{tip}}$  erklären. Für diesen wird ein Wert von  $1,96(1) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  gefunden.

#### 4.5.8 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen



**Abbildung 48:** Links: Auftragung der reziproken Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur von CoOOH-O<sub>2</sub> (100 °C, 90 h, <math>\langle d\_{110,003} \rangle = 26 \text{ nm}</math>,  $AR_{110/003} = 2,9$ ;  $a = 2,8527(3) \text{ \AA}</math>,  $c = 13,137(3) \text{ \AA}</math>) mit CURIE-WEISS-Anpassung (zfc-Messung, 5000 Oe, ab 5 K, rot). Rechts: Auftragung der zugehörigen  $\chi T$ -Kurve in Abhängigkeit der Temperatur mit rot gekennzeichneten  $\chi_{\text{tip}}$ .$$

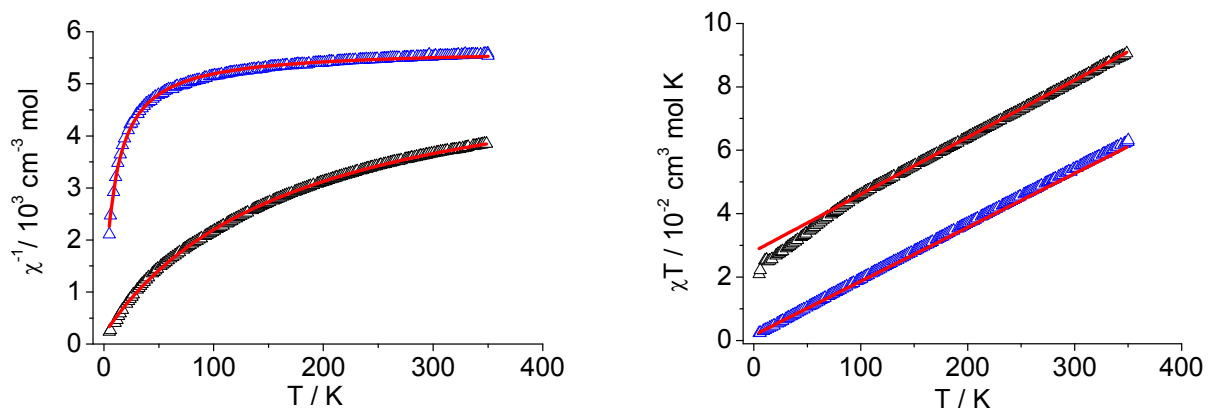
**Tabelle 15:** Aus der gemessenen reziproken Suszeptibilität auf Grundlage einer modifizierten CURIE-WEISS-Anpassung berechnete magnetische Kenngrößen von CoOOH-O<sub>2</sub> (RT, <math>\langle d\_{110,003} \rangle = 17 \text{ nm}</math>,  $AR_{110/003} = 3,5$ ;  $a = 2,8539(3) \text{ \AA}</math>,  $c = 13,171(4) \text{ \AA}</math>) im Vergleich mit hydrothermal nachbehandeltem CoOOH-O<sub>2</sub> (100 °C, 90 h, <math>\langle d_{110,003} \rangle = 26 \text{ nm}</math>,  $AR_{110/003} = 2,9$ ;  $a = 2,8527(3) \text{ \AA}</math>,  $c = 13,137(3) \text{ \AA}</math>, 0,2 mol/L HNO<sub>3</sub>, 120 °C, 2 h, <math>\langle d_{110,003} \rangle = 21 \text{ nm}</math>,  $AR_{110/003} = 3,1$ ;  $a = 2,8539(2) \text{ \AA}</math>,  $c = 13,167(3) \text{ \AA}</math>).$$$$$$

	CoOOH-O <sub>2</sub> (100 °C, 90 h)	CoOOH-O <sub>2</sub> (0,2 mol/L HNO <sub>3</sub> , 120 °C, 2 h)	CoOOH-O <sub>2</sub> (RT)
$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}}$	0,409(3)	0,1149(5)	0,484(2)
n (Co <sup>2+</sup> ) / %	1,1	0,09	1,6
$\Theta_{\text{CW}} / \text{K}$	-6,4(5)	-1,2(2)	-5,4(4)
$\chi_{\text{tip}} / 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	1,96(1)	1,762(2)	1,772(7)

Bei der untersuchten Probe handelt es sich, wie bei der unbehandelten Probe (Kap. 4.3, S. 65), um einen CURIE-Paramagneten mit zusätzlichem temperaturunabhängigen paramagnetischen Anteil. Der temperaturabhängige CURIE-Beitrag wird durch Co<sup>2+</sup> verursacht, wohingegen der temperaturunabhängige Beitrag vom Co<sup>3+</sup> stammt. Die CURIE-WEISS-Anpassung liefert ein effektives magnetisches Moment von 0,409(3)  $\mu_{\text{B}}$  pro Formeleinheit CoOOH, woraus sich auf der Grundlage eines spin-only-Wert bedingten magnetischen Moments für Co<sup>2+</sup> ein Gehalt von 1,1 % berechnen lässt. Der Vergleich mit der unbehandelten Probe liefert unabhängig vom Partikeldurchmesser ein ähnliches effektives magnetisches Moment und damit einen vergleichbaren Co<sup>2+</sup>-Anteil (Tab. 15).

Um den Einfluss des pH-Werts auf das magnetische Moment beim Partikelwachstum zu untersuchen, wird die hydrothermale Nachbehandlung in verdünnter Salpetersäure (0,2 mol/L) durchgeführt. Dabei ist eine deutliche Abnahme des magnetischen Moments von 0,484(2)  $\mu_{\text{B}}$  auf 0,1149(5)  $\mu_{\text{B}}$  feststellbar (Abb. 49 und Tab. 15), was einer Abnahme des Co<sup>2+</sup> Gehalts um 94 % entspricht. Die Verringerung des magnetischen Moments kann durch die oxidierende Wirkung der Salpetersäure beschrieben werden. Eine weitere Möglichkeit ist das Lösen von oberflächengebundenem Co<sup>2+</sup> unter sauren Bedingungen.

#### 4.5.8 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen

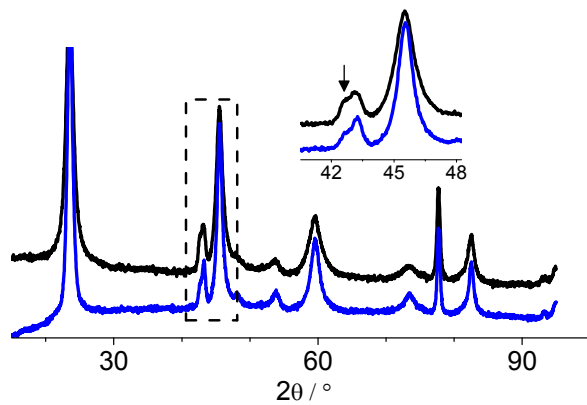


**Abbildung 49:** Links: Auftragung der reziproken Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur von  $\text{CoOOH-O}_2$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 17 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 3,5$ ;  $a = 2,8539(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,171(4) \text{ \AA}$ , schwarz) im Vergleich mit einer hydrothermal nachbehandelten Probe ( $0,2 \text{ mol/L HNO}_3$ ,  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2 \text{ h}$ ,  $\langle d_{110,003} \rangle = 21 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 3,1$ ;  $a = 2,8539(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,167(3) \text{ \AA}$ , blau) mit CURIE-WEISS-Anpassung (rot) (zfc-Messung,  $5000 \text{ Oe}$ , ab  $5 \text{ K}$ ). Rechts: Auftragung der zugehörigen  $\chi T$ -Kurven in Abhängigkeit der Temperatur mit rot eingezeichneten  $\chi_{\text{tip}}$ .

Das nichtlineare Verhalten der reziproken Suszeptibilität kann mit VAN VLECK-Paramagnetismus erklärt werden (Abb. 49 links). Bei den untersuchten Proben wird ein nahezu gleich großer temperaturunabhängiger Anteil  $\chi_{\text{tip}}$  gefunden. Es ist keine Korrelation mit dem Partikeldurchmesser und dem paramagnetischen Moment feststellbar. Der Anteil von  $\chi_{\text{tip}}$  am effektiven magnetischen Moment ist bei der nachbehandelten Probe größer, was sich an der stärkeren Krümmung in der Auftragung der reziproken Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur bemerkbar macht. Die Auftragung von  $\chi T$  in Abhängigkeit der Temperatur (Abb. 49 rechts) liefert zwei Geraden mit ähnlicher Steigung. Die Verschiebung der schwarzen Gerade zu höheren  $\chi T$ -Werten resultiert aus dem größeren magnetischen Moment der unbehandelten Probe. Diese Beobachtung ist ein weiterer Beleg für den temperaturunabhängigen VAN VLECK-Paramagnetismus. Des Weiteren weist der Vergleich mit den magnetischen Daten (Tab. 15) aus Abb. 48 auf einen größenunabhängigen  $\text{Co}^{2+}$ -Gehalt hin, welcher ausschließlich von der Art der Nachbehandlung abhängig ist.

Die leicht negativen CURIE-WEISS-Temperaturen der unbehandelten und der in Salpetersäure nachbehandelten Probe könnten auf schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen hinweisen (Tab. 15). Bei der unbehandelten Probe ist dieses Verhalten stärker ausgeprägt, was sich an der höheren CURIE-WEISS-Temperatur und der Abweichung vom reinen  $\chi_{\text{tip}}$  der  $\chi T$ -Kurve bei niedriger Temperatur (Abb. 49 rechts) erkennen lässt. Der Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{CoOOH-O}_2$  und der mit verdünnter Salpetersäure hydrothermal nachbehandelten Probe ist in Abb. 50 dargestellt.

#### 4.5.8 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen



**Abbildung 50:** Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{CoOOH-O}_2$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 17 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 3,5$ ;  $a = 2,8539(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,171(4) \text{ \AA}$ , schwarz) und der hydrothermal nachbehandelten Probe (0,2 mol/L  $\text{HNO}_3$ , 120 °C, 2 h,  $\langle d_{110,003} \rangle = 21 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 3,1$ ;  $a = 2,8539(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,167(3) \text{ \AA}$ , blau) ( $\text{Co K}\alpha$  15-95 ° 2 $\theta$ ).

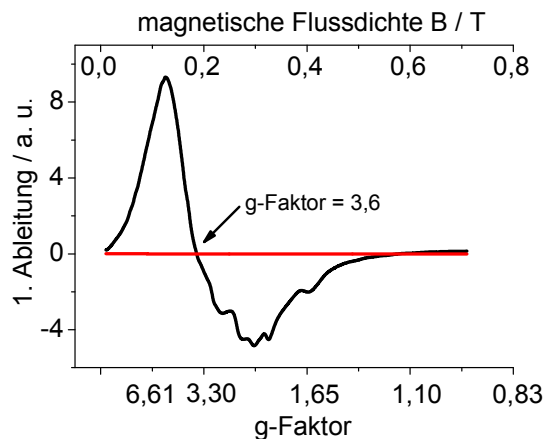
**Tabelle 16:** Vergleich der Gitterparameter, des mittleren Partikeldurchmessers  $\langle d_{110,003} \rangle$  und des Aspektverhältnisses  $\text{AR}_{110/003}$  von  $\text{CoOOH-O}_2$  und der hydrothermal mit  $\text{HNO}_3$  nachbehandelten Probe.

	$\text{CoOOH-O}_2$ (0,2 mol/L $\text{HNO}_3$ , 120 °C, 2 h)	$\text{CoOOH-O}_2$ (RT)
$a / \text{ \AA}$	2,8539(2)	2,8539(3)
$c / \text{ \AA}$	13,167(3)	13,171(4)
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{ nm}$	21	17
$\text{AR}_{110/003}$	3,1	3,5

Beide Proben weisen ähnliche Gitterparameter, mittlere Partikeldurchmesser und Aspektverhältnisse auf (Tab. 16) auf. Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen, trotz des deutlich geringeren  $\text{Co}^{2+}$ -Gehalts der nachbehandelten Probe (Tab. 15), ähnliche Merkmale der Fehlordnung, wie z. B. den als Schulter am (101)-Reflex bei kleinerem Beugungswinkel auftretenden symmetrieverbotenen Reflex. Dieser Befund schließt zweiwertiges Cobalt in der Struktur als alleinige Ursache für die Fehlordnung aus.

#### 4.5.9 EPR-Spektroskopie

Um den elektronischen Zustand des Cobalts zu bestimmen, wurde an einer ausgewählten Probe mit geringen paramagnetischen Beitrag ein EPR-Spektrum aufgenommen. Mittels dieses Verfahrens kann unvollständig oxidiertes  $\text{Co}^{2+}$  als Ursache für das magnetische Moment nachgewiesen werden (Abb. 51).



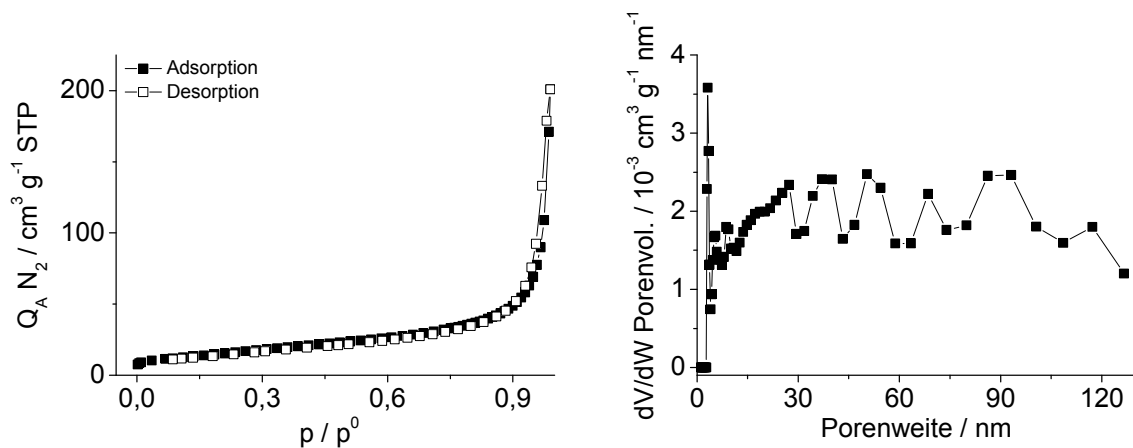
**Abbildung 51:** EPR Spektrum von  $\text{CoOOH-O}_2$  (100 °C, 90 h,  $\langle d_{110,003} \rangle = 26 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 2,9$ ;  $a = 2,8527(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,137(3) \text{ \AA}$ ). Der g-Faktor am Nulldurchgang ist durch einen Pfeil markiert.

#### 4.5.9 EPR-Spektroskopie

Die Auswertung des Spektrums liefert am Nulldurchgang einen g-Faktor von ungefähr 4. Dieser Wert ist typisch für Systeme mit  $S = 3/2$  (z. B.  $\text{Co}^{2+}$ ), wohingegen für Systemen mit  $S = 5/2$  (z. B.  $\text{Co}^{4+}$ ) ein g-Faktor von 6 erwartet wird.<sup>[169]</sup> Aufgrund des zu hohen paramagnetischen Anteils konnte keine eindeutige Aufspaltung der 8 Hyperfeinlinien beobachtet werden.

#### 4.5.10 Sorptionsmessungen

Um die Auswirkungen der hydrothermalen Nachbehandlung auf die Sorptionseigenschaften und damit die Oberflächenbeschaffenheit zu bestimmen, wurden Sorptionsmessungen an ausgewählten Proben aufgenommen. Die Sorptionsisothermen und die daraus ermittelte Porengrößenverteilung von hydrothermal nachbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  sind exemplarisch in Abb. 52 dargestellt. Die spezifische Oberfläche, das totale Porenvolumen und die Porosität einer ausgewählten Probe sind in Tab. 17 zusammengefasst.



**Abbildung 52:** Sorptionsisotherme (links) von  $\text{CoOOH-O}_2$  (100 °C, 90 h,  $\langle d_{110,003} \rangle = 26 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 2,9$ ;  $a = 2,8527(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,137(3) \text{ \AA}$ ) und die daraus ermittelte DFT-Porengrößenverteilung (rechts).

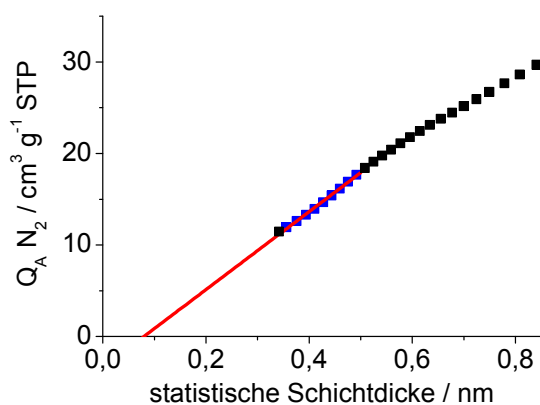
**Tabelle 17:** Auf Grundlage des BET-Modells bestimmte spezifische Oberfläche  $S_{\text{BET}}$ , totales Porenvolumen  $V_p$  und Porosität  $\Phi$  von  $\text{CoOOH-O}_2$  (100 °C, 90 h,  $a = 2,8527(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,137(3) \text{ \AA}$ ) im Vergleich mit unbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  (RT,  $a = 2,8546(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,171(4) \text{ \AA}$ ).

	$\text{CoOOH-O}_2$ (100 °C, 90 h)	$\text{CoOOH-O}_2$ (RT)
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	26	18
$\text{AR}_{110/003}$	2,9	4,4
$\rho_{\text{pyk}} / \text{g cm}^{-3}$	4,81(7)	4,22(4)
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	57,4(6)	100(1)
$V_p / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	0,11	0,29
$\Phi / \%$	34,4	55,4

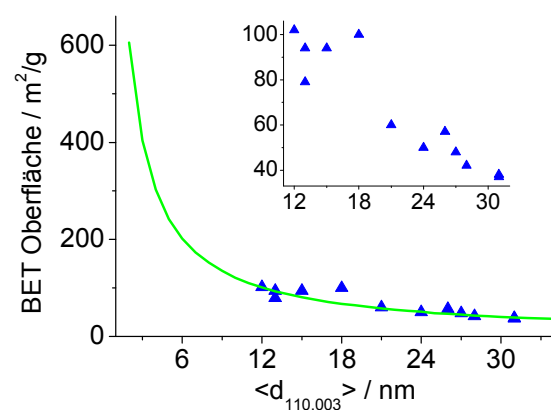
Die Sorptionsmessung liefert eine für nicht poröse bzw. makroporöse Materialien charakteristische Typ II-Isotherme mit H3-Hysterese. Die spezifische Oberfläche kann mit Hilfe des BET-Modells berechnet werden. Im Gegensatz zu Typ IV-Isothermen findet keine Kapillarkondensation statt, die durch ein Plateau bei großen  $p/p^0$  Werten und durch die Hysterese charakterisiert wird.

#### 4.5.10 Sorptionsmessungen

Die mittels DFT berechnete Porengrößenverteilung ist breiter als die der unbehandelten Probe (Abb. 37 rechts, S. 54), mit Porengrößen die größer als der Partikeldurchmesser sind. Dies lässt sich durch bei der Agglomeratbildung entstehende, interpartikuläre Poren erklären. Die breite Porengrößenverteilung deutet auf wenige, große Makroporen hin, die durch Kapillarkondensation befüllt werden. Nachbehandeltes  $\text{CoOOH-O}_2$  ist weniger porös als die unbehandelte Probe, was am kleineren Porenvolumen und daraus folgend der geringeren Porosität deutlich wird (Tab. 17). Der t-Plot (Abb. 53) liefert keinen Hinweis auf die Anwesenheit von Mikroporen in den so hergestellten Proben. Im Anhang findet sich ein Vergleich mit gleich hergestellten Proben, für die in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser spezifische Oberflächen zwischen  $37 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $60 \text{ m}^2/\text{g}$  bestimmt werden (Tab. A10, Anhang).



**Abbildung 53:** t-Plot von  $\text{CoOOH-O}_2$  (100 °C, 90 h,  $\langle d_{110,003} \rangle = 26 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 2,9$ ;  $a = 2,8527(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,137(3) \text{ \AA}$ ). Die lineare Anpassung (rot) erfolgt in einem Schichtdickenbereich von 0,35-0,5 nm (blaue Punkte).



**Abbildung 54:** Vergleich der spezifische Oberfläche von  $\text{CoOOH-O}_2$  in Abhängigkeit von der mittleren Partikelgröße mit der theoretischen Oberfläche (grün) einer Kugel für den jeweiligen Partikeldurchmesser. Die eingefügte Vergrößerung zeigt den Verlauf der spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser.

Die spezifische Oberfläche nimmt erwartungsgemäß mit steigendem Partikeldurchmesser ab (Abb. 54).

Bei gleichem Volumen weisen sphärische Partikel die geringste theoretische Oberfläche auf. Formanisotrope Partikel führen zu einer Zunahme des Oberflächen/Volumen-Verhältnisses. Zylinderförmige Partikel mit einem Aspektverhältnis von zwei weisen bei gleichem Volumen gegenüber sphärischen Partikeln eine um etwa 18 % größere Oberfläche auf (Abb. A5 und Tab. A11, Anhang). Die untersuchten Partikel liegen aufgrund des Aspektverhältnis formanisotrop vor und lassen sich daher besser mit zylinderförmigen Partikeln beschreiben. Dies kann jedoch zu größeren gemessenen Oberflächen führen, als für sphärische Partikel theoretisch zu erwarten sind. Bei einem Partikeldurchmesser von 26 nm beträgt die theoretische spezifische Oberfläche für formisotrope Partikel  $51 \text{ m}^2/\text{g}$  und für formanisotrope Partikel ( $\text{AR}_{110/003} = 3$ )  $68 \text{ m}^2/\text{g}$ . Der gemessene Wert liegt bei  $58 \text{ m}^2/\text{g}$  und somit hat auch hier die Partikelmorphologie einen größeren Einfluss auf die gemessene spezifische Oberfläche als die Partikelagglomeration.

### 4.6 Zusammenfassung der Eigenschaften von hydrothermal nachbehandeltem CoOOH-O<sub>2</sub>

Durch Oxidation mit Luftsauerstoff und anschließender hydrothermalen Nachbehandlung bei Temperaturen von 80 °C, 100 °C und 120 °C sind CoOOH-Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 12-31 nm realisierbar. Die erhaltenen Partikel sind weiterhin formanisotrop mit einem kleineren Aspektverhältnis als die unbehandelten Proben. Bei der hydrothermalen Nachbehandlung nehmen die Gitterparameter ab und nähern sich dem berichteten Wert<sup>[62]</sup> an. Die Differenz vom Erwartungswert<sup>[62]</sup> ist wie bei den unbehandelten Proben in c-Richtung stärker ausgeprägt, was auf eine stärker ausgeprägte Fehlordnung entlang dieser Richtung hindeutet. Die Anzeichen für Fehlordnung wie z. B. der als Schulter am (101)-Reflex bei kleinerem Beugungswinkel auftretenden symmetrieverbotenen Reflex bleiben bei der hydrothermalen Nachbehandlung erhalten.

Die doppelt logarithmische Auftragung des Aspektverhältnisses in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser korreliert mit dem reziproken Partikeldurchmesser und liefert eine Gerade mit der Steigung  $\sim -1$ . Dieselbe qualitative Abhängigkeit wird bei der spezifischen Oberfläche einer Kugel oder eines Würfels gefunden. Daher handelt es sich bei der Partikelvergrößerung um einen oberflächenbestimmten Effekt. Zu Beginn ist an den Wachstumsisothermen eine rasche Zunahme des Partikeldurchmessers zu erkennen, die in Abhängigkeit von der Temperatur innerhalb von 2 bis 4 Stunden in eine Sättigung übergeht. Nach 24 h werden bei allen hydrothermal nachbehandelten Proben unabhängig von der Temperatur ähnliche mittlere Partikeldurchmesser gefunden. Die hohen Wachstumsexponenten ( $n = 10-29$ ) können mit keinem bekannten Wachstumsgesetz beschrieben werden.

Im IR-Spektrum ist mit zunehmendem Partikeldurchmesser eine bathochrome Verschiebung der Metall-Sauerstoff-Bande zu beobachten.

Ein weitere Auffälligkeit ist die stärkere Ausprägung der OH-O-Valenzschwingung.

Mit zunehmendem  $\langle d_{110,003} \rangle$  ist ein Anstieg der gemessenen Dichte verbunden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen eine mit zunehmendem Partikeldurchmesser verbundene Zunahme des Cobalt/Wasserstoff-Verhältnisses und die daraus resultierende Annäherung an das für ideales CoOOH theoretisch zu erwartende Verhältnis von 1. Die Zunahme des Partikeldurchmessers und die damit verbundene Reduzierung der Gitterstörungen korreliert mit einer Verschiebung der Zersetzungstemperatur (323-342 °C) zu höheren Werten und einer gleichzeitigen Abnahme der Exzessmasse ( $\sim 1\%$ ). Die im Vergleich zum Literaturwert verringerte Dichte, der elementaranalytisch bestimmte erhöhte Wasserstoffgehalt und die thermogravimetrisch ermittelte Exzessmasse ( $\sim 1\%$ ) können mit der erhöhten Reaktivität von Nanopartikeln und der damit einhergehenden Adsorption kleiner Moleküle (z. B. H<sub>2</sub>O) an der Oberfläche erklärt werden.

Magnetische Messungen liefern auch für die nachbehandelten Proben ein schwaches paramagnetisches Moment von 0,409(3)  $\mu_B$  pro Formeleinheit CoOOH, was einem Co<sup>2+</sup>-Gehalt von 1,1 % entspricht. Das EPR-Spektrum liefert einen Beleg für unvollständig oxidiertes Co<sup>2+</sup> als Ursache für das magnetische Moment. Die hydrothermale Nachbehandlung in verdünnter Salpetersäure führt zu einer deutlichen Abnahme des magnetischen Moments von 0,484(2) auf 0,1149(5)  $\mu_B$ . Aufgrund der ähnlichen Steigung weisen die beiden untersuchten Proben einen nahezu gleichen temperatu-



runabhängigen Anteil auf. Es wird kein Zusammenhang zwischen Partikeldurchmesser und dem paramagnetischen Beitrag festgestellt. Aufgrund des größeren Anteils von  $\chi_{\text{tip}}$  am effektiven magnetischen Moment ist bei der nachbehandelten Probe eine stärkere Krümmung in der Auftragung der reziproken Suszeptibilität zu beobachten.

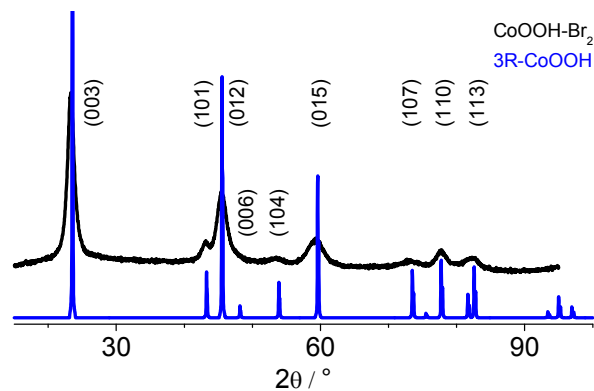
Erwartungsgemäß nimmt die mit Hilfe des BET-Modells bestimmte spezifische Oberfläche mit zunehmendem Partikeldurchmesser von  $\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$  auf etwa  $37\text{-}60 \text{ m}^2/\text{g}$  ab. Für die Porosität wird in Abhängigkeit von  $\langle d_{110,003} \rangle$  eine Abnahme von  $\sim 55 \%$  auf  $29\text{-}44 \%$  ermittelt. Die ermittelten Porenweiten sind größer als die Partikeldurchmesser und deuten auf durch Agglomeration entstandene interpartikuläre Poren hin. Die Auswertung des t-Plots liefert aufgrund des linearen Verlaufs keine Hinweise auf Mikroporen.

## 4.7 nc-Cobaltoxidhydroxid mittels Oxidation mit Brom

Um den Einfluss der Synthesebedingungen auf die Eigenschaften von nc-CoOOH zu untersuchen, wurden verschiedene Herstellungsrouten durchgeführt. Bei der folgenden Route wird nc-CoOOH durch Fällung eines Co(II)-Acetats in basischer Lösung als  $\text{Co}(\text{OH})_2$  und anschließender Oxidation mit Brom bei Raumtemperatur hergestellt (Gl. 43, S. 42 und Gl. 45, S. 42).

### 4.7.1 Strukturelle Charakterisierung

Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{CoOOH-Br}_2$  wurden aufgenommen, um Kenntnis über den Partikeldurchmesser, die Phasenreinheit, die Formisotropie und die strukturellen Besonderheiten zu erhalten. Ein für diese Synthese typisches Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abb. 55 wiedergegeben. Die röntgenographische Phasenreinheit des auf diese Weise hergestellten Cobaltoxidhydroxid belegt der in Abb. 55 (blau) dargestellte Vergleich mit dem Referenzdiffraktogramm der 3R-Modifikation. Die nach 24 h erhaltenen Proben variieren in ihrem mittleren Partikeldurchmesser von 6 bis 9 nm mit einer durchschnittlichen Durchmesser von 7,9(7) nm (Mittelwert aus 23 Proben, Tab. A12, Anhang). Im Gegensatz zur Oxidation mit Luftsauerstoff werden bei dieser Synthese formisotrope Partikel mit einem durchschnittlichen Aspektverhältnis  $\text{AR}_{110/003}$  von 1,0(1) gefunden. Verglichen mit der Luftsauerstoffoxidation werden deutlich geringere mittlere Partikeldurchmesser erhalten ( $\text{Br}_2$ : 6-9 nm,  $\text{O}_2$ : 12-18 nm).

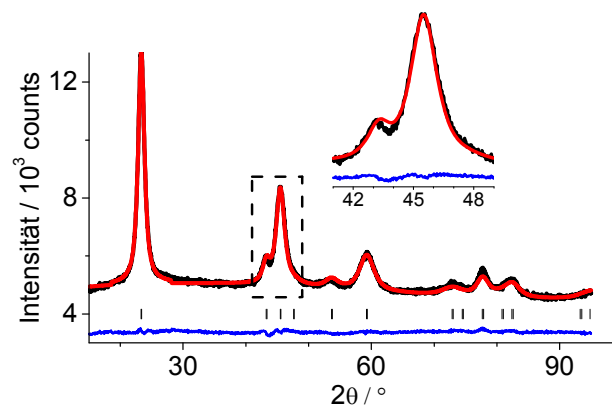


**Abbildung 55:** Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{CoOOH-Br}_2$  (schwarz) und Referenzdiffraktogramm der 3R-Modifikation<sup>[62]</sup> (blau) ( $\text{Co K}\alpha$  15-95°  $2\theta$ ).

In Abb. 56 ist die Reflexprofilanpassung beispielhaft für eine Probe  $\text{CoOOH-Br}_2$  gezeigt. Diese Probe weist einen mittleren Partikeldurchmesser von 9 nm mit einem Aspektverhältnis  $\text{AR}_{110/003}$  von ungefähr 1 auf. Aus der RIETVELD-Reflexprofilanpassung werden für die untersuchte Probe Gitterparameter von  $a = 2,8555(6)$  Å bzw.  $c = 13,318(7)$  Å bestimmt, welche in Tab. 18 mit denen von unbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$ , der 3R-Modifikation<sup>[62]</sup> und von  $\text{Co}(\text{OH})_2$ <sup>[109]</sup> verglichen werden. Es wird eine Abweichung von 0,45 pm für  $a$  und 16,8 pm für  $c$  erhalten. Dieser Befund ist ein Indiz für eine entlang der  $c$ -Richtung stärker ausgeprägten Fehlordnung. Im Gegensatz zur Oxidation mit  $\text{O}_2$  ist die Differenz der gemessenen im Vergleich zu den berichteten Gitterparameter<sup>[62]</sup> größer und der als Schulter am (101)-Reflex bei kleinerem Beugungswinkel auftretende symmetrieverbotene Reflex ist nicht vorhanden (Abb. 56). Die Reproduzierbarkeit dieser Ergebnisse und die

#### 4.7.1 Strukturelle Charakterisierung

Gütefaktoren der Reflexprofilanpassung sind im Anhang wiedergegeben (Abb. A6 und Tab. A13, Anhang).



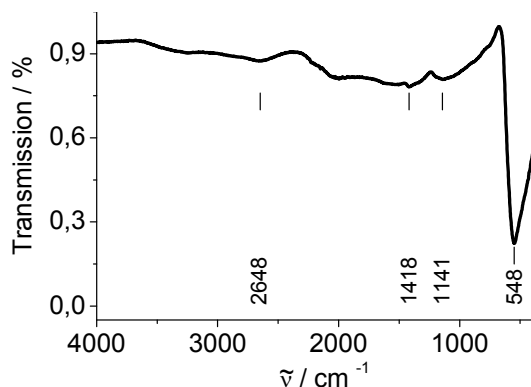
**Abbildung 56:** Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{CoOOH-Br}_2$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 9 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 1,2$ , schwarz) mit RIETVELD-Anpassung ( $a = 2,8555(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,318(7) \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{wp}} = 1,37 \%$ , rot), Differenzplot (blau) und Kennzeichnung der BRAGG-Positionen (Striche) ( $\text{Co K}\alpha$   $15\text{-}95^\circ 2\theta$ ).

**Tabelle 18:** Gitterparameter von  $\text{CoOOH-Br}_2$  im Vergleich zu  $\text{CoOOH-O}_2$ ,  $3\text{R-CoOOH}^{[62]}$  und  $\text{Co(OH)}_2^{[109]}$ .

	$\text{CoOOH-Br}_2$	$\text{CoOOH-O}_2$	$3\text{R-CoOOH}^{[62]}$	$\text{Co(OH)}_2^{[109]}$
$a / \text{\AA}$	2,8555(6)	2,8533(3)	2,851(1)	3,186(1)
$c / \text{\AA}$	13,318(7)	13,166(5)	13,150(5)	4,653(1)

#### 4.7.2 Infrarotspektroskopie

Um mögliche synthesebedingte Unterschiede feststellen zu können bzw. um amorphe Verunreinigungen oder zusätzliches  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{Co(OH)}_2$  auszuschließen, wurden IR-Spektren von  $\text{CoOOH-Br}_2$  aufgenommen. Ein typisches IR-Spektrum von  $\text{CoOOH-Br}_2$  ist in Abb. 57 dargestellt.



**Tabelle 19:** IR-Banden von  $\text{CoOOH-Br}_2$  ( $\langle d_{110,003} \rangle = 7 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 1$ ;  $a = 2,8573(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,32(1) \text{ \AA}$ ) im Vergleich mit  $\text{CoOOH-O}_2$  ( $\langle d_{110,003} \rangle = 13 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 3,6$ ;  $a = 2,8549(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,21(1) \text{ \AA}$ ) und  $\text{CoOOH}^{[62]}$ .

	$\text{CoOOH-Br}_2$	$\text{CoOOH-O}_2$	$\text{CoOOH}^{[62]}$
$\nu_{\text{Co-O}} / \text{cm}^{-1}$	548	563	578
$\delta_{\text{OH}} / \text{cm}^{-1}$	-	1215	1221
$\delta_{\text{OH}} / \text{cm}^{-1}$	-	-	-
$\nu_{\text{OH}} / \text{cm}^{-1}$	-	-	1800
$\nu_{\text{OH}} / \text{cm}^{-1}$	-	3411	3440

**Abbildung 57:** Exemplarisches IR-Spektrum von  $\text{CoOOH-Br}_2$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 7 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 1$ ;  $a = 2,8573(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,32(1) \text{ \AA}$ ).

## 4.7.2 Infrarotspektroskopie

Das Spektrum liefert keine Hinweise auf amorphe Verunreinigungen (z. B. H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, Acetat) oder die Anwesenheit anderer Cobalt-Verbindungen (z. B. Co(OH)<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Des Weiteren ist eine Rotverschiebung der Metall-Sauerstoff-Bande gegenüber CoOOH-O<sub>2</sub> bzw. dem berichteten Spektrum<sup>[62]</sup> feststellbar (Tab. 19).

## 4.7.3 Dichtemessungen

Um die Auswirkungen der Oxidation mit Brom auf die Dichte zu untersuchen, wurden die pyknometrische Dichten von CoOOH-Br<sub>2</sub> bestimmt. Aus 12 Präparaten wird eine durchschnittliche pyknometrische Dichte von 4,4(2) g/cm<sup>3</sup> ermittelt. Dies entspricht einer Abweichung von 11 % gegenüber der röntgenographischen Dichte<sup>[62]</sup> ( $\rho_{\text{RPD}} = 4,95 \text{ g/cm}^3$ ). Mögliche Ursachen dieser verringerten Dichte sind wie bei CoOOH-O<sub>2</sub> die Oberflächenabsorption kleiner Moleküle aufgrund der höheren Reaktivität von Nanopartikeln gegenüber *bulk*-Material bzw. die Einlagerung von Anionen in die Zwischenschichten. Die Zusammenfassung der einzelnen Dichtemessungen befindet sich im Anhang (Tab. A14).

## 4.7.4 Elementaranalysen

Um den Einfluss der Brom-Oxidation auf die Zusammensetzung sowie mögliche Verunreinigungen festzustellen, wurden an ausgewählten Proben elementaranalytische Untersuchungen durchgeführt. Die aus den Ergebnissen der Elementaranalyse ermittelten Zusammensetzungen für fünf Proben CoOOH-Br<sub>2</sub> werden in Tab. 20 zusammengefasst.

**Tabelle 20:** Elementaranalytisch bestimmter Co-, H- und Br-Massenanteil von CoOOH-Br<sub>2</sub> und die sich daraus ergebende Zusammensetzung im Vergleich mit reinem CoOOH.

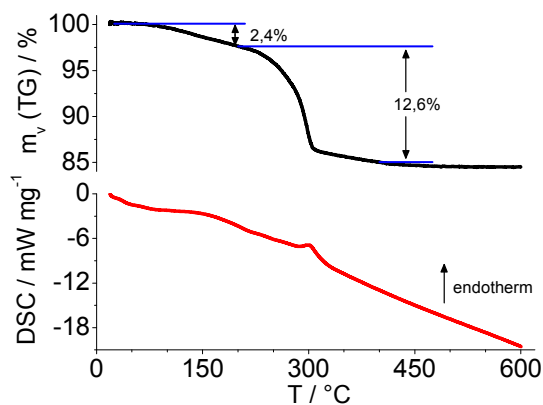
	CoOOH	CoOOH-Br <sub>2</sub>	CoOOH-Br <sub>2</sub>	CoOOH-Br <sub>2</sub>	CoOOH-Br <sub>2</sub>	CoOOH-Br <sub>2</sub>
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	-	6	7	8	8	9
w(Co) / %	64,1	61,2	59,1	61,6	61,1	60,5
w(O) <sup>[a]</sup> / %	34,8	36,7	39,3	36,4	37	38
w(H) / %	1,1	1,6	1,4	1,5	1,5	1,5
w(Br) / %	-	0,5	0,2	0	0,4	0
Zusammensetzung	CoOOH	CoO <sub>0,67</sub> OH <sub>1,54</sub>	CoO <sub>1,05</sub> OH <sub>1,40</sub>	CoO <sub>0,74</sub> OH <sub>1,43</sub>	CoO <sub>0,78</sub> OH <sub>1,45</sub>	CoO <sub>0,85</sub> OH <sub>1,46</sub>

[a]: w(O) berechnet aus der prozentualen Gesamtmasse (100 %) abzüglich der relativen Massenanteile an w(Co), w(H) und w(Br).

Im Vergleich zu den für CoOOH theoretisch zu erwartenden Werten wird, wie bei der Oxidation mit Luftsauerstoff (Tab. 4, S. 48), ein erhöhter Sauerstoff- bzw. Wasserstoffgehalt ermittelt. Das bestimmte Cobalt/Wasserstoff- bzw. -/Hydroxid-Verhältnis ist kleiner als 1 und liefert einen Hinweis auf einen erhöhten H-Gehalt in den untersuchten Proben. Wie bei CoOOH-O<sub>2</sub> erwähnt wurde, können zusätzliche Wasserstoffatome zu einer Störung des Wasserstoffbrückensystems führen oder als Wasser interkaliert oder an der Oberfläche adsorbiert vorliegen. Bei allen untersuchten Proben wird ein geringer Massenanteil Brom detektiert, welches an der Oberfläche adsorbiert oder in den Zwischenschichten interkaliert vorliegen kann.

## 4.7.5 Dynamische Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie

Wie in Kap. 4.7.1 gezeigt, werden für CoOOH-Br<sub>2</sub> gegenüber CoOOH-O<sub>2</sub> deutlich kleinere Partikeldurchmesser erhalten. Um den Einfluss dieser kleineren Partikel auf die Zersetzungstemperatur und die Exzessmasse zu untersuchen, wurde an CoOOH-Br<sub>2</sub> gekoppelte TG/DSC-Messungen aufgenommen. In Abb. 58 ist exemplarisch ein Thermogramm von CoOOH-Br<sub>2</sub> dargestellt. Wie im Fall der mit Luftsauerstoff oxidierten Probe erfolgt die Zersetzung zu Cobaltoxidspinell in zwei ineinander übergehenden Stufen (Abb. 58 oben). In Tab. 21 sind die Messwerte der Exzessmasse, des Massenverlusts für die Zersetzung und die Zersetzungstemperatur aufgelistet.



**Tabelle 21:** Zersetzungstemperatur  $T_z$ , Exzessmasse  $m_{\text{Ex}}$  und Massenverlust  $m_v$  bei der thermischen Zersetzung von CoOOH-Br<sub>2</sub> (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 7$  nm,  $AR_{110/003} = 1$ ;  $a = 2,8573(9)$  Å,  $c = 13,32(1)$  Å).

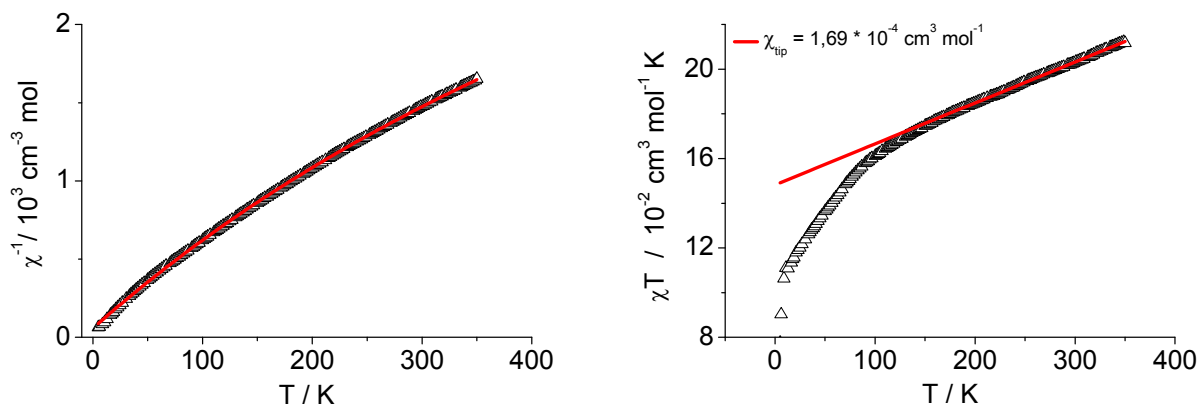
	CoOOH-Br <sub>2</sub>
$T_z / ^\circ\text{C}$	299
$m_{\text{Ex}} (\text{RT}-200 ^\circ\text{C}) / \%$	2,4
$m_v (\text{TG}) (200-400 ^\circ\text{C}) / \%$	12,6

**Abbildung 58:** TG- (oben) und DSC-Kurve (unten) von CoOOH-Br<sub>2</sub> (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 7$  nm,  $AR_{110/003} = 1$ ;  $a = 2,8573(9)$  Å,  $c = 13,32(1)$  Å) (O<sub>2</sub>, RT-600 °C, 10 K/min).

Die erste Stufe (RT-200 °C) liefert einen Massenverlust von 2,4 % und kann, wie im Massenspektrum gezeigt (Abb. A7, Anhang), der Desorption von oberflächenadsorbiertem Wasser zugeordnet werden. Die entropiegetriebene, endotherme Zersetzung ist durch die zweite Stufe (200-400 °C) definiert. Die gefundene Zersetzungstemperatur beträgt 299 °C. Für die zweite Stufe wird ein Massenverlust von 12,6 % detektiert, was in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden Massenverlust ist. Massenspektrometrisch wird für die Zersetzung zu Cobaltoxidspinell neben den erwarteten Signalen für Sauerstoff ( $m/z = 32$ ) und Wasser ( $m/z = 18$ ) auch CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ) detektiert. Die ermittelte Zersetzungstemperatur ist gegenüber der mit Sauerstoff oxidierten Probe verringert (Tab. 5, S. 49 und Tab. 21). Dieser Befund kann durch die erhöhte Reaktivität aufgrund der geringeren mittleren Partikelgröße und der damit verbundenen theoretisch zu erwartenden größeren Oberfläche von CoOOH-Br<sub>2</sub> erklärt werden. Beide Proben (CoOOH-O<sub>2</sub> und CoOOH-Br<sub>2</sub>) weisen einen ähnlichen Exzessmassenanteil auf. Dieses Ergebnis kann durch das vergleichbare Cobalt/Wasserstoff- (bzw. -/Hydroxid)-Verhältnis belegt werden (Tab. 4, S. 48 und Tab. 20). Im Anhang (Tab. A15) sind die Messdaten weiterer gleich hergestellter Proben zusammengefasst. Die ermittelten Zersetzungstemperaturen liegen zwischen 293-303 °C und die Exzessmassen zwischen 2,1-4,3 %. Der Vergleich verdeutlicht die Korrelation zwischen größeren mittleren Partikeldurchmesser und der damit einhergehenden höheren Zersetzungstemperatur.

## 4.7.6 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen

Um das magnetische Verhalten von  $\text{CoOOH-Br}_2$  zu untersuchen und einen möglichen Zusammenhang zwischen Partikeldurchmesser und dem berechneten  $\text{Co}^{2+}$ -Gehalt zu ermitteln, wurden magnetische Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt. Die magnetischen Kenngrößen lassen sich mittels modifizierter CURIE-WEISS-Anpassung aus der Auftragung der reziproken Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur bestimmen (Abb. 59 links). Der lineare Teil der Kurve, die durch Auftragung von  $\chi T$  in Abhängigkeit der Temperatur erhalten wird, lässt sich mit einem temperaturunabhängigen paramagnetischen VAN VLECK-Beitrag  $\chi_{\text{tip}}$  erklären (Abb. 59 rechts). Der in dieser Auftragung bei tiefen Temperaturen beobachtete Knick könnte durch eine zusätzliche schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen verursacht werden. Der Ursprung dieses temperaturunabhängigen VAN VLECK-Paramagnetismus wurde bereits beim magnetischen Verhalten von  $\text{CoOOH-O}_2$  (Kap. 4.3, S. 50) diskutiert. Das aus der magnetischen Suszeptibilitätsmessung ermittelte effektive magnetische Moment, der daraus berechnete  $\text{Co}^{2+}$ -Anteil, der temperaturunabhängige Anteil  $\chi_{\text{tip}}$  sowie die CURIE-WEISS-Temperatur  $\Theta_{\text{CW}}$  sind in Tab. 22 zusammengefasst.



**Abbildung 59:** Links: Auftragung der reziproken Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur von  $\text{CoOOH-Br}_2$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 6$  nm,  $\text{AR}_{110/003} = 0,9$ ;  $a = 2,8554(6)$  Å,  $c = 13,301(6)$  Å) mit CURIE-WEISS-Anpassung (rot) (zfc-Messung, 5000 Oe, ab 5 K). Rechts: Auftragung der zugehörigen  $\chi T$ -Kurve in Abhängigkeit der Temperatur mit rot gekennzeichneten  $\chi_{\text{tip}}$ .

**Tabelle 22:** Aus der gemessenen reziproken Suszeptibilität auf Grundlage einer modifizierten CURIE-WEISS-Anpassung berechnete magnetische Kenngrößen von  $\text{CoOOH-Br}_2$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 6$  nm,  $\text{AR}_{110/003} = 0,9$ ;  $a = 2,8554(6)$  Å,  $c = 13,301(6)$  Å).

CoOOH-Br <sub>2</sub>	
$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}}$	1,121(3)
$n(\text{Co}^{2+}) / \%$	8,4
$\Theta_{\text{CW}} / \text{K}$	-9,0(3)
$\chi_{\text{tip}} / 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	1,692(2)

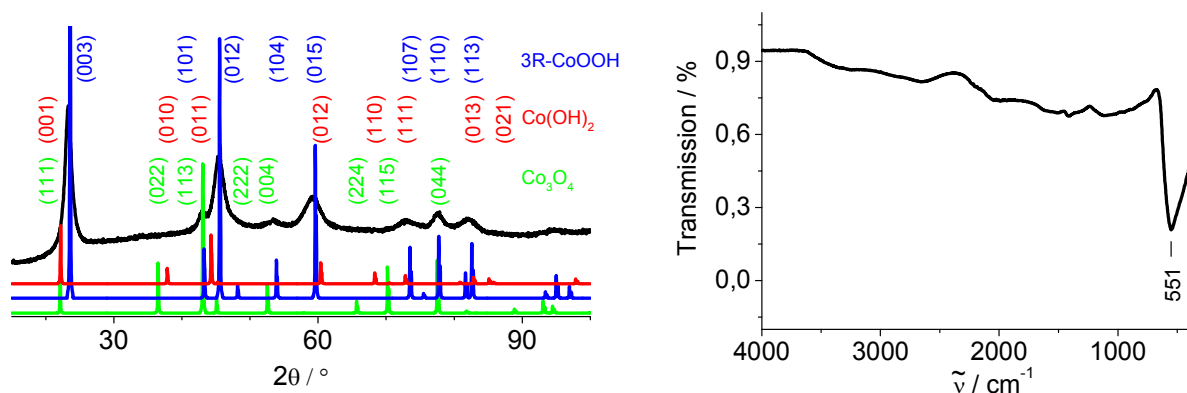
Die Anpassung liefert ein effektives magnetisches Moment von  $1,121(3) \mu_{\text{B}}$  pro Formeleinheit  $\text{CoOOH}$ , anhand dessen sich mit Hilfe des spin-only-Werts für  $\text{Co(II)}$  ( $3,87 \mu_{\text{B}}$  für  $S = 3/2$ ) ein  $\text{Co}^{2+}$ -Gehalt von 8,4 % berechnen lässt. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist in Tab. A16, Anhang

#### 4.7.6 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen

an verschiedenen, gleich hergestellten Proben gezeigt. Im Gegensatz zur Oxidation mit Luftsauerstoff (1,2-1,6 %; Tab. A7, Anhang) wird für  $\text{CoOOH-Br}_2$  ein deutlich höherer  $\text{Co}^{2+}$ -Gehalt bestimmt (5,9-8,4 %, Tab. A16, Anhang). Eine mögliche Erklärung für dieses Ergebnis ist die höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei der Oxidation mit Brom. Dadurch kann noch unvollständig oxidiertes  $\text{Co(II)}$  in das Kristallgitter eingebaut werden und damit nicht für eine weitere Oxidation zugänglich sein. Wie bei der Oxidation mit Sauerstoff ist die Störung des linearen Wasserstoffbrückensystems durch eine Substitution von  $\text{O}^{2-}$  durch  $\text{OH}^-$  eine Möglichkeit, die Ladungsneutralität zu gewährleisten.

Der Vergleich der berichteten Diffraktogramme von  $3\text{R-CoOOH}^{[62]}$ , Cobaltoxidspinell<sup>[165]</sup> und Cobalt(II)-hydroxid<sup>[109]</sup> liefert aufgrund des Fehlens charakteristischer  $\text{Co(OH)}_2$ - ((010), (110), (021)) bzw.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Reflexe ((022), (224), (115)) in Bereichen, in denen keine Reflexe von  $\text{CoOOH}$  auftreten, keinen Anhaltspunkt auf  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bzw. unvollständig oxidiertes  $\text{Co(OH)}_2$  als Ursache des gemessenen magnetischen Moments (Abb. 60 links).

Dieser Befund wird durch das zugehörige IR-Spektrum bestätigt, da keine  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bzw.  $\text{Co(OH)}_2$  zuzuordnenden Banden erkennbar sind (Abb. 60 rechts).



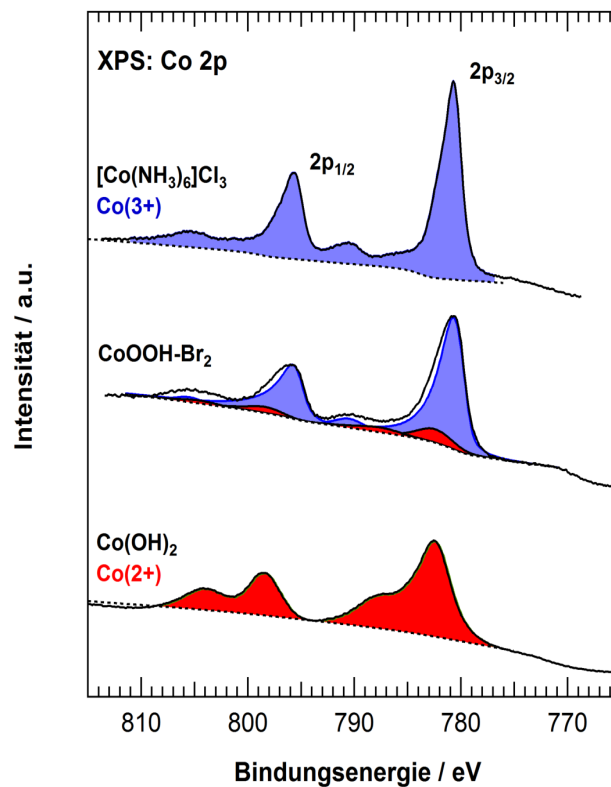
**Abbildung 60:** Links: Vergleich des Röntgendiffraktogramms von  $\text{CoOOH-Br}_2$  ( $\langle d_{110,003} \rangle = 6 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 0,9$ ;  $a = 2,8554(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,301(6) \text{ \AA}$ ) mit den berichteten Diffraktogrammen von  $3\text{R-CoOOH}^{[62]}$  (blau),  $\text{Co}_3\text{O}_4^{[165]}$  (grün) und  $\text{Co(OH)}_2^{[109]}$  (rot) ( $\text{Co K}\alpha$  15-95  $^\circ 2\theta$ ). Rechts: IR-Spektrum von  $\text{CoOOH-Br}_2$  mit eingetragener M-O Bande.

#### 4.7.7 XP- und NEXAFS-Spektroskopie

Um Aufschluss über die elektronische Struktur des Cobalts und seine chemische Umgebung zu erhalten, wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Gottfried von M. SCHMID und B. KLEIN XP- und NEXAFS-Spektren aufgenommen. Ein im Energiebereich von 1387-1 eV aufgenommenes Übersichtsspektrum befindet sich im Anhang (Abb. A8). In diesem sind drei Hauptpeaks für Co 2p, O 1s und C 1s erkennbar, weshalb andere metallische oder anorganische Verunreinigungen ausgeschlossen werden können. Der Kohlenstoff-Peak kann durch adsorbiertes  $\text{CO}_2$  oder noch vorhandenes Acetat erklärt werden. Die Untersuchung der Co 2p<sub>3/2</sub> und 2p<sub>1/2</sub> Kernniveaus im Energiebereich zwischen 770 eV und 810 eV ermöglicht die Bestimmung der Oxidationsstufe der Cobaltatome, vor allem in den oberflächennahen Gebieten (Abb. 61).  $\text{Co}^{2+}$ - bzw.  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen zeigen aufgrund ihrer unterschiedlichen Elektronenkonfiguration verschiedene spektrale Fingerabdrücke im jeweiligen 2p-Photoelektronensignal. Im Gegensatz zum dreiwertigen Cobalt mit relativ

#### 4.7.7 XP- und NEXAFS-Spektroskopie

schmalen  $2p_{3/2}$ - und  $2p_{1/2}$ -Linien und kleinen Satelliten weist zweiwertiges Cobalt üblicherweise breite  $2p_{3/2}$ - und  $2p_{1/2}$ -Linien begleitet von intensiven Satelliten auf.<sup>[170]</sup> Das komplexe Co(II)-Spektrum wird von ungepaarten Elektronen in den d-Unterschalen verursacht, die sich nach der Photoionisation an *final-state* Kopplungseffekten mit den Löchern in der 2p-Subvalenzschale beteiligen.<sup>[171]–[174]</sup> Da es sich bei der XPS um eine quantitative Methode handelt, ist es prinzipiell möglich, den  $\text{Co}^{2+}$ - bzw.  $\text{Co}^{3+}$ -Anteil durch *least square*-Anpassung aus dem Messsignal zu ermitteln. XP-Spektren von  $\text{Co}(\text{OH})_2$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  wurden zu diesem Zweck als Vergleichsspektren für reine Co(II)- bzw. Co(III)-Verbindungen mit oktaedrischer Koordination des Metallatoms aufgenommen (Abb. 61 oben und unten).



**Abbildung 61:** XP-Spektren der Co 2 p Region von  $\text{CoOOH-Br}_2$  (Mitte,  $\langle d_{110,003} \rangle = 7 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 1$ ;  $a = 2,8573(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,32(1) \text{ \AA}$ ),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (oben) und  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (unten) gemessen mit Al  $K\alpha$ -Strahlung. Mit zugehöriger Anpassung für  $\text{Co}^{2+}$  (rot) und  $\text{Co}^{3+}$  (blau).

Ein Vergleich mit den Referenzspektren von reinen Co(II)- und Co(III)-Verbindungen bestätigt unvollständig oxidiertes  $\text{Co}^{2+}$  als Ursache des ermittelten magnetischen Moments. Mittels *least square*-Anpassung wird für die untersuchte Probe  $\text{CoOOH-Br}_2$  ein Co(II)-Anteil von 12 % berechnet. Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie handelt es sich um eine oberflächensensitive Technik, deshalb muss der ermittelte  $\text{Co}^{2+}$ -Anteil nicht dem durchschnittlichen  $\text{Co}^{2+}$ -Anteil in der Volumenphase entsprechen. Zweiwertiges Cobalt könnte an der Oberfläche angereichert vorliegen, während die Volumenphase frei von  $\text{Co}^{2+}$  sein könnte. Aufgrund dessen ist eine komplementäre Methode erforderlich, die eine Unterscheidung zwischen einer Oberflächenanreicherung bzw. einer homogenen Verteilung der  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen ermöglicht.



#### 4.7.7 XP- und NEXAFS-Spektroskopie

---

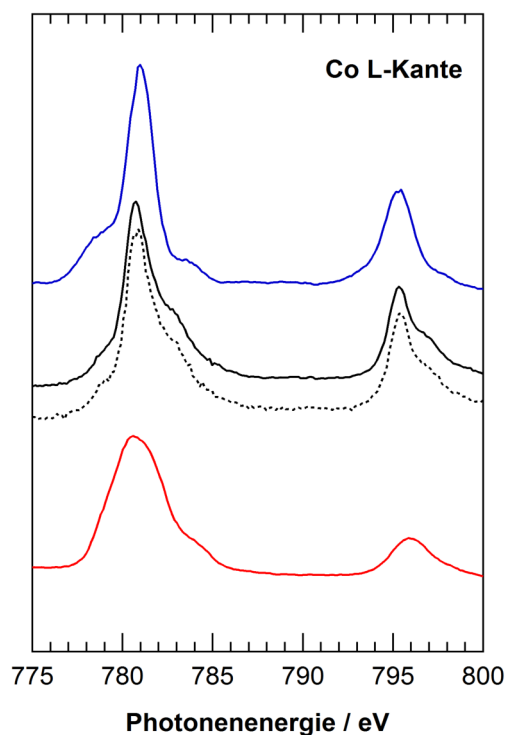
Verschiedene publizierte XP-Spektren von CoOOH zeigen eine ähnliche Signatur wie das in Abb. 61 (Mitte) dargestellte.<sup>[23],[29],[175]</sup> Den Autoren zufolge handelt es sich dabei um Spektren von reinen Co<sup>3+</sup>-Verbindungen.<sup>[23],[29],[175]</sup> Dieser Befund steht jedoch im Widerspruch mit den Ergebnissen von MCINTYRE *et al.*<sup>[176]</sup>, nach denen sich Co<sup>3+</sup>- von Co<sup>2+</sup>-Verbindungen durch die Abwesenheit von *shake-up* Satelliten auszeichnen. Nach YANG *et al.*<sup>[29]</sup> korreliert ein Anstieg der Bindungsenergie mit einer Zunahme der Oxidationsstufe. Aufgrund dieser Schlussfolgerung wird für das untersuchte Cobaltoxidhydroxid eine Valenz von +3 angenommen. Das Spektrum weist im Energiebereich von etwa 790 eV einen breiten Satellit auf, der nach MCINTYRE *et al.*<sup>[176]</sup> Co<sup>2+</sup> zugeschrieben werden kann. GUO *et al.*<sup>[23]</sup> ordnen die Peaks bei ungefähr 781 eV und 797 eV drei- bzw. vierwertigem Cobalt zu. Diese Annahme trifft nicht zu, da es sich bei dem höherenergetischen Peak um das Co 2p<sub>½</sub>-Photoelektronensignal handelt. Zusätzlich wird zweiwertiges Cobalt aufgrund der fehlenden Satelliten zwischen 785 eV und 788 eV ausgeschlossen. In diesem Bereich sind jedoch Satelliten erkennbar, weshalb die Schlussfolgerung nicht zutrifft.

Es wurden NEXAFS-Spektren im Energiebereich der Cobalt L-Kante aufgenommen, um zwischen einer Anreicherung von Co<sup>2+</sup>-Ionen an der Oberfläche und einer homogenen Verteilung differenzieren zu können. Dies kann durch Untersuchung der im *total yield*- (volumensensitiv, alle Elektronen werden detektiert) bzw. *partial yield*-Modus (oberflächensensitiv, nur schnelle AUGER-Elektronen werden detektiert) gemessenen NEXAFS-Spektren realisiert werden (Abb. 62 Mitte). Zur Aufklärung der Oberflächen- bzw. Volumenphasenzusammensetzung wurden die *total yield*- und *partial yield*-Spektren der untersuchten Probe getrennt aufgenommen. Um oberflächensensitive Bedingungen zu gewährleisten, wurde am Elektronenausbeutedetektor eine Gegenspannung von 150 eV angelegt. Dadurch tragen nur Sekundärelektronen mit einer kinetischen Energie zwischen 150 eV und 770 eV (kinetische Energie einer Co 3LVV AUGER-Anregung ohne Energieverlust) zum Messsignal bei. In diesem Energiebereich variiert die Austrittstiefe zwischen ~ 0,5 nm (150 eV) und ~ 1,5 nm (770 eV)<sup>[177]</sup> und die Oberfläche der Nanokristalle ( $\langle d_{110,003} \rangle = 7$  nm) sollte im Gegensatz zur *total yield*-Messung einen höheren Beitrag zum Signal aufweisen. Der NEXAFS-Detektor unterscheidet nicht zwischen elastisch und inelastisch streuenden Elektronen. Solange ihre Energie hoch genug ist, um die Gegenspannung zu überwinden, kann die tatsächliche Austrittstiefe demzufolge abweichen. Im Vergleich dazu lassen sich bei der *total yield*-Messung auch langsame Sekundärelektronen mit großen Austrittstiefen von mehr als 100 nm (unterhalb 1 eV) detektieren.<sup>[177]</sup> Die aus dem *total yield*-Spektrum erhaltene Informationstiefe ist deutlich größer als der Partikeldurchmesser und liefert somit Informationen über die durchschnittliche Zusammensetzung der Partikel. Da beide Messungen identische Spektren aufweisen, liegt keine Oberflächenanreicherung vor und für die Co<sup>2+</sup>-Ionen kann eine homogene Verteilung innerhalb der Partikel angenommen werden. Der Beitrag des Co<sup>2+</sup>- zum Gesamt Co 2p-XPS Signal korreliert schlussfolgernd mit einer Co<sup>2+</sup>-Konzentration von 12 %.

Das Co<sup>2+</sup>-Signal zeigt keine individuellen Peaks, sondern führt nur zu einer Verbreiterung des Signals und einer geringfügigen Erhöhung der Satellitenintensität bei ~ 788 eV (Abb. 61). Die Unsicherheit dieses Ergebnisses sollte nicht vernachlässigt werden. Der Unterschied des durch XPS- (12 %) bzw. die magnetische Suszeptibilitätsmessung (8,1 %) erhaltenen Co<sup>2+</sup>-Gehalts liegt im Rahmen der Auswertegenauigkeit der Messmethoden, was die vorherigen Schlussfolgerungen bestä-

#### 4.7.7 XP- und NEXAFS-Spektroskopie

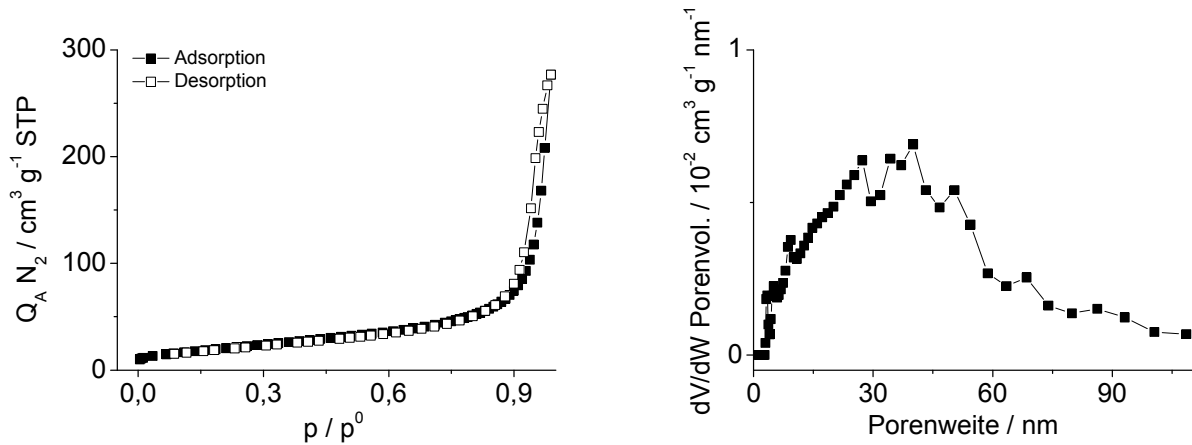
tigt. Der Vergleich des NEXAFS-Spektrums von  $\text{CoOOH-Br}_2$  mit denen von oktaedrisch koordiniertem  $\text{Co}^{2+}$  ( $\text{Co(OH)}_2$ ) bzw.  $\text{Co}^{3+}$  ( $[\text{Co(NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ) bietet eine weitere Möglichkeit die elektronische Struktur der Cobaltionen aufzuklären (Abb. 62). Die Auswertung zeigt für die untersuchte Probe nicht nur die Signatur einer reinen Cobalt(III)-Verbindung. Die charakteristische Schulter des  $\text{Co}^{3+}$ -Spektrums (Abb. 62 oben und DE GROOT *et al.*<sup>[178]</sup>), die ungefähr 2,5 eV unterhalb der Hauptlinie ( $\sim 779$  eV) liegt, ist im Spektrum der untersuchten Probe schwächer ausgeprägt, weshalb es sich wahrscheinlich nicht um eine reine Co(III)-Verbindung handelt. Es werden im NEXAFS-Spektrum keine weiteren direkten Hinweise auf zweiwertiges Cobalt gefunden, da die  $\text{Co}^{2+}$ -Signatur eher breit ist und eine starke Überlappung mit den bei der Co(III)-Verbindung beobachteten Merkmalen aufweist.



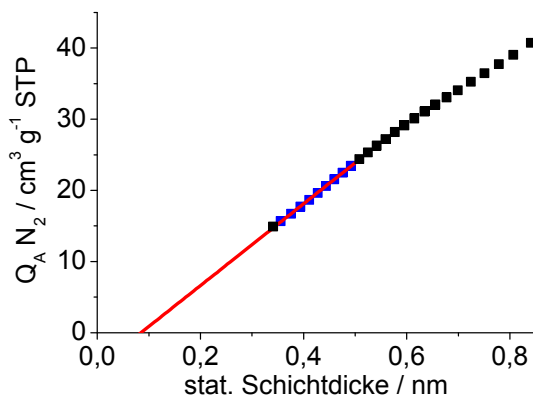
**Abbildung 62:** Röntgenabsorptionsspektren der Co L-Kante von  $\text{CoOOH-Br}_2$  (Mitte, *total yield*: durchgehende Linie, *partial yield*: gestrichelte Linie),  $[\text{Co(NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (oben) und  $\text{Co(OH)}_2$  (unten).

### 4.7.8 Sorptionsmessungen

Um die spezifische Oberfläche und die Porosität von nc-CoOOH-Br<sub>2</sub> zu bestimmen und um die aus der Formisotropie resultierende Unterschiede gegenüber CoOOH-O<sub>2</sub> zu verdeutlichen, wurden Sorptionsisotherme aufgenommen. In Abb. 63 ist exemplarisch die Sorptionsisotherme und die daraus resultierende Porengrößenverteilung für CoOOH-Br<sub>2</sub> dargestellt. Die aus dem BET-Modell bestimmte spezifische Oberfläche, das totale Porenvolumen und die Porosität einer ausgewählten Probe sind in Tab. 23 zusammengefasst.



**Abbildung 63:** Sorptionsisotherme (links) von CoOOH-Br<sub>2</sub> (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 6$  nm,  $AR_{110/003} = 0,9$ ;  $a = 2,8554(6)$  Å,  $c = 13,301(6)$  Å) und die daraus ermittelte DFT-Porengrößenverteilung (rechts).



**Abbildung 64:** t-Plot von CoOOH-Br<sub>2</sub> (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 6$  nm,  $AR_{110/003} = 0,9$ ;  $a = 2,8554(6)$  Å,  $c = 13,301(6)$  Å). Die lineare Anpassung (rot) erfolgt in einem Schichtdickenbereich von 0,35-0,5 nm (blaue Punkte).

**Tabelle 23:** Auf Grundlage des BET-Modells bestimmte spezifische Oberfläche  $S_{BET}$ , totales Porenvolumen  $V_p$  und Porosität  $\Phi$  von CoOOH-Br<sub>2</sub> (RT,  $a = 2,8554(6)$  Å,  $c = 13,301(6)$  Å).

CoOOH-Br <sub>2</sub>	
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	6
$AR_{110/003}$	0,9
$\rho_{pyk} / \text{g cm}^{-3}$	4,7(1)
$S_{BET} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	76,7(5)
$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,19
$\Phi / \%$	47,2

Die aus der Sorptionsmessung (Abb. 63 links) erhaltene Isotherme lässt sich nicht eindeutig einem einzelnen Typ zuordnen. Am besten gelingt die Beschreibung mit einer Mischung aus Typ II- und IV-Isotherme. Die in Abb. 63 rechts dargestellte Porengrößenverteilung zeigt Poren im mesoporösen (Porenweite zwischen 2-50 nm; Typ IV) als auch im makroporösen Bereich (Porenweite größer 50 nm; Typ II). Die breite Porengrößenverteilung liefert Porenweiten in der Größenordnung des Partikeldurchmessers und darüber hinaus. Dies deutet auf interpartikuläre Poren zwischen

#### 4.7.8 Sorptionsmessungen

---

den Partikeln hin, die bei der Agglomeratbildung entstehen. Die Isotherme liefert eine H3-Hysteresis. Diese ist typisch für blättchenartige Partikel mit schlitzförmigen Poren. Die Auswertung des t-Plots (Abb. 64) liefert keine Hinweise auf Mikroporen in der untersuchten Probe. Für identisch hergestellte Proben werden spezifische Oberflächen zwischen 77 und 90 m<sup>2</sup>/g sowie Porositäten von 45 bis 50 % bestimmt (Tab. A17, Anhang).

Auffällig ist die, trotz des kleineren Partikeldurchmessers deutlich geringere spezifische Oberfläche von CoOOH-Br<sub>2</sub> im Gegensatz zu CoOOH-O<sub>2</sub> (Br<sub>2</sub>:  $\langle d_{110,003} \rangle = 6$  nm,  $S_{\text{BET}} \sim 77$  m<sup>2</sup>/g, O<sub>2</sub>:  $\langle d_{110,003} \rangle = 18$  nm,  $S_{\text{BET}} \sim 100$  m<sup>2</sup>/g). Für diesen Befund sind mit der Partikelagglomeration, der Partikelmorphologie und der Belegung der zugänglichen Oberfläche durch Exzessmasse drei Ursachen denkbar. Aufgrund des vergleichbaren und geringen Anteils an Exzessmasse bei CoOOH-Br<sub>2</sub> bzw. CoOOH-O<sub>2</sub>, ist diese nicht für kleinere Oberfläche von CoOOH-Br<sub>2</sub> verantwortlich (Tab. A6 und Tab. A15, Anhang). Bei gleichem Volumen besitzen sphärische Partikel die geringste Oberfläche. Die Oxidation mit Brom liefert eher formisotrope Partikel mit einem Aspektverhältnis  $AR_{110/003}$  von ungefähr 1, während bei der Oxidation mit Luftsauerstoff formanisotrope Partikel ( $AR_{110/003} \sim 4$ ) erhalten werden (Abb. A5 und Tab. A11, Anhang). Für formisotropes CoOOH mit einem Durchmesser von 6 nm kann eine theoretische Oberfläche von 222 m<sup>2</sup>/g berechnet werden. Bei gleichem Partikeldurchmesser wird für formanisotropes Cobaltoxidhydroxid mit einem Aspektverhältnis von 4 eine theoretische Oberfläche von 321 m<sup>2</sup>/g ermittelt. Die berechnete theoretische Oberfläche von formisotropen CoOOH mit einem Partikeldurchmesser von 18 nm beträgt 74 m<sup>2</sup>/g, während für formanisotropes Cobaltoxidhydroxid ( $AR_{110/003} = 4$ ) mit gleichem Partikeldurchmesser eine theoretische Oberfläche von 107 m<sup>2</sup>/g bestimmt wird. Die zweite Ursache für die Abnahme der spezifischen Oberfläche ist die Agglomeratbildung, welche bei CoOOH-Br<sub>2</sub> stärker ausgeprägt ist. Der Grund hierfür ist die durch den kleineren Partikeldurchmesser bedingt höhere Reaktivität.

Der Vergleich bestätigt die Partikelagglomeration als Hauptursache für die ermittelte kleinere spezifische Oberfläche von CoOOH-Br<sub>2</sub>, da die gemessene Oberfläche deutlich kleiner ist als die für formisotropes CoOOH mit einem Partikeldurchmesser von 6 nm theoretisch zu erwartende Oberfläche. Die gemessene Oberfläche von CoOOH-O<sub>2</sub> kann durch die Formanisotropie erklärt werden. Die Porosität von CoOOH-Br<sub>2</sub> ist aufgrund der größeren Agglomeration geringer als bei CoOOH-O<sub>2</sub> (Tab. A17 und Tab. A8, Anhang).

Bei vergleichbarem Partikeldurchmesser (8 nm:  $\sim 78$  m<sup>2</sup>/g und 9 nm:  $\sim 90$  m<sup>2</sup>/g, Tab. A17, Anhang), wie von SALEK *et al.*<sup>[43]</sup> berichtet, werden spezifische Oberflächen in ähnlicher Größenordnung bestimmt. Daher können für die Proben von SALEK *et al.*<sup>[43]</sup> dieselben oberflächenreduzierenden Faktoren angenommen werden.

### 4.8 Zusammenfassung der Eigenschaften von nc-CoOOH-Br<sub>2</sub>

Die Oxidation von frisch gefälltem Co(OH)<sub>2</sub> mit Brom bei RT nach HÜTTIG und KASSLER<sup>[116]</sup> liefert nach 24 h röntgenographisch phasenreines nc-Cobaltoxidhydroxid. Der berechnete Partikeldurchmesser variiert zwischen 6 und 9 nm mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser der kohärent streuenden Domänen von  $\langle d_{110,003} \rangle = 7,9(7)$  nm. Im Gegensatz zur Oxidation mit Luftsauerstoff werden formisotrope Partikel (CoOOH-Br<sub>2</sub>:  $AR_{110/003} = 1,0(1)$ ; CoOOH-O<sub>2</sub>:  $AR_{110/003} = 4,1(8)$ ) erhalten. Die gemittelten Gitterparameter ( $a = 2,857(2)$  Å,  $c = 13,35(4)$  Å, 23 Messungen, Tab. A12, Anhang) weichen für  $a$  um 0,6 pm bzw. für  $c$  um 20 pm vom berichteten Wert<sup>[62]</sup> ab. Im Vergleich zur Oxidation mit Luftsauerstoff ist die Abweichung der Gitterparameter vom Literaturwert größer und der als charakteristische Schulter am (101)-Reflex bei kleinerem Beugungswinkel auftretende symmetrieverbotene Reflex ist nicht vorhanden.

Die berechnete durchschnittliche Dichte von 4,4(2) g/cm<sup>3</sup> ist ~ 11 % niedriger als der Erwartungswert<sup>[62]</sup>. Elementaranalytisch wird gegenüber idealen CoOOH (1,1 %) ein erhöhter Wasserstoffgehalt von 1,4-1,6 % bestimmt. Zusätzlich kann ein geringer Anteil Brom detektiert werden. Die entropiegetriebene Zersetzung zu Cobaltoxidspinell vollzieht sich bei Temperaturen zwischen 293-303 °C. Thermogravimetrisch werden Exzessmasse im Bereich von 2-4 % erhalten.

Das berechnete effektive magnetische Moment von 0,940(4) bis 1,121(3)  $\mu_B$  pro Formeleinheit CoOOH kann durch einen temperaturabhängigen paramagnetischen Beitrag der von unvollständig oxidierten Co<sup>2+</sup> stammt, erklärt werden. Dies entspricht, verglichen mit CoOOH-O<sub>2</sub> (1,2-1,6 %), einem deutlich erhöhten Co<sup>2+</sup>-Gehalt zwischen 5,9 und 8,4 %. Die ausgewertete  $\chi_T$ -Kurve deutet auf schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen mit einem temperaturunabhängigen Beitrag hin. XP- und NEXAFS-Spektren liefern, neben der EPR, einen weiteren Nachweis für unvollständig oxidiertes Co<sup>2+</sup> als Ursache für die gemessene temperaturabhängige paramagnetische Suszeptibilität. Der mittels *least square*-Anpassung berechnete Co<sup>2+</sup>-Anteil liegt in der untersuchten Probe CoOOH-Br<sub>2</sub> bei 12 %. Die Auswertung der im *total yield*- (volumensensitiv) bzw. *partial yield*-Modus (oberflächensensitiv) aufgenommenen NEXAFS-Spektren deutet auf eine homogene Verteilung von Co<sup>2+</sup> in den *Heterogenit*-Partikeln hin.

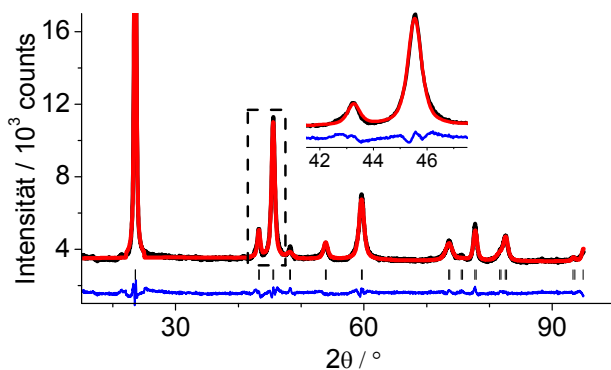
Sorptionsmessungen liefern spezifische BET-Oberflächen zwischen 77 und 90 m<sup>2</sup>/g und Porositäten von 45 bis 50 %. Trotz des kleineren mittleren Partikeldurchmessers der untersuchten Proben weisen die mit Brom oxidierten Proben gegenüber CoOOH-O<sub>2</sub> eine deutlich geringere spezifische Oberfläche auf, was durch die stärkere Agglomeratbildung erklärt werden kann (Br<sub>2</sub>:  $\langle d_{110,003} \rangle = 6$  nm  $S_{BET} \sim 77$  m<sup>2</sup>/g, O<sub>2</sub>:  $\langle d_{110,003} \rangle = 18$  nm  $S_{BET} \sim 100$  m<sup>2</sup>/g). Die Porengrößenverteilung liefert einen Hinweis auf bei der Agglomeratbildung entstehende interpartikuläre Poren. Der lineare Verlauf des t-Plots liefert keinen Hinweis auf Mikroporen.

## 4.9 Untersuchung des Wachstums von nc-CoOOH-Br<sub>2</sub>

Die zeitabhängigen Untersuchungen des Partikelwachstums wurden im Stahlautoklaven bei Temperaturen von 80 °C, 100 °C und 120 °C durchgeführt. Bei höheren Temperaturen konnte kein röntgenographisch phasenreines Produkt erhalten werden.

### 4.9.1 Strukturelle Charakterisierung

Röntgenpulverdiffraktogramme wurden aufgenommen, um den Einfluss der hydrothermalen Nachbehandlung auf Phasenreinheit, den Partikeldurchmesser und die Formisotropie zu untersuchen. In Abb. 65 ist beispielhaft das RPD einer hydrothermal nachbehandelten Probe dargestellt. Die gezeigte Probe weist einen mittleren Partikeldurchmesser der kohärent streuenden Domänen von 24 nm und ein nicht signifikant von 1 abweichendes Aspektverhältnis  $AR_{110/003}$  auf. Die aus der RIETVELD-Verfeinerung erhaltenen Gitterparameter sind in Tab. 24 wiedergegeben und werden mit denen von unbehandeltem CoOOH-Br<sub>2</sub> verglichen.



**Tabelle 24:** Vergleich der Gitterparameter von hydrothermal nachbehandeltem CoOOH-Br<sub>2</sub> (120 °C, 13 h) und unbehandeltem CoOOH-Br<sub>2</sub>.

	CoOOH-Br <sub>2</sub> (120 °C, 13 h)	CoOOH-Br <sub>2</sub> (RT)
a / Å	2,8527(1)	2,8555(6)
c / Å	13,148(2)	13,318(7)

**Abbildung 65:** Röntgenpulverdiffraktogramm von CoOOH-Br<sub>2</sub> (120 °C, 13 h,  $\langle d_{110,003} \rangle = 24$  nm,  $AR_{110/003} = 0,8$ , schwarz) mit RIETVELD-Anpassung (a = 2,8527(1) Å, c = 13,148(2) Å,  $R_{wp} = 2,12$  %, rot), Differenzplot (blau) und Kennzeichnung der BRAGG-Positionen (Striche) (Co K $\alpha$  15-95 ° 2 $\theta$ ).

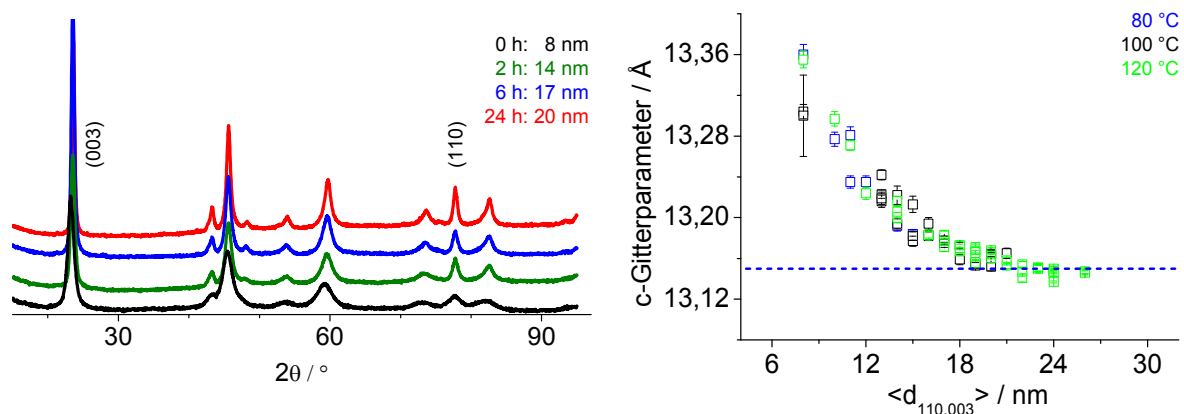
Aus der Profilanpassung werden Gitterparameter von a = 2,8527(1) Å bzw. c = 13,148(2) Å erhalten. Die für den a- bzw. c-Gitterparameter gefundenen Abweichungen (0,17 pm bzw. 0,2 pm) sind deutlich kleiner als bei der unbehandelten Probe (0,45 pm bzw. 16,8 pm). Die aus der RIETVELD-Reflexprofilanpassung erhaltenen Gütefaktoren sind in Tab. A18, Anhang aufgelistet.

### 4.9.2 Isothermes Partikelwachstum

Um das isotherme Partikelwachstum zu untersuchen und mit dem von CoOOH-O<sub>2</sub> zu vergleichen, werden Wachstumsexperimente unter hydrothermalen Bedingungen durchgeführt. Abb. 66 links zeigt die unter hydrothermalen Bedingungen nach verschiedenen Zeiten erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme von Proben mit unterschiedlichen mittleren Partikeldurchmesser. Die Partikelvergrößerung ist an der Abnahme der Halbwertsbreiten der eingezeichneten Reflexe (003) bzw. (110) sichtbar. Durch hydrothermale Nachbehandlung von CoOOH-Br<sub>2</sub> sind mittlere Partikeldurchmesser bis zu 26 nm realisierbar. Die Synthese und die anschließende hydrothermale Nachbehandlung ermöglichen die Herstellung von Partikeln mit einem mittleren Partikeldurch-

## 4.9.2 Isothermes Partikelwachstum

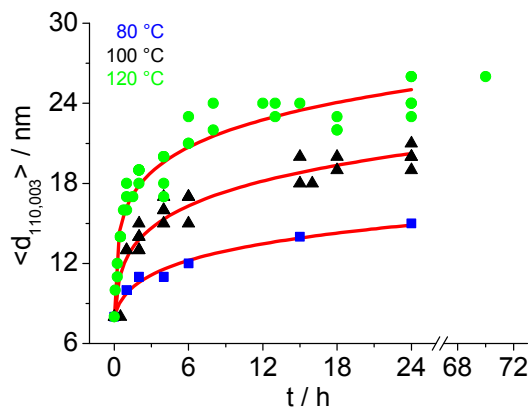
messer der kohärent streuenden Domänen von 6-26 nm. Die Wachstumsisothermen der drei untersuchten Temperaturen (80 °C, 100 °C, 120 °C) sind in Abb. 67 links gezeigt. Im Gegensatz zur hydrothermalen Nachbehandlung von CoOOH-O<sub>2</sub> wird keine Abnahme des Aspektverhältnisses mit zunehmendem  $\langle d_{110,003} \rangle$  beobachtet. Dieser Befund deutet auf ein gleichmäßiges Partikelwachstum in alle Raumrichtungen hin. Bei allen Temperaturen nimmt der c-Gitterparameter mit zunehmendem Partikeldurchmesser ab und die Differenz vom Erwartungswert<sup>[62]</sup> wird geringer (Abb. 66 rechts). Die hydrothermale Nachbehandlung erhöht den Kristallisationsgrad und reduziert die Fehlordnung.



**Abbildung 66:** Links: Unter hydrothermalen Bedingungen (100 °C) erhaltene Röntgenpulverdiffraktogramme von CoOOH-Br<sub>2</sub> mit unterschiedlichen Partikeldurchmesser (Co K $\alpha$  15-95 ° 2 $\theta$ ). Rechts: Entwicklung des c-Gitterparameters von CoOOH-Br<sub>2</sub> bei 80 °C (blau), 100 °C (schwarz) und 120 °C (grün) in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser und Vergleich mit dem Erwartungswert<sup>[62]</sup> (gestrichelte Linie).

Die Anpassungen an die entsprechenden Wachstumsisothermen wurden mit Hilfe von Gl. 2, S. 6 erhalten. Zur besseren Vergleichbarkeit der Befunde werden bei sämtlichen Wachstumsexperimenten stets Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 8 nm verwendet. Die Anpassungen an die einzelnen Isothermen erfolgte bis zu einer Wachstumsdauer von 24 h. Tab. 25 enthält die Zusammenfassung der für den Startpartikeldurchmesser  $d_0$  und den Wachstumsexponenten  $n$ . Bei allen untersuchten Temperaturen wird für den ermittelte Startpartikeldurchmesser eine gute Übereinstimmung mit den aus der Pulverdiffraktometrie bestimmten mittleren Partikeldurchmesser erhalten. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  nimmt erwartungsgemäß mit zunehmender Temperatur zu. Da sowohl die berechneten Werte für  $k$  als auch die Standardabweichung physikalisch nicht sinnvoll sind, werden sie nicht in Tab. 25 angegeben.

## 4.9.2 Isothermes Partikelwachstum



**Tabelle 25:** Parameter aus der Anpassung an die *ex-situ*-Wachstumsisothermen von CoOOH-Br<sub>2</sub> bei 80 °C, 100 °C und 120 °C.

	80 °C	100 °C	120 °C
$d_0$ / nm	8,1(4)	8(1)	8(1)
$n$	6,8(8)	6,4(6)	7,3(5)

**Abbildung 67:** Durch hydrothermale Nachbehandlung erhaltene *ex-situ*-Wachstumsisothermen von CoOOH-Br<sub>2</sub> bei 80 °C (blau), 100 °C (schwarz) und 120 °C (grün).

Bei allen Temperaturen wird ein Wachstumsexponent von  $\sim 7$  berechnet, der deutlich kleiner ist als der für nachbehandeltes CoOOH-O<sub>2</sub> ( $n = 10-29$ , Tab. 10, S. 62) ermittelte. Diese hohen Wachstumsexponenten zeigen keine physikalische Korrelation mit bekannten Wachstumsmechanismen, einschließlich Partikelwachstum durch OSTWALD-Reifung ( $n = 3$ ).

Das Partikelwachstum kann in verschiedene Bereiche eingeteilt werden. Zunächst erfolgt ein schneller Anstieg des Partikeldurchmesser bevor das Wachstum allmählich in eine Sättigung übergeht.

Bei einer Temperatur von 80 °C nimmt  $\langle d_{110,003} \rangle$  innerhalb von 2 h von 8 nm auf 11 nm zu. Nach 24 h werden Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 15 nm gefunden.

Die bei 100 °C nachbehandelten Partikel wachsen im Laufe von 2 h auf 13-15 nm. Innerhalb von 24 h werden mittlere Partikeldurchmesser von 19-21 nm erhalten.

Die 2 h dauernde hydrothermale Nachbehandlung bei 120 °C führt zu mittleren Partikeldurchmessern von 18-19 nm. Die nach 24 h erhaltenen mittleren Partikeldurchmesser liegen im Bereich von 23-26 nm.

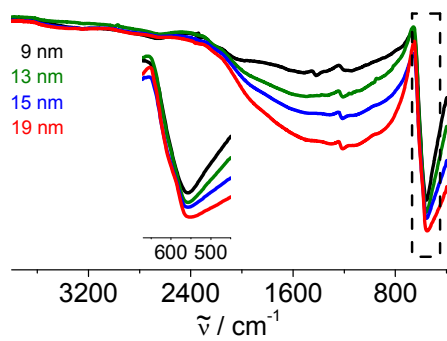
Wie in Abb. 67 gezeigt, resultiert aus einer Temperaturerhöhung ein schnelleres Partikelwachstum verbunden mit einem größeren Partikeldurchmesser. Im Gegensatz dazu werden beim hydrothermalen Wachstum der durch Oxidation mit Sauerstoff hergestellten Proben nach 24 h unabhängig von der Temperatur ähnliche mittlere Partikeldurchmesser gefunden.

### 4.9.3 Infrarotspektroskopie

Um den Einfluss der hydrothermalen Nachbehandlung auf die Co-O Bandenlage und daraus resultierend die Bindungsstärke zu bestimmen, werden IR-Spektren von hydrothermal nachbehandelten CoOOH-Br<sub>2</sub> (100 °C, 1-24 h) aufgenommen (Abb. 68). Die Lagen der Co-O-Bande bei entsprechender Behandlungsdauer sind in Tab. 26 zusammengefasst.



### 4.9.3 Infrarotspektroskopie



**Abbildung 68:** Vergleich der IR Spektren von bei RT hergestelltem CoOOH-Br<sub>2</sub> (schwarz) mit bei 100 °C hydrothermal nachbehandelten Proben. Eingefügt ist die Vergrößerung der Co-O Banden.

**Tabelle 26:** Vergleich der Bandenlage der Co-O Streckschwingung von CoOOH-Br<sub>2</sub> (RT) und den hydrothermal nachbehandelten Proben (100 °C, 1-24 h).

t / h	$\langle d_{110,003} \rangle$ / nm	$\tilde{\nu}$ / cm <sup>-1</sup>
0	9	557
1	13	557
4	15	557
24	19	552

Im Gegensatz zur Nachbehandlung der durch O<sub>2</sub>-Oxidation hergestellten Proben wird keine merkliche Verschiebung der Co-O Bande gefunden (Abb. 68 und Tab. 26). Mit längerer Behandlungszeit wird, wie für die nachbehandelten Proben CoOOH-O<sub>2</sub>, eine stärkere Ausprägung der OH-O-Valenzschwingung beobachtet.

### 4.9.4 Dichtemessungen

Die pyknometrischen Dichten von nachbehandeltem CoOOH-Br<sub>2</sub> mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern werden gemessen und mit denen der unbehandelten Proben verglichen, um die Auswirkung des Partikelwachstum auf die Dichte zu klären. Die heliumpyknometrisch bestimmten Dichten nehmen mit wachsendem  $\langle d_{110,003} \rangle$  zu und variieren zwischen 4,53 g/cm<sup>3</sup> und 4,85 g/cm<sup>3</sup> (Tab. 27), was einer Abweichung gegenüber der röntgenographischen Dichte<sup>[62]</sup> ( $\rho_{\text{RPD}} = 4,95$  g/cm<sup>3</sup>) von 8,5 bis 2 % entspricht. Die im Vergleich zur unbehandelten Probe erhöhte Dichte sowie die mittels TG/DSC bestimmte niedrigere Exzessmasse (Tab. 29) und der geringere H-Gehalt (Tab. 28 und Tab. 20, S. 75) deuten auf eine geringere Abweichung von der idealen Zusammensetzung CoOOH hin.

**Tabelle 27:** Vergleich der gemessenen Dichten von hydrothermal nachbehandeltem CoOOH-Br<sub>2</sub> mit der röntgenographischen Dichte nach DELAPLANE *et al.* ( $\rho_{\text{RPD}} = 4,95$  g/cm<sup>3</sup>)<sup>[62]</sup>.

	CoOOH-Br <sub>2</sub> (120 °C, 5 min)	CoOOH-Br <sub>2</sub> (120 °C, 0,5 h)	CoOOH-Br <sub>2</sub> (100 °C, 6 h)	CoOOH-Br <sub>2</sub> (120 °C, 2 h)	CoOOH-Br <sub>2</sub> (120 °C, 13 h)	CoOOH-Br <sub>2</sub> (120 °C, 70 h)
$\langle d_{110,003} \rangle$ / nm	10	14	17	19	24	26
$\rho_{\text{pyk}}$ / g cm <sup>-3</sup>	4,53(3)	4,73(5)	4,68(4)	4,67(5)	4,85(5)	4,74(3)

### 4.9.5 Elementaranalysen

Um die Auswirkung der hydrothermalen Nachbehandlung auf die Zusammensetzung aufzuklären, wurde der Anteil der einzelnen Spezies ausgewählter Proben elementaranalytisch bestimmt. Die ermittelten Zusammensetzungen für nachbehandeltes CoOOH-Br<sub>2</sub> sind in Tab. 28 wiedergegeben.

## 4.9.5 Elementaranalysen

**Tabelle 28:** Elementaranalytisch bestimmter Co-, H-, Br- und C-Massenanteil von hydrothermal nachbehandeltem CoOOH-Br<sub>2</sub> und die sich daraus ergebende Zusammensetzung im Vergleich mit reinem CoOOH.

	CoOOH	CoOOH-Br <sub>2</sub> (120 °C, 2 h)	CoOOH-Br <sub>2</sub> (120 °C, 2 h)	CoOOH-Br <sub>2</sub> (120 °C, 4 h)
<d <sub>110,003</sub> > / nm	-	19	19	20
w(Co) / %	64,1	61,8	61,6	62
w(O) <sup>[a]</sup> / %	34,8	36	37	36,2
w(H) / %	1,1	1,2	1,4	1,3
w(Br) / %	-	0	0	0
w(C) / %	-	0	0	0,5
Zusammensetzung	CoOOH	CoO <sub>1,0</sub> OH <sub>1,14</sub>	CoO <sub>0,87</sub> OH <sub>1,34</sub>	CoO <sub>0,91</sub> OH <sub>1,24</sub>

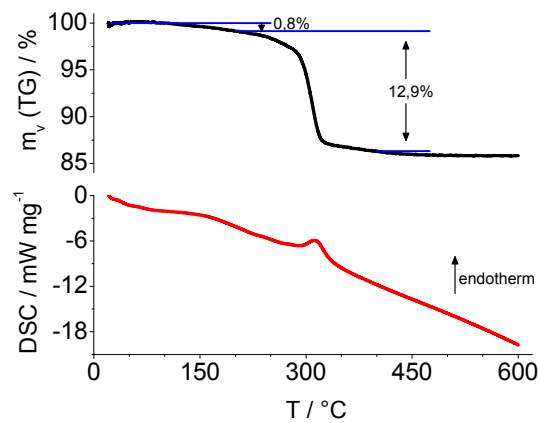
[a]: w(O) berechnet aus der prozentualen Gesamtmasse (100 %) abzüglich der relativen Massenanteile an w(Co), w(H), W(Br) und w(C).

Im Vergleich zur unbehandelten Probe ist das Partikelwachstum mit einer Verringerung des H-Gehalts und damit einer Zunahme des Cobalt/Wasserstoff- bzw. -/Hydroxid-Verhältnis verbunden (Tab. 28 und Tab. 20, S. 75). Eine mögliche Erklärung ist der geringere Co<sup>2+</sup>-Anteil in der nachbehandelten Probe. Des Weiteren wird bei den nachbehandelten Proben kein überschüssiges Brom detektiert. Für nachbehandeltes CoOOH-O<sub>2</sub> wird ein vergleichbarer H-Gehalt bestimmt (Tab. 13, S. 63). Die durch den zusätzlichen in der Struktur gebundenen Wasserstoff verursachte Störung des Wasserstoffbrückensystems sowie die Interkalation in den Zwischenschichten bzw. die Oberflächenphysisorption von Wassermolekülen sind mögliche Erklärungen für den erhöhten Wasserstoff-Gehalt in den untersuchten Proben.

## 4.9.6 Dynamische Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie

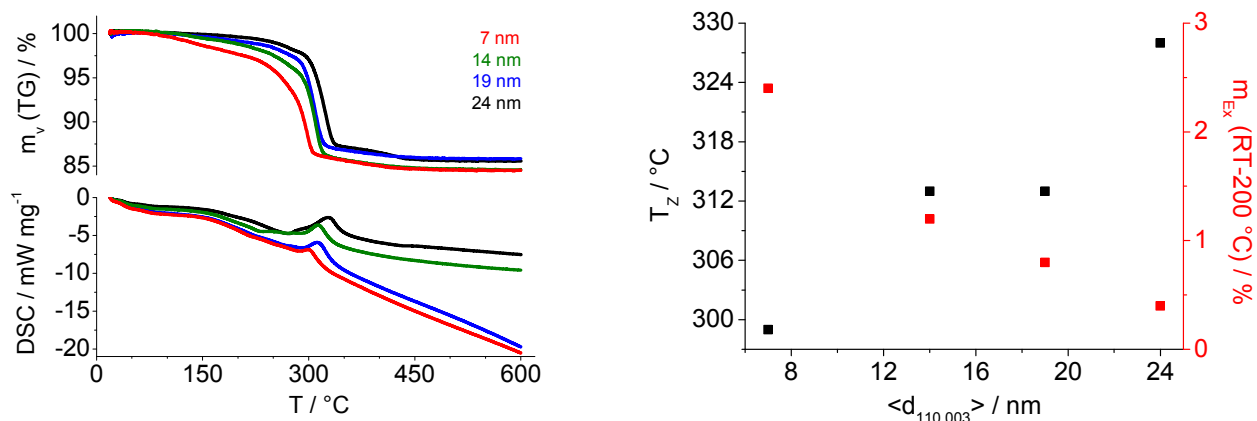
Um den Einfluss des größeren Partikeldurchmessers auf das thermische Verhalten und die adsorbierte Exzessmasse zu untersuchen, wurden an nachbehandeltem CoOOH-Br<sub>2</sub> gekoppelte TG/DSC-Messungen aufgenommen und die erhaltenen Ergebnisse mit denen der unbehandelten Proben bzw. nachbehandeltem CoOOH-O<sub>2</sub> verglichen. Eine exemplarische TG/DSC-Kurve von hydrothermal nachbehandeltem (120 °C, 2 h) CoOOH-Br<sub>2</sub> ist in Abb. 69 gezeigt. Wie bei der unbehandelten Probe erfolgt die thermische Zersetzung zu Cobaltoxidspinnell in zwei Stufen (Abb. 69 oben). Die Exzessmassen, Massenverluste und Zersetzungstemperaturen von unbehandeltem und hydrothermal nachbehandeltem CoOOH-Br<sub>2</sub> sind in Tab. 29 zusammengefasst.

#### 4.9.6 Dynamische Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie



**Abbildung 69:** TG- (oben) und DSC-Kurve (unten) von  $\text{CoOOH-Br}_2$  ( $120\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2\text{ h}$ ,  $\langle d_{110,003} \rangle = 19\text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 1,1$ ;  $a = 2,8543(4)\text{ \AA}$ ,  $c = 13,171(3)\text{ \AA}$ ) ( $\text{O}_2$ ,  $\text{RT-600 }^\circ\text{C}$ ,  $10\text{ K/min}$ ).

Für die ersten Stufe von  $\text{RT-200 }^\circ\text{C}$  wird ein Massenverlust von  $0,8\%$  ermittelt, welcher der Desorption von oberflächenadsorbiertem Wasser zugeordnet werden kann. Dieser Befund wird massenspektrometrisch bestätigt (Abb. A9, Anhang). Die zweite Stufe ( $200\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ ) beschreibt die endotherme Zersetzung zum Spinell bei  $313\text{ }^\circ\text{C}$  (Tab. 29). Der ermittelte Massenverlust von  $12,9\%$  ist in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden ( $m_{v,\text{theo}} = 12,7\%$ ). Für die zweite Stufe werden im Massenspektrum Signale von Wasser ( $m/z = 18$ ), Sauerstoff ( $m/z = 32$ ) und  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ) detektiert. Bei vergleichbarem mittleren Partikeldurchmesser werden bei nachbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  etwas niedrigere Zersetzungstemperaturen und größere Exzessmassen gefunden (Tab. 14, S. 65 und Tab. 29). Aufgrund der aus dem größeren Aspektverhältnis resultierenden Formanisotropie besitzen die durch Luftoxidation hergestellten Proben bei vergleichbarem Partikeldurchmesser eine größere Oberfläche, auf der mehr Exzessmasse physisorbieren kann.



**Abbildung 70:** Links: Vergleich der TG- (oben) und DSC-Kurve (unten) von unbehandeltem  $\text{CoOOH-Br}_2$  (rot) mit hydrothermal nachbehandelten Proben (grün, blau, schwarz) ( $\text{O}_2$ ,  $\text{RT-600 }^\circ\text{C}$ ,  $10\text{ K/min}$ ). Rechts: Entwicklung der Zersetzungstemperatur und der Exzessmasse bei der hydrothermalen Nachbehandlung von  $\text{CoOOH-Br}_2$ .

#### 4.9.6 Dynamische Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie

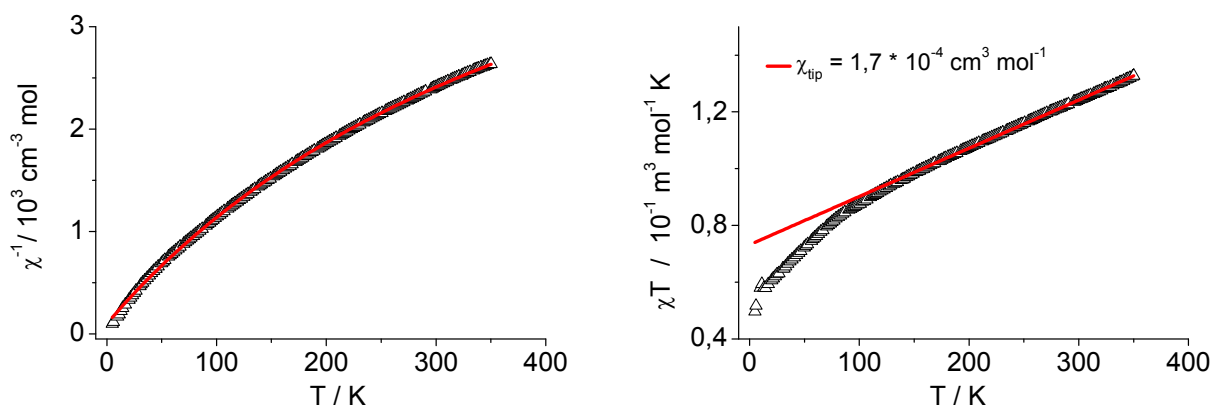
**Tabelle 29:** Zersetzungstemperatur  $T_z$ , Exzessmasse  $m_{\text{Ex}}$  und Massenverlust  $m_v$  bei der thermischen Zersetzung  $\text{CoOOH-Br}_2$  (RT,  $a = 2,8573(9)$  Å,  $c = 13,32(1)$  Å) verglichen mit hydrothermal nachbehandelten Proben (**120 °C, 0,5 h**,  $a = 2,8532(5)$  Å,  $c = 13,206(6)$  Å, **120 °C, 2 h**,  $a = 2,8543(4)$  Å,  $c = 13,171(3)$  Å und **120 °C, 24 h**,  $a = 2,8525(2)$  Å,  $c = 13,145(3)$  Å).

	CoOOH-Br <sub>2</sub> (RT)	CoOOH-Br <sub>2</sub> (120 °C, 0,5 h)	CoOOH-Br <sub>2</sub> (120 °C, 2 h)	CoOOH-Br <sub>2</sub> (120 °C, 24 h)
$\langle d_{110,003} \rangle$ / nm	7	14	19	24
$T_z$ / °C	299	313	313	328
$m_{\text{Ex}}$ (RT-200 °C) / %	2,4	1,2	0,8	0,4
$m_v$ (TG) (200-400 °C) / %	12,6	13,7	12,9	13,1

Gegenüber unbehandeltem  $\text{CoOOH-Br}_2$  wird mit zunehmendem Partikeldurchmesser und der damit einhergehenden Reduzierung der Gitterstörungen die Zersetzungstemperatur zu höheren Werten verschoben (Abb. 70 links und rechts). Gleichzeitig erfolgt eine Abnahme der Exzessmasse von 2-4 % für die unbehandelte Probe (Tab. A15, Anhang) auf 0,4 % für die 24 h lang bei 120 °C nachbehandelte Probe (Abb. 70 rechts). Als mögliche Ursache für die Erhöhung der Zersetzungstemperatur können Partikelvergrößerung und eine Reduktion der Gitterstörungen genannt werden. Die geringere Exzessmasse der nachbehandelten Proben kann durch das aufgrund des größeren Partikeldurchmessers kleinere Oberflächen/Volumen-Verhältnis erklärt werden.

#### 4.9.7 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen

Um die Auswirkungen des Partikelwachstums auf die magnetischen Eigenschaften aufzuklären, wurden von nachbehandeltem  $\text{CoOOH-Br}_2$  magnetische Suszeptibilitätsmessungen aufgenommen und mit den Ergebnissen der unbehandelten Probe verglichen. Die magnetischen Kenngrößen können nach einer diamagnetischen Korrektur mit Hilfe einer modifizierten CURIE-WEISS-Anpassung aus der in Abb. 71 links gezeigten Auftragung der reziproken Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur berechnet werden. Die erhaltenen magnetischen Kenngrößen sind in Tab. 30 wiedergegeben. Die bei der Auftragung von  $\chi T$  in Abhängigkeit der Temperatur erhaltene Gerade kann mit einem von  $\text{Co}^{3+}$  verursachten temperaturunabhängigen VAN VLECK-Paramagnetismus ( $\chi_{\text{tip}} = 1,65(2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) erklärt werden (Abb. 71 rechts).



**Abbildung 71:** Links: Auftragung der reziproken Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur von  $\text{CoOOH-Br}_2$  (120 °C, 0,25 h,  $\langle d_{110,003} \rangle = 12$  nm,  $AR_{110/003} = 1,2$ ;  $a = 2,8520(5)$  Å,  $c = 13,224(6)$  Å) mit CURIE-WEISS-Anpassung (rot) (zfc-Messung, 5000 Oe, ab 5 K). Rechts: Auftragung der zugehörigen  $\chi T$ -Kurve in Abhängigkeit der Temperatur mit rot gekennzeichneten  $\chi_{\text{tip}}$ .

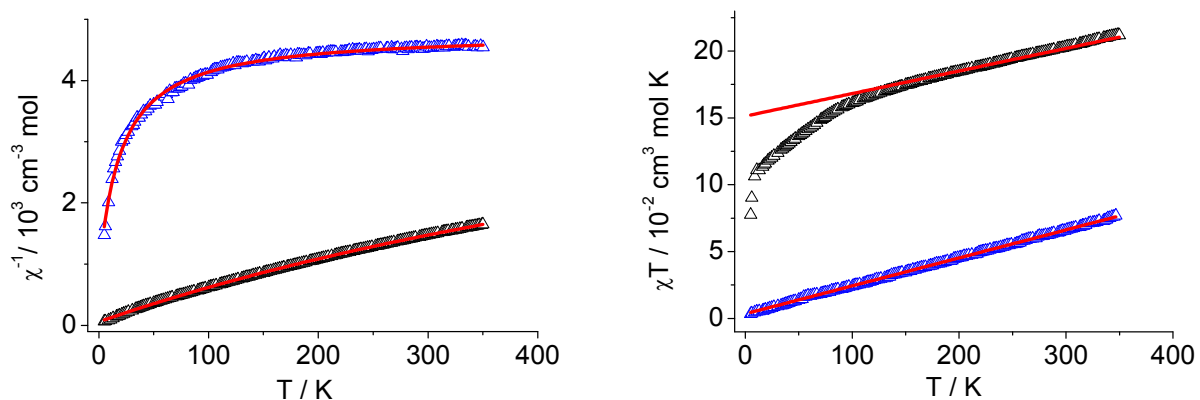
## 4.9.7 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen

**Tabelle 30:** Aus der gemessenen reziproken Suszeptibilität auf Grundlage einer modifizierten CURIE-WEISS-Anpassung berechnete magnetische Kenngrößen von CoOOH-Br<sub>2</sub> (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 6$  nm,  $AR_{110/003} = 0,9$ ;  $a = 2,8554(6)$  Å,  $c = 13,301(6)$  Å) im Vergleich mit hydrothermal nachbehandeltem CoOOH-Br<sub>2</sub> (120 °C, 0,25 h,  $\langle d_{110,003} \rangle = 12$  nm,  $AR_{110/003} = 1,2$ ;  $a = 2,8520(5)$  Å,  $c = 13,224(6)$  Å, 0,2 mol/L HNO<sub>3</sub>, 120 °C, 2 h,  $\langle d_{110,003} \rangle = 11$  nm,  $AR_{110/003} = 1,2$ ;  $a = 2,8530(3)$  Å,  $c = 13,265(4)$  Å).

	CoOOH-Br <sub>2</sub> (120 °C, 0,25 h)	CoOOH-Br <sub>2</sub> (0,2 mol/L HNO <sub>3</sub> , 120 °C, 2 h)	CoOOH-Br <sub>2</sub> (RT)
$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}}$	0,784(3)	0,164(2)	1,121(3)
$n(\text{Co}^{2+}) / \%$	4,1	0,18	8,4
$\Theta_{\text{CW}} / \text{K}$	-7,6(4)	-3,2(3)	-9,0(3)
$\chi_{\text{tip}} / 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	1,65(2)	2,089(4)	1,692(2)

Die untersuchte Probe weist, wie die unbehandelte Probe, einen von Co<sup>2+</sup> stammenden temperaturabhängigen Beitrag auf. Der zusätzliche temperaturunabhängige paramagnetische Anteil wird von Co<sup>3+</sup> verursacht. Die CURIE-WEISS-Anpassung liefert ein effektives magnetisches Moment von 0,784(3)  $\mu_{\text{B}}$  pro Formeleinheit CoOOH, anhand dessen sich bei Annahme eines sich ausschließlich aus dem Spin ergebenden magnetischen Moments ein Co<sup>2+</sup>-Gehalt von 4,1 % berechnen lässt. Im Vergleich zur unbehandelten Probe wird ein deutlich kleineres magnetisches Moment und damit einhergehend ein geringerer Co<sup>2+</sup>-Gehalt gefunden (Tab. 30). Die magnetischen Kenngrößen einer weiteren hydrothermal nachbehandelten Probe CoOOH-Br<sub>2</sub> befindet sich im Anhang (Tab. A19).

Die hydrothermale Nachbehandlung in verdünnter Salpetersäure (0,2 mol/L) reduziert das magnetische Moment von 1,121(3)  $\mu_{\text{B}}$  auf 0,164(2)  $\mu_{\text{B}}$ , was einer Abnahme des Co<sup>2+</sup>-Gehalts um etwa 98 % entspricht (Tab. 30). Mögliche Ursachen für diesen Befund sind die oxidierende Wirkung der Salpetersäure und/oder das Lösen von oberflächengebundenem Co<sup>2+</sup> unter sauren Bedingungen.

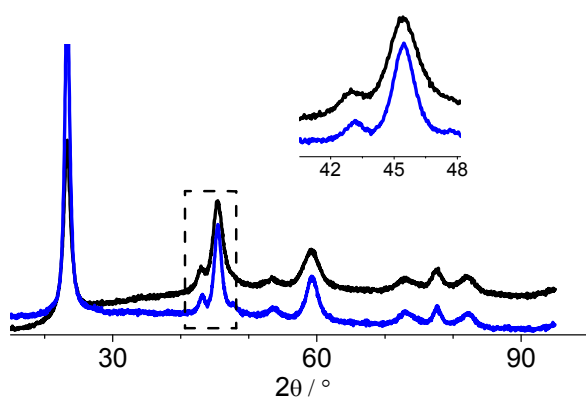


**Abbildung 72:** Links: Auftragung der reziproken Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur von CoOOH-Br<sub>2</sub> (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 6$  nm,  $AR_{110/003} = 0,9$ ;  $a = 2,8554(6)$  Å,  $c = 13,301(6)$  Å, schwarz) im Vergleich mit einer hydrothermal nachbehandelten Probe (0,2 mol/L HNO<sub>3</sub>, 120 °C, 2 h,  $\langle d_{110,003} \rangle = 11$  nm,  $AR_{110/003} = 1,2$ ;  $a = 2,8530(3)$  Å,  $c = 13,265(4)$  Å, blau) mit CURIE-WEISS-Anpassung (rot) (zfc-Messung, 5000 Oe, ab 5 K). Rechts: Auftragung der zugehörigen  $\chi T$ -Kurven in Abhängigkeit der Temperatur mit rot eingezeichneten  $\chi_{\text{tip}}$ .

#### 4.9.7 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen

Der in Abb. 72 links gezeigte nichtlineare Verlauf der reziproken Suszeptibilität resultiert aus dem VAN VLECK-Paramagnetismus, der für die beiden untersuchten Proben in einem ähnlichen Größenbereich liegt. Die stärkere Krümmung der nachbehandelten Probe in der Auftragung der reziproken Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur wird durch den größeren Anteil des temperaturunabhängigen  $\chi_{\text{tip}}$  am effektiven magnetischen Moment verursacht. Die Auftragung der  $\chi T$ -Kurven der untersuchten Proben sind in Abb. 72 rechts dargestellt. Die eingezeichneten Geraden zeigen den Verlauf für den reinen temperaturunabhängigen Anteil mit dem zugehörigen effektiven magnetischen Moment für die jeweilige Probe. Die dabei verwendeten Werte wurden aus der CURIE-WEISS-Anpassung der reziproken Suszeptibilität erhalten. Die Steigung entspricht dabei dem temperaturunabhängigen  $\chi_{\text{tip}}$ , die bei der unbehandelten Probe beobachtete vertikale Verschiebung zu höheren  $\chi T$ -Werten wird durch das größere effektive magnetische Moment verursacht. Wie bereits bei der nachbehandelten Probe  $\text{CoOOH-O}_2$  (Kap. 4.5, S. 65) gezeigt, ist der ermittelte  $\text{Co}^{2+}$ -Gehalt unabhängig vom Partikeldurchmesser und hängt nur von der Art der Nachbehandlung ab (Tab. 30). Die bei der unbehandelten und der in  $\text{HNO}_3$  nachbehandelten Probe gefundene negative CURIE-WEISS-Temperatur deutet bei beiden Proben auf schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen hin (Tab. 30). Aufgrund der höheren CURIE-WEISS-Temperatur und der Abweichung vom Verlauf eines reinen  $\chi_{\text{tip}}$  bei niedriger Temperatur (Abb. 72 rechts) ist dieses antiferromagnetische Verhalten bei der unbehandelten Probe stärker ausgeprägt.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{CoOOH-Br}_2$  und der hydrothermal in verdünnter Salpetersäure nachbehandelten Probe sind in Abb. 73 gezeigt. Die beiden Proben weisen ein ähnliches Aspektverhältnis auf, unterscheiden sich aber im Gegensatz zur auf diese Weise behandelten Probe  $\text{CoOOH-O}_2$  deutlich im c-Gitterparameter und Partikeldurchmesser (Tab. 16, S. 68 und Tab. 31). Obwohl die beiden nachbehandelten Proben  $\text{CoOOH-Br}_2$  vergleichbare Partikeldurchmesser, Gitterparameter und Aspektverhältnisse aufweisen, wird bei der ohne Salpetersäure nachbehandelten Probe ein deutlich höherer  $\text{Co}^{2+}$ -Anteil gefunden (Tab. 30).



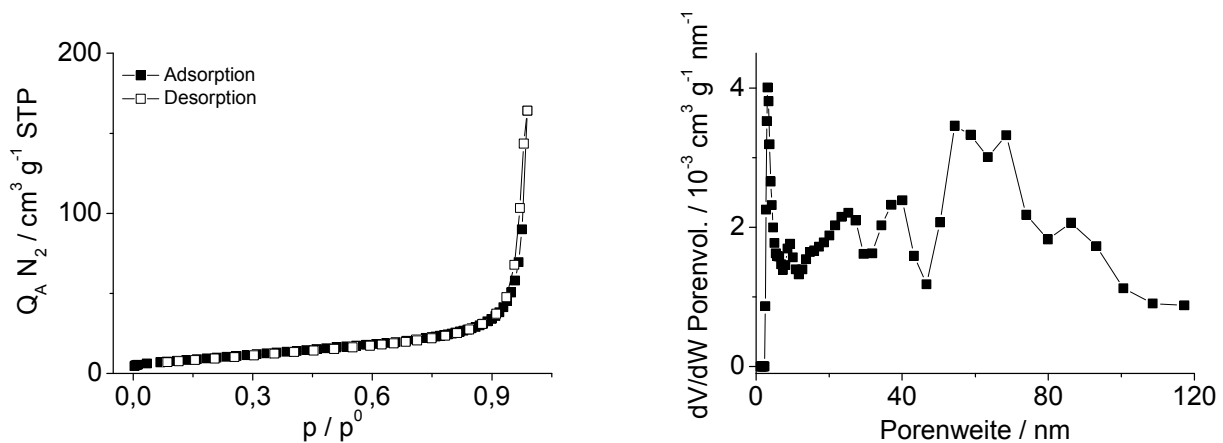
**Abbildung 73:** Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{CoOOH-Br}_2$  ( $\langle d_{110/003} \rangle = 6$  nm,  $\text{AR}_{110/003} = 0,9$ ;  $a = 2,8554(6)$  Å,  $c = 13,301(6)$  Å, schwarz) und der hydrothermal nachbehandelten Probe (0,2 mol/L  $\text{HNO}_3$ , 120 °C, 2 h,  $\langle d_{110/003} \rangle = 11$  nm,  $\text{AR}_{110/003} = 1,2$ ;  $a = 2,8530(3)$  Å,  $c = 13,265(4)$  Å, blau) ( $\text{Co K}\alpha$  15–95 ° 2 $\theta$ ).

**Tabelle 31:** Vergleich der Gitterparameter, des mittleren Partikeldurchmessers und des Aspektverhältnisses  $\text{AR}_{110/003}$  von  $\text{CoOOH-Br}_2$  und der hydrothermal mit  $\text{HNO}_3$  nachbehandelten Probe.

	$\text{CoOOH-Br}_2$ (0,2 mol/L $\text{HNO}_3$ , 120 °C, 2 h)	$\text{CoOOH-Br}_2$ (RT)
$a$ / Å	2,8530(3)	2,8554(6)
$c$ / Å	13,265(4)	13,301(6)
$\langle d_{110/003} \rangle$ / nm	11	6
$\text{AR}_{110/003}$	1,2	0,9

## 4.9.8 Sorptionsmessungen

Um den Effekt der hydrothermalen Nachbehandlung und damit des Partikeldurchmessers auf die Sorptionseigenschaften zu untersuchen, wurden an ausgewählten Proben Sorptionsmessungen durchgeführt und mit den Ergebnissen von unbehandeltem CoOOH-Br<sub>2</sub> bzw. hydrothermal nachbehandeltem CoOOH-O<sub>2</sub> verglichen. Eine Sorptionsisotherme von hydrothermal nachbehandeltem CoOOH-Br<sub>2</sub> und die daraus resultierende Porengrößenverteilung sind in Abb. 74 dargestellt. Die erhaltene spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die Porosität der gezeigten Probe sind in Tab. 32 zusammengefasst.



**Abbildung 74:** Sorptionsisotherme (links) von CoOOH-Br<sub>2</sub> (100 °C, 6 h,  $\langle d_{110,003} \rangle = 17 \text{ nm}$ ,  $AR_{110/003} = 0,9$ ;  $a = 2,8522(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,178(4) \text{ \AA}$ ) und die daraus ermittelte DFT-Porengrößenverteilung (rechts).

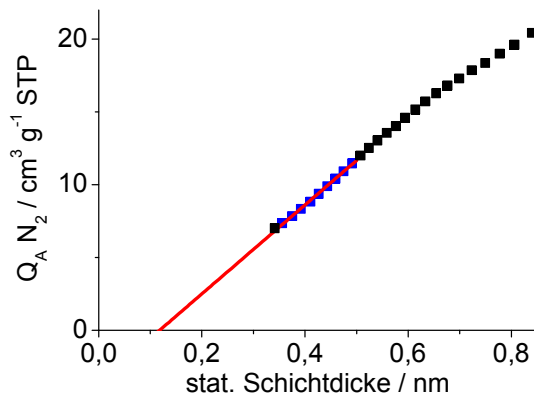
**Tabelle 32:** Auf Grundlage des BET-Modells bestimmte spezifische Oberfläche  $S_{\text{BET}}$ , totales Porenvolumen  $V_p$  und Porosität  $\Phi$  von CoOOH-Br<sub>2</sub> (100 °C, 6 h,  $a = 2,8522(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,178(4) \text{ \AA}$ ) im Vergleich mit unbehandeltem CoOOH-Br<sub>2</sub> (RT,  $a = 2,8554(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,301(6) \text{ \AA}$ ).

	CoOOH-Br <sub>2</sub> (100 °C, 6 h)	CoOOH-Br <sub>2</sub> (RT)
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	17	6
$AR_{110/003}$	0,9	0,9
$\rho_{\text{pyk}} / \text{g cm}^{-3}$	4,68(4)	4,7(1)
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	38,0(5)	76,7(5)
$V_p / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	0,08	0,19
$\Phi / \%$	27,2	47,2

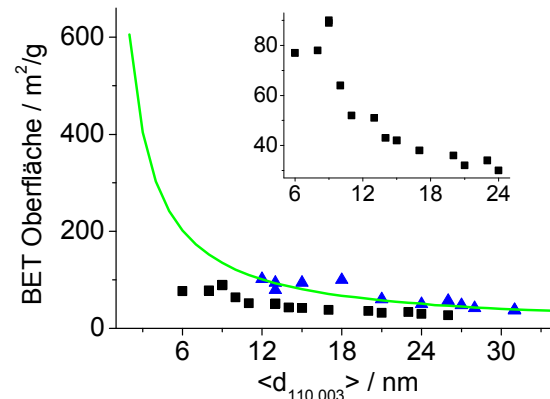
Die erhaltene Sorptionsisotherme lässt sich durch eine Typ II-Isotherme beschreiben. Diese für nicht poröse bzw. makroporöse Materialien typische Isotherme zeigt keine Kapillarkondensation, die durch ein Plateau bei großen  $p/p^0$  Werten und die Hysterese gekennzeichnet ist. In der mittels DFT berechneten Porengrößenverteilung werden verglichen mit den unbehandelten Proben größere Porenweiten gefunden (Abb. 74 rechts). Die Porenweiten sind größer als der Partikeldurchmesser. Dies kann durch bei der Agglomeratbildung entstehende interpartikuläre Poren erklärt werden. Die Porosität von nachbehandeltem CoOOH-Br<sub>2</sub> ist geringer als bei der unbehandelte

#### 4.9.8 Sorptionsmessungen

Probe, was am kleineren Porenvolumen zu erkennen ist (Tab. 32). Der in Abb. 75 dargestellte t-Plot liefert keinen Anhaltspunkt auf Mikroporen. Die Daten weiterer nachbehandelter Proben befinden sich im Anhang (Tab. A20, Anhang). In Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser werden für diese Proben spezifischen Oberflächen zwischen  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $64 \text{ m}^2/\text{g}$  berechnet (Tab. A20, Anhang).



**Abbildung 75:** t-Plot von  $\text{CoOOH-Br}_2$  ( $100^\circ\text{C}$ , 6 h,  $\langle d_{110,003} \rangle = 17 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 0,9$ ;  $a = 2,8522(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,178(4) \text{ \AA}$ ). Die lineare Anpassung (rot) erfolgt in einem Schichtdickenbereich von 0,35-0,5 nm (blaue Punkte).



**Abbildung 76:** Vergleich der spezifischen Oberfläche von  $\text{CoOOH-O}_2$  (blau) und  $\text{CoOOH-Br}_2$  (schwarz) in Abhängigkeit von  $\langle d_{110,003} \rangle$  mit der theoretischen spezifischen Oberfläche (grün) einer Kugel für den jeweiligen Partikeldurchmesser. Die eingefügte Vergrößerung zeigt den Verlauf der spezifischen Oberfläche von  $\text{CoOOH-Br}_2$  in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser.

Mit steigendem Partikeldurchmesser nimmt die spezifische Oberfläche erwartungsgemäß ab (Abb. 76). Im Gegensatz zu nachbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  ist eine hyperbolische Abnahme der spezifischen Oberfläche mit zunehmender Partikeldurchmesser zu beobachten. Dies kann durch die bei der Brom-Oxidation erhaltenen kleineren Startpartikeldurchmesser erklärt werden. Bei vergleichbarem Partikeldurchmesser weisen die hydrothermal nachbehandelten Proben  $\text{CoOOH-Br}_2$  eine deutlich geringere spezifische Oberfläche auf (z. B.  $\text{Br}_2$ :  $\langle d_{110,003} \rangle = 24 \text{ nm}$   $S_{\text{BET}} \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{O}_2$ :  $\langle d_{110,003} \rangle = 24 \text{ nm}$   $S_{\text{BET}} \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ , Tab. A20 und Tab. A10, Anhang). Die unterschiedliche Partikelmorphologie trägt zu diesem Befund bei. Die nachbehandelten Proben, die durch die Oxidation mit Brom hergestellt wurden, liefern formisotrope Partikel mit einem Aspektverhältnis  $\text{AR}_{110/003}$  von ungefähr 1, während bei der Oxidation durch Luftsauerstoff und der anschließenden thermischen Behandlung ausgeprägt formanisotrope Partikel ( $\text{AR}_{110/003} \sim 3-4$ ) erhalten werden. Partikelagglomeration sowie die Blockierung der Oberfläche und der Poren durch physisorbierte Exzessmasse führen zu einer Reduzierung des zugänglichen Porenvolumens, weshalb meist kleinere spezifische Oberflächen ermittelt werden, als theoretisch zu erwarten sind. Der Einfluss der Exzessmasse auf die spezifische Oberfläche ist aufgrund des geringen und vergleichbaren Anteils bei hydrothermal nachbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  (Tab. 14, S 65) und  $\text{CoOOH-Br}_2$  (Tab. 29, S. 91) vernachlässigbar. Die theoretische Oberfläche für formisotrope Partikel dieses Partikeldurchmessers (24 nm) beträgt  $56 \text{ m}^2/\text{g}$  und ist damit annähernd doppelt so groß wie die experimentell bestimmte ( $S_{\text{BET}} \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ , Tab. A20, Anhang). Aufgrund dieses Befunds kann die Partikelagglomeration als Hauptursache für die verringerte spezifische Oberfläche von  $\text{CoOOH-Br}_2$  angenommen werden.



#### 4.9.8 Sorptionsmessungen

---

TANG *et al.*<sup>[32]</sup> berichten bei gleichem Partikeldurchmesser von ähnlichen spezifischen Oberflächen (10 nm: ~ 64 m<sup>2</sup>/g, Tab. A20, Anhang). Daher können für diese Proben dieselben Annahmen getroffen werden.

### 4.10 Zusammenfassung der Eigenschaften von hydrothermal nachbehandeltem CoOOH-Br<sub>2</sub>

Durch Oxidation mit Brom und anschließender hydrothermaler Nachbehandlung bei verschiedenen Temperaturen (80 °C, 100 °C und 120 °C) kann nc-CoOOH mit einem mittleren Durchmesser der kohärent streuenden Domänen von 6-26 nm hergestellt werden. Im Gegensatz zu nachbehandeltem CoOOH-O<sub>2</sub> werden unabhängig vom Partikeldurchmesser formisotrope Partikel erhalten, deren Aspektverhältnis sich nicht merklich mit zunehmendem  $\langle d_{110,003} \rangle$  ändert. Mit zunehmendem Partikeldurchmesser nimmt bei allen Temperaturen der c-Gitterparameter ab und nähert sich dem Erwartungswert <sup>[62]</sup> an. Die Abweichung des a- bzw. c-Gitterparameters von den entsprechenden berichteten Werten<sup>[62]</sup> ist im Gegensatz zur unbehandelten Probe deutlich schwächer ausgeprägt. Mit steigender Temperatur ist eine Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten und damit ein schnelleres Partikelwachstum verbunden. Die ermittelten Wachstumsexponenten liegen unabhängig von der Temperatur bei ungefähr 7 und sind damit deutlich kleiner als bei hydrothermal nachbehandeltem CoOOH-O<sub>2</sub> (n = 10-29). Zu Beginn der hydrothermalen Nachbehandlung wird eine schnelle Zunahme des Partikeldurchmessers in den Wachstumisothermen beobachtet, die allmählich in eine Sättigung übergeht. Eine höhere Temperatur führt zu schnellerem Partikelwachstum verbunden mit einem größeren Partikeldurchmesser. Im Unterschied dazu werden beim hydrothermalen Wachstum der durch O<sub>2</sub>-Oxidation hergestellten Proben nach 24 h unabhängig von der Temperatur ähnliche mittlere Partikeldurchmesser erhalten.

Im Gegensatz zu den mit Sauerstoff oxidierten Proben lässt sich im IR-Spektrum mit zunehmender Behandlungsdauer und Partikeldurchmesser keine Verschiebung der Metall-Sauerstoff-Bande beobachten. Mit längerer Behandlungszeit wird, wie für die nachbehandelten Proben CoOOH-O<sub>2</sub>, eine stärkere Ausprägung der OH-O-Valenzschwingung beobachtet.

Die gemessenen Dichten nehmen mit wachsendem Partikeldurchmesser zu und variieren zwischen 4,53 g/cm<sup>3</sup> und 4,85 g/cm<sup>3</sup>. Die Abweichungen zur röntgenographischen Dichte liegen im Bereich von 8,5 bis 2 %.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen einen mit zunehmendem Partikeldurchmesser korrelierenden Anstieg des Cobalt/Wasserstoff- bzw. -/Hydroxid-Verhältnis. Bei den nachbehandelten Proben kann kein überschüssiges Brom nachgewiesen werden. Die nachbehandelten Proben CoOOH-O<sub>2</sub> weisen ein ähnlichen H-Gehalt (1,2-1,4 %) wie nachbehandeltes CoOOH-Br<sub>2</sub> auf.

Im Vergleich mit unbehandeltem CoOOH-Br<sub>2</sub> wird mit zunehmendem Partikeldurchmesser und der damit verbundenen Reduzierung der Gitterstörungen eine Verschiebung der Zersetzungstemperatur zu höheren Werten (313-328 °C) und gleichzeitig eine Abnahme der Exzessmasse (~ 1%) beobachtet. Bei vergleichbarem Partikeldurchmesser werden bei nachbehandeltem CoOOH-O<sub>2</sub> niedrigere Zersetzungstemperaturen und größere Exzessmassen ermittelt. Die im Vergleich zur unbehandelten Probe größere Dichte sowie die kleinere Exzessmasse und der geringerer H-Gehalt sprechen für eine geringere Abweichung von der idealen Zusammensetzung CoOOH für die hydrothermal nachbehandelten Proben.

Die nachbehandelten Proben weisen ein schwaches paramagnetisches Moment zwischen 0,515(2)  $\mu_B$  und 0,784(3)  $\mu_B$  pro Formeleinheit CoOOH auf. Dies entspricht gegenüber der unbehandelten Probe einem deutlich geringerem Co<sup>2+</sup>-Anteil von 1,8 bis 4,1 %. Durch hydrothermale

#### 4.10 Zusammenfassung der Eigenschaften von hydrothermal nachbehandeltem CoOOH-Br<sub>2</sub>

---

Nachbehandlung in verdünnter Salpetersäure kann der Co<sup>2+</sup>-Anteil um 98 % reduziert werden. Bei vergleichbarem Partikeldurchmesser, Gitterparameter und Aspektverhältnis weist die in verdünnter Salpetersäure nachbehandelte Probe gegenüber dem in wässriger Lösung nachbehandeltem CoOOH-Br<sub>2</sub> ein deutlich geringeren Co<sup>2+</sup>-Anteil auf.

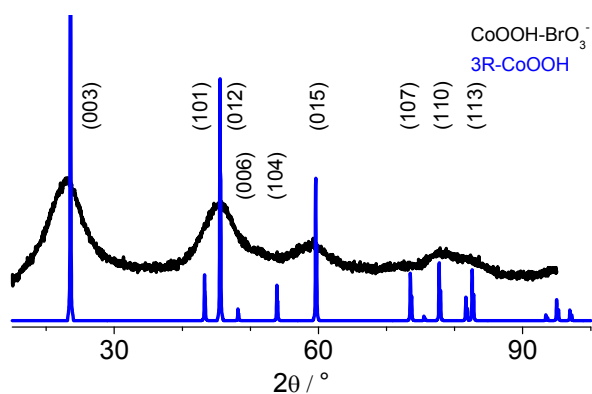
Mit zunehmendem Partikeldurchmesser nimmt die mittels BET-Modell bestimmte spezifische Oberfläche von etwa 77-90 m<sup>2</sup>/g auf ~ 30-64 m<sup>2</sup>/g ab, was einer Abnahme der Porosität von ~ 50-45 % auf ungefähr 23-42 % entspricht. Im Gegensatz zu den hydrothermal nachbehandelten Proben CoOOH-O<sub>2</sub> wird bei vergleichbarem Partikeldurchmesser eine deutlich reduzierte spezifische Oberfläche ermittelt, was durch die unterschiedliche Partikelmorphologie erklärt werden kann. Die hydrothermale Nachbehandlung von CoOOH-Br<sub>2</sub> liefert formisotrope Partikel mit einem Aspektverhältnis von ungefähr 1, wohingegen bei der Nachbehandlung von CoOOH-O<sub>2</sub> formanisotrope Partikel mit einem Aspektverhältnis von ~ 3-4 erhalten werden. Da die gemessene Oberfläche nur halb so groß ist, wie die für formisotrope Partikel dieses Partikeldurchmessers zu erwartende, kann die Partikelagglomeration als Hauptursache der reduzierten Oberfläche angenommen werden. Aufgrund des linearen Verlauf des t-Plots können Mikroporen ausgeschlossen werden.

#### 4.11 nc-Cobaltoxidhydroxid mittels Oxidation mit *in-situ* hergestelltem Bromat

Die Herstellung von nc-CoOOH mit der Bezeichnung CoOOH-BrO<sub>3</sub> erfolgt durch Oxidation von in Wasser gelöstem Co(II)-Acetat bei Raumtemperatur mit *in-situ* hergestelltem Bromat (Gl. 48, S. 43). Dieses wird durch die Reaktion von elementarem Brom in basischer Lösung und anschließender Disproportionierung des entstehenden Hypobromits erhalten (Gl. 46, S. 43 und Gl. 47, S. 43).

##### 4.11.1 Strukturelle Charakterisierung

Um den Einfluss der Bromat-Oxidation auf Phasenreinheit, Partikeldurchmesser und Partikelmorphologie zu untersuchen, wurden Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen und mit denen von CoOOH-O<sub>2</sub> bzw. CoOOH-Br<sub>2</sub> verglichen. Ein typisches Röntgenpulverdiffraktogramm von CoOOH-BrO<sub>3</sub> ist in Abb. 77 dargestellt. Der Vergleich mit einem Referenzdiffraktogramm der 3R-Modifikation<sup>[62]</sup> (Abb. 77 blau) bestätigt die röntgenographische Phasenreinheit des auf diese Weise hergestellten Cobaltoxidhydroxid. Nach 24 h werden Proben mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 3 bis 5 nm und einem durchschnittlichen Wert von 3,8(6) nm (Mittelwert aus 22 Proben, Tab. A21, Anhang) erhalten. Von allen untersuchten Proben besitzen die so hergestellten Proben den kleinsten mittleren Partikeldurchmesser (BrO<sub>3</sub>: 3-5 nm, Br<sub>2</sub>: 6-9 nm, O<sub>2</sub>: 12-18 nm). Dieses Ergebnis deutet auf eine hohe Keimbildungsgeschwindigkeit hin. Bei der Synthese werden, im Gegensatz zu CoOOH-Br<sub>2</sub> (AR<sub>110/003</sub> ~ 1), formanisotrope Partikel mit einem durchschnittlichen Aspektverhältnis AR<sub>110/003</sub> von 2,0(4) erhalten. Die Formanisotropie ist weniger ausgeprägt als bei CoOOH-O<sub>2</sub> (AR<sub>110/003</sub> ~ 4).

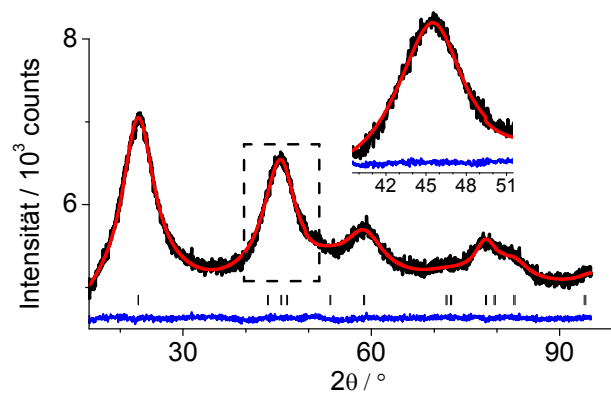


**Abbildung 77:** Röntgenpulverdiffraktogramm von CoOOH-BrO<sub>3</sub> (schwarz) und Referenzdiffraktogramm der 3R-Modifikation<sup>[62]</sup> (blau) (Co K $\alpha$  15-95 ° 2 $\theta$ ).

In Abb. 78 ist exemplarisch die RIETVELD-Reflexprofilanpassung für eine Probe CoOOH-BrO<sub>3</sub> mit einem Partikeldurchmesser von 3 nm und einem Aspektverhältnis von etwa 2 dargestellt. Die berechneten Gitterparameter sind in Tab. 33 zusammengefasst und mit denen von CoOOH-O<sub>2</sub>, CoOOH-Br<sub>2</sub>, der 3R-Modifikation<sup>[62]</sup> und von Co(OH)<sub>2</sub><sup>[109]</sup> verglichen. Die Profilanpassung der untersuchten Probe liefert Gitterparameter von  $a = 2,841(2)$  Å bzw.  $c = 13,62(3)$  Å. Die gefundene, im Vergleich mit CoOOH-O<sub>2</sub> und CoOOH-Br<sub>2</sub> deutlich größere Abweichung vom berichteten Gitterparameter<sup>[62]</sup> von 1 pm für  $a$  bzw. 47 pm für  $c$  deutet auf Fehlordnung hin, die entlang der  $c$ -

#### 4.11.1 Strukturelle Charakterisierung

Richtung stärker ausgeprägt ist. Die Interkalation von z. B. Wasser und/oder Acetationen in die Zwischenschichten liefert eine mögliche Erklärung für die in c-Richtung beobachtete Gitteraufweitung. Charakteristisch für  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  ist das Fehlen der Reflexe bei  $53,9^\circ 2\theta$  (104) und  $73,5^\circ 2\theta$  (107) sowie die anomale Reflexhalbwidthbreite von (015).<sup>[62]</sup> Aufgrund der Überlappung des (101)- ( $43,3^\circ 2\theta$ )- und (012)-Reflexes ( $45,5^\circ 2\theta$ ) ist bei der unbehandelten Probe keine Aufspaltung zu beobachten. Die ermittelten Gütefaktoren der RIETVELD-Reflexprofilanpassung werden in Tab. A22, Anhang aufgelistet. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist in Abb. A10, Anhang gezeigt.



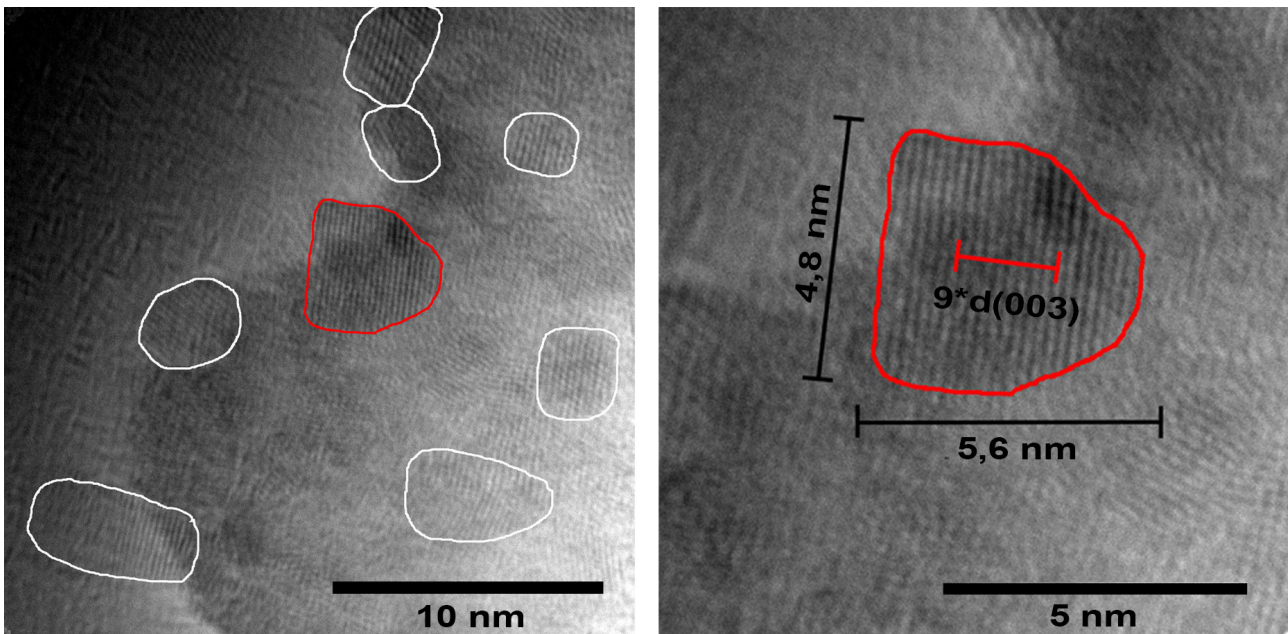
**Abbildung 78:** Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 3 \text{ nm}$ ,  $AR_{110/003} = 1,6$ , schwarz) mit RIETVELD-Anpassung ( $a = 2,841(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,62(3) \text{ \AA}$ ,  $R_{wp} = 0,90 \%$ , rot), Differenzplot (blau) und Kennzeichnung der BRAGG-Positionen (Striche) ( $\text{Co K}\alpha$   $15\text{-}95^\circ 2\theta$ ).

**Tabelle 33:** Gitterparameter von  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  im Vergleich zu  $\text{CoOOH-Br}_2$ ,  $\text{CoOOH-O}_2$ ,  $3\text{R-CoOOH}$ <sup>[62]</sup> und  $\text{Co(OH)}_2$ <sup>[109]</sup>.

	$\text{CoOOH-BrO}_3^-$	$\text{CoOOH-Br}_2$	$\text{CoOOH-O}_2$	$3\text{R-CoOOH}$ <sup>[62]</sup>	$\text{Co(OH)}_2$ <sup>[109]</sup>
$a / \text{ \AA}$	2,841(2)	2,8555(6)	2,8533(3)	2,851(1)	3,186(1)
$c / \text{ \AA}$	13,62(3)	13,318(7)	13,166(5)	13,150(5)	4,653(1)

### 4.11.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Um Informationen über die Fehlordnung, den Partikeldurchmesser und die Formanisotropie in Abhängigkeit der Synthesebedingungen zu erhalten, wurden die Transmissionselektronenmikroskopie verwendet. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  ist exemplarisch in Abb. 79 gezeigt. Die Partikel sind kristallin und agglomeriert. Die Netzebenen des vergrößerten Partikel lassen sich (003) zuordnen (Abb. 79 rechts).

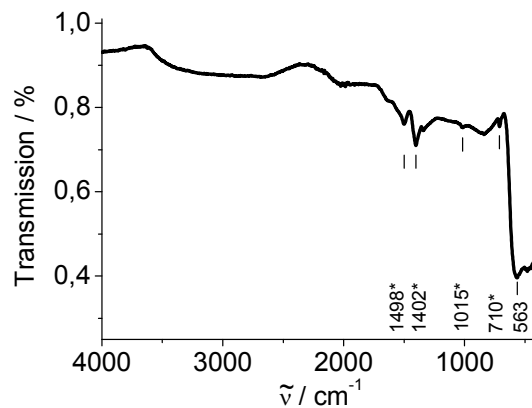


**Abbildung 79:** Links: TEM-Aufnahme von  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 3$  nm,  $AR_{110/003} = 1,7$ ;  $a = 2,850(2)$  Å,  $c = 13,43(1)$  Å). Die einzelnen Partikel werden durch die Umrandungen hervorgehoben. Rechts: Vergrößerung eines Partikels, der (003) Netzebenen aufweist.

Das Verhältnis aus  $Feret$  ( $\sim 6$  nm) und  $Feret_{min}$  ( $\sim 5$  nm) liegt nahe 1, was auf wenig formanisotrope Partikel hindeutet. Das röntgenographisch bestimmte Aspektverhältnis ( $AR_{110/003} \sim 2$ , S. 99) unterstützt diese Beobachtung. Diese Diskrepanz kann durch die unterschiedlichen Auswerterroutine erklärt werden. Die Bestimmung anhand der TEM-Aufnahmen erfolgte durch das Vermessen eines einzelnen Partikels mit geeigneter Orientierung, während das mittels RPD bestimmte Aspektverhältnis den Mittelwert aller kristallinen Domänen angibt. Die leichte Krümmung der Netzebenen des (003)-Reflexes deutet, wie bei  $\text{CoOOH-O}_2$ , auf Fehlordnung hin (Abb. 79 rechts).

### 4.11.3 Infrarotspektroskopie

IR-Spektren wurden aufgenommen, um synthesebedingte amorphe Verunreinigungen (z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , Acetat) und zusätzliches  $\text{Co(OH)}_2$  bzw.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nachzuweisen. Ein typisches IR-Spektrum von  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  ist in Abb. 80 wiedergegeben. Die IR-Banden der jeweiligen Proben sind in Tab. 34 zusammengefasst.



**Abbildung 80:** Exemplarisches IR-Spektrum von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 4 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 2,0$ ;  $a = 2,855(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,50(2) \text{ \AA}$ ). Die Bandenlagen des Acetats sind mit einem Stern gekennzeichnet.

**Tabelle 34:** IR-Banden von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 4 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 2,0$ ;  $a = 2,855(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,50(2) \text{ \AA}$ ) im Vergleich mit  $\text{CoOOH-Br}_2$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 7 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 1$ ;  $a = 2,8573(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,32(1) \text{ \AA}$ ),  $\text{CoOOH-O}_2$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 13 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 3,6$ ;  $a = 2,8549(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,21(1) \text{ \AA}$ ) und  $\text{CoOOH}^{[62]}$ .

	$\text{CoOOH-BrO}_3$	$\text{CoOOH-Br}_2$	$\text{CoOOH-O}_2$	$\text{CoOOH}^{[62]}$
$\nu_{\text{Co-O}} / \text{cm}^{-1}$	563	548	563	578
$\delta_{\text{OH}} / \text{cm}^{-1}$	-	-	1215	1221
$\delta_{\text{OH}} / \text{cm}^{-1}$	-	-	-	-
$\nu_{\text{OH}} / \text{cm}^{-1}$	-	-	-	1800
$\nu_{\text{OH}} / \text{cm}^{-1}$	-	-	3411	3440

Wie für  $\text{CoOOH-O}_2$  und  $\text{CoOOH-Br}_2$  liefert das Spektrum keine Hinweise auf die Anwesenheit anderer Cobalt-Verbindungen wie  $\text{Co(OH)}_2$  oder  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Im Gegensatz zum IR-Spektrum von  $\text{CoOOH-O}_2$  (Abb. 31 links, S. 47) bzw.  $\text{CoOOH-Br}_2$  (Abb. 57, S. 74) werden vier zusätzliche Banden gefunden, die dem Acetation zugeordnet werden können ( $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-) \sim 1498 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-) \sim 1402 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho(\text{CH}_3) \sim 1015 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega(\text{H}_2\text{O}) \sim 710 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[179]</sup> Die Acetationen könnten an der Partikeloberfläche adsorbiert oder in den Zwischenschichten interkaliert vorliegen.

#### 4.11.4 Dichtemessungen

Um die Auswirkung der Synthesebedingungen auf die gemessene Dichte festzustellen, wurde die pyknometrische Dichte von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  bestimmt. Die durchschnittliche Dichte für  $\text{CoOOH-BrO}_3$  liegt bei  $3,6(3) \text{ g/cm}^3$  (Mittelwert aus 7 Messungen, Tab. A23, Anhang), was einer Abweichung von  $\sim 27 \%$  gegenüber der röntgenographisch bestimmten Dichte<sup>[62]</sup> ( $\rho_{\text{RPD}} = 4,95 \text{ g/cm}^3$ ) entspricht. Die erhaltene durchschnittliche Dichte ist deutlich kleiner als die von  $\text{CoOOH-O}_2$  und  $\text{CoOOH-Br}_2$ .

Nanopartikel sind aufgrund des größeren Oberflächen/Volumen-Verhältnis reaktiver als *bulk*-Material und können kleine Moleküle (z. B. Wasser) oder Anionen (z. B. Acetationen) an der Oberfläche adsorbieren bzw. in die Zwischenschichten interkalieren. Diese Einlagerung kann die Aufweitung des Zwischenschichtabstands erklären. Mikroporen sind eine weitere mögliche Ursache der reduzierten Dichte.

## 4.11.5 Elementaranalysen

Um die Zusammensetzung von  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  in Abhängigkeit der Synthesebedingungen zu bestimmen und zur Bestimmung eventueller Verunreinigungen, wurden elementaranalytische Untersuchungen durchgeführt. Die aus der Elementaranalyse ermittelten Zusammensetzungen für drei Proben  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  sind in Tab. 35 zusammengefasst.

**Tabelle 35:** Elementaranalytisch bestimmter Co-, H-, Br- und C-Massenanteil von  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  und die sich daraus ergebende Zusammensetzung im Vergleich mit reinem  $\text{CoOOH}$ .

	CoOOH	CoOOH-BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CoOOH-BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CoOOH-BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
<d <sub>110,003</sub> > / nm	-	3	4	4
w(Co) / %	64,1	53,7	53,6	55,6
w(O) <sup>[a]</sup> / %	34,8	40,9 (36,3 <sup>[b]</sup> )	40,2 (35,4 <sup>[b]</sup> )	38,9 (34,8 <sup>[b]</sup> )
w(H) / %	1,1	2,1 (1,7 <sup>[b]</sup> )	2,1 (1,7 <sup>[b]</sup> )	2,1 (1,7 <sup>[b]</sup> )
w(Br) / %	-	0,1	0,5	0,3
w(C) / %	-	3,3	3,6	3,1
Zusammensetzung	CoOOH	CoO <sub>0.63</sub> OH <sub>1.87</sub>	CoO <sub>0.56</sub> OH <sub>1.87</sub>	CoO <sub>0.51</sub> OH <sub>1.80</sub>

[a]: w(O) berechnet aus der prozentualen Gesamtmasse (100 %) abzüglich der relativen Massenanteile an w(Co), w(H), w(Br) und w(C).

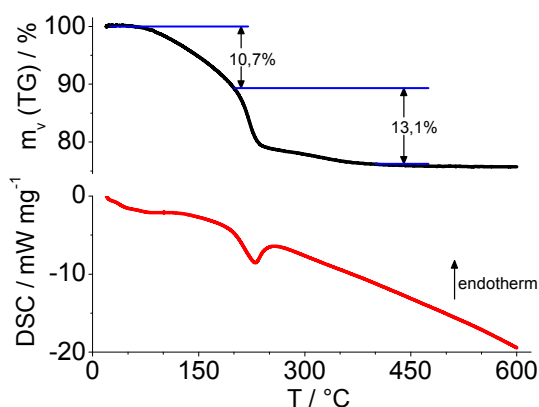
[b]: Unter Berücksichtigung der in Acetat gebundenen Stoffmenge Sauerstoff bzw. Wasserstoff korrigierter Massenanteil.

Der Vergleich mit den für  $\text{CoOOH}$  theoretisch zu erwartenden Werten liefert, wie bei den über Oxidation mit Luftsauerstoff bzw. Brom hergestellten Proben, einen erhöhten Sauerstoff- bzw. Wasserstoffgehalt.  $\text{nc-Cobaltoxidhydroxid}$  der idealen Zusammensetzung  $\text{CoOOH}$  weist ein Cobalt/Wasserstoff- bzw. -/Hydroxid-Verhältnis von 1 auf, während die untersuchten Proben ein Cobalt/Wasserstoff-Verhältnis kleiner 1 aufweisen. Für die untersuchten Proben wird ein Cobalt/Wasserstoff- bzw. -/Hydroxid-Verhältnis kleiner 1 ermittelt. Dieser Befund kann durch die Störung des Wasserstoffbrückensystems durch zusätzliche Protonen in der Struktur, der Physisorption von Wasser an der Partikeloberfläche sowie der Interkalation von Wassermolekülen in den Zwischenschichten erklärt werden. Der elementaranalytisch bestimmte Wasserstoff-Massenanteil ( $\text{BrO}_3^-$ : 2,1 %,  $\text{O}_2$ : 1,4-1,5 %,  $\text{Br}_2$ : 1,4-1,6 %) ist deutlich höher als bei  $\text{CoOOH-O}_2$  bzw.  $\text{CoOOH-Br}_2$  (Tab. 4, S. 48 und Tab. 20, S. 75). Im Gegensatz zur Oxidation mit Luftsauerstoff bzw. Brom liefert die CHN-Analyse für  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  einen Kohlenstoff-Massenanteil von ~ 3 %. Dies kann wie im IR-Spektrum gezeigt, durch adsorbierte oder interkalierte Acetationen erklärt werden. Die für die Berechnung der Zusammensetzung zugrundeliegenden Wasserstoff- bzw. Sauerstoff-Massenanteile wurden um den jeweiligen, im Acetat gebundenen, Anteil korrigiert. Der bei der Zusammensetzung angegebene Hydroxid-Anteil wurde aus dem restlichen Wasserstoff-Massenanteil berechnet und enthält noch die in Form von Wasser vorliegenden H-Atome. In allen untersuchten Proben  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  wird, wie bei der Oxidation mit Brom, ein geringer Massenanteil an Brom gefunden. Dieses kann an der Oberfläche adsorbiert oder in den Zwischenschichten interkaliert vorliegen.



## 4.11.6 Dynamische Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie

Die Oxidation mit Bromat führt zu den kleinsten Partikeldurchmessern. Um den Einfluss der kleinsten Partikeldurchmesser auf die Zersetzungstemperatur sowie die Exzessmasse zu untersuchen, wurden an ausgewählten Proben gekoppelte TG/DSC-Messungen aufgenommen und mit den Ergebnissen von  $\text{CoOOH-O}_2$  bzw.  $\text{CoOOH-Br}_2$  verglichen. Die TG-/DSC-Kurve von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  ist beispielhaft in Abb. 81 dargestellt. Die Zersetzung zu Cobaltoxidspinell erfolgt, wie bei der Oxidation mit  $\text{O}_2$  bzw.  $\text{Br}_2$ , in zwei ineinander übergehenden Stufen (Abb. 81 oben). Die Exzessmasse, der Massenverlust und die Zersetzungstemperatur sind in Tab. 36 zusammengefasst.



**Tabelle 36:** Zersetzungstemperatur  $T_z$ , Exzessmasse  $m_{\text{Ex}}$  und Massenverlust  $m_v$  bei der thermischen Zersetzung und von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  ( $\text{RT}$ ,  $\langle d_{110,003} \rangle = 3 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 1,8$ ;  $a = 2,840(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,61(2) \text{ \AA}$ ).

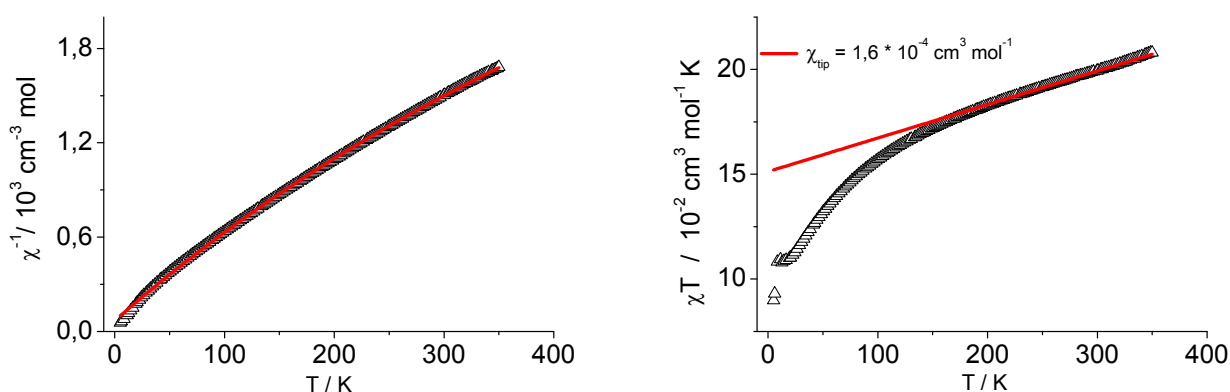
	$\text{CoOOH-BrO}_3$
$T_z / ^\circ\text{C}$	231
$m_{\text{Ex}} (\text{RT-200 } ^\circ\text{C}) / \%$	10,7
$m_v (\text{TG}) (200-400 ^\circ\text{C}) / \%$	13,1

**Abbildung 81:** TG- (oben) und DSC-Kurve (unten) von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  ( $\text{RT}$ ,  $\langle d_{110,003} \rangle = 3 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 1,8$ ;  $a = 2,840(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,61(2) \text{ \AA}$ ) ( $\text{O}_2$ ,  $\text{RT-600 } ^\circ\text{C}$ ,  $10 \text{ K/min}$ ).

Für die erste Stufe ( $\text{RT-200 } ^\circ\text{C}$ ) wird ein Massenverlust von 10,7 % ermittelt, welcher der Desorption von Exzessmasse (z. B. oberflächenphysisorbiertes Wasser bzw. Acetat) zugeordnet werden kann. Die Zersetzung zu Cobaltoxidspinell wird durch die zweite Stufe beschrieben ( $200-400 ^\circ\text{C}$ ). Es wird eine Zersetzungstemperatur von  $231 ^\circ\text{C}$  und ein Massenverlust von 13,1 % erhalten, welcher in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden ist (12,7 %). Bei der Messung mit nachgeschaltetem Massenspektrometer werden zwei deutliche Stufen erhalten (Abb. A11, Anhang). Bis etwa  $150 ^\circ\text{C}$  wird ausschließlich  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ) detektiert, während danach zusätzliche Signale von  $\text{O}_2$  ( $m/z = 32$ ) und  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ) gefunden werden. Im Vergleich mit  $\text{CoOOH-O}_2$  und  $\text{CoOOH-Br}_2$  wird eine deutlich niedrigere Zersetzungstemperatur und eine höhere Exzessmasse gefunden (Tab. 5, S. 49 und Tab. 21, S. 76). Eine plausible Erklärung für dieses Ergebnis ist die erhöhte Reaktivität aufgrund des kleineren Partikeldurchmessers und der daraus resultierenden größeren Oberfläche. Im Gegensatz zur Oxidation mit  $\text{O}_2$  bzw.  $\text{Br}_2$  wird eine exotherme Zersetzung beobachtet. Die thermogravimetrisch bestimmten Zersetzungstemperaturen, Exzessmassen sowie Massenverluste bei der Zersetzung von weiteren durch Oxidation mit Bromat hergestellten Proben sind in Tab. A24, Anhang aufgelistet. Für gleich hergestellte Proben werden Zersetzungstemperaturen zwischen  $231 ^\circ\text{C}$  und  $256 ^\circ\text{C}$  sowie Exzessmassen zwischen 8,8 % und 10,8 % bestimmt.

## 4.11.7 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen

Um einen möglichen Zusammenhang zwischen Partikeldurchmesser und dem magnetischen Verhalten von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  zu aufzuzeigen, wurden magnetische Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt. Nach vorheriger diamagnetischen Korrektur lassen sich die magnetischen Kenngrößen mittels modifizierter CURIE-WEISS-Anpassung aus der Auftragung der reziproken Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur bestimmen (Abb. 82 links). Der bei der Auftragung von  $\chi T$  in Abhängigkeit der Temperatur erhaltene lineare Teil der Kurve kann mit einem temperaturunabhängigen paramagnetischen VAN VLECK-Beitrag beschrieben werden (Abb. 82 rechts). Die für  $\text{CoOOH-BrO}_3$  ermittelten magnetischen Kenngrößen sind in Tab. 37 erfasst.



**Abbildung 82:** Links: Auftragung der reziproken Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 3$  nm,  $AR_{110/003} = 1,7$ ;  $a = 2,850(2)$  Å,  $c = 13,43(1)$  Å) mit CURIE-WEISS-Anpassung (rot) (zfc-Messung, 5000 Oe, ab 5 K). Rechts: Auftragung der zugehörigen  $\chi T$ -Kurve in Abhängigkeit der Temperatur mit rot gekennzeichneten  $\chi_{\text{tip}}$ .

**Tabelle 37:** Aus der gemessenen reziproken Suszeptibilität auf Grundlage einer modifizierten CURIE-WEISS-Anpassung berechnete magnetische Kenngrößen von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 3$  nm,  $AR_{110/003} = 1,7$ ;  $a = 2,850(2)$  Å,  $c = 13,43(1)$  Å).

CoOOH-BrO <sub>3</sub>	
$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}}$	1,126(4)
$n(\text{Co}^{2+}) / \%$	8,5
$\Theta_{\text{CW}} / \text{K}$	-11,0(5)
$\chi_{\text{tip}} / 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	1,57(3)

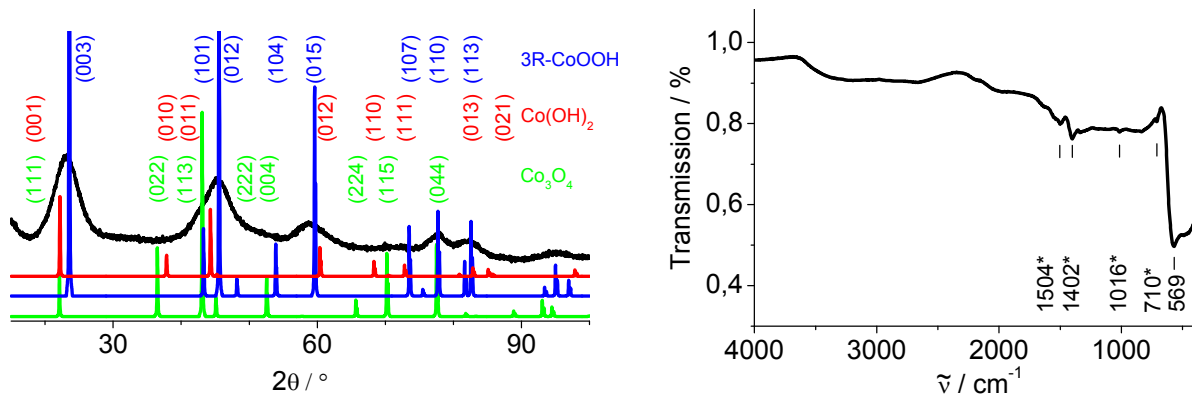
Bei der untersuchten Probe handelt es sich um einen temperaturabhängigen CURIE-Paramagneten mit zusätzlichem temperaturunabhängigen paramagnetischen Beitrag. Die CURIE-WEISS-Anpassung liefert ein magnetisches Moment von  $1,126(4) \mu_{\text{B}}$  pro Formeleinheit  $\text{CoOOH}$ , anhand dessen sich mit dem spin-only-Wert für  $\text{Co(II)}$  ( $3,87 \mu_{\text{B}}$  für  $S = 3/2$ ) ein Cobalt(II)-Anteil von 8,5 % berechnen lässt. Die Auswertung der magnetischen Messungen an gleich hergestellten Proben bestätigt die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Daten (Tab. A25, Anhang). Der berechnete  $\text{Co}^{2+}$ -Gehalt ist vergleichbar mit dem von  $\text{CoOOH-Br}_2$  und deutlich größer als der von  $\text{CoOOH-O}_2$  ( $\text{BrO}_3^-$ : 5,6-9,6 %,  $\text{Br}_2$ : 5,9-8,4 %,  $\text{O}_2$ : 1,1-1,6 %, Tab. A25, Tab. A16 und Tab. A7, Anhang). Die Ladungsneutralität kann durch die Substitution von  $\text{O}^{2-}$  durch  $\text{OH}^-$  in der Struktur und der damit verbundenen

#### 4.11.7 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen

Störung des linearen Wasserstoffbrückensystems sichergestellt werden.

Der Vergleich mit den berichteten Diffraktogrammen von  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>[165]</sup> und  $\text{Co}(\text{OH})_2$ <sup>[109]</sup> liefert keinen Hinweis auf Cobaltoxidspinell bzw. unvollständig oxidiertes Cobalt(II)-hydroxid als Ursache des ermittelten magnetische Moments (Abb. 83 links), da bestimmte  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - ((022), (224), (115)) bzw.  $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Reflexe ((010), (110), (021)) in Bereichen, in denen keine Reflexe von der 3R-Modifikation<sup>[62]</sup> von  $\text{CoOOH}$  zu erwarten sind, fehlen.

Im zugehörigen IR-Spektrum sind keine  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bzw.  $\text{Co}(\text{OH})_2$  zuzuordnenden Banden erkennbar, was den obigen Befund bestätigt (Abb. 83 rechts).

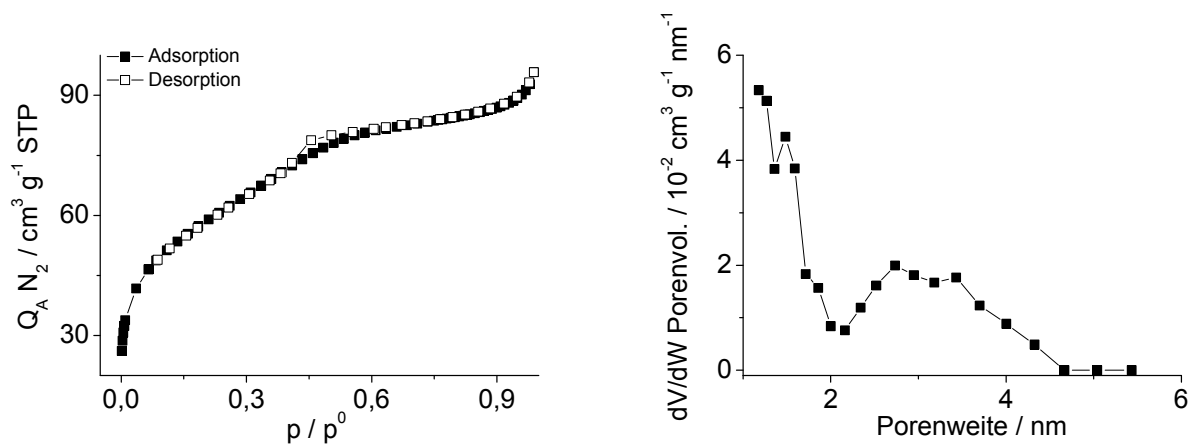


**Abbildung 83:** Links: Vergleich des Röntgendiffraktogramms von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  ( $\langle d_{110,003} \rangle = 3$  nm,  $AR_{110/003} = 1,7$ ;  $a = 2,850(2)$  Å,  $c = 13,43(1)$  Å) mit den berichteten Diffraktogrammen von 3R- $\text{CoOOH}$ <sup>[62]</sup> (blau),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>[165]</sup> (grün) und  $\text{Co}(\text{OH})_2$ <sup>[109]</sup> (rot) (Co  $K\alpha$  15-95° 2 $\theta$ ). Rechts: IR-Spektrum von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  mit eingezeichneter M-O Bande. Die Acetat-Banden<sup>[179]</sup> sind mit dem Stern markiert.

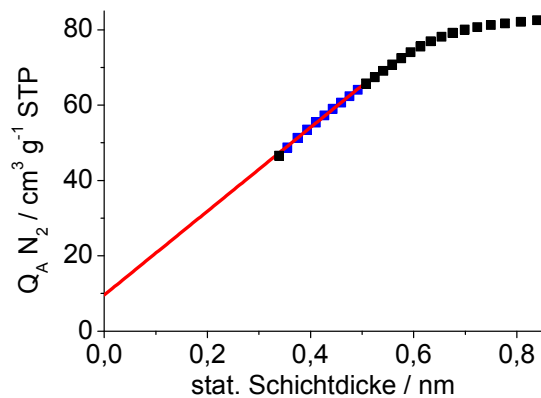
#### 4.11.8 Sorptionsmessungen

Sorptionsisothermen wurden aufgenommen, um die spezifische Oberfläche und die Porosität von nc- $\text{CoOOH-BrO}_3$  zu bestimmen und um die Unterschiede gegenüber unbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  bzw.  $\text{CoOOH-Br}_2$  aufzuzeigen. Abb. 84 zeigt eine Sorptionsisotherme von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  und die daraus resultierende Partikelgrößenverteilung. Die mit Hilfe des BET-Modells ermittelte spezifische Oberfläche, das totale Poren- bzw. das Mikroporenvolumen und die Porosität einer ausgewählten Probe sind in Tab. 38 wiedergegeben. Der in Abb. 85 gezeigte t-Plot liefert den Nachweis für Mikroporen in den Proben, die bis zu einem Partikeldurchmesser von 6 nm detektiert werden können.

#### 4.11.8 Sorptionsmessungen



**Abbildung 84:** Sorptionsisotherme (links) von CoOOH-BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 4$  nm,  $AR_{110/003} = 2,0$ ;  $a = 2,855(2)$  Å,  $c = 13,50(2)$  Å) und die daraus ermittelte DFT-Porengrößenverteilung (rechts).



**Abbildung 85:** t-Plot von CoOOH-BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 4$  nm,  $AR_{110/003} = 2,0$ ;  $a = 2,855(2)$  Å,  $c = 13,50(2)$  Å). Die lineare Anpassung (rot) erfolgt in einem Schichtdickenbereich von 0,35-0,5 nm (blaue Punkte).

**Tabelle 38:** Auf Grundlage des BET-Modells bestimmte spezifische Oberfläche  $S_{BET}$ , totales Porenvolumen  $V_p$ , Mikroporenvolumen  $V_{Mp}$  und Porosität  $\Phi$  von CoOOH-BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> (RT,  $a = 2,855(2)$  Å,  $c = 13,50(2)$  Å).

CoOOH-BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	4
$AR_{110/003}$	2,0
$\rho_{pyk} / \text{g cm}^{-3}$	3,96(3)
$S_{BET} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	203(2)
$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,14
$V_{Mp} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,015
Mikroporenvolumenanteil / %	10,7
$\Phi / \%$	35,4

Die Sorptionsisotherme kann nicht eindeutig einem Typ zugeordnet werden (Abb. 84 links). Im Anfangsbereich, bei kleinem relativen Druck, lässt sich die Isotherme am besten mit einer Typ I-Isotherme beschreiben. Bei großen relativen Druck wird eine Mischung aus Typ II (Anstieg der Isotherme) und IV-Isothermen (Hysterese) mit H4-Hysterese gefunden. Die Porengrößenverteilungsanalyse liefert sowohl Mikroporen (Porenweite kleiner 2 nm, Typ I) als auch Mesoporen (Porenweite: 2-50 nm, Typ IV) (Abb. 84 rechts). Die erhaltenen Porenweiten im mesoporösen Bereiche liegen in der Größenordnung des Partikeldurchmessers und weisen daher auf bei der Agglomeratbildung entstehende interpartikuläre Poren hin. Die Porosität von unbehandeltem CoOOH-BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> ist deutlich geringer als von unbehandeltem CoOOH-O<sub>2</sub> und CoOOH-Br<sub>2</sub>, was am kleineren Porenvolumen erkennbar ist (Tab. 38, Tab. 7, S. 54, Tab. 23, S. 82). Dies kann durch die stärkere Blockierung der Poren durch den erhöhten Exzessmassenanteil bei CoOOH-BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> erklärt werden. Für gleich hergestellte Proben werden spezifische Oberflächen zwischen 190 m<sup>2</sup>/g und 213 m<sup>2</sup>/g ermittelt (Tab. A26, Anhang). Die spezifische Oberfläche von CoOOH-BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> ist einherge-

hend mit dem kleineren Partikeldurchmesser deutlich größer als die von  $\text{CoOOH-O}_2$  bzw.  $\text{CoOOH-Br}_2$  ( $\text{BrO}_3^- \sim 203 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{O}_2 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{Br}_2 \sim 77 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Wie bereits in Kap. 4.7.8, S. 82 berichtet, sind mit der Partikelagglomeration, der Blockierung der zugänglichen Oberfläche durch Exzessmasse sowie der Partikelmorphologie drei Faktoren denkbar, die die spezifische Oberfläche verringern.

Für formisotropes  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  mit einem Durchmesser von 4 nm wird eine theoretische Oberfläche von  $334 \text{ m}^2/\text{g}$  berechnet. Bei gleichem Partikeldurchmesser wird für formanisotropes  $\text{CoOOH}$  mit einem Aspektverhältnis von 2 eine theoretische Oberfläche von  $404 \text{ m}^2/\text{g}$  erhalten. Als Hauptursache für die etwa halb so große spezifische Oberfläche von formanisotropen  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  mit einem Partikeldurchmesser von 4 nm kann die Partikelagglomeration angenommen werden. Aufgrund des deutlich größeren Exzessmassenanteils von  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  (Tab. A24, Anhang) im Vergleich mit  $\text{CoOOH-O}_2$  (Tab. A6, Anhang) bzw.  $\text{CoOOH-Br}_2$  (Tab. A15, Anhang), kann die Blockierung der Oberfläche durch Exzessmasse als weitere Ursache für die reduzierte Oberfläche nicht ausgeschlossen werden.

FLORENT *et al.*<sup>[57]</sup> berichten von mikroporösen Cobaltoxidhydroxid, deren Mikroporenanteil vergleichbar mit dem in dieser Arbeit berechneten ist.

### 4.12 Zusammenfassung der Eigenschaften von nc-CoOOH-BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Die Oxidation eines in Wasser gelösten Co(II)-Acetats bei Raumtemperatur mit *in-situ* hergestelltem Bromat liefert nc-CoOOH. Nach 24 h werden mittlere Partikeldurchmesser zwischen 3-5 nm mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser der kohärent streuenden Domänen von  $\langle d_{110,003} \rangle = 3,8(6)$  nm erhalten. Diese Vorgehensweise liefert von den drei untersuchten Syntheserouten die kleinsten Partikel (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 3-5 nm, Br<sub>2</sub>: 6-9 nm, O<sub>2</sub>: 12-18 nm). Die Abweichungen der gemittelten Gitterparameter ( $a = 2,85(1)$  Å,  $c = 13,6(1)$  Å, Mittelwert aus 22 Messungen, Tab. A21, Anhang) von den berichteten<sup>[62]</sup> ist deutlich größer als bei CoOOH-O<sub>2</sub> bzw. CoOOH-Br<sub>2</sub> und beträgt für  $a$  0,1 pm bzw. für  $c$  45 pm. Charakteristisch für das RPD von CoOOH-BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> ist die Abwesenheit der Reflexe (104) und (107), sowie die fehlende Aufspaltung zwischen dem (101)- und (012)-Reflex aufgrund einer Überlappung. Die Synthese liefert im Gegensatz zur Oxidation mit Brom ( $AR_{110/003} \sim 1$ ) formanisotrope Partikel mit einem Aspektverhältnis von  $\sim 2$ . Die Formanisotropie ist schwächer ausgeprägt als bei CoOOH-O<sub>2</sub> ( $AR_{110/003} \sim 4$ ).

Im IR-Spektrum sind keine Banden erkennbar, die auf Co(OH)<sub>2</sub> oder Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hindeuten. Es werden zusätzliche dem Acetat zuzuordnende Banden detektiert. Dieser Befund wird durch elementaranalytische Messungen bestätigt, da in diesen Kohlenstoff detektiert werden kann. Der CoOOH zuzuordnende Wasserstoffmassenanteil von 1,7 % ist deutlich größer als der von CoOOH-O<sub>2</sub> und CoOOH-Br<sub>2</sub>.

Die durchschnittliche pyknometrische Dichte von 3,6(3) g/cm<sup>3</sup> ist kleiner als die von CoOOH-O<sub>2</sub> und CoOOH-Br<sub>2</sub> (jeweils  $\rho_{\text{pyk}} = 4,4(2)$  g/cm<sup>3</sup>). Für die im Gegensatz zu CoOOH-O<sub>2</sub> bzw. CoOOH-Br<sub>2</sub> exotherme Zersetzung zum Cobaltoxidspinell werden Zersetzungstemperaturen von 231 °C bis 256 °C und Exzessmassenanteile zwischen ungefähr 9 und 11 % bestimmt. Verglichen mit CoOOH-O<sub>2</sub> und CoOOH-Br<sub>2</sub> werden niedrigere Zersetzungstemperaturen und höhere Exzessmassenanteile erhalten (O<sub>2</sub>: 2,2-3,2 %, 282-310 °C, Br<sub>2</sub>: 2,1-4,3 %, 293-303 °C).

Die magnetischen Messungen liefern ein durch unvollständig oxidiertes Co(II) verursachtes effektives magnetisches Moment zwischen 0,912(3)  $\mu_B$  und 1,201(3)  $\mu_B$  pro Formeleinheit CoOOH. Der daraus berechnete Co(II)-Gehalt ist vergleichbar mit dem von CoOOH-Br<sub>2</sub> und deutlich größer als bei CoOOH-O<sub>2</sub> (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 5,6-9,6 %, Br<sub>2</sub>: 5,9-8,4 %, O<sub>2</sub>: 1,1-1,6 %).

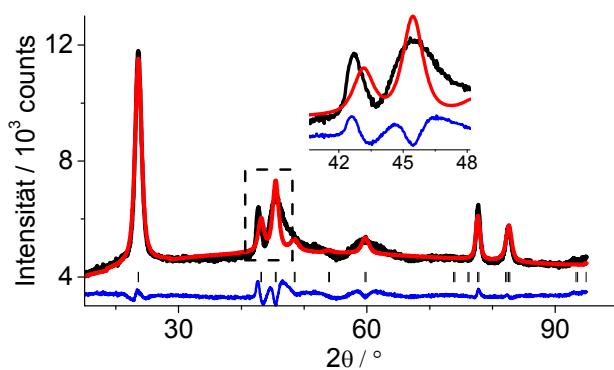
Sorptionsmessungen liefern für die untersuchten Proben spezifische Oberflächen zwischen 190 und 213 m<sup>2</sup>/g und Porositäten von 30 bis 35 %. Aufgrund des geringsten Partikeldurchmessers werden für CoOOH-BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> die größten spezifischen Oberflächen bestimmt (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 190-213 m<sup>2</sup>/g, O<sub>2</sub>:  $\sim 100$  m<sup>2</sup>/g, Br<sub>2</sub>: 77-90 m<sup>2</sup>/g). Die ebenfalls vorhandenen Mesoporen liegen in der Größenordnung des Partikeldurchmessers und können mit bei der Agglomeration entstandenen interpartikulären Poren erklärt werden. Unbehandeltes CoOOH-BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> weist die geringste Porosität auf (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 30-35 %, O<sub>2</sub>: 52-57 %, Br<sub>2</sub>: 45-50 %). Im Gegensatz zu CoOOH-O<sub>2</sub> bzw. CoOOH-Br<sub>2</sub> weisen die bei RT durch Oxidation mit Bromat hergestellten Proben gemäß t-Plot und Porengrößenverteilungsgraph Mikroporen auf (Porenweite < 2 nm).

### 4.13 Untersuchung des Wachstums von nc-CoOOH-BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Zeitabhängige Wachstumsexperimente wurden im Stahlautoklaven bei Temperaturen von 80 °C, 100 °C sowie 120 °C durchgeführt.

#### 4.13.1 Strukturelle Charakterisierung

Abb. 86 zeigt exemplarisch ein Röntgenpulverdiffraktogramm von hydrothermal nachbehandeltem CoOOH-BrO<sub>3</sub>. Für diese Probe wird ein mittlerer Partikeldurchmesser der kohärent streuenden Domänen von 14 nm und ein Aspektverhältnis  $AR_{110/003}$  von 2,5 ermittelt. Die aus der RIETVELD-Profilanpassung erhaltenen Gitterparameter sowie sind in Tab. 39 zusammengefasst und werden mit dem Gitterparameter von unbehandeltem CoOOH-BrO<sub>3</sub> verglichen.



**Tabelle 39:** Vergleich der Gitterparameter von hydrothermal nachbehandeltem CoOOH-BrO<sub>3</sub> (100 °C für 4 h) und unbehandeltem CoOOH-BrO<sub>3</sub>.

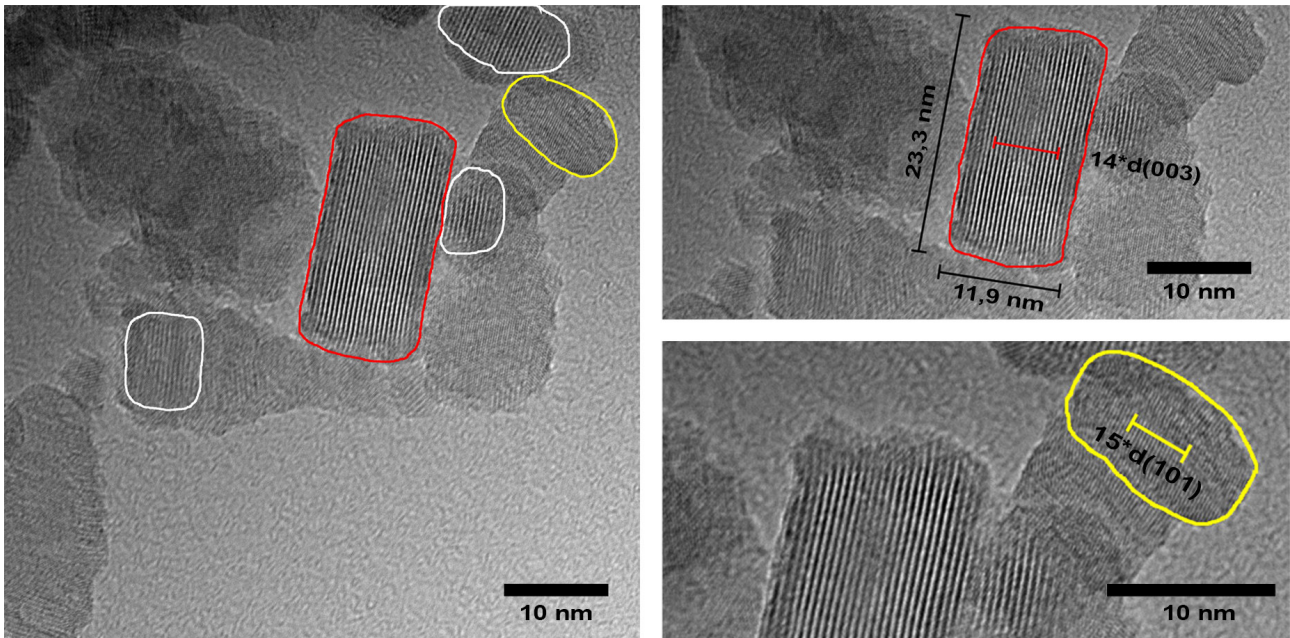
	CoOOH-BrO <sub>3</sub> (100 °C, 4 h)	CoOOH-BrO <sub>3</sub> (RT)
a / Å	2,8485(7)	2,841(2)
c / Å	13,03(1)	13,62(3)

**Abbildung 86:** Röntgenpulverdiffraktogramm von CoOOH-BrO<sub>3</sub> (100 °C, 4 h,  $\langle d_{110,003} \rangle = 14$  nm,  $AR_{110/003} = 2,5$ , schwarz) mit RIETVELD-Anpassung ( $a = 2,8485(7)$  Å,  $c = 13,03(1)$  Å,  $R_{wp} = 3,40$  %, rot), Differenzplot (blau) und Kennzeichnung der BRAGG-Positionen (Striche) (Co K $\alpha$  15-95 ° 2 $\theta$ ).

Die RIETVELD-Anpassung liefert Gitterparameter von  $a = 2,8485(7)$  Å bzw.  $c = 13,03(1)$  Å. Die Abweichung gegenüber den Literaturwerten für  $a$  von 0,25 pm bzw. für  $c$  von 12 pm ist geringer als für die unbehandelte Probe (1 pm bzw. 47 pm). Die größere Abweichung entlang der  $c$ -Richtung deutet auf Fehlordnung hin. Die RIETVELD-Anpassung liefert weitere Hinweise auf Fehlordnung. Dazu zählen die im Diffraktogramm erfasste Verschiebung der Reflexe (101) und (006) zu kleineren - bzw. die Verschiebung des (110) Reflexes zu größerem Beugungswinkel, das Fehlen der Reflexe (104) und (107) sowie die anomale Reflexbreite von (015) und (012) (Abb. 86). Die Gütefaktoren der RIETVELD-Reflexprofilanpassung sind in Tab. A27, Anhang wiedergegeben.

#### 4.13.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von gewachsenen Partikeln wurden aufgenommen, um den Einfluss des Partikelwachstums auf die Partikelmorphologie bzw. die Fehlordnung zu untersuchen. Eine TEM-Aufnahme von hydrothermal nachbehandeltem CoOOH-BrO<sub>3</sub> ist in Abb. 87 gezeigt. Die kristallinen Partikel lassen verschiedene Kristallorientierungen erkennen (Abb. 87 rechts oben und unten).



**Abbildung 87:** Links: TEM-Aufnahme von hydrothermal nachbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3$  ( $\langle d_{110,003} \rangle = 13 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 1,0$ ;  $a = 2,8450(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,054(3) \text{ \AA}$ ). Die einzelnen Partikel werden durch die Umrandungen hervorgehoben. Rechts oben: Vergrößerung eines Partikels, der (003) Netzebenen aufweist. Rechts unten: Vergrößerung eines Partikels, der (101) Netzebenen aufweist.

Die in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen abgebildete Realstruktur deutet auf formanisotrope Partikel (Blättchen bzw. Stäbchen) hin. Das ermittelte Verhältnis von  $Feret$  ( $\sim 23 \text{ nm}$ ) zu  $Feret_{min}$  ( $\sim 12 \text{ nm}$ ) beträgt ungefähr 2 und ist größer als das röntgenographisch bestimmte Aspektverhältnis ( $\text{AR}_{110/003} = 1,0$ ) der untersuchten Probe. Diese Diskrepanz kann wie bereits erwähnt durch die unterschiedlichen Auswerterroutine erklärt werden. Die Bestimmung anhand der TEM-Aufnahmen erfolgte durch das Vermessen eines einzelnen Partikels mit geeigneter Orientierung, während das mittels RPD bestimmte Aspektverhältnis den Mittelwert aller kristallinen Domänen angibt. Da formanisotrope Partikel vorliegen, kann aus den TEM-Aufnahmen keine Partikelgrößenverteilung bestimmt werden. Die leichte Krümmung der Netzebenen des (003)-Reflexes deutet auf strukturelle Fehlordnung entlang der c-Richtung hin (Abb. 87 rechts oben).

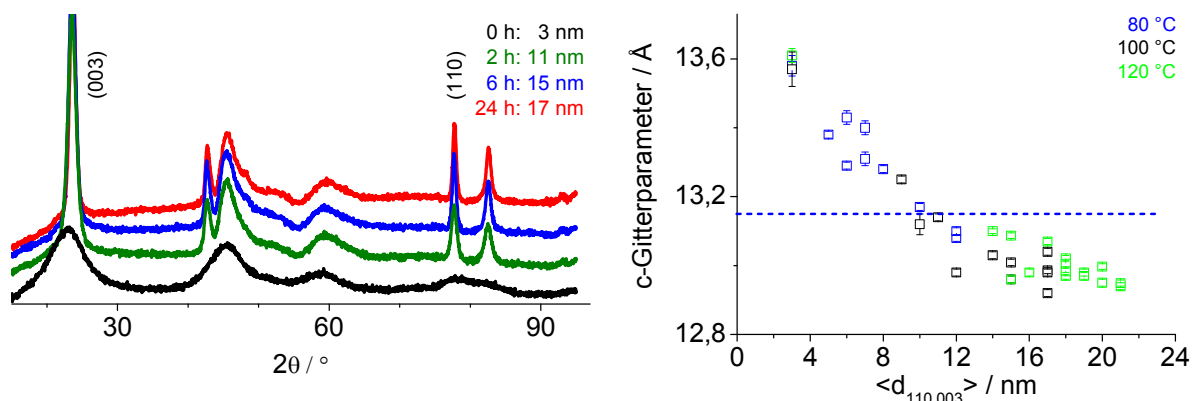
### 4.13.3 Isothermes Partikelwachstum

Wachstumsexperimente unter hydrothermalen Bedingungen wurden durchgeführt, um das Partikelwachstum zu untersuchen und Rückschlüsse über den zugrundeliegenden Wachstumsmechanismus zu erlangen. Die Ergebnisse werden mit denen von nachbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  bzw.  $\text{CoOOH-Br}_2$  verglichen. Die unter hydrothermalen Bedingungen ( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) nach verschiedenen Zeiten erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme von Proben mit unterschiedlichen mittleren Partikeldurchmesser sind beispielhaft in Abb. 88 links gezeigt. Durch die hydrothermale Nachbehandlung von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  sind mittlere Partikeldurchmesser bis zu  $21 \text{ nm}$  zugänglich (Abb. 89 links). Der Oxidation mit Bromat und die anschließende hydrothermale Nachbehandlung ermöglichen somit die Herstellung von Partikeln mit einem mittleren Partikeldurchmesser der kohärent streuenden Domänen von  $3\text{-}21 \text{ nm}$ . Die isothermen Wachstumskurven bei drei Temperaturen ( $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sind in Abb. 89 links dargestellt. Die Entwicklung des Aspektverhältnisses mit zunehmendem  $\langle d_{110,003} \rangle$  ist in Abb. 89 rechts gezeigt. Im Unterschied zur



### 4.13.3 Isothermes Partikelwachstum

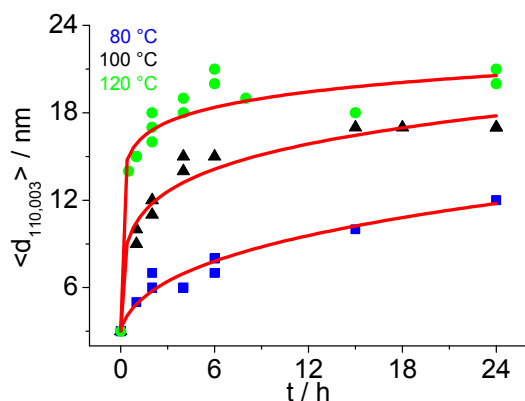
hydrothermalen Nachbehandlung von  $\text{CoOOH-O}_2$  wird keine Abnahme, sondern allgemein eine Zunahme des Aspektverhältnisses mit zunehmendem Partikeldurchmesser beobachtet. Im Gegensatz dazu bleibt das Aspektverhältnis bei nachbehandeltem  $\text{CoOOH-Br}_2$  annähernd 1. Unter der Annahme, dass die Verbreiterung des (003)-Reflexes nicht durch Stapelfehler, Stress und/oder Fehlordnung entlang der  $c$ -Achse verursacht wird, kann aus der beobachteten Zunahme des Aspektverhältnisses  $AR_{110/003}$  auf bevorzugtes Wachstum entlang [110] geschlossen werden. Bei allen untersuchten Temperaturen nimmt der  $c$ -Gitterparameter mit zunehmendem  $\langle d_{110,003} \rangle$  ab und die Abweichung vom berichteten Wert<sup>[62]</sup> wird kleiner (Abb. 88 rechts). Auffallend ist der geringe  $c$ -Gitterparameter ( $< 13 \text{ \AA}$ ) bei großen Partikeldurchmessern. Die hydrothermale Nachbehandlung führt zu einer Erhöhung des Kristallisationsgrads und Reduktion der Fehlordnung.



**Abbildung 88:** Links: Unter hydrothermalen Bedingungen ( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) erhaltene Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{CoOOH-BrO}_3$ ;  $\text{CoOOH-BrO}_3$  mit unterschiedlichen mittleren Partikeldurchmessern (Co  $K\alpha$   $15\text{-}95^\circ 2\theta$ ). Rechts: Entwicklung des  $c$ -Gitterparameters von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  (blau),  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (schwarz) und  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  (grün) in Abhängigkeit von  $\langle d_{110,003} \rangle$  und Vergleich mit dem Erwartungswert<sup>[62]</sup> (gestrichelte Linie).

Die Anpassung an die entsprechende Wachstumskurve erfolgt mittels Gl. 2, S. 6. In Tab. 40 sind die berechneten Parameter für den Startpartikeldurchmesser  $d_0$  und den Wachstumsexponenten  $n$  für die jeweilige Temperatur erfasst. Um die Befunde miteinander vergleichen zu können, werden bei sämtlichen Wachstumsexperimenten stets Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von  $3 \text{ nm}$  verwendet. Die Anpassungen an die einzelnen Isothermen erfolgte bis zu einer Wachstumsdauer von  $24 \text{ h}$ . Der berechnete Startpartikeldurchmesser liefert für alle Temperaturen eine gute Übereinstimmung mit den durch Pulverdiffraktometrie erhaltenen mittleren Partikeldurchmessern. Der mit zunehmender Temperatur beobachtete Anstieg der Geschwindigkeitskonstante kann durch eine thermisch induzierte Wachstumsbeschleunigung bei höheren Temperaturen erklärt werden und ist in Abb. 89 an der größeren Steigung bei kleinen Partikeldurchmessern erkennbar.

### 4.13.3 Isothermes Partikelwachstum



**Tabelle 40:** Parameter aus der Anpassung an die *ex-situ*-Wachstumsisothermen von CoOOH-BrO<sub>3</sub> bei 80 °C, 100 °C und 120 °C.

	80 °C	100 °C	120 °C
$d_0 / \text{nm}$	3,2(7)	3(1)	3(1)
$n$	3,3(4)	6,0(7)	12(3)

**Abbildung 89:** Durch hydrothermale Nachbehandlung erhaltenen *ex-situ*-Wachstumsisothermen von CoOOH-BrO<sub>3</sub> bei 80 °C (blau), 100 °C (schwarz) und 120 °C (grün).

Der berechnete Wachstumsexponent nimmt mit steigender Temperatur von etwa 3 auf 12 zu (Tab. 40). Die Exponenten sind bei der jeweiligen Temperatur deutlich kleiner als von CoOOH-O<sub>2</sub> ( $n = 10-29$ , Tab. 10, S. 62). Für hydrothermal nachbehandeltes CoOOH-Br<sub>2</sub> wird bei allen untersuchten Temperaturen ein Wachstumsexponent von ungefähr 7 berechnet (Tab. 25, S. 87). Für die hohen Wachstumsexponenten, die ab einer Temperatur von 100 °C erhaltenen werden, wird keine physikalische Korrelation mit bekannten Wachstumsmechanismen gefunden. Da nur bei 80 °C ein Wachstumsexponent von 3 gefunden wird, ist Partikelwachstum durch OSTWALD-Reifung unwahrscheinlich.

Die Partikelvergrößerung kann in verschiedene Bereiche eingeteilt werden. Anfangs ist eine schnelle Zunahme des Partikeldurchmessers zu beobachten, die allmählich in eine Sättigung übergeht. Bei 80 °C wachsen die Partikel innerhalb von 2 h von 3 nm auf 6-7 nm. Nach 24 h werden Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 12 nm gefunden.

Innerhalb von 2 h werden bei 100 °C mittlere Partikeldurchmesser von 11-12 nm erhalten. Nach 24 h werden mittlere Partikeldurchmesser von 17 nm gefunden.

Die bei 120 °C nachbehandelten Partikel wachsen innerhalb von 2 h auf 16-18 nm. Die nach 24 h erhaltenen mittleren Partikeldurchmesser liegen im Bereich von 20-21 nm.

Wie schon bei der hydrothermalen Nachbehandlung von CoOOH-Br<sub>2</sub> gezeigt, resultiert aus einer Temperaturerhöhung ein schnelleres Partikelwachstum verbunden mit einem größeren Partikeldurchmesser (Abb. 89). Im Unterschied dazu werden beim hydrothermalen Wachstum von CoOOH-O<sub>2</sub> nach 24 h unabhängig von der Temperatur ähnliche mittlere Partikeldurchmesser erhalten.

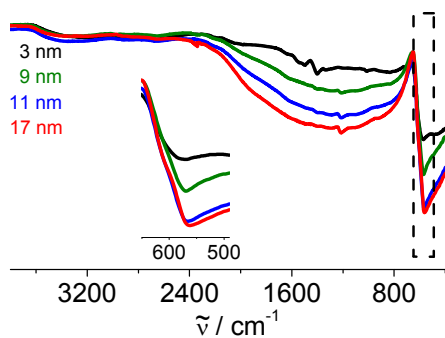
Erwartungsgemäß wachsen kleinere Partikel stärker als größere.<sup>[180]</sup> Bei einer Temperatur von 120 °C wird nach 24 h bei CoOOH-O<sub>2</sub> annähernd eine Verdoppelung des Partikeldurchmessers ermittelt (von 15 nm auf 27-28 nm, Abb. 43 links, S. 60). CoOOH-Br<sub>2</sub> wächst unter denselben Bedingungen von 8 nm auf 23-26 nm, was etwa einer Verdreifachung des Partikeldurchmessers entspricht (Abb. 67, S. 87). Für CoOOH-BrO<sub>3</sub> wird ungefähr eine Versiebenfachung des Partikeldurchmessers bestimmt (von 3 nm auf 20-21 nm, Abb. 89). Dennoch werden für CoOOH-O<sub>2</sub> die insgesamt größten Partikel erhalten.

### 4.13.3 Isothermes Partikelwachstum

Das Vorhandensein formanisotroper Partikel ( $AR_{110/003} > 1$ ), von struktureller Fehlordnung sowie das konkurrieren unterschiedlicher Wachstumsmechanismen sind mögliche Ursachen, welche die Bestimmung der Wachstumskinetik bei dieser Art von Experimenten erschweren bzw. verhindern können.

#### 4.13.4 Infrarotspektroskopie

Um die Auswirkung des Partikelwachstums auf die Co-O Bandenlage zu untersuchen, wurden IR-Spektren von hydrothermal nachbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3$  aufgenommen und mit denen von  $\text{CoOOH-O}_2$  bzw.  $\text{CoOOH-Br}_2$  verglichen. Die IR-Spektren von bei hydrothermal nachbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3$  (100 °C, 1-24 h) sind in Abb. 90 dargestellt.



**Tabelle 41:** Vergleich der Bandenlage der Co-O Streckschwingung von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  (RT) und den hydrothermal nachbehandelten Proben (100 °C, 1-24 h).

t / h	$\langle d_{110,003} \rangle$ / nm	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$
0	3	571
1	9	569
2	11	567
24	17	563

**Abbildung 90:** Vergleich der IR Spektren von bei RT hergestelltem  $\text{CoOOH-BrO}_3$  (schwarz) mit bei 100 °C hydrothermal nachbehandelten Proben. Eingefügt ist die Vergrößerung der Co-O Banden.

Im Unterschied zur unbehandelten Probe (Abb. 80, S. 102) sind keine dem Acetat zuzuordnenden Banden erkennbar. Wie bei hydrothermal nachbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  gezeigt, tritt mit zunehmender Behandlungszeit und damit einhergehendem Partikelwachstum eine bathochrome Verschiebung der Co-O Bande auf (Tab. 41 und Tab. 11, S. 62). Im Gegensatz dazu wird bei nachbehandeltem  $\text{CoOOH-Br}_2$  keine auffällige Verschiebung der Metall-Sauerstoff-Bande gefunden (Tab. 26, S. 88). Nach längerer Behandlungsdauer zeigen alle nachbehandelten Proben eine stärkere Ausprägung der OH-O-Valenzschwingung.

#### 4.13.5 Dichtemessungen

Die Bestimmung der Dichte von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  mit variablen Partikeldurchmessern erfolgt heliumpyknometrisch und die gemessenen Dichten werden mit denen der unbehandelten Proben verglichen. Die Dichten liegen in einem Bereich zwischen 4,56  $\text{g/cm}^3$  und 4,79  $\text{g/cm}^3$  (Tab. 42). Dies entspricht einer Abweichung gegenüber der röntgenographischen Dichte<sup>[62]</sup> ( $\rho_{\text{RPD}} = 4,95 \text{ g/cm}^3$ ) von 7,9 bis 3,2 %. Die im Vergleich zur unbehandelten Probe erhöhte Dichte sowie die mittels Thermogravimetrie bestimmte niedrigere Exzessmasse (Tab. 44, S. 117) und der mittels CHN-Analyse gefundene geringere H-Gehalt (Tab. 43 und Tab. 35, S. 103) deuten auf eine, durch die hydrothermale Nachbehandlung induzierte, Reduzierung der Abweichung von der idealen Zusammensetzung  $\text{CoOOH}$  hin.

### 4.13.5 Dichtemessungen

**Tabelle 42:** Vergleich der gemessenen Dichten von hydrothermal nachbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  mit der röntgenographischen Dichte nach DELAPLANE *et al.* ( $\rho_{\text{RPD}} = 4,95 \text{ g/cm}^3$ )<sup>[62]</sup>.

	$\text{CoOOH-BrO}_3^-$ (100 °C, 2 h)	$\text{CoOOH-BrO}_3^-$ (120 °C, 2 h)	$\text{CoOOH-BrO}_3^-$ (100 °C, 4 h)	$\text{CoOOH-BrO}_3^-$ (120 °C, 2 h)	$\text{CoOOH-BrO}_3^-$ (120 °C, 4 h)	$\text{CoOOH-BrO}_3^-$ (120 °C, 6 h)
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	12	14	15	17	18	19
$\rho_{\text{pyk}} / \text{g cm}^{-3}$	4,60(6)	4,56(5)	4,59(2)	4,78(3)	4,70(4)	4,79(5)

### 4.13.6 Elementaranalysen

Ausgewählte Proben wurden elementaranalytisch untersucht, um den Einfluss der hydrothermalen Nachbehandlung auf die Zusammensetzung aufzuklären. In Tab. 43 sind die aus der Elementaranalyse bestimmten Zusammensetzungen für nachbehandeltes  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  zusammengefasst.

**Tabelle 43:** Elementaranalytisch bestimmter Co-, H- und C-Massenanteil von hydrothermal nachbehandelten  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  und die sich daraus ergebende Zusammensetzung im Vergleich mit reinem  $\text{CoOOH}$ .

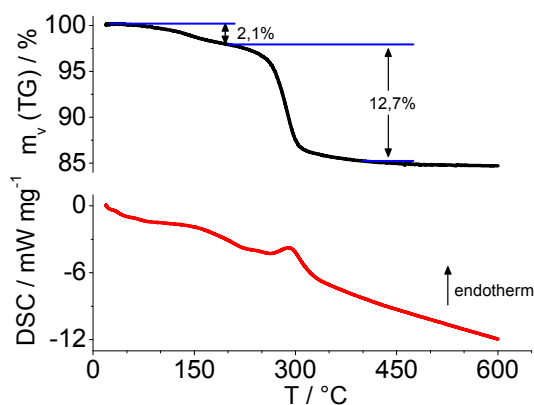
	$\text{CoOOH}$	$\text{CoOOH-BrO}_3^-$ (120 °C, 2 h)	$\text{CoOOH-BrO}_3^-$ (100 °C, 4 h)	$\text{CoOOH-BrO}_3^-$ (120 °C, 2 h)
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	-	14	15	18
w(Co) / %	64,1	60,3	60,5	61,6
w(O) <sup>[a]</sup> / %	34,8	37	38,1	36,5
w(H) / %	1,1	1,4	1,4	1,4
w(C) / %	-	1,3	0	0,5
Zusammensetzung	$\text{CoOOH}$	$\text{CoO}_{0,89}\text{OH}_{1,37}$	$\text{CoO}_{0,96}\text{OH}_{1,36}$	$\text{CoO}_{0,84}\text{OH}_{1,34}$

[a]: w(O) berechnet aus der prozentualen Gesamtmasse (100 %) abzüglich der relativen Massenanteile an w(Co), w(H) und w(C).

Im Unterschied zur unbehandelten Probe ist der Wasserstoffmassenanteil reduziert, jedoch immer noch höher als für reines  $\text{CoOOH}$ . Dieser Befund korreliert mit einer Zunahme des Cobalt/Wasserstoff- bzw. -/Hydroxid-Verhältnisses (Tab. 43 und Tab. 35, S. 103). Dies kann anhand des geringeren  $\text{Co}^{2+}$ -Anteils sowie der geringeren Exzessmasse der nachbehandelten Probe erklärt werden. Das für die nachbehandelten Proben gefundene Cobalt/Wasserstoff- bzw. -/Hydroxid-Verhältnis ist kleiner 1 und weicht daher von dem für ideales  $\text{CoOOH}$  zu erwartenden Wert ab. Die Störung des Wasserstoffbrückensystems durch zusätzliche Protonen sowie die Oberflächenphysisorption bzw. Interkalation von Wassermolekülen sind mögliche Ursachen für den erhöhten Wasserstoffanteil. Im Gegensatz zu unbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  wird bei den nachbehandelten Proben kein Brom detektiert. Die Elementaranalyse liefert für nachbehandeltes  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$ , wie auch in den IR-Spektren zu erkennen ist, aufgrund des deutlich geringeren Kohlenstoffanteils (RT: w(C) = 3,1-3,6 %, hydrothermal: w(C) = 0-1,3 %, Tab. 43 und Tab. 35, S. 103) keinen Hinweis auf interkalierte bzw. adsorbierte Acetationen. Alle nachbehandelten Proben weisen einen vergleichbaren Massenanteil Wasserstoff auf ( $\text{BrO}_3^-$ : 1,4 %,  $\text{O}_2$ : 1,2-1,3 %,  $\text{Br}_2$ : 1,2-1,4 %).

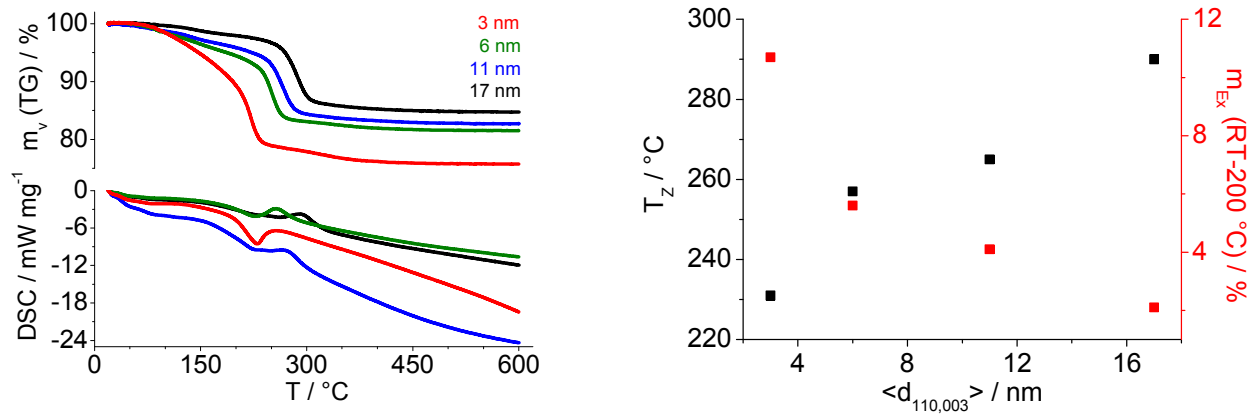
## 4.13.7 Dynamische Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie

TG- und DSC-Messungen von nachbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  wurden aufgenommen, um den Effekt des größeren Partikeldurchmessers auf das thermische Verhalten und die adsorbierte Exzessmasse aufzuzeigen. Die Ergebnisse werden mit denen von unbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  und nachbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  bzw.  $\text{CoOOH-Br}_2$  verglichen. Eine TGA/DSC-Kurve von hydrothermal nachbehandeltem ( $100\text{ °C}$ ,  $24\text{ h}$ )  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  ist in Abb. 91 gezeigt. Die mittels TGA/DSC bestimmten Exzessmassen, Massenverluste und Zersetzungstemperaturen von unbehandeltem und hydrothermal nachbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  sind in Tab. 44 erfasst.



**Abbildung 91:** TG- (oben) und DSC-Kurve (unten) von  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  ( $100\text{ °C}$ ,  $24\text{ h}$ ,  $\langle d_{110,003} \rangle = 17\text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 3,0$ ;  $a = 2,8459(4)\text{ Å}$ ,  $c = 12,986(9)\text{ Å}$ ) ( $\text{O}_2$ ,  $\text{RT-600 °C}$ ,  $10\text{ K/min}$ ).

Die thermische Zersetzung zu Cobaltoxidspinell erfolgt wie bei der unbehandelten Probe in zwei Stufen, wobei die erste Stufe ( $\text{RT-200 °C}$ , Abb. 91 oben) mit einem Massenverlust von  $2,1\%$  mit Hilfe eines nachgeschalteten Massenspektrometers der Desorption von oberflächenadsorbiertem Wasser zugeordnet werden kann (Abb. A12, Anhang). Die im Gegensatz zur unbehandelten Probe endotherme zweite Stufe ( $200\text{-}400\text{ °C}$ ) entspricht der eigentlichen Zersetzung zum Spinell bei  $290\text{ °C}$  (Tab. 44). Der für diese Stufe bestimmte Massenverlust von  $12,7\%$  ist in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden ( $m_{v,\text{theo}} = 12,7\%$ ). Neben Sauerstoff ( $m/z = 32$ ) und Wasser ( $m/z = 18$ ) kann  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ) massenspektrometrisch als weiteres Abbauprodukt bei der thermischen Zersetzung zum Cobaltoxidspinell nachgewiesen werden (Abb. A12, Anhang). Bei vergleichbarem Partikeldurchmesser wird bei hydrothermal nachbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  eine höhere Zersetzungstemperatur und eine vergleichbare Exzessmasse gefunden ( $\text{BrO}_3^-$ :  $17\text{ nm}$ ,  $290\text{ °C}$ ,  $2,1\%$ ;  $\text{O}_2$ :  $18\text{ nm}$ ,  $310\text{ °C}$ ,  $2,2\%$ , Tab. 14, S. 65). Gegenüber hydrothermal nachbehandeltem  $\text{CoOOH-Br}_2$  wird für  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  bei ähnlichem mittleren Partikeldurchmesser eine niedrigere Zersetzungstemperatur und eine geringere Exzessmasse ermittelt ( $\text{Br}_2$ :  $19\text{ nm}$ ,  $313\text{ °C}$ ,  $1,2\%$ , Tab. 29, S. 91). Eine Erklärung für die höhere Zersetzungstemperatur ist der geringere Anteil an Gitterstörungen in  $\text{CoOOH-O}_2$  bzw.  $\text{CoOOH-Br}_2$ . Der im Vergleich zu nachbehandeltem  $\text{CoOOH-Br}_2$  gefundene höhere Exzessmassenanteil könnte mit der Formanisotropie von  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  und der daraus bei vergleichbarem Partikeldurchmesser resultierenden größeren Oberfläche herrühren.



**Abbildung 92:** Links: Vergleich der TG- (oben) und DSC-Kurve (unten) von unbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3$  (rot) mit hydrothermal nachbehandelten Proben (grün, blau, schwarz) ( $\text{O}_2$ , RT-600 °C, 10 K/min). Rechts: Entwicklung der Zersetzungstemperatur und der Exzessmasse bei der hydrothermalen Nachbehandlung von  $\text{CoOOH-BrO}_3$ .

**Tabelle 44:** Zersetzungstemperatur, Exzessmasse und Massenverlust bei der thermischen Zersetzung von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  (RT,  $a = 2,840(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,61(2) \text{ \AA}$ ) verglichen mit hydrothermal nachbehandelten Proben (80 °C, 4 h,  $a = 2,854(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,29(1) \text{ \AA}$ , 100 °C, 2 h,  $a = 2,8528(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,14(1) \text{ \AA}$  und 100 °C, 24 h,  $a = 2,8459(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,986(9) \text{ \AA}$ ).

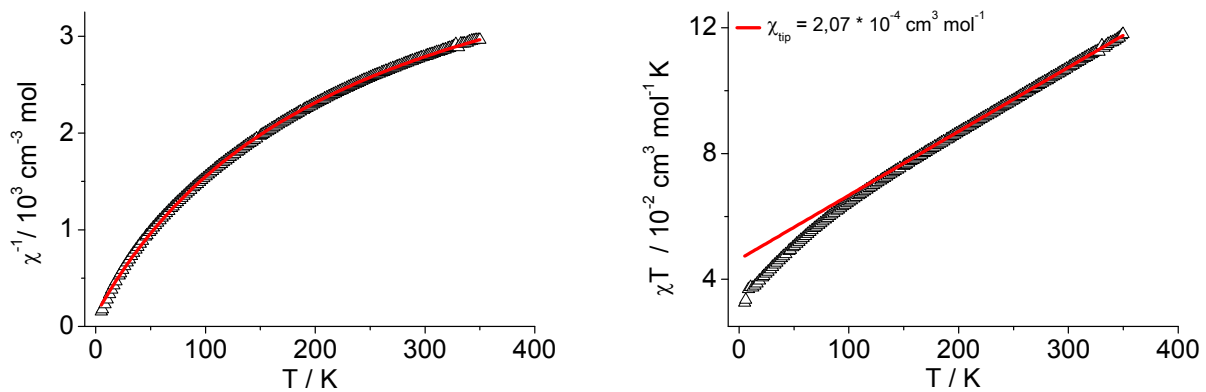
	$\text{CoOOH-BrO}_3$ (RT)	$\text{CoOOH-BrO}_3$ (80 °C, 4 h)	$\text{CoOOH-BrO}_3$ (100 °C, 2 h)	$\text{CoOOH-BrO}_3$ (100 °C, 24 h)
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	3	6	11	17
$T_z / ^\circ\text{C}$	231	257	265	290
$m_{\text{Ex}} (\text{RT}-200 ^\circ\text{C}) / \%$	10,7	5,6	4,1	2,1
$m_v (\text{TG}) (200-400 ^\circ\text{C}) / \%$	13,1	12,5	12,7	12,7

Im Vergleich zu unbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3$  wird mit zunehmendem Partikeldurchmesser und einer damit einhergehenden Reduzierung der Gitterstörungen eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur beobachtet (Abb. 92 links und rechts). Dies korreliert mit einer Abnahme der Exzessmasse der unbehandelten Probe von 9-11 % (Tab. A24, Anhang) auf 2,1 % für die bei 100 °C 24 h lang nachbehandelten Probe (Abb. 92 rechts). Die Zersetzung zum Spinell ist mit Ausnahme der unbehandelten Probe stets endotherm. Die Ursache für die erhöhte Zersetzungstemperatur ist die Partikelvergrößerung und die Reduktion der Gitterstörungen. Die geringere Exzessmasse der nachbehandelten Proben kann durch die aufgrund des größeren Partikeldurchmessers kleineren Oberfläche erklärt werden.

#### 4.13.8 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen

Um den Einfluss des Partikelwachstums auf die magnetischen Eigenschaften festzustellen, wurden an nachbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3$  magnetische Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt und die Ergebnisse mit denen der unbehandelten Proben verglichen. Die in Tab. 45 aufgelisteten magnetischen Kenngrößen von nachbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3$  wurden nach modifizierter CURIE-WEISS-Anpassung aus der in Abb. 93 links gezeigten Auftragung der reziproken Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur berechnet.

#### 4.13.8 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen



**Abbildung 93:** Links: Auftragung der reziproken Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  (100 °C, 24 h,  $\langle d_{110,003} \rangle = 17$  nm,  $\text{AR}_{110/003} = 2,8$ ;  $a = 2,8457(5)$  Å,  $c = 12,98(1)$  Å) mit CURIE-WEISS-Anpassung (rot) (zfc-Messung, 5000 Oe, ab 5 K). Rechts: Auftragung der zugehörigen  $\chi T$ -Kurve in Abhängigkeit der Temperatur mit rot gekennzeichneten  $\chi_{\text{tip}}$ .

**Tabelle 45:** Aus der gemessenen reziproken Suszeptibilität auf Grundlage einer modifizierten CURIE-WEISS-Anpassung berechnete magnetische Kenngrößen von hydrothermal nachbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3$  (100 °C, 24 h,  $\langle d_{110,003} \rangle = 17$  nm,  $\text{AR}_{110/003} = 2,8$ ;  $a = 2,8457(5)$  Å,  $c = 12,98(1)$  Å) im Vergleich mit der unbehandelten Probe (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 3$  nm,  $\text{AR}_{110/003} = 1,7$ ;  $a = 2,850(2)$  Å,  $c = 13,43(1)$  Å).

	$\text{CoOOH-BrO}_3$ (100 °C, 24 h)	$\text{CoOOH-BrO}_3$ (RT)
$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}}$	0,609(2)	1,126(4)
$n(\text{Co}^{2+}) / \%$	2,5	8,5
$\Theta_{\text{CW}} / \text{K}$	-5,7(3)	-11,0(5)
$\chi_{\text{tip}} / 10^{-4} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	2,069(9)	1,57(3)

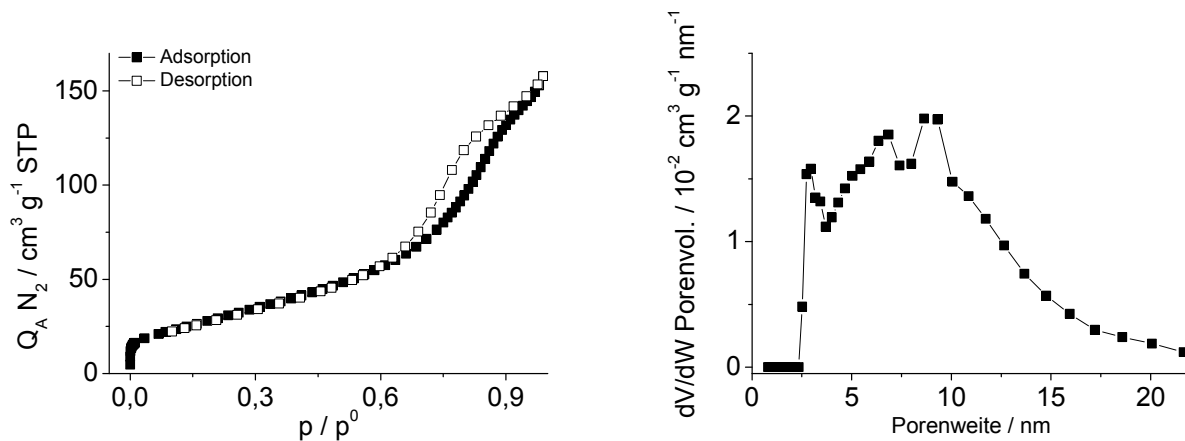
Die bei der Auftragung von  $\chi T$  erhaltene Gerade ergibt sich aus einem von  $\text{Co}^{3+}$  stammenden temperaturunabhängigen paramagnetischen VAN VLECK-Beitrag ( $\chi_{\text{tip}} = 2,069(9) \cdot 10^{-4} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) (Abb. 93 rechts). Wie bei der unbehandelten Probe (Kap. 4.11, S. 105) wird ein CURIE-Paramagnet mit zusätzlichen temperaturunabhängigen paramagnetischen Anteil beobachtet. Die CURIE-WEISS-Anpassung liefert ein effektives magnetisches Moment von  $0,609(2) \mu_{\text{B}}$  pro Formeleinheit  $\text{CoOOH}$ , was einem  $\text{Co}^{2+}$ -Anteil von 2,5 % entspricht. Das magnetische Moment und damit der resultierende  $\text{Co}^{2+}$ -Anteil ist gegenüber unbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3$  deutlich verringert (Tab. 45 und Tab. 37, S. 105). Die magnetischen Kenngrößen weiterer hydrothermal nachbehandelter Proben sind in Tab. A28, Anhang wiedergegeben.

#### 4.13.9 Sorptionsmessungen

Zur Bestimmung der Sorptionseigenschaften von nachbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3$ , wurden von ausgewählten Proben Sorptionsisothermen aufgenommen. Die daraus erhaltenen Ergebnisse wurden sowohl mit denen von unbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3$  und nachbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  bzw.  $\text{CoOOH-Br}_2$  verglichen. In Abb. 94 ist eine Sorptionsisotherme und die daraus resultierende Porengrößenverteilung von hydrothermal nachbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3$  dargestellt. In Tab. 46 sind die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die Porosität einer Probe zusammenge-

#### 4.13.9 Sorptionsmessungen

fasst.



**Abbildung 94:** Sorptionsisotherme (links) von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2\text{ h}$ ,  $\langle d_{110,003} \rangle = 12\text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 2,1$ ;  $a = 2,8458(9)\text{ \AA}$ ,  $c = 12,98(1)\text{ \AA}$ ) und die daraus ermittelte DFT-Porengrößenverteilung (rechts).

**Tabelle 46:** Auf Grundlage des BET-Modells bestimmte spezifische Oberfläche  $S_{\text{BET}}$ , totales Porenvolumen  $V_p$  und Porosität  $\Phi$  von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2\text{ h}$ ,  $a = 2,8458(9)\text{ \AA}$ ,  $c = 12,98(1)\text{ \AA}$ ) im Vergleich mit unbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3$  ( $\text{RT}$ ,  $a = 2,855(2)\text{ \AA}$ ,  $c = 13,50(2)\text{ \AA}$ ).

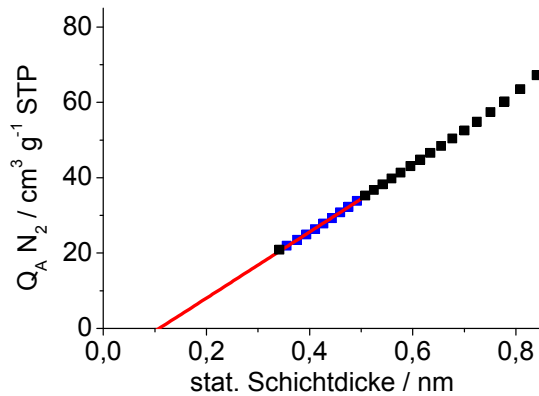
	$\text{CoOOH-BrO}_3$ ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ , $2\text{ h}$ )	$\text{CoOOH-BrO}_3$ ( $\text{RT}$ )
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	12	4
$\text{AR}_{110/003}$	2,1	2
$\rho_{\text{pyk}} / \text{g cm}^{-3}$	4,60(6)	3,96(3)
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	111(1)	203(2)
$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,22	0,14
$\Phi / \%$	50,7	35,4

Die Isotherme lässt sich als eine Mischung von Typ II- und IV-Isotherme mit H3-Hysterese beschreiben. Die H3-Typ Charakteristik der Hysterese weist auf blättchenartige Partikel hin und steht im Einklang mit der detektierten Formanisotropie der Nanokristalle. Die mittels DFT aus der Porengrößenverteilung bestimmten Porenweiten sind größer als bei der unbehandelten Probe (Abb. 94 rechts). Die berechneten Porenweiten liegen in der Größenordnung des Partikeldurchmessers und können daher durch bei der Agglomeratbildung entstehende interpartikuläre Poren erklärt werden. Im Gegensatz zu unbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3$  liefert der t-Plot keinen Hinweis auf Mikroporen (Abb. 95). Mögliche Erklärungen für diesen Befund sind das Verschließen von Mikroporen beim Partikelwachstum bzw. der Partikelagglomeration oder die Mikroporen werden durch auf der Oberfläche adsorbierte Exzessmasse gebildet, die bei der hydrothermalen Nachbehandlung verschwinden. Mit wachsendem Partikeldurchmesser wird bei  $\text{CoOOH-BrO}_3$ , im Gegensatz zu  $\text{CoOOH-Br}_2$  bzw.  $\text{CoOOH-O}_2$ , eine Zunahme der Porosität von  $\sim 30\text{--}35\text{ }%$  auf  $\sim 51\text{ }%$  gefunden. Dieser Befund kann durch eine Blockierung der Oberfläche aufgrund des höheren Exzessmassenanteils bei unbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3$  (Tab. 36, S. 104 und Tab. A24, Anhang) begründet werden. Nachbehandeltes  $\text{CoOOH-BrO}_3$  weist abhängig vom Partikeldurchmesser spe-

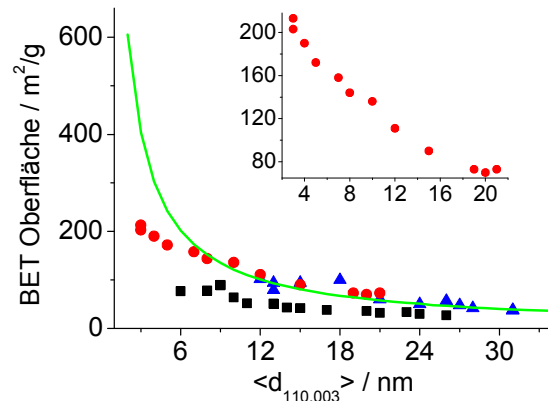


#### 4.13.9 Sorptionsmessungen

zifische Oberflächen zwischen 73 m<sup>2</sup>/g und 158 m<sup>2</sup>/g auf (Tab. A29, Anhang). Die Abnahme der spezifischen Oberfläche mit zunehmendem Partikeldurchmesser ist in Abb. 96 dargestellt.



**Abbildung 95:** t-Plot von CoOOH-BrO<sub>3</sub> (100 °C, 2 h, <math>\langle d\_{110,003} \rangle = 12 \text{ nm}</math>,  $AR_{110/003} = 2,1$ ;  $a = 2,8458(9) \text{ \AA}</math>,  $c = 12,98(1) \text{ \AA}</math>). Die lineare Anpassung (rot) erfolgt in einem Schichtdickenbereich von 0,35-0,5 nm (blaue Punkte).$$



**Abbildung 96:** Vergleich der spezifische Oberfläche von CoOOH-O<sub>2</sub> (blau) und CoOOH-Br<sub>2</sub> (schwarz) und CoOOH-BrO<sub>3</sub> (rot) in Abhängigkeit von  $\langle d \rangle$  mit der theoretischen Oberfläche (grün) einer Kugel für den jeweiligen Partikeldurchmesser. Die eingefügte Vergrößerung zeigt den Verlauf der spezifischen Oberfläche von CoOOH-BrO<sub>3</sub> in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser.

Ähnlich wie bei nachbehandeltem CoOOH-Br<sub>2</sub> wird eine geringe hyperbolische Abnahme der spezifischen Oberfläche mit zunehmendem  $\langle d_{110,003} \rangle$  beobachtet. Bei vergleichbarem Partikeldurchmesser weist hydrothermal nachbehandeltes CoOOH-BrO<sub>3</sub> die größte spezifische Oberfläche auf (BrO<sub>3</sub>:  $\langle d_{110,003} \rangle = 21 \text{ nm}$ ,  $\sim 74 \text{ m}^2/\text{g}$ , O<sub>2</sub>:  $\langle d_{110,003} \rangle = 21 \text{ nm}$ ,  $\sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ , Br<sub>2</sub>:  $\langle d_{110,003} \rangle = 20 \text{ nm}$ ,  $\sim 36 \text{ m}^2/\text{g}$ , Tab. A29, Tab. A10 und Tab. A20, Anhang).

Die gemessene spezifische Oberfläche (74 m<sup>2</sup>/g bei 21 nm) von CoOOH-BrO<sub>3</sub> kann durch die Partikelmorphologie erklärt werden. Formanisotropes CoOOH mit einem Partikeldurchmesser von 21 nm und einem Aspektverhältnis von 2 sollte eine spezifische Oberfläche von 77 m<sup>2</sup>/g aufweisen, wohingegen für die theoretische Oberfläche von formisotropen Partikeln dieses Durchmessers ein Wert von 64 m<sup>2</sup>/g berechnet wird. Auffallend ist die sehr kleine spezifische Oberfläche von CoOOH-Br<sub>2</sub>, die etwa halb so groß ist, wie die für formisotropes CoOOH mit einem Partikeldurchmesser von 20 nm zu erwartende (36 m<sup>2</sup>/g anstatt 67 m<sup>2</sup>/g). Dieser Befund kann durch die stärkste Partikelagglomeration sowie die Formisotropie erklärt werden.

Die von TANG *et al.*<sup>[32]</sup> berichtete spezifische Oberfläche (59 m<sup>2</sup>/g) ist bei gleichem Partikeldurchmesser nur etwa halb so groß wie die von CoOOH-BrO<sub>3</sub> (10 nm: 136 m<sup>2</sup>/g, Tab. A29, Anhang). Dieser Befund deutet auf eine stärkere Partikelagglomeration bei den Proben von TANG *et al.*<sup>[32]</sup> hin.

#### 4.14 Zusammenfassung der Eigenschaften von hydrothermal nachbehandeltem $\text{CoOOH-BrO}_3^-$

Mittels Oxidation mit Bromat und anschließender hydrothormaler Nachbehandlung bei Temperaturen von 80 °C, 100 °C und 120 °C sind Partikel mit einem mittleren Durchmesser der kohärent streuenden Domänen von 3-21 nm darstellbar. Die erhaltenen Partikel sind formanisotrop. Im Gegensatz zu nachbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  wird mit zunehmendem Partikeldurchmesser eine Zunahme des Aspektverhältnisses beobachtet. Dieser Befund kann durch bevorzugtes Wachstum entlang (110) erklärt werden. Mit wachsendem  $\langle d_{110,003} \rangle$  nimmt der c-Gitterparameter ab und nähert sich dem berichteten Wert<sup>[62]</sup> an. Die Abweichung der Gitterparameter vom erwarteten Wert<sup>[62]</sup> ist gegenüber den unbehandelten Proben deutlich schwächer ausgeprägt und die c-Richtung betreffend größer. Dies spricht für eine stärkere Fehlordnung entlang dieser Richtung. Die beobachtete Fehlordnung ist im Gegensatz zu nachbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  bzw.  $\text{CoOOH-Br}_2$  stärker ausgeprägt, was aus der Verschiebung und dem Fehlen sowie der anomalen Reflexhalbwertsbreiten einzelner Reflexe. Mit steigender Temperatur wird eine Zunahme der Geschwindigkeitskonstante und damit ein schnelleres Partikelwachstum gefunden. Die Wachstumsexponenten nehmen mit steigender Temperatur zu (80 °C:  $n \sim 3$ , 120 °C:  $n \sim 12$ ) sind jedoch deutlich kleiner als die für nachbehandeltes  $\text{CoOOH-O}_2$  berechneten ( $n = 10-29$ ). Im Gegensatz dazu werden für hydrothermal nachbehandeltes  $\text{CoOOH-Br}_2$  unabhängig von der Temperatur Wachstumsexponenten von  $\sim 7$  bestimmt. Die Wachstumsisothermen zeigen anfangs einen schnelleren Anstieg des Partikeldurchmessers, der in eine Sättigung übergeht. Eine höhere Temperatur führt, wie bei nachbehandeltem  $\text{CoOOH-Br}_2$ , zu einem schnelleren Partikelwachstum verbunden mit einem größeren Partikeldurchmesser. Im Gegensatz dazu werden für nachbehandeltes  $\text{CoOOH-O}_2$  nach 24 h unabhängig von der Temperatur ähnliche mittlere Partikeldurchmesser gefunden.

Mit längerer Behandlungsdauer und daraus resultierendem zunehmendem Partikeldurchmesser wird wie bei hydrothermal nachbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  eine bathochrome Verschiebung der Metall-Sauerstoff-Bande beobachtet ( $\text{BrO}_3^-$ : 0 h:  $571 \text{ cm}^{-1}$ , 24 h:  $563 \text{ cm}^{-1}$   $\text{O}_2$ : 0 h:  $563 \text{ cm}^{-1}$ , 18 h:  $554 \text{ cm}^{-1}$ ). Bei allen untersuchten Methoden wird mit zunehmender Behandlungszeit eine stärkere Ausprägung der OH-O-Valenzschwingung beobachtet.

Die IR-Spektren liefern im Gegensatz zu unbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  keinen Hinweis auf interkalierte bzw. physisorbierte Acetationen.

Die pyknometrisch bestimmten Dichten nehmen mit wachsendem Partikeldurchmesser zu und liegen in einem Bereich zwischen  $4,56 \text{ g/cm}^3$  und  $4,79 \text{ g/cm}^3$ .

In der Elementaranalyse wird für nachbehandeltes  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  im Vergleich mit den unbehandelten Proben ein reduzierter Wasserstoffanteil detektiert. Das ermittelte Cobalt/Wasserstoff- bzw. -/Hydroxid-Verhältnis ist kleiner als für reines  $\text{CoOOH}$ . Im Gegensatz zur unbehandelten Probe wird kein Brom mehr detektiert. Der mittels CHN-Analyse ermittelte und deutlich reduzierte Massenanteil an Kohlenstoff spricht gegen die Anwesenheit interkalierter bzw. adsorbierter Acetationen. Alle nachbehandelten Proben weisen einen ähnlichen Wasserstoffgehalt ( $\text{BrO}_3^-$ : 1,4 %,  $\text{O}_2$ : 1,2-1,3 %,  $\text{Br}_2$ : 1,2-1,4 %) auf, der größer als der für ideales Cobaltoxidhydroxid zu erwartende ist.

Mit wachsendem Partikeldurchmesser und der daraus resultierenden Reduzierung der Gitterstörungen wird für hydrothermal nachbehandeltes  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  eine Zunahme der Zersetzungstem-

peratur (257-290 °C) verbunden mit einer gleichzeitigen eine Abnahme der Exzessmasse (2-6 %) beobachtet. Die im Vergleich zu unbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  geringere Exzessmasse kann mit der aus dem größeren Partikeldurchmesser resultierenden geringere Oberfläche der gewachsenen Partikel erklärt werden. Bei vergleichbarem Partikeldurchmesser wird bei nachbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  bzw.  $\text{CoOOH-Br}_2$  eine höhere Zersetzungstemperatur gefunden, die durch den geringeren Anteil an Gitterstörungen in diesen Proben erklärt werden kann. Nachbehandeltes  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  und  $\text{CoOOH-O}_2$  weisen bei vergleichbarem  $\langle d_{110,003} \rangle$  einen ähnlichen Exzessmassenanteil auf. Für  $\text{CoOOH-Br}_2$  mit ähnlichem Partikeldurchmesser wird ein geringerer Exzessmassenanteil gefunden, der mit der Formanisotropie von  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  bzw.  $\text{CoOOH-O}_2$  und der daraus resultierenden größeren Oberfläche begründet werden kann.

Magnetische Messungen liefern für nachbehandeltes  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  ein schwach paramagnetisches Moment von  $0,609(2) \mu_B$  bis  $1,0561(9) \mu_B$  pro Formeleinheit  $\text{CoOOH}$ , was einem  $\text{Co}^{2+}$ -Anteil zwischen 2,5 % und 5,6 % entspricht. Gegenüber den unbehandelten Proben ist das magnetische Moment und damit einhergehend der  $\text{Co}^{2+}$ -Anteil von nachbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  deutlich erniedrigt.

Für nachbehandeltes  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  wird eine Mischung aus Typ II- und IV-Sorptionsisothermen erhalten. Im Gegensatz zu unbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  liefert die Auswertung des t-Plots keine Hinweise auf Mikroporen. Die mittels BET-Modell bestimmte spezifische Oberfläche nimmt erwartungsgemäß mit zunehmendem Partikeldurchmesser von ungefähr  $190\text{-}213 \text{ m}^2/\text{g}$  auf etwa  $74\text{-}158 \text{ m}^2/\text{g}$  ab. Im Gegensatz zu  $\text{CoOOH-Br}_2$  bzw.  $\text{CoOOH-O}_2$  wird bei  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  mit wachsendem Partikeldurchmesser eine Zunahme der Porosität von  $\sim 30\text{-}35 \%$  auf  $\sim 51 \%$  berechnet. Hydrothermal nachbehandeltes  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  weist bei vergleichbarem Partikeldurchmesser die größte spezifische Oberfläche auf, die ausreichend mit der Partikelmorphologie erklärbar ist. Die bei ähnlichen Partikeldurchmesser auffallend kleine spezifische Oberfläche von nachbehandeltem  $\text{CoOOH-Br}_2$  kann durch die stärkste Partikelagglomeration sowie die Formisotropie dieser Partikel verstanden werden.

### 4.15 Variable Zusammensetzung und strukturelle Fehlordnung von nc-CoOOH

Um die strukturelle Fehlordnung zu untersuchen und ein Strukturmodell zu entwickeln, wurden an drei ausgewählten, unterschiedlich hergestellten Proben am Brookhaven National Laboratory (BNL) von R. DINNEBIER und M. ABEYKOON Röntgenpulverdiffraktogramme mit Synchrotronstrahlung aufgenommen. In Kooperation mit S. BETTE und R. DINNEBIER wurde, ausgehend von diesen Messdaten, ein Modell zur Beschreibung der Fehlordnung entwickelt.<sup>[20]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss verschiedener Synthesewege auf den Partikeldurchmesser der kohärent streuenden Domänen, die Zusammensetzung, die Reaktivität und die strukturelle Fehlordnung untersucht. Die Analyse der Mikrostruktur erfolgt mittels eines veröffentlichten Algorithmus, der eine rekursive globale und lokale Optimierung von Röntgenpulverdiffraktogrammen ermöglicht.<sup>[181]</sup>

Die Ergebnisse der RIETVELD-Profilanpassung, der Dichtemessung, der Elementaranalyse, der TGA sowie der magnetischen Messungen der untersuchten Proben sind in Tab. 47 zusammengefasst.

**Tabelle 47:** Zusammenfassung der Daten aus der RIETVELD-Anpassung, der Pyknometrie, der Thermogravimetrie, der magnetischen Messungen sowie der Elementaranalyse für die drei untersuchten Proben CoOOH-O<sub>2</sub>, CoOOH-Br<sub>2</sub> und CoOOH-BrO<sub>3</sub>.

	CoOOH-O <sub>2</sub> (100 °C, 90 h)	CoOOH-Br <sub>2</sub> (RT)	CoOOH-BrO <sub>3</sub> (90 °C, 24 h)
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	26	6	13
AR <sub>110,003</sub>	2,9	0,9	1,0
a / Å	2,8527(3)	2,8554(6)	2,8450(6)
c / Å	13,137(3)	13,301(6)	13,054(3)
T <sub>z</sub> / °C	342	293	303
m <sub>Ex</sub> (RT-200 °C) / %	0,9	2,9	3,8
m <sub>v</sub> (TG) (200-400 °C) / %	12	12,6	12,5
$\rho_{\text{pyk}} / \text{g cm}^{-3}$	4,81(7)	4,7(1)	4,23(8)
$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}}$	0,409(3)	1,121(3)	0,658(2)
n (Co <sup>2+</sup> ) / %	1,1	8,4	2,9
$\Theta_{\text{CW}} / \text{K}$	-6,4(5)	-9,0(3)	-7,8(4)
$\chi_{\text{tip}} / 10^{-4} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	1,96(1)	1,69(2)	1,506(1)
w(Co) / %	61,3	61,2	60,5
w(O) <sup>[a]</sup> / %	37,5	36,7	38,1
w(H) / %	1,2	1,6	1,4
w(Br) / %	0	0,5	0

[a]: w(O) berechnet aus der prozentualen Gesamtmasse (100 %) abzüglich der relativen Massenanteile an w(Co), w(H) und w(Br).

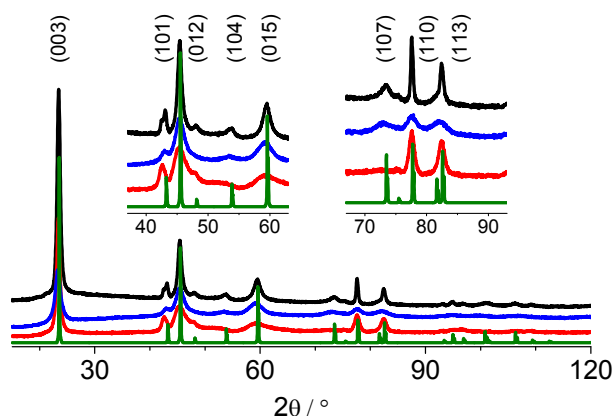
Für alle Proben wird im Zuge der Zersetzung zu Cobaltoxidspinell oberhalb von 200 °C jeweils ein ähnlicher Massenverlust ermittelt, der annähernd dem theoretisch zu erwartenden (m<sub>v, theo</sub> = 12,7 %) entspricht. Die bestimmten Exzessmassen variieren zwischen 0,9 % und 3,8 %, wobei CoOOH-O<sub>2</sub> mit dem größten Partikeldurchmesser die kleinste Exzessmasse aufweist. Trotz größeren Partikeldurchmessers wird für CoOOH-BrO<sub>3</sub>, im Vergleich mit CoOOH-Br<sub>2</sub> ein höherer Exzessmassenanteil ermittelt. Die Exzessmasse korreliert mit der pyknometrischen Dichte, wobei

#### 4.15 Variable Zusammensetzung und strukturelle Fehlordnung von nc-CoOOH

ein größerer Exzessmassenanteil zu einer kleineren Dichte führt. Die Zersetzungstemperatur ist vom Partikeldurchmesser abhängig, was auf eine höhere Reaktivität kleiner Partikel und den größeren Anteil an Gitterstörungen zurückgeführt wird. In Abb. 97 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben und von reinem 3R-CoOOH<sup>[62]</sup> vergleichend dargestellt. Abhängig von der Syntheseroute zeigen die Röntgenpulverdiffraktogramme verschiedene anomale Reflexprofile für einige Reflexe, was auf unterschiedliche Fehlordnungsphänomene hindeutet. Durch die Wahl des Syntheseweges kann demnach CoOOH mit einem unterschiedlichem Grad an Fehlordnung hergestellt werden. Die beobachtete Reflexverbreiterung und die im Vergleich zum a-Gitterparameter ( $O_2$ : 0,17 pm,  $Br_2$ : 0,44 pm,  $BrO_3^-$ : 0,6 pm) größere Abweichung des c-Gitterparameters ( $O_2$ : 1,3 pm,  $Br_2$ : 15,1 pm,  $BrO_3^-$ : 9,6 pm) vom berichteten Wert<sup>[62]</sup> deuten auf Stapelfehler der  $CoO_6$ -Oktaederschichten entlang der c-Achse hin.

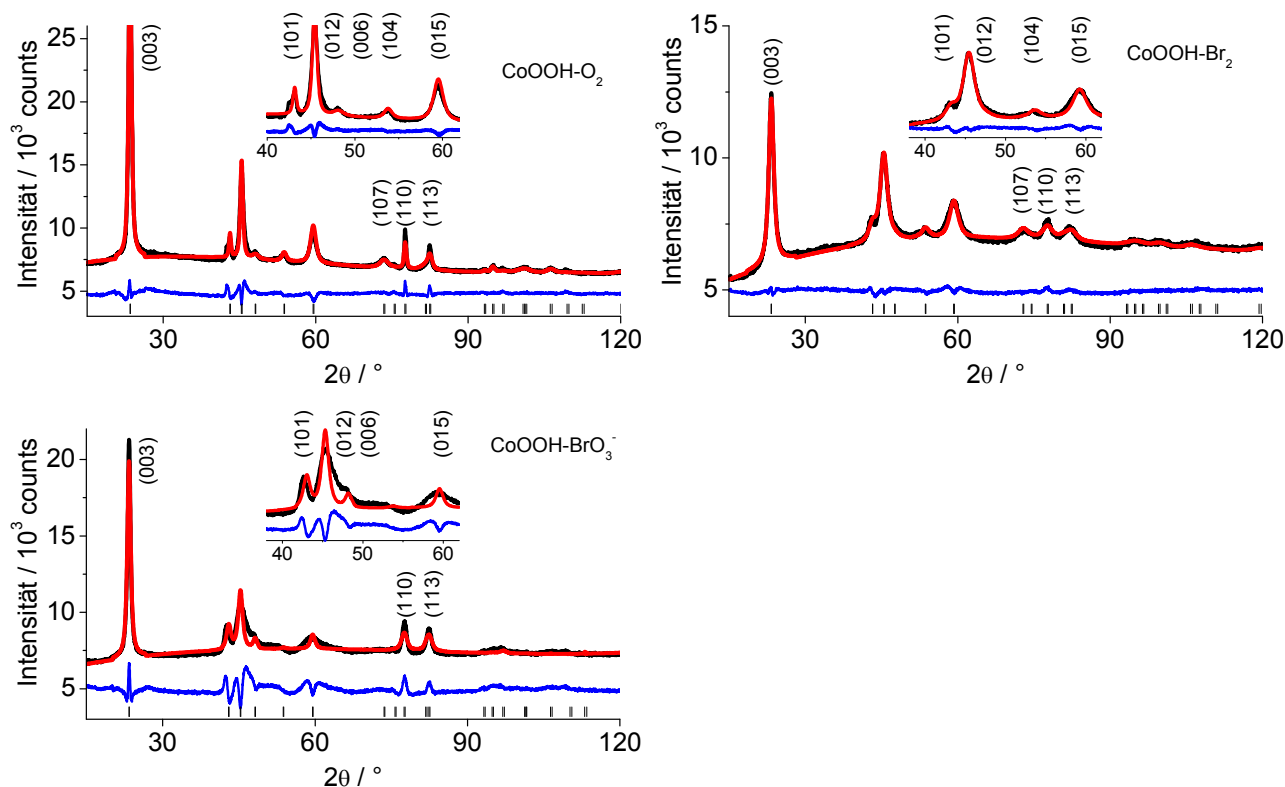
Der für hydrothermal nachbehandeltes  $CoOOH-BrO_3^-$  ermittelte c-Gitterparameter (13,054(3) Å) ist anomal klein. Diese Route liefert das am meisten fehlgeordnete Material. Anzeichen der Fehlordnung sind die Verschiebung der (101)- bzw. (104)-Reflexe zu niedrigerem Beugungswinkel, die anomale Reflexbreite von (015)- und die Abwesenheit des (107)-Reflexes (Abb. 97 und Abb. 98 links unten).

Für  $CoOOH-Br_2$  wird eine Verschiebung von (101) und (104) zu kleinerem Beugungswinkel und ein verbreiteter (015)-Reflex gefunden (Abb. 97 und Abb. 98 rechts). Der berechnete c-Gitterparameter (13,301(6) Å) ist deutlich größer als bei  $CoOOH-BrO_3^-$ . Der für nachbehandeltes  $CoOOH-O_2$  erhaltene c-Gitterparameter weicht nur gering von dem für reines CoOOH erwarteten ab. Die strukturelle Fehlordnung von  $CoOOH-O_2$  macht sich in der Verschiebung des (101)-Reflexes und des symmetrieverbotenen Reflexes, der als Schulter am (101)-Reflex bei kleinerem Beugungswinkel auftritt, bemerkbar (Abb. 97 und Abb. 98 links oben).



**Abbildung 97:** Röntgenpulverdiffraktogramme von  $CoOOH-O_2$  (schwarz),  $CoOOH-Br_2$  (blau) und  $CoOOH-BrO_3^-$  (rot) im Vergleich mit der idealen 3R-Modifikation nach DELAPLANE *et al.*<sup>[62]</sup> (grün) ( $Co K\alpha$  15-120 °  $2\theta$ ).

#### 4.15 Variable Zusammensetzung und strukturelle Fehlordnung von nc-CoOOH

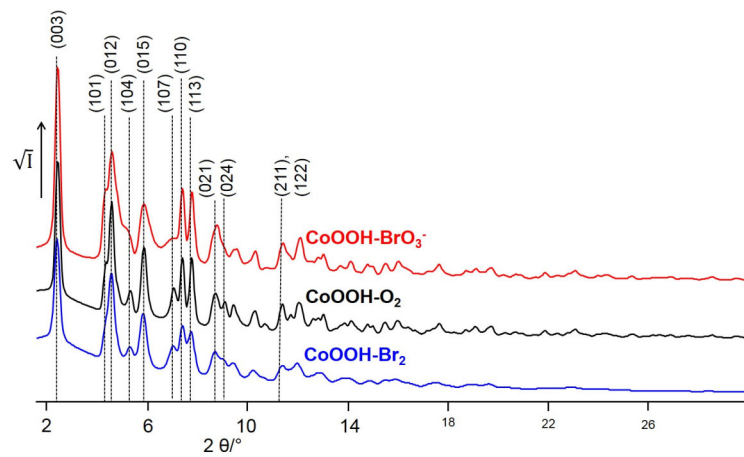


**Abbildung 98:** Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{CoOOH-O}_2$  (links oben),  $\text{CoOOH-Br}_2$  (rechts oben) und  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  (links unten) mit RIETVELD-Anpassung (rot), Differenzplot (blau) und Kennzeichnung der BRAGG-Positionen (Striche) ( $\text{Co K}\alpha$  15-120°  $2\theta$ ). Übernommen aus KUDIELKA *et al.*<sup>[20]</sup>.

Aus den magnetischen Messungen kann für die untersuchten Materialien ein effektives magnetisches Moment zwischen  $0,409(3) \mu_B$  ( $\text{O}_2$ ) und  $1,121(3) \mu_B$  ( $\text{Br}_2$ ) und ein VAN VLECK-Paramagnetismus ermittelt werden, der für alle Proben in einer ähnlichen Größenordnung liegt. Der berechnete  $\text{Co}^{2+}$ -Anteil variiert zwischen 1,1 % und 8,4 %. Um die Ladungsneutralität zu gewährleisten, kann die unvollständige Oxidation z. B. durch einen erhöhten Hydroxid-Anteil ausgeglichen werden. Dies verursacht eine Störung des linearen Wasserbrückenbindungssystems und kann zur beobachteten Fehlordnung führen. Aufgrund der anomalen Reflexprofile sind Fehlordnungen in Form von Stapelfehlern am wahrscheinlichsten.

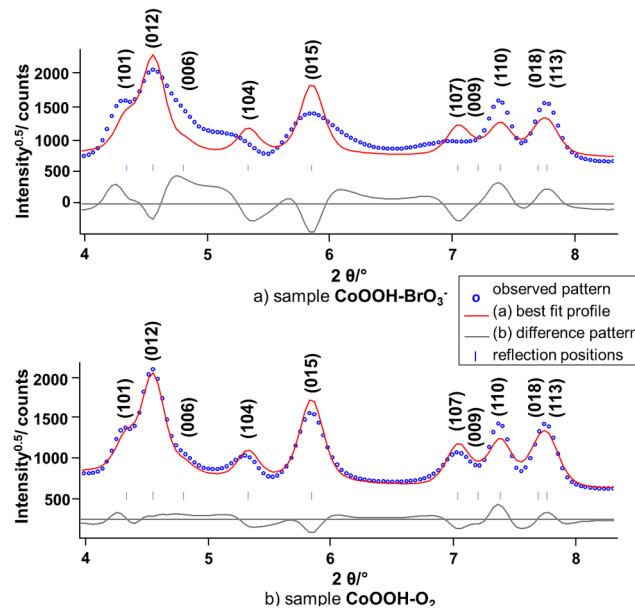
Die mit Synchrotronstrahlung aufgenommenen Pulverdiffraktogramme sind in Abb. 99 dargestellt. Die Diffraktogramme von  $\text{CoOOH-O}_2$  und  $\text{CoOOH-Br}_2$  unterscheiden sich aufgrund des unterschiedlichen Partikeldurchmessers hauptsächlich in ihrer Reflexbreite. Verschiedene zonale Reflexe von  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  (z. B. (012), (104), (015), (107)) weisen eine große anisotrope Verbreiterung auf. Zusätzlich wird eine Verschiebung des (104)-Reflexes zu kleinerem Beugungswinkel beobachtet, was eine Überlappung mit dem verbreiterten (012)-Reflex verursacht (Abb. 100 oben). Diese Effekte rühren von Stapelfehlern in der Kristallstruktur von  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  her.

## 4.15 Variable Zusammensetzung und strukturelle Fehlordnung von nc-CoOOH



**Abbildung 99:** Vergleich der mit Synchrotronstrahlung aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{CoOOH-O}_2$  (schwarz),  $\text{CoOOH-Br}_2$  (blau) und  $\text{CoOOH-BrO}_3$  (rot) (DEBYE-SCHERRER Geometrie,  $\lambda = 0,1839 \text{ \AA}$ ). Übernommen aus KUDIELKA *et al.*<sup>[20]</sup>.

LEBAIL-Anpassungen<sup>[182]</sup> der Reflexprofile mit den berichteten Gitterparametern<sup>[62]</sup> liefern keine zufriedenstellende Anpassung (Abb. 100 oben).



**Abbildung 100:** Ausschnitt aus den mit Synchrotronstrahlung aufgenommenen Pulverdiffraktogrammen von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  (oben) und  $\text{CoOOH-O}_2$  (unten) mit RIETVELD-Anpassung (rot) auf Grundlage der Strukturdaten von DELAPLANE *et al.*<sup>[62]</sup> (DEBYE-SCHERRER Geometrie,  $\lambda = 0,1839 \text{ \AA}$ ). Übernommen aus KUDIELKA *et al.*<sup>[20]</sup>.

Da die Strukturverfeinerung und die LEBAIL-Anpassung von CoOOH-O<sub>2</sub> bzw. CoOOH-Br<sub>2</sub> an der angemessenen Modellierung für einige zonale Reflexe (z. B. (104) bzw. (107)) misslingt, werden für diese Materialien auch strukturelle Fehler angenommen (Abb. 99 und Abb. 100 unten), die jedoch weniger ausgeprägt als bei CoOOH-BrO<sub>3</sub> sind.

In reinem in der 3R-Modifikation kristallisierendem CoOOH bilden die kantenverknüpften CoO<sub>6</sub>-Oktaeder senkrecht zur c-Achse eine Schichtstruktur mit der Anionenstapelabfolge AABBC, in der die Oxidionen einer Schicht genau über den Hydroxidionen der benachbarten Schicht liegen. Die Schichten werden von starken Wasserstoffbrückenbindungen (O-H...O = 2,50 Å) zusammengehalten. Diese Stapelabfolge ist bei attraktiven Wechselwirkungen bevorzugt, was die Zwischenschichtwechselwirkungen optimiert. Folgende Stapelfehler sind denkbar:

- I. Wechsel in die AAB-Strukturabfolge der 2H-Modifikation des Heterogeniten
- II. Wechsel in die AB-Schichtabfolge zu brucitartigem Co(OH)<sub>2</sub> (CdI<sub>2</sub>-Typ) falls die Wasserstoffbrückenbindungen nicht stark genug sind, um die Repulsion der Anionen auszugleichen
- III. Wechsel in die ABC-Schichtabfolge des CdCl<sub>2</sub>-Typs

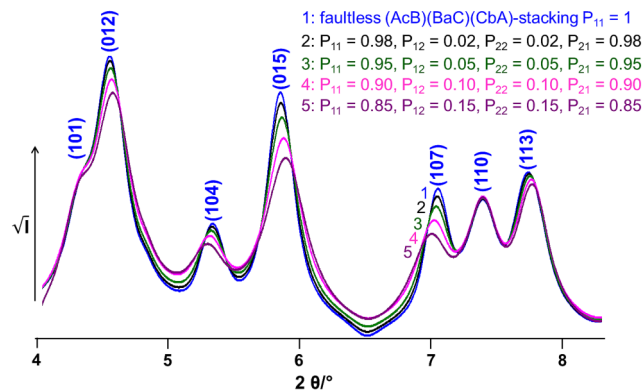
Mögliche Ursachen für die Stapelfehler sind eine anisotrope Verteilung der Oxid- bzw. Hydroxidionen im Anionengitter, zusätzliches Hydroxid aufgrund der unvollständigen Oxidation oder der Austausch von Hydroxid/Oxid durch Wasser einhergehend mit dem teilweisen Ersatz von Co(III) durch Co(II). Außerdem werden zufällige parallele Verschiebungen der Schichten aus ihrer idealen Position bei der Modellierung berücksichtigt, vor allem in Bereichen mit zusätzlichen Hydroxidionen bzw. Wasser (z. B. turbostratische Fehlordnung).

Mittels der von S. BETTE durchgeführten DIFFaX-Simulation kann der Einfluss der möglichen Stapelfehler auf die Reflexlage und -breite untersucht werden.

- Die Zunahme an Stapelfehlern für den Wechsel in die Brucitschichtabfolge führt zu einer Verbreiterung von zonalen Reflexen und einer Verschiebung zu höherem ((012), (015), (113)) bzw. niedrigerem Beugungswinkel ((101), (104), (107)).
- Die Simulation für den Wechsel in die ABC-Schichtabfolge liefert bei der Zunahme der Stapelfehler ebenfalls eine Reflexverbreiterung mit einer im Vergleich zur Brucitabfolge invertierten Verschiebung der Reflexlagen.
- Der Wechsel in die 2H-Modifikation bewirkt eine Verschiebung der (107)- und (113)-Reflexe zu höherem bzw. von (101), (012), (104) und (015) zu niedrigerem Beugungswinkel.

In Abb. 101 sind beispielhaft die Auswirkungen auf das erhaltene Diffraktogramm bei zunehmender Wahrscheinlichkeit eines Wechsels in die Brucitschichtabfolge und Fortsetzung der AB-Schichtabfolge dargestellt.



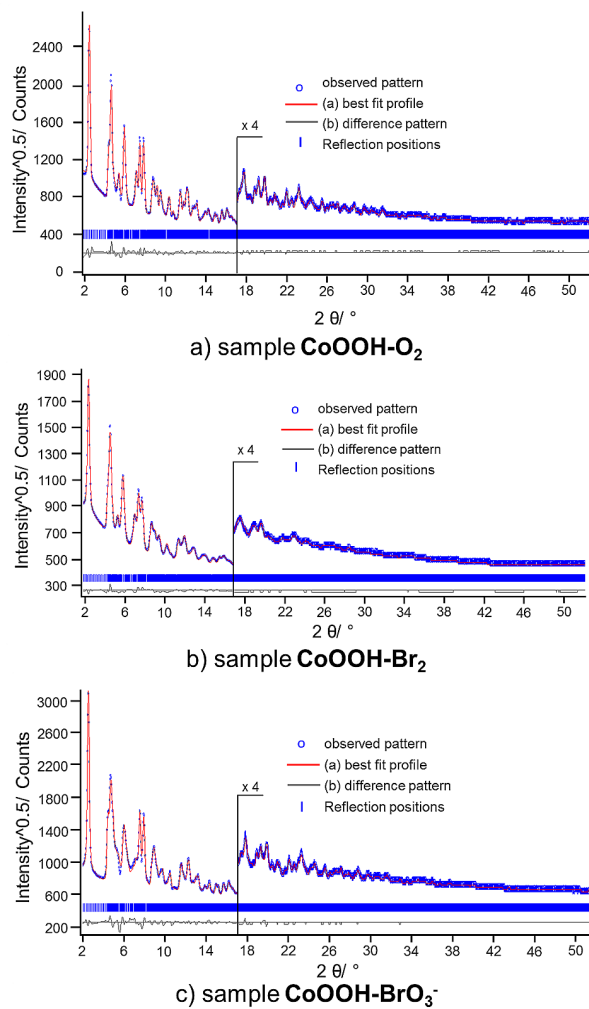


**Abbildung 101:** DIFFaX Simulation für verschiedene Übergänge von der 3R-Modifikation in den  $CdI_2$ -Typ. Übernommen aus KUDIELKA *et al.*<sup>[20]</sup>.

Die in den mit Synchrotronstrahlung aufgenommenen Pulverdiffraktogrammen erkennbaren Reflexverbreiterungen und die Reflexverschiebungen von (101), (104), (107) zu niedrigerem bzw. von (012), (015) und (113) zu höherem Beugungswinkel können mit einem Wechsel in die Brucitabfolge erklärt werden (Abb. 100). Wie dieses Ergebnis zeigt, ist der Wechsel in die AB-Schichtabfolge des Brucittyps am wahrscheinlichsten.

Die Methode zur globalen Optimierung und Verfeinerung von Mikrostrukturen<sup>[181]</sup> wird auf die Röntgenpulverdiffraktogramme der untersuchten Proben angewendet. Dabei wird an  $CoOOH-O_2$  geprüft, inwiefern sich die Vergrößerung der Elementarzelle auf die Verfeinerung und das resultierende Mikrostrukturmodell auswirkt. Es werden Superzellen mit vierfachen (12 Schichten), sechsfachen (18 Schichten) und achtfachen (24 Schichten) c-Gitterparameter verwendet. Das Modell behandelt die Schichten als starre Körper mit identischen Co-O- und Zwischenschichtabständen. Diese Parameter werden von den bekannten Strukturdaten<sup>[62]</sup> für 3R- $CoOOH$  übernommen. Die vierfache Vergrößerung liefert eine verbesserte Anpassung mit akzeptablen Gütefaktoren im Vergleich mit der publizierten Zelle<sup>[62]</sup>. Das Ergebnis kann durch die Anpassung mit einer sechsfach vergrößerten Zelle weiter verbessert werden. Eine weitere Vergrößerung liefert keine zusätzliche Verbesserung der Anpassung und Gütefaktoren. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, wird die Verfeinerung von  $CoOOH-Br_2$  bzw.  $CoOOH-BrO_3^-$  mit einer achtfach vergrößerten Zelle durchgeführt, was eine gute Anpassung und akzeptable Gütefaktoren liefert. In Abb. 102 sind die Pulverdiffraktogramme mit zugehöriger RIETVELD-Anpassung dargestellt.

## 4.15 Variable Zusammensetzung und strukturelle Fehlordnung von nc-CoOOH



**Abbildung 102:** Mit Synchrotronstrahlung aufgenommene Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{CoOOH-O}_2$  (oben),  $\text{CoOOH-Br}_2$  (Mitte) und  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  (unten). Die RIETVELD-Anpassung (rot) verwendet die Methode zur Mikrostrukturverfeinerung mit der 8-fach vergrößerten Zelle. Übernommen aus KUDIELKA *et al.*<sup>[20]</sup>.

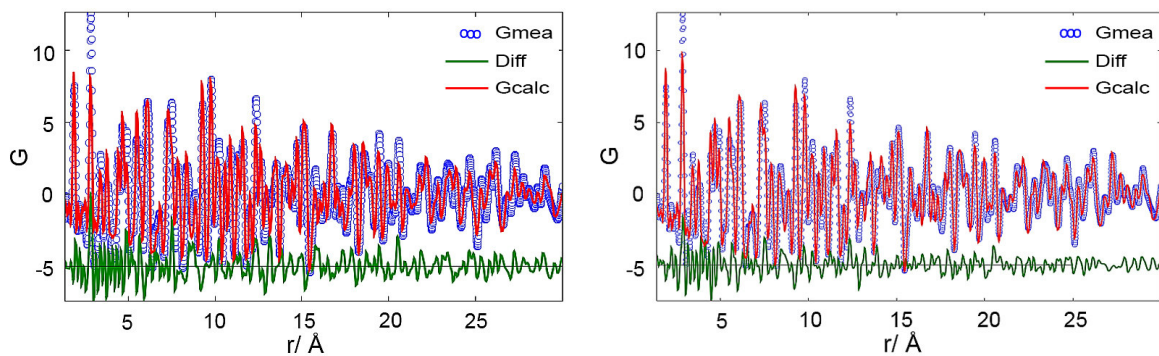
Nach der Methode für die Mikrostrukturbestimmung und -verfeinerung wird für die untersuchten Proben ein Mikrostrukturmodell durch Anpassung des Stapelvektors an die möglichen mittels DIFFaX-Simulation ermittelten Übergänge erhalten. Wie in der Publikation<sup>[20]</sup> gezeigt, ist die Mikrostruktur von  $\text{CoOOH-O}_2$  unabhängig von der Größe der verwendeten Superzelle. Die ideale Stapelabfolge der 3R-Modifikation wird von einigen AB- ( $\text{CdI}_2$ -Typ) und ABC-Stapelfehlern ( $\text{CdCl}_2$ -Typ) unterbrochen, wobei AB-Stapelfehler die häufigsten Fehler in der Kristallstruktur von  $\text{CoOOH-O}_2$  sind.

Bei  $\text{CoOOH-Br}_2$  treten dieser Mikrostrukturanalyse zufolge weniger reguläre Stapelfehler und mehr zufällige Verschiebungen der Schichten als bei  $\text{CoOOH-O}_2$  auf, was den Befunden von Elementaranalyse und magnetischen Messungen widerspricht. Aufgrund des kleinen Partikeldurchmessers von  $\text{CoOOH-Br}_2$  und der damit verbundenen Überlappung von Reflexen wird eine eindeutige Anpassung verhindert.

## 4.15 Variable Zusammensetzung und strukturelle Fehlordnung von nc-CoOOH

Der höchste Anteil Stapelfehler ist bei  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  vorhanden. Ein möglicher Grund für diesen Befund ist der kleinste Partikeldurchmesser aufgrund der kürzesten Reaktionsdauer und dem damit verbundenen Vorliegen vieler kleiner Keime. Die ideale AABBBCC-Stapelung wird von vielen kleinen AB-Schichten unterbrochen. Zusätzlich existieren wenige zufällige Verschiebungen und ABC-Schichten.

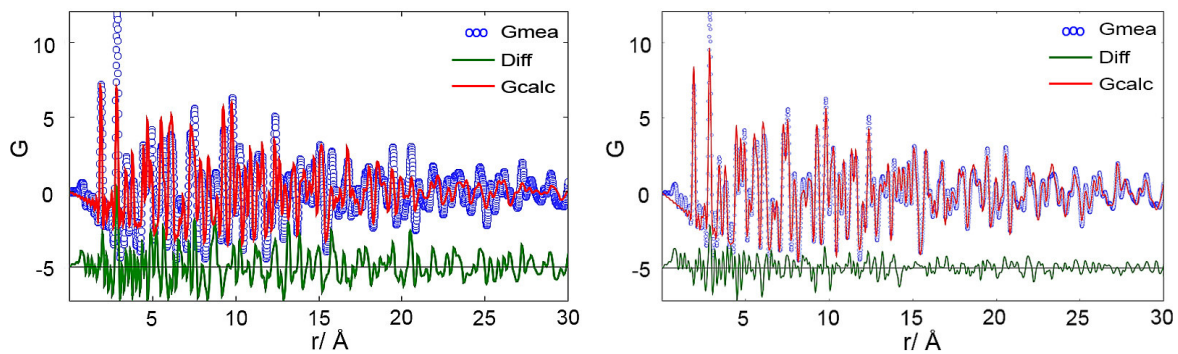
Das entwickelte Modell wurde von R. DINNEBIER durch PDF-Analyse an  $\text{CoOOH-O}_2$  und  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  auf Konsistenz geprüft und mit der aus den berichteten Strukturdaten<sup>[62]</sup> erhaltenen Paarverteilungsfunktion verglichen. Für die Anpassung wurden alle Atomlagen- und Gitterparameter fixiert. Der Einfluss von Stapelfehlern sollte sich bei großen Abständen am deutlichsten bemerkbar machen. Unter der Annahme, dass die Struktur jeder Schicht kaum von Stapelfehlern beeinflusst wird, sollten sich die Atomabstände innerhalb einer Schicht kaum von denen der idealen Struktur unterscheiden. Stapelfehler verursachen eine Verschiebung der Schichtlage, was an variablen Zwischenschichtabständen sichtbar sein sollte. Die aus der PDF erhaltene gute Anpassung an die publizierten Strukturdaten<sup>[62]</sup> ist ein Hinweis auf wenige Stapelfehler in der Kristallstruktur von  $\text{CoOOH-O}_2$ . Für Abstände kleiner  $15 \text{ \AA}$  wird durch das Modell mit der achtfach vergrößerten Zelle keine signifikante Verbesserung erhalten (Abb. 103 links). Abstände größer  $15 \text{ \AA}$  führen zu einer optimierten Anpassung an die Messdaten, weshalb sich die reale Struktur von  $\text{CoOOH-O}_2$  besser durch das Strukturmodell mit vergrößerter Zelle und Stapelfehlern beschreiben lässt (Abb. 103 rechts).



**Abbildung 103:** Paarverteilungsfunktion von  $\text{CoOOH-O}_2$  mit Anpassung an die berichteten Strukturdaten<sup>[62]</sup> (links) und an die der  $8c$  Superzelle (rechts). Übernommen aus KUDIELKA *et al.*<sup>[20]</sup>.

Die Kristallstruktur von  $\text{nc-CoOOH-BrO}_3^-$  weist viele Stapelfehler auf und liefert deshalb bei Verwendung der berichteten Elementarzelle<sup>[62]</sup>, vor allem bei großen Abständen, eine schlechte Anpassung (Abb. 104 links). Die Anpassung kann durch Verwendung des Mikrostrukturmodells deutlich verbessert werden (Abb. 104 rechts). Bei Abständen größer  $10 \text{ \AA}$  wird eine annähernd perfekte Übereinstimmung zwischen der gemessenen und kalkulierten Paarverteilungsfunktion gefunden. Mit Hilfe des Mikrostrukturmodells können grundlegende Merkmale der Fehlordnung beschrieben werden.

## 4.15 Variable Zusammensetzung und strukturelle Fehlordnung von nc-CoOOH



**Abbildung 104:** Paarverteilungsfunktion von CoOOH-Br<sub>2</sub> mit Anpassung an die berichteten Strukturdaten<sup>[62]</sup> (links) und an die der 8 c Superzelle (rechts). Übernommen aus KUDIELKA *et al.*<sup>[20]</sup>.

Der partielle Austausch von Oxid- durch Hydroxidionen oder Wasser in der Kristallstruktur sollte zu einer Variation der Co-O Abstände führen. Die Modulation dieser Abstände wird bei der angewendeten Methode zur Verfeinerung von Mikrostrukturen nicht berücksichtigt, da alle Schichten als starre Körper behandelt werden.

Die hydrothermale Nachbehandlung mit HNO<sub>3</sub> reduziert den Co(II)-Anteil drastisch, während die auf Fehlordnung hinweisenden Reflexanomalien erhalten bleiben (Abb. 50, S. 68 und Abb. 73, S. 93). Daher kann der Austausch von Oxid- gegen Hydroxidionen bzw. Wasser nicht die einzige Ursache für die nachgewiesenen Fehlordnungen sein. Wie diese erwähnten Einschränkungen verdeutlichen, handelt es sich bei dem Mikrostrukturmodell nur um Näherungen an die reale Mikrostruktur. Die auf Grundlage der DIFFaX-Simulation und durch die Anwendung des Modells erhaltenen Anpassungen sind in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Diffraktogrammen, was für ein zutreffendes Modell zur Beschreibung der Mikrostruktur spricht. Die komplementäre PDF-Analyse unterstützt diesen Befund. Der Durchmesser der kohärent streuenden Domänen und die Morphologie sind von der gewählten Syntheseroute abhängig. Aufgrund der unvollständigen Oxidation werden zusätzliche Hydroxidionen bzw. Wasser in die Struktur eingebaut, was die Mikrostruktur beeinflusst. Alle untersuchten Proben weisen einen unterschiedlichen Anteil Stapelfehler auf. Brucitartige AB-Stapelungen in der AABBC-Schichtabfolge von CoOOH werden, wie auch durch DIFFaX-Simulation bzw. PDF bestätigt, als häufigste Stapelfehler identifiziert. Der Vergleich der größeren Abstände in der PDF ermöglicht eine präzise Unterscheidung zwischen verschiedenen Überstrukturmodellen.

### 5. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die systematische Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von nc-CoOOH in Abhängigkeit von der mittleren Kristallitgröße und der Zusammensetzung. Die Synthese erfolgt in wässriger, basischer Lösung durch Oxidation von frisch gefälltem  $\text{Co(OH)}_2$  mit Luftsauerstoff bzw. Brom oder durch Oxidation einer wässrigen Cobalt(II)-Lösung mit *in-situ* hergestelltem Bromat. Die strukturellen Eigenschaften und die Phasenreinheit wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und infrarotspektroskopisch untersucht. Mit Hilfe der Elementaranalyse wurde die Zusammensetzung ermittelt. Das thermische Verhalten der einzelnen Proben wurde durch gekoppelte TGA/DSC-Messungen untersucht. Ein der TGA/DSC-Messung nachgeschaltetes Massenspektrometer ermöglicht die Bestimmung der Abbauprodukte. Zur Charakterisierung der Oberflächenmorphologie und der Mikrostruktur wurden Sorptionsmessungen und elektronenmikroskopische Aufnahmen durchgeführt. Zur Aufklärung der elektronischen Struktur des Cobalts wurden magnetische Suszeptibilitätsmessungen sowie Elektronenspinresonanz-, Röntgenphotoelektronen- und Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektren aufgenommen. Zur Untersuchung der strukturellen Fehlordnung wurden Synchrotronmessungen an ausgewählten Proben durchgeführt. Mittels DIFFaX-Simulation wurde ein Fehlordnungsmodell entwickelt, dessen Konsistenz durch Auswertung der Paarverteilungsfunktion gestützt werden konnte.

In Abhängigkeit von den Synthesebedingungen wird nc-Cobaltoxidhydroxid mit variabler Zusammensetzung erhalten. Die verschieden hergestellten Proben unterscheiden sich außerdem im Partikeldurchmesser, dem Grad an Fehlordnung, der spezifischen Oberfläche und Partikelmorphologie sowie dem magnetischen Verhalten. Es konnte gezeigt werden, dass kleinere Partikel stärker wachsen als größere. Bei  $\text{CoOOH-Br}_2$  und  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  werden bei höheren Temperaturen größere Partikel erhalten und ein schnelleres Partikelwachstum festgestellt, wohingegen bei  $\text{CoOOH-O}_2$  unabhängig von der Temperatur nach 24 h ähnliche Partikeldurchmesser gefunden werden. Die Formulierung eines allgemein gültigen Wachstumsgesetzes ist nicht möglich, was mit dem gleichzeitigen Vorliegen mehrerer verschiedener Wachstumsmechanismen zusammenhängen kann. Durch Wahl geeigneter Synthesebedingungen wie z. B. Wahl des Oxidationsmittels, Temperatur und Dauer der hydrothermalen Nachbehandlung kann nc-CoOOH in einem kleinen Partikelgrößenbereich hergestellt werden. Die Anwesenheit von unvollständig oxidiertem  $\text{Co}^{2+}$  kann durch EPR-, XPS- und NEXAFS-Messungen bestätigt werden.

Die Oxidation mit  $\text{O}_2$  und die anschließende hydrothermale Nachbehandlung liefert formanisotrope Partikel mit einem Aspektverhältnis von 2-4 und mittlere Partikeldurchmesser zwischen 12 nm und 31 nm. Die Formanisotropie der Partikel ist bei den nachbehandelten Proben geringer ausgeprägt, was durch bevorzugtes Wachstum entlang [001] erklärt werden kann. Die Nachbehandlung führt zu einer Erhöhung des Kristallisationsgrades und zu einer Reduzierung der Fehlordnung. Dies ist an der Abnahme des Gitterparameters und der damit einhergehenden Annäherung an den erwarteten Wert<sup>[62]</sup> erkennbar. Charakteristisch für solche Proben ist, neben dem vergrößerten c-Gitterparameter der als Schulter am (101)-Reflex bei kleinerem Beugungswinkel auftretende symmetrieverbotene Reflex, der auch bei der hydrothermalen Nachbehandlung erhalten bleibt. Die gegenüber CoOOH ermittelte geringere Dichte, der elementaranalytisch

## 5. Zusammenfassung

---

bestimmte erhöhte Wasserstoffgehalt und die thermogravimetrisch ermittelte Exzessmasse deuten auf eine variable Zusammensetzung, unter anderem durch Oberflächenadsorption von Wasser, hin. Die Exzessmasse konnte massenspektrometrisch als Wasser identifiziert werden. Unabhängig von der Temperatur werden bei der hydrothermalen Nachbehandlung nach 24 h ähnliche Partikeldurchmesser erhalten. Das Partikelwachstum kann mit keinem bekannten Wachstumsgesetz erklärt werden. Die Partikelvergrößerung korreliert mit dem reziproken Partikeldurchmesser. Da dieselbe qualitative Abhängigkeit bei der spezifischen Oberfläche eines Würfels bzw. einer Kugel gefunden wird, handelt es sich hierbei um einen oberflächenbestimmten Effekt. Die Partikelvergrößerung korreliert mit einem Anstieg der Dichte und einer Zunahme des Co/H-Verhältnisses. Die Reduzierung der Gitterstörungen führt zu einer Verschiebung der Zersetzungstemperatur zu höheren Werten und gleichzeitig zu einer Reduktion der ermittelten Exzessmasse. Das gefundene schwache paramagnetische Moment kann, wie durch EPR-Messungen belegt, durch unvollständig oxidiertes  $\text{Co}^{2+}$  erklärt werden. Die Ladungsneutralität kann durch die Substitution von Oxid durch Hydroxidionen in der Struktur realisiert werden. Die Nachbehandlung in verdünnter Salpetersäure bewirkt eine Reduzierung des magnetischen Moments, was auf die oxidierende Wirkung der Salpetersäure oder das Lösen von oberflächengebundenem  $\text{Co}^{2+}$  zurückgeführt werden kann. Die spezifische Oberfläche nimmt mit zunehmenden Partikeldurchmesser von etwa  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  für unbehandeltes  $\text{CoOOH-O}_2$  auf  $37\text{-}60 \text{ m}^2/\text{g}$  für die nachbehandelten Proben ab. Zusätzlich werden im t-Plot keine Hinweise auf Mikroporen gefunden. Die breite Porengrößenverteilung deutet auf Partikelagglomeration hin.

Durch Oxidation mit Brom und anschließender hydrothermalen Nachbehandlung sind formisotrope Partikel mit mittleren Partikeldurchmesser zwischen 6 nm und 26 nm zugänglich. Die Abweichung des c-Gitterparameters ist bei den unbehandelten Proben im Vergleich mit  $\text{CoOOH-O}_2$  stärker ausgeprägt und nähert sich bei der Nachbehandlung bei allen untersuchten Temperaturen dem zu erwartenden Wert<sup>[62]</sup> an, was auf eine Erhöhung des Kristallisationsgrades und Reduzierung der Fehlordnung hindeutet. Unabhängig von der Temperatur werden bei der Nachbehandlung ähnliche Wachstumsexponenten von ungefähr 7 berechnet, die deutlich kleiner sind als die für nachbehandeltes  $\text{CoOOH-O}_2$  berechneten. Die gegenüber reinem  $\text{CoOOH}$  verringerte Dichte, der erhöhte Wasserstoffanteil sowie der ermittelte Exzessmassenanteil der bei Raumtemperatur hergestellten Proben deuten auf eine variable Zusammensetzung hin. Die massenspektrometrisch als Wasser identifizierte Exzessmasse und die Zersetzungstemperatur liegen in ähnlicher Größenordnung wie bei unbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  vor. Aufgrund der Reduzierung der Gitterstörungen werden bei nachbehandeltem  $\text{CoOOH-Br}_2$  höhere Zersetzungstemperaturen und ein geringerer Exzessmassenanteil ermittelt. Bei vergleichbarem Partikeldurchmesser werden für nachbehandeltes  $\text{CoOOH-O}_2$  kleinere Zersetzungstemperaturen und ein höherer Exzessmassenanteil bestimmt, was durch die aus der Formanisotropie von  $\text{CoOOH-O}_2$  resultierenden größeren Oberfläche erklärt werden kann. Der berechnete  $\text{Co}^{2+}$ -Anteil von bei Raumtemperatur hergestelltem  $\text{CoOOH-Br}_2$  (5,9-8,4 %) ist größer als der von unbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  (1,2-1,6 %). Das magnetische Moment und der daraus berechnete  $\text{Co}^{2+}$ -Anteil der nachbehandelten Proben ist deutlich kleiner als bei den unbehandelten Proben. Wie bereits für nachbehandeltes  $\text{CoOOH-O}_2$  gezeigt, wird bei der Nachbehandlung von  $\text{CoOOH-Br}_2$  in verdünnter Salpetersäure bei vergleichbarem Partikeldurchmesser, Gitterparameter und Aspektverhältnis ein

deutlich reduziertes magnetisches Moment gemessen (Abnahme von 8,1 % auf 0,18 %). XP- und NEXAFS-Spektren liefern einen weiteren den Beleg für unvollständig oxidiertes  $\text{Co}^{2+}$  als Ursache des magnetischen Moments. XP-Spektren von zweiwertigem Cobalt weisen im Gegensatz zu  $\text{Co}^{3+}$  intensive Satelliten auf. Der Vergleich mit Referenzspektren von reinen Co(III)- und Co(II)-Verbindungen bestätigt die Anwesenheit von  $\text{Co}^{2+}$  in der untersuchten Probe. XPS ist eine oberflächen-sensitive Technik, daher kann anhand dieser Messdaten keine Aussage getroffen werden, ob sich das  $\text{Co}^{2+}$  an der Oberfläche anreichert oder homogen im Partikel verteilt vorliegt. Mit NEXAFS ist diese Information theoretisch zugänglich, die Auswertung zeigt jedoch keine Oberflächenanreicherung mit  $\text{Co}^{2+}$ . Mit zunehmendem Partikeldurchmesser nimmt die spezifische Oberfläche von etwa 77-90  $\text{m}^2/\text{g}$  für unbehandeltes  $\text{CoOOH-Br}_2$  auf ungefähr 30-42  $\text{m}^2/\text{g}$  für die nachbehandelten Proben ab. Die spezifische Oberfläche von unbehandeltem  $\text{CoOOH-Br}_2$  ist deutlich kleiner als die für formisotrope Partikel dieses Partikeldurchmessers theoretisch zu erwartende. Trotz des kleineren mittleren Partikeldurchmessers von unbehandeltem  $\text{CoOOH-Br}_2$  weisen diese Proben gegenüber unbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  eine deutlich geringere spezifische Oberfläche auf, was durch die stärkere Agglomeratbildung erklärt werden kann. Die spezifische Oberfläche von nachbehandeltem  $\text{CoOOH-Br}_2$  ist deutlich kleiner als die von nachbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  mit vergleichbarem Partikeldurchmesser, was anhand der unterschiedlichen Partikelmorphologie und Partikelagglomeration erklärt werden kann. Die gemessene Oberfläche ist nur etwa halb so groß, wie die für formisotrope Partikel dieses Partikeldurchmessers zu erwartende, weshalb die Partikelagglomeration als Hauptursache der reduzierten Oberfläche angenommen werden kann.

Durch Oxidation mit Bromat und anschließender hydrothormaler Nachbehandlung können formisotrope Partikel mit mittleren Partikeldurchmesser zwischen 3-21 nm erhalten werden. Allgemein liefert diese Syntheseroute bei Raumtemperatur die kleinsten Partikel ( $\text{BrO}_3^-$ : 3-5 nm,  $\text{Br}_2$ : 6-9 nm,  $\text{O}_2$ : 12-18 nm und zugleich das am meisten fehlgeordnete Material mit der größten Abweichung des c-Gitterparameters gegenüber dem berichteten Wert<sup>[62]</sup>. Die ermittelte Gitteraufweitung kann z. B. durch die Interkalation von Wasser bzw. Acetationen erklärt werden, was im Fall von Wasser massenspektrometrisch und im Fall von Acetat durch IR-Spektroskopie belegt werden kann. Charakteristisch für unbehandelte Proben ist die Abwesenheit des (104)- und (107)-Reflexes, die anomale Reflexhalbwidthsbreite von (015) sowie die Überlappung des (012)- mit dem (101)-Reflex. Im Vergleich mit nachbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  bzw.  $\text{CoOOH-Br}_2$  ist die strukturelle Fehlordnung von nachbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  stärker ausgeprägt, was sich durch die Verschiebung der (101)- bzw. (006)-Reflexe zu kleinerem bzw. der des (110)-Reflexes zu größerem Beugungswinkel, dem Fehlen von (104) und (107) sowie der anomalen Reflexbreite von (015) und (012) belegen lässt. Mit wachsendem Partikeldurchmesser nimmt der c-Gitterparameter ebenfalls bei allen untersuchten Temperaturen ab. Mit steigender Temperatur nehmen die Geschwindigkeitskonstanten und die Wachstumsexponenten zu. Aus der Temperaturerhöhung resultiert, wie bei nachbehandeltem  $\text{CoOOH-Br}_2$ , ein schnelleres Partikelwachstum verbunden mit einem größeren Partikeldurchmesser. Gegenüber unbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  und  $\text{CoOOH-Br}_2$  wird für unbehandeltes  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  eine deutliche geringere pyknometrische Dichte bestimmt. Zusätzlich wird thermogravimetrisch ein höherer Exzessmassenanteil und elementaranalytisch ein größerer Wasserstoffmassenanteil ermittelt. Die reduzierte Dichte, der erhöhte Exzessmassenanteil und Wasserstoffmassenanteil sowie der elementaranalytisch gemessene Kohlenstoffmassenanteil deu-

ten auf oberflächenadsorbierte bzw. interkalierte Acetationen hin. Das Partikelwachstum korreliert, wie bei nachbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  und  $\text{CoOOH-Br}_2$ , mit einer Erhöhung der Dichte und einer Zunahme des Cobalt/Wasserstoff-Verhältnisses. Für alle nachbehandelten Proben wird ein ähnlicher Wasserstoffanteil gefunden. Aufgrund der Reduktion an Gitterstörungen resultiert eine im Vergleich zur unbehandelten Probe höhere Zersetzungstemperatur und ein geringerer Exzessmassenanteil. Nachbehandeltes  $\text{CoOOH-BrO}_3$  weist bei vergleichbarem Partikeldurchmesser gegenüber nachbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  bzw.  $\text{CoOOH-Br}_2$  eine niedrigere Zersetzungstemperatur auf, was durch den größeren Anteil an Gitterstörungen in  $\text{CoOOH-BrO}_3$  erklärt werden kann. Der paramagnetische Beitrag und damit der berechnete  $\text{Co}^{2+}$ -Anteil von unbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3$  (5,9-9,6 %) ist vergleichbar mit dem von  $\text{CoOOH-Br}_2$  (5,9-8,4 %) und deutlich größer als bei  $\text{CoOOH-O}_2$  (1,1-1,6 %). Das gemessene paramagnetische Moment der nachbehandelten Probe ist deutlich niedriger. Die spezifische Oberfläche nimmt mit zunehmendem Partikeldurchmesser von etwa 190-213  $\text{m}^2/\text{g}$  für unbehandeltes  $\text{CoOOH-BrO}_3$  auf 74-158  $\text{m}^2/\text{g}$  für die nachbehandelten Proben ab. Die spezifische Oberfläche von unbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3$  ist aufgrund des kleineren Partikeldurchmessers und der daraus resultierenden größeren Oberfläche deutlich größer als bei  $\text{CoOOH-O}_2$  und  $\text{CoOOH-Br}_2$ . Die untersuchten Proben weisen bis zu einem Partikeldurchmesser von 6 nm Mikroporen auf. Nachbehandeltes  $\text{CoOOH-BrO}_3$  besitzt im Vergleich mit nachbehandeltem  $\text{CoOOH-O}_2$  und  $\text{CoOOH-Br}_2$  bei ähnlichem Partikeldurchmesser (20-21 nm) die größte spezifische Oberfläche. Die gegenüber  $\text{CoOOH-Br}_2$  größeren Oberflächen von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  und  $\text{CoOOH-O}_2$  können durch die Formanisotropie und stärkere Partikelagglomeration erklärt werden.

Durch die Wahl der Synthesebedingungen kann nc- $\text{CoOOH}$  mit einem unterschiedlichen Grad an Fehlordnung hergestellt werden. Die Reflexverbreiterung und die größere Abweichung des c-Gitterparameters vom berichteten Wert<sup>[62]</sup> deuten auf Stapelfehler entlang der c-Achse als Hauptursache der Fehlordnung hin. In den Röntgenpulverdiffraktogrammen aller untersuchten Proben finden sich Hinweise auf Fehlordnung.  $\text{CoOOH-BrO}_3$  ist das am stärksten fehlgeordnete Material, was anhand des anomal kleinen c-Gitterparameter, der Verschiebung der (101)- bzw. (104)-Reflexe zu kleinerem Beugungswinkel, der anomalen Reflexbreite von (015) sowie der Abwesenheit von (107) erkennbar ist.  $\text{CoOOH-Br}_2$  weist einen sehr großen c-Gitterparameter auf und zeigt eine Verschiebung derselben Reflexe zu kleinerem Beugungswinkel und ebenfalls eine anomale Reflexbreite von (015). Für  $\text{CoOOH-O}_2$  wird nur eine geringe Abweichung des c-Gitterparameters gefunden. Anzeichen für die strukturelle Fehlordnung sind die Verschiebung des (101)-Reflexes und das Auftauchen des symmetrieverbotenen Reflexes als Schulter des (101)-Reflexes. Die mit Synchrotronstrahlung aufgenommenen Diffraktogramme bestätigen diesen Befund. Die Stapelfehler können durch eine anisotrope Verteilung der Oxid- bzw. Hydroxidionen, zusätzliches Hydroxid aufgrund der unvollständigen Oxidation sowie den Austausch von Hydroxid-/Oxidionen durch Wasser aufgrund der Einlagerung von zweiwertigem Cobalt in die Kristallstruktur verursacht werden. Vorstellbar ist auch eine zufällige Verschiebung der Schichten aus ihrer idealen Position, vor allem in Bereichen mit zusätzlichen Hydroxidionen bzw. Wasser. Der Einfluss der möglichen Stapelfehler auf die Reflexlage und -breite kann mit Hilfe von DIFFaX-Simulationen untersucht werden. Aufgrund der gefundenen Reflexverbreiterungen und -verschiebungen von  $\text{CoOOH-O}_2$  und  $\text{CoOOH-BrO}_3$  ist ein Übergang in die AB-Schichtabfolge des  $\text{CdI}_2$ -Typ am wahrscheinlichsten. Die



Methode zur globalen Optimierung und Verfeinerung von Mikrostrukturen untersucht die Auswirkungen einer Vergrößerung der Elementarzelle auf die Verfeinerung und das resultierende Mikrostrukturmodell. Die einzelnen Schichten werden dabei als starre Körper mit identischen Co-O- und Zwischenschichtabständen behandelt. Dieses Modell zeigt die Unterbrechung der ideale Stapelabfolge von  $\text{CoOOH-O}_2$  durch einige AB- ( $\text{CdI}_2$ -Typ) und ABC-Stapelfehlern ( $\text{CdCl}_2$ -Typ), wobei die AB-Stapelfehler am häufigsten auftreten. Außerdem werden wenige zufällige turbostratische Verschiebungen gefunden. Für  $\text{CoOOH-Br}_2$  werden weniger reguläre Stapelfehler und mehr zufällige Verschiebungen beobachtet. Der größte Anteil an Stapelfehlern ist bei  $\text{CoOOH-BrO}_3$  vorhanden. Neben den gefundenen zufälligen Verschiebungen und wenigen ABC-Schichtabfolgen wird die ideale Schichtabfolge von vielen kleinen AB-Schichten unterbrochen. Die Konsistenz des entwickelten Modells wurde mittels PDF-Analyse überprüft. Der Einfluss von Stapelfehlern sollte sich vor allem bei großen Abständen bemerkbar machen. Die Atomabstände innerhalb einer Schicht unterscheiden sich kaum von denen der idealen Struktur, während Stapelfehler zu einer Verschiebung von Schichtlagen und damit variablen Zwischenschichtabständen führen sollten. Für  $\text{CoOOH-O}_2$  mit wenigen Stapelfehlern liefert die PDF eine gute Anpassung an die Literaturdaten<sup>[62]</sup>, vor allem bei kleinen Abständen. Das Strukturmodell mit der achtfachen Zellgröße führt bei größeren Abständen zu einer besseren Anpassung an die Messdaten und beschreibt daher die reale Struktur der untersuchten Probe besser. Aufgrund der zahlreichen Stapelfehler in der Struktur von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  wird bei Verwendung der Literaturdaten<sup>[62]</sup> vor allem bei großen Abständen eine moderate Anpassung erhalten. Die Verwendung des Mikrostrukturmodells verbessert die Anpassung deutlich, was an der annähernd perfekten Übereinstimmung zwischen gemessener und kalkulierter Kurve bei Abständen größer als 10 Å erkennbar wird. Aufgrund dieser Ergebnisse können die grundlegenden Merkmale der Fehlordnung mit dem Mikrostrukturmodell beschrieben werden.

Die folgenden Einschränkungen führen zu der Annahme, dass es sich bei dem entwickelten Mikrostrukturmodell nur um eine Näherung an die reale Mikrostruktur handelt. Alle Schichten werden als starre Körper betrachtet, weshalb die durch den partiellen Austausch von Oxid- gegen Hydroxidionen oder Wasser verursachte Variation der Co-O Abstände nicht berücksichtigt wird. Der Austausch von Oxid- gegen Hydroxidionen bzw. Wasser kann nicht die einzige Erklärung für die beobachtete Fehlordnung sein, da bei der hydrothermalen Nachbehandlung mit  $\text{HNO}_3$  die röntgenographisch zu beobachteten Hinweise auf Fehlordnung trotz drastisch reduziertem  $\text{Co}^{2+}$ -Anteil erhalten bleiben.

### 6. Summary

The aim of this work was the systematic investigation of the physical and chemical properties of nc-CoOOH depending on the average crystallite size and the composition. The synthesis is carried out in aqueous basic solution by oxidation of freshly precipitated  $\text{Co}(\text{OH})_2$  with atmospheric oxygen or bromine or by oxidation of an aqueous cobalt (II) solution with *in-situ* bromate. The structural properties and the phase purity were examined by X-ray powder diffraction and infrared spectroscopy. The composition was determined by elementary analysis. The thermal behavior of the individual samples was analysed by coupled TGA / DSC measurements. A mass spectrometer coupled to TGA / DSC measurement enables the determination of the decomposition products. The characterisation of the surface morphology and the microstructure were determined by sorption measurements and electron microscopy. Magnetic susceptibility measurements as well as electron spin resonance, X-ray photoelectron and X-ray near-edge absorption spectra were used to determine the electronic structure of cobalt. Synchrotron measurements helped to characterise the structural disorder. A disorder model was derived from DIFFaX simulations, whose consistency was confirmed by pair distribution function analysis.

Depending on the synthesis route, nc-cobalt oxide hydroxide of variable composition is obtained. The prepared samples also vary in particle diameter, degree of disorder, specific surface area and particle morphology and magnetic behavior. It was shown that smaller particles grow more than larger ones. At higher temperatures larger particles are obtained by  $\text{CoOOH-Br}_2$  and  $\text{CoOOH-BrO}_3$  and a faster particle growth is observed. In contrast to that  $\text{CoOOH-O}_2$  reveals a similar particle diameter after 24 h regardless of the temperature. The application of a general growth law is not possible, which may be related to the simultaneous presence of several different growth mechanisms. By varying synthesis parameters such as selection of the oxidizing agent, temperature and duration of the hydrothermal treatment, nc-CoOOH can be prepared in a small particle size range. The presence of partially oxidized  $\text{Co}^{2+}$  can be confirmed by EPR, XPS, and NEXAFS measurements.

The oxidation with  $\text{O}_2$  and the subsequent hydrothermal annealing provides form-anisotropic particles with an aspect ratio of 2-4 and average particle diameter between 12 nm and 31 nm. The form-anisotropy of the particles is less present in the annealed samples, which can be explained by preferred growth along [001]. The annealing leads to an increase in the degree of crystallization and to a reduction of the disorder. This can be concluded from the decrease in the lattice parameter and the convergence to the expected value<sup>[62]</sup>. In addition to the enlarged c-lattice parameter, these samples are characterised by the symmetry-forbidden reflex which occurs as a shoulder on the (101)-reflection at a smaller diffraction angle which also remains after hydrothermal treatment. Compared to CoOOH, there are multiple indications for a variable composition induced by surface adsorption of water: Lower density, higher hydrogen content determined by elementary analysis and thermogravimetrically determined excess mass. This excess mass consists of water which was identified by mass spectrometry. After 24 h of hydrothermal treatment similar particle diameters are obtained without correlation to the temperature. Particle growth can not be explained by any known growth law. The particle coarsening correlates with the reciprocal parti-

## 6. Summary

---

cle diameter. Cubes and spheres show the same correlation which is why this effect is surface-driven. Coarsening of particles correlates with an increase in density and an increase in Co/H ratio. Reduction of lattice disorders leads to a shift in the decomposition temperature to higher values and simultaneously to a reduction in the excess mass. The low paramagnetic moment can be explained by partially oxidised  $\text{Co}^{2+}$  as proofed by EPR measurements. The charge neutrality can be achieved by the substitution of oxide ions by hydroxide ions in the structure. The hydrothermal treatment in dilute nitric acid causes a reduction of the magnetic moment, which can be explained by the oxidizing effect of nitric acid or the release of surface-bound  $\text{Co}^{2+}$ . The specific surface area decreases with increasing particle diameter from approximately  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  for untreated  $\text{CoOOH-O}_2$  to  $37\text{-}60 \text{ m}^2/\text{g}$  for the annealed samples. In addition, there is no evidence of micropores in the t-plot. The broad pore size distribution indicates particle agglomeration.

Oxidation with bromine and subsequent hydrothermal treatment leads to form-isotropic particles with an average particle diameter between 6 nm and 26 nm. Compared to  $\text{CoOOH-O}_2$ , the deviation of the c-lattice parameter is stronger than in the untreated samples and hydrothermal treatment leads to an approach to the expected value<sup>[62]</sup> for all analysed temperatures. This indicates an increase in the degree of crystallization and reduction of the disorder. Calculation of growth exponents for annealed samples yields values of approximately 7 which which are significantly smaller than those calculated for annealed  $\text{CoOOH-O}_2$  and independent from temperature. Again, a reduced density compared to  $\text{CoOOH}$ , an increased hydrogen content and the amount of excess mass at room temperature are indications for a variable composition. The excess mass, which was identified as water by mass spectrometry, and the decomposition temperature have similar values compared to those of untreated  $\text{CoOOH-O}_2$ . Due to the reduction of lattice disorders higher decomposition temperatures and a smaller amount of excess mass were detected for annealed  $\text{CoOOH-Br}_2$ . At comparable particle diameters, decomposition temperatures of annealed  $\text{CoOOH-O}_2$  are smaller and excess masses are higher which can be explained by a larger surface area due to form-anisotropy of  $\text{CoOOH-O}_2$ . The calculated amount of  $\text{Co}^{2+}$  in  $\text{CoOOH-Br}_2$  synthesised at room temperature (5.9-8.4%) is higher than in  $\text{CoOOH-O}_2$  (1.2-1.6%). The magnetic moment and the resulting amount of  $\text{Co}^{2+}$  is significantly smaller than for the untreated samples. As already shown for annealed  $\text{CoOOH-O}_2$ , the hydrothermal treatment of  $\text{CoOOH-Br}_2$  in dilute nitric acid yields a significantly reduced magnetic moment (decrease from 8.1% to 0.18%; comparable particle diameter, lattice parameter and aspect ratio). XP and NEXAFS spectra provide another evidence of partially oxidized  $\text{Co}^{2+}$  as the cause of the magnetic moment. Divalent cobalt XP spectra have intense satellites compared to  $\text{Co}^{3+}$ . Comparison with reference spectra of pure Co (III) and Co (II) compounds confirms the presence of  $\text{Co}^{2+}$  in the investigated sample. XPS is a surface-sensitive technique, therefore, based on these data, no statement can be made as to whether the  $\text{Co}^{2+}$  accumulates on the surface or if it is distributed homogeneously in the particle. This question can theoretically be answered with NEXAFS measurements but the results show no surface enrichment of  $\text{Co}^{2+}$ . With increasing particle diameter, the specific surface area of about  $77\text{-}90 \text{ m}^2/\text{g}$  for untreated  $\text{CoOOH-Br}_2$  decreases to about  $30\text{-}42 \text{ m}^2/\text{g}$  for the annealed samples. The specific surface area of untreated  $\text{CoOOH-Br}_2$  is significantly smaller than theoretically expected for form-isotropic particles of this particle diameter. Despite the smaller average particle diameter of untreated  $\text{CoOOH-Br}_2$ , these samples have a much lower specific surface area compared to

## 6. Summary

---

untreated CoOOH-O<sub>2</sub> which can be explained by stronger agglomeration. At similar particle diameters, the specific surface of annealed CoOOH-Br<sub>2</sub> is significantly smaller compared to CoOOH-O<sub>2</sub>, which can be explained by the different particle morphology and particle agglomeration. The measured surface area is only half the expected size for form-isotropic particles of this particle diameter, which is why particle agglomeration can be assumed to be the main cause of the reduced surface area.

Oxidation with bromate and subsequent hydrothermal treatment yields form-anisotropic particles with an average particle diameter between 3 and 21 nm. In general, this synthesis route at room temperature yields the smallest particles (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 3-5 nm, Br<sub>2</sub>: 6-9 nm, O<sub>2</sub>: 12-18 nm) and at the same time the most disordered material with the largest deviation of the c-lattice parameter compared to literature<sup>[62]</sup>. Lattice expansion can be explained by intercalation of water or acetate ions, which are identified by mass spectrometry and IR spectroscopy respectively. Untreated samples typically do not show the (104)- and (107)-reflexes but have an anomalous reflex width at half maximum of (015) and an overlap of the reflexes (012) and (101). In comparison with annealed CoOOH-O<sub>2</sub> or CoOOH-Br<sub>2</sub> the structural disorder is higher in the corresponding CoOOH-BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, caused by the shift of the (101) or (006) reflections to a smaller angle or of the (110) reflection to a larger diffraction angle, respectively. In addition, the absence of (104) and (107) and the anomalous reflex width at half maximum of (015) and (012) are typical for structural disorders as well. As the particle diameter increases, the c-lattice parameter also decreases at all measured temperatures. As the temperature increases, the rate constants and growth exponents increase. The temperature increase stimulates faster particle growth that is associated with a larger particle diameter. Compared to untreated CoOOH-O<sub>2</sub> and CoOOH-Br<sub>2</sub> a significantly lower pycnometric density is determined for untreated CoOOH BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>. In addition, a higher excess mass is detected thermogravimetrically and, by elementary analysis, a larger amount of hydrogen mass. The reduced density, the increased excess mass and the hydrogen mass as well as the measured carbon mass indicate surface-adsorbed or intercalated acetate ions. The particle growth correlates with an increase in density and an increase in the cobalt/hydrogen ratio. For all annealed samples a similar hydrogen content is found. Reduction of lattice defects results in a higher decomposition temperature and lower excess mass. Annealed CoOOH-BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> has an equivalent particle diameter compared to annealed CoOOH-O<sub>2</sub> or CoOOH-Br and a lower decomposition temperature, which can be explained by a higher amount of lattice defects in CoOOH-BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>. The paramagnetic contribution and the resulting amount of Co<sup>2+</sup> of untreated CoOOH BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> (5.9-9.6%) is comparable to CoOOH Br<sub>2</sub> (5.9-8.4%) and significantly larger than CoOOH-O<sub>2</sub> (1.1-1.6%). The measured paramagnetic moment of the annealed sample is significantly lower. The specific surface area decreases with increasing particle diameter of about 190-213 m<sup>2</sup>/g for untreated CoOOH-BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> to 74-158 m<sup>2</sup>/g for the annealed samples. The specific surface area of untreated CoOOH-BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> is significantly larger than CoOOH-O<sub>2</sub> and CoOOH-Br<sub>2</sub> due to the smaller particle diameter and the resulting larger surface area. The examined samples have micropores with a particle diameter up to 6 nm. Annealed CoOOH-BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> has a similar particle diameter compared to corresponding CoOOH-O<sub>2</sub> and CoOOH-Br<sub>2</sub> (20-21 nm) and the largest specific surface area. The larger surfaces of CoOOH-BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> and CoOOH-O<sub>2</sub> in contrast to CoOOH-Br<sub>2</sub> can be explained by the form-anisotropy and stronger particle agglomeration.

## 6. Summary

---

Based on the different synthesis routes, nc-CoOOH can be produced with a different degree of disorder. The reflection broadening and the larger deviation of the *c*-lattice parameter from the reported value<sup>[62]</sup> indicate stacking faults along the *c*-axis as the main cause of the disorder. The X-ray powder pattern of all examined samples show indications of disorder. CoOOH-BrO<sub>3</sub> is the most disordered material due to the abnormally small *c*-lattice parameter, the shift of the (101)- or (104)-reflexes to smaller diffraction angles, the anomalous reflection width of (015) and the absence of (107). CoOOH-Br<sub>2</sub> has a very large *c*-lattice parameter and shows a shift of the same reflections to a smaller diffraction angle and also an anomalous reflection width of (015). For CoOOH-O<sub>2</sub> only a small deviation of the *c*-lattice parameter is found. Signs of the structural disorder are the shift of the (101) reflection and the presence of the symmetry-forbidden reflex as the shoulder of the (101)-reflex. These features were confirmed by measurements with synchrotron radiation. The stacking faults can be caused by an anisotropic distribution of the oxide or hydroxide ions, additional hydroxide due to incomplete oxidation, and the exchange of hydroxide / oxide ions by water due to the intercalation of divalent cobalt into the crystal structure. Another option could be a random displacement of the layers from their ideal position, especially in areas with additional hydroxide ions or water. The influence of possible stacking faults on the reflection position and width can be investigated with the help of DIFFaX simulations. The reflection broadening and shifts of CoOOH-O<sub>2</sub> and CoOOH-BrO<sub>3</sub> make a transition into the AB-layer sequence of the CdI<sub>2</sub> type most likely. The method for global optimisation and refinement of microstructures investigates refinement and the resulting microstructure model as the effects of expanding the unit cell. The individual layers are considered as rigid bodies with identical Co-O and interlayer distances. This model shows the disruptions of the ideal stacking sequence of CoOOH-O<sub>2</sub> by AB (CdI<sub>2</sub> type) and ABC stacking faults (CdCl<sub>2</sub> type), with AB stacking faults occurring most frequently. In addition, few random turbostratic shifts are present. For CoOOH Br<sub>2</sub>, less regular stacking faults and more random shifts are observed. The largest amount of stacking faults exists in CoOOH-BrO<sub>3</sub>. Among random shifts and few ABC layer sequences, the ideal layer sequence is interrupted by many small AB layers. The consistency of the developed model was verified by PDF analysis. The influence of stacking faults should be stronger the longer the distances are. The atomic distances within a layer hardly differ from those of the ideal structure, while stacking faults should lead to a shift of layers and thus variable interlayer distances. For CoOOH-O<sub>2</sub> with few stacking faults, the PDF provides a good fit to the reported data<sup>[62]</sup>, especially at small distances. The structure model with eight times the cell size leads to a better adaptation to the measured data at larger distances and therefore better describes the real structure of the examined sample. The numerous stacking faults in the structure of CoOOH-BrO<sub>3</sub> cause a moderate adjustment using the reported data<sup>[62]</sup>, especially at long distances. The microstructure model significantly improves the fit, as evidenced by the near perfect match between measured and calculated curves at distances greater than 10 Å. Based on these results, the essential characteristics of the disorder can be described with the microstructure model.

The following limitations lead to the assumption that the developed microstructure model is only an approximation to the real microstructure. All layers are considered as rigid bodies, which is why the variation in Co-O distances caused by the partial exchange of oxide with hydroxide ions or water is not taken into account. The replacement of oxide with hydroxide ions or water can not

## 6. Summary

---

be the only explanation for the observed disorder, since in the hydrothermal treatment with  $\text{HNO}_3$  the indications of disorder identified by XRPD remain despite the drastically reduced amount of  $\text{Co}^{2+}$ .

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF): "nano.DE-Report 2013 Status quo der Nanotechnologie Deutschland", [http://www.bmbf.de/pub/nanoDE-Report\\_2013.pdf](http://www.bmbf.de/pub/nanoDE-Report_2013.pdf), 02.08.2018, 10:34.
- [2] Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF): "Aktionsplan Nanotechnologie 2020", [http://www.bmbf.de/pub/Aktionsplan\\_Nanotechnologie.pdf](http://www.bmbf.de/pub/Aktionsplan_Nanotechnologie.pdf), 25.07.2018, 14:34.
- [3] A. Scherzberg, J. H. Wendorff: "Nanotechnologie Grundlagen, Anwendungen, Risiken, Regulierung", 1. Auflage, **2008**, De Gruyter Rechtswissenschaften Verlags-GmbH, Berlin, S. 3 ff.
- [4] U. Schubert, *Chem. Unserer Zeit*, **2005**, 39, 3.
- [5] M. Köhler: "Nanotechnologie. Eine Einführung in die Nanostrukturtechnik", 1. Auflage, **2001**, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, S. 14 ff.
- [6] B. Geng, F. Zhan, H. Jiang *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **2008**, 8, 3497–3500.
- [7] J. Yang, H. Liu, W. N. Martens *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 111–119.
- [8] W. Wen, D. Liang, J.-P. Cheng *et al.*, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 70 947–70 951.
- [9] J. C. Myers, R. L. Penn, *Mater. Res. Bull.*, **2011**, 46, 649–657.
- [10] S. Link, Z. L. Wang, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 3529–3533.
- [11] Y. Q. He, S. P. Liu, L. Kong *et al.*, *Spectrochim. Acta, Part A*, **2005**, 61, 2861–2866.
- [12] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116, 6755–6759.
- [13] R. H. Kodama, S. A. Makhlof, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 79, 1393–1396.
- [14] Y. Ichiyanagi, S. Yamada, *Polyhedron*, **2005**, 24, 2813–2816.
- [15] S. Nath, C. Kaittanis, V. Ramachandran *et al.*, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 1761–1767.
- [16] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chemie*, **2007**, 119, 1242–1266.
- [17] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2003**, 167, R167–R181.
- [18] M. Haruta, *Chem. Rec.*, **2003**, 3, 75–87.
- [19] V. Zielasek, B. Jürgens, C. Schulz *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 8241–8244.
- [20] A. Kudielka, S. Bette, R. E. Dinnebier *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5, 2899–2909.
- [21] W. K. Hu, X. P. Gao, M. M. Geng *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 5392–5394.
- [22] V. Pralong, A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 955–960.
- [23] D. Guo, E. Shangguan, J. Li *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, 39, 3895–3903.

- [24] V. Pralong, A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, *147*, 1306–1313.
- [25] F. Bardé, M. R. Palacin, B. Beaudoin *et al.*, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 299–306.
- [26] M. Butel, L. Gautier, C. Delmas, *Solid State Ionics*, **1999**, *122*, 271–284.
- [27] E. Shangguan, Z. Chang, H. Tang *et al.*, *J. Power Sources*, **2011**, *196*, 7791–7796.
- [28] Z. Chang, H. Li, H. Tang *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, *34*, 2435–2439.
- [29] J. Yang, T. Sasaki, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 2049–2056.
- [30] X. Li, H. Dong, J. Li *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, **2010**, *40*, 73–77.
- [31] M. Morishita, S. Ochiai, T. Takeya *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, *156*, A366–A370.
- [32] C. W. Tang, C. B. Wang, S. H. Chien, *Thermochim. Acta*, **2008**, *473*, 68–73.
- [33] K. M. O. Jensen, M. Christensen, C. Tyrsted *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **2011**, *11*, 753–758.
- [34] N. V. Kosova, V. F. Anufrienko, T. V. Larina *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **2002**, *165*, 56–64.
- [35] E. Grigorova, T. S. Mandzhukova, M. Khristov *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **2011**, *46*, 7106–7113.
- [36] D. S. Dhawale, S. Kim, D. H. Park *et al.*, *ChemElectroChem*, **2015**, *2*, 497–502.
- [37] E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma *et al.*, *J. Power Sources*, **2006**, *158*, 779–783.
- [38] L. Zhu, W. Wu, Y. Zhu *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 7069–7075.
- [39] M. S. Wu, C. Y. Tsai, Y. S. Lai, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 15 674–15 681.
- [40] A. D. Jagadale, D. P. Dubal, C. D. Lokhande, *Mater. Res. Bull.*, **2012**, *47*, 672–676.
- [41] C. Justin Raj, B. C. Kim, W. J. Cho *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **2015**, *747*, 130–135.
- [42] M. Wang, W. Ren, Y. Zhao *et al.*, *J. Nanopart. Res.*, **2014**, *16*, 2181–2187.
- [43] G. Salek, P. Alphonse, P. Dufour *et al.*, *Appl. Catal., B*, **2014**, *147*, 1–7.
- [44] S. Zhuiykov, V. Dowling, *Meas. Sci. Technol.*, **2008**, *19*, 24001.
- [45] R. J. Wu, J. G. Wu, T. K. Tsai *et al.*, *Sens. Actuators, B*, **2006**, *120*, 104–109.
- [46] J. W. Wang, Y. M. Kuo, *J. Nanomater.*, **2013**, *2013*, 1–9.
- [47] J. W. Wang, Y. M. Kuo, *Phys. Status Solidi A*, **2013**, *210*, 494–502.
- [48] K. K. Lee, P. Y. Loh, C. H. Sow *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **2012**, *20*, 128–132.
- [49] N. Li, Y. Li, Y. Han *et al.*, *Anal. Chem.*, **2014**, *86*, 3924–3930.
- [50] L. Li, C. Wang, K. Liu *et al.*, *Anal. Chem.*, **2015**, *87*, 3403–3411.
- [51] Y. Cen, J. Tang, X. J. Kong *et al.*, *Nanoscale*, **2015**, *7*, 13 951–13 957.
- [52] J. Huang, J. Chen, T. Yao *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, *54*, 8722–8727.



- [53] M. García-Mota, M. Bajdich, V. Viswanathan *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 21077–21082.
- [54] M. Bajdich, M. García-Mota, A. Vojvodic *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 13521–13530.
- [55] D. Friebel, M. Bajdich, B. S. Yeo *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 17460–17467.
- [56] Y. C. Liu, J. A. Koza, J. A. Switzer, *Electrochim. Acta*, **2014**, *140*, 359–365.
- [57] M. Florent, T. J. Bandoz, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**, *204*, 8–14.
- [58] R. Schrader, D. Petzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1967**, *353*, 174–196.
- [59] K. K. Lee, P. Y. Loh, C. H. Sow *et al.*, *Biosens. Bioelectron.*, **2013**, *39*, 255–260.
- [60] C. H. Chen, S. F. Abbas, A. Morey *et al.*, *Adv. Mater*, **2008**, *20*, 1205–1209.
- [61] <http://www.webofknowledge.com/>, 26.07.2018, 10:00.
- [62] R. G. Delaplane, J. A. Ibers, J. R. Ferraro *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **1969**, *50*, 1920–1927.
- [63] P. Benson, G. W. D. Briggs, W. F. K. Wynne-Jones, *Electrochim. Acta*, **1964**, *9*, 275–280.
- [64] J. D. Hem, C. E. Roberson, C. J. Lind, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1985**, *49*, 801–810.
- [65] J. C. Myers, R. L. Penn, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 10597–10602.
- [66] J. C. Myers, R. L. Penn, *Langmuir*, **2011**, *27*, 158–165.
- [67] R. L. Penn, A. T. Stone, D. R. Veblen, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 4690–4697.
- [68] D. Petzold, *J. Therm. Anal.*, **1985**, *30*, 391–398.
- [69] M. Figlarz, J. Guenot, J. N. Tournemolle, *J. Mater. Sci.*, **1974**, *9*, 772–776.
- [70] T. N. Ramesh, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, *49*, 1530–1533.
- [71] J. Yang, L. Yao, J. Sun *et al.*, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2013**, *23*, 1240–1246.
- [72] Y. Zhu, H. Li, Y. Kolytyn *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 729–733.
- [73] A. von Rabenau, *Angew. Chem.*, **1985**, *97*, 1017–1032.
- [74] C. K. King'onde, A. Iyer, E. C. Njagi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 4186–4189.
- [75] Y. Oaki, H. Imai, *Chem. - Eur. J.*, **2007**, *13*, 8564–8571.
- [76] H. Cui, Y. Zhao, W. Ren *et al.*, *J. Nanopart. Res.*, **2013**, *15*, 1851–1857.
- [77] S. R. Alvarado, Y. Guo, T. P. A. Ruberu *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 10382–10389.
- [78] R. L. Penn, J. F. Banfield, *Science*, **1998**, *281*, 969–971.
- [79] R. L. Penn, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 12707–12712.
- [80] C. Ribeiro, E. J. H. Lee, E. Longo *et al.*, *ChemPhysChem*, **2005**, *6*, 690–696.

- [81] H. Cölfen, M. Antonietti: "Mesocrystals and Nonclassical Crystallization", **2008**, John Wiley & Sons Ltd., Chichester.
- [82] C. Ribeiro, E. J. H. Lee, T. R. Girdali *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 15 612–15 617.
- [83] C. J. Dalmaschio, C. Ribeiro, E. R. Leite, *Nanoscale*, **2010**, *2*, 2336–2345.
- [84] J. Zhang, Z. Lin, Y. Lan *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12 981–12 987.
- [85] X. Xue, R. L. Penn, E. R. Leite *et al.*, *CrystEngComm*, **2014**, *16*, 1419–1429.
- [86] J. Zhang, F. Huang, Z. Lin, *Nanoscale*, **2010**, *2*, 18–34.
- [87] R. L. Penn, J. F. Banfield, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1999**, *63*, 1549–1557.
- [88] T. W. Hansen, A. T. Delariva, S. R. Challa *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 1720–1730.
- [89] A. Baldan, *J. Mater. Sci.*, **2002**, *37*, 2171–2202.
- [90] Z. Zhuang, J. Zhang, F. Huang *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 8516–8521.
- [91] B. Ingham, R. Linklater, T. Kemmitt, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 21 034–21 040.
- [92] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids*, **1961**, *19*, 35–50.
- [93] C. Wagner, *Z. Elektrochem.*, **1961**, *65*, 35–50.
- [94] F. Huang, H. Zhang, J. F. Banfield, *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 373–378.
- [95] H. Zhang, *Rev. Mineral. Geochem.*, **2001**, *44*, 1–58.
- [96] Z. Z. Fang, H. Wang, *Int. Mater. Rev.*, **2008**, *53*, 326–352.
- [97] F. Huang, H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 10 470–10 475.
- [98] E. J. H. Lee, C. Ribeiro, E. Longo *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 20 842–20 846.
- [99] J. S. Chen, T. Zhu, C. M. Li *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 650–653.
- [100] D. Li, M. H. Nielsen, J. R. I. Lee *et al.*, *Science*, **2012**, *336*, 1014–1018.
- [101] M. Deliens, H. Goethals, *Miner. Mag.*, **1973**, *39*, 152–157.
- [102] M. H. Hey, *Miner. Mag.*, **1962**, *33*, 253–259.
- [103] J. A. Ibers, *J. Phys. (Paris)*, **1964**, *25*, 474–477.
- [104] W. C. Hamilton, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr.*, **1963**, *16*, 1209–1212.
- [105] H. Yang, R. Lu, R. T. Downs *et al.*, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2006**, *62*, 250–252.
- [106] H. Dachs, *Z. Kristallogr.*, **1963**, *118*, 303–324.
- [107] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg: "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", 101. Auflage, **1995**, de Gruyter, Berlin, S. 1482, 1550.

- [108] E. Riedel, C. Janiak: "Anorganische Chemie", 7. Auflage, **2007**, de Gruyter, Berlin New York.
- [109] F. Pertlik, *Monatsh. Chem.*, **1999**, *130*, 1083–1088.
- [110] D. Linden, T. B. Reddy: "Handbook of Batteries", 3. Auflage, **2002**, McGraw-Hill, New York, S. 841 ff.
- [111] Y. Tao, B. Zhu, Z. Chen, *J. Alloys Compd.*, **2007**, *430*, 222–225.
- [112] J. Jansson, A. E. C. Palmqvist, E. Fridell *et al.*, *J. Catal.*, **2002**, *211*, 387–397.
- [113] F. Grillo, M. M. Natile, A. Glisenti, *Appl. Catal., B*, **2004**, *48*, 267–274.
- [114] R. Subbaraman, D. Tripkovic, K. C. Chang *et al.*, *Nat. Mater.*, **2012**, *11*, 550–557.
- [115] Z. Huang, Y. Zhao, Y. Song *et al.*, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 80 059–80 064.
- [116] G. F. Hüttig, R. Kessler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1929**, *184*, 279–288.
- [117] A. Kudielka: "Größenselektive Herstellung und Charakterisierung von nanokristallinem Cobalhydroxidoxid", Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2013**.
- [118] W. Massa: "Kristallstrukturbestimmung", 6. Auflage, **2009**, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden.
- [119] R. Allmann: "Röntgen-Pulverdiffraktometrie", 2. Auflage, **2003**, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [120] [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/methoden\\_II\\_3.xhtml](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/methoden_II_3.xhtml), 01.01.2016, 10:15.
- [121] D. Brandon, W. D. Kaplan: "Microstructural Characterization of Materials", 2. Auflage, **2008**, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, S. 68 & 73.
- [122] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij: "Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials", 1. Auflage, **2005**, Springer-Verlag, New York, S. 108.
- [123] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten*, **1918**, 98–100.
- [124] H. Krischner: "Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse", 4. Auflage, **1990**, Vieweg+Teubner Verlag, Braunschweig.
- [125] S. Hunklinger: "Festkörperphysik", 4. Auflage, **2014**, de Gruyter Wissenschaftsverlag, Oldenburg.
- [126] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, *57*, 603–619.
- [127] <http://www.particletesting.com/Services-Provided/Surface-Area.aspx>, 02.06.2017, 13:03.,
- [128] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, *252*, 2221–2295.
- [129] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, *60*, 309–319.
- [130] E. Tsotsas, A. S. Munjumdar: "Modern Drying Technology, Vol. 2: Experimental Techniques", **2009**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, S. 295ff.

- [131] M. Müller: "Ultrafeiner, nanokristalliner Cobaltoxidspinell-Herstellung, Struktur, sonochemische und mechanochemische Modifizierung sowie Partikelwachstum", Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2014**.
- [132] H. Lueken: "Magnetochemie", 1. Auflage, **1999**, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden.
- [133] A. Vinante, M. Bonaldi, R. Mezzena *et al.*, *EPL*, **2010**, *92*, 34 005.
- [134] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter: "Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität", 3. Auflage, **2003**, Walter de Gruyter, Berlin New York, S, 544.
- [135] **1998**, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- [136] B. Stuart: "Infrared spectroscopy: Fundamentals and Applications", **2004**, John Wiley & Sons Ltd., Chichester.
- [137] R. S. McDonald, *Anal. Chem.*, **1986**, *58*, 1906–1925.
- [138] [http://www.micromeritics.com/Repository/Files/AccuPyc\\_II\\_1340\\_Technique\\_Overview.pdf](http://www.micromeritics.com/Repository/Files/AccuPyc_II_1340_Technique_Overview.pdf), 24.04.2016, 10:50.
- [139] AccuPyc II 1340 for windows Operator's Manual V 1.09, **2013**, S. 6-14.
- [140] S. Ebel, *Z. Anal. Chem.*, **1973**, *264*, 16–28.
- [141] C. B. Boss, K. J. Fredeen: "Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry", 2. Auflage, **1997**, The Perkin Elmer Corporation.
- [142] P. J. Potts, P. C. Webb, *J. Geochem. Explor.*, **1992**, *44*, 251–296.
- [143] A. W. Coats, J. P. Redfern, *Analyst*, **1963**, *88*, 906-924.
- [144] K. V. Kodre, S. R. Attarde, P. R. Yendhe *et al.*, *Res. Rev.: J. Pharm. Anal.*, **2014**, *3*, 11–22.
- [145] J. P. Redfern, *Polym. Int.*, **1991**, *26*, 51–58.
- [146] G. H. Michler: "Electron microscopy of Polymers", **2004**, Springer-Verlag, Heidelberg, S.30.
- [147] R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, *102*, 1–4.
- [148] J. Thomas, T. Gemming: "Analytische Transmissionselektronenmikroskopie", 1. Auflage, **2013**, Springer-Verlag, Wien.
- [149] S. L. Flegler, J. W. Heckman, K. L. Karen: "Elektronenmikroskopie: Grundlagen-Methoden-Anwendungen", **1995**, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- [150] P. W. Atkins, J. de Paula: "Physical Chemistry", 8. Auflage, **2006**, Oxford University Press, Oxford, S. 549 ff.
- [151] P. Van der Heide: "X-Ray Photoelectron Spectroscopy An Introduction to Principles and Practices", 1. Auflage, **2012**, John Wiley & Sons, Ltd., New Jersey.
- [152] J. M. Gottfried: "5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, ESCA)", Vorlesung PC 6, Sommersemester **2013**.

- [153] G. Hähner, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 1244–1255.
- [154] J. Stöhr: "NEXAFS Spectroscopy", 1. Auflage, **1992**, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [155] J. M. Gottfried: "Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS, XANES, XAFS)", Vorlesung PC 6, Sommersemester **2013**.
- [156] R. J. Meyer: "Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie-Kobalt", 8. Auflage, **1969**, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, S. 162.
- [157] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A*, **1976**, *32*, 751–767.
- [158] J. Preudhomme, P. Tarte, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1971**, *27*, 1817–1835.
- [159] F. P. Temme, T. P. Waddington, *J. Chem. Phys.*, **1973**, *59*, 817–820.
- [160] C. Burlet, H. Goethals, Y. Vanbrabant, *Spectrochim. Acta, Part A*, **2016**, *159*, 90–97.
- [161] G. Brauer: "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry", 2. Auflage, **1963**, Academic Press, New York, S. 1520–1521.
- [162] P. Buffat, J. P. Borel, *Phys. Rev. A*, **1976**, *13*, 2287–2298.
- [163] G. Schmid, B. Corain, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, *17*, 3081–3098.
- [164] J. S. Griffith, L. E. Orgel, *Trans. Faraday Soc.*, **1957**, *53*, 601–606.
- [165] O. Knop, K. I. G. Reid, Sutarno *et al.*, *Can. J. Chem.*, **1968**, *46*, 3463–3476.
- [166] J. K. L. Lai, C. H. Shek, G. M. Lin, *Scr. Mater.*, **2003**, *49*, 441–446.
- [167] C. H. Shek, G. M. Lin, *Nanostruct. Mater.*, **1999**, *11*, 887–893.
- [168] F. Wang, V. N. Richards, S. P. Shields *et al.*, *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 5–21.
- [169] F. E. Mabbs, D. Collinson: "Studies in Inorganic Chemistry Volume 16-Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds", 1. Auflage, **1992**, Elsevier Science, Amsterdam.
- [170] Y. G. Borod'ko, S. I. Vetchinkin, S. L. Zimont *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **1976**, *42*, 264–267.
- [171] T. Ivanova, A. Naumkin, A. Sidorov *et al.*, *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.*, **2007**, *156–158*, 200–203.
- [172] M. Schmid, J. Zirzmeier, H.-P. Steinrück *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 17 028–17 035.
- [173] D. C. Frost, C. A. McDowell, I. S. Woolsey, *Mol. Phys.*, **1974**, *27*, 1473–1489.
- [174] V. Nefedov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser.*, **1964**, 724–730.
- [175] Q. D. Wu, X. P. Gao, G. R. Li, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 17 082–17 087.
- [176] N. S. McIntyre, M. G. Cook, *Anal. Chem.*, **1975**, *47*, 2208–2213.
- [177] M. P. Seah, W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.*, **1979**, *1*, 2–11.

- [178] F. M. F. De Groot, M. Abbate, J. Van Elp *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1993**, 5, 2277–2288.
- [179] Z. Nickolov, G. Georgiev, D. Stoilova *et al.*, *J. Mol. Struct.*, **1995**, 354, 119–125.
- [180] P. Duwez, F. Odell, J. L. Taylor, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1949**, 32, 1–9.
- [181] S. Bette, R. E. Dinnebier, D. Freyer, *J. Appl. Crystallogr.*, **2015**, 48, 1706–1718.
- [182] A. LeBail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, **1988**, 23, 447–452.

## 8. Anhang

Tabelle A1: Berichtete Partikelgrößen von Cobaltoxidhydroxid mit den jeweiligen Herstellungsverfahren.

Quelle	<d>	Synthese
HU <i>et al.</i> <sup>[21]</sup>	<i>Stäbchen</i>	Oxidation mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Länge: 100-200 nm Durchmesser: 10-15 nm	
YANG <i>et al.</i> <sup>[29]</sup>	<i>Stäbchen</i>	Hydrothermal
	Länge: ~ 100 nm Durchmesser: ~ 15 nm	
TANG <i>et al.</i> <sup>[32]</sup>	10 nm	Oxidation mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
JUSTIN RAJ <i>et al.</i> <sup>[41]</sup>	<i>Stäbchen</i>	Hydrothermal
	Länge: ~ 100 nm Durchmesser: ~ 5-10 nm	
OAKI <i>et al.</i> <sup>[75]</sup>	~ 100 nm	Eintopfsynthese mit EDTA
WANG <i>et al.</i> <sup>[42]</sup>	1,2-3,5 nm (Film)	Chemische Badabscheidung
YANG <i>et al.</i> <sup>[7]</sup>	~ 40 nm	Oxidation mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
SALEK <i>et al.</i> <sup>[43]</sup>	8-9 nm (<d <sub>003</sub> >)	Oxidation mit O <sub>2</sub>
ZHUIYKOV <i>et al.</i> <sup>[44]</sup>	80-250 nm	Oxidation mit O <sub>2</sub>
MYERS <i>et al.</i> <sup>[9]</sup>	~ 20 nm (5 °C) 317-1730 nm (60 °C)	Oxidation mit NaClO
	~ 9 nm (5 °C) 17-20 nm (60 °C)	Oxidation mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
MYERS <i>et al.</i> <sup>[65]</sup>	<i>Blättchen</i>	Oxidation mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	TEM:	
	Höhe: 1,9-3,8 nm Durchmesser: 9-13 nm	
	RPD:	
MYERS <i>et al.</i> <sup>[66]</sup>	<i>Blättchen</i>	Oxidation mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	1-3,7 nm (<d <sub>003</sub> >) 4-12 nm (<d <sub>110</sub> >)	
PENN <i>et al.</i> <sup>[67]</sup>	<i>hexagonale Blättchen</i>	Oxidation mit NaClO
	Durchmesser: 700 nm	
YANG <i>et al.</i> <sup>[71]</sup>	<i>Blättchen</i>	Oxidation mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Höhe: ~ 3,5 nm Durchmesser: ~ 21 nm	
YANG <i>et al.</i> <sup>[71]</sup>	<i>Nanoblättchen</i>	Sonochemisch
	Dicke: 10 nm Durchmesser: 120 nm	
ZHU <i>et al.</i> <sup>[72]</sup>	10-30 nm	Sonochemisch
ALVARADO <i>et al.</i> <sup>[77]</sup>	TEM: 3,3 nm / RPD: 3,2 nm	Photochemisch
	TEM: ~250 nm (Aggregate) / RPD: 17 nm	Thermisch

## 8. Anhang

WEN <i>et al.</i> <sup>[8]</sup>	~ 2,7 nm (<d <sub>003</sub> >)	Oxidation mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
----------------------------------	--------------------------------	---

**Tabelle A2:** Berichtete Gitterparameter mit den jeweiligen Herstellungsverfahren.

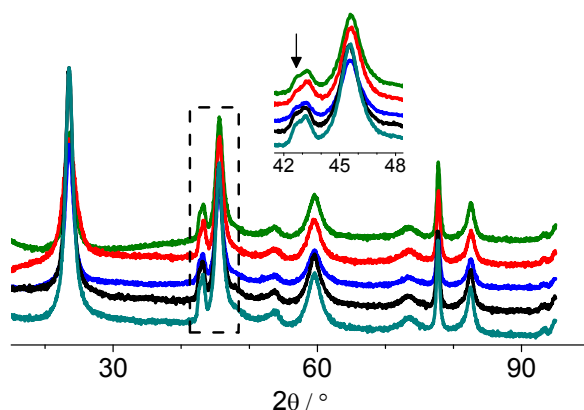
Quelle	Gitterparameter	Synthese
DELAPLANE <i>et al.</i> <sup>[62]</sup>	a = 2,851(1) Å c = 13,150(5) Å	Oxidation mit O <sub>2</sub>
RAMESH <i>et al.</i> <sup>[70]</sup>	a = 2,85 Å c = 13,2 Å	Hydrothermal
HU <i>et al.</i> <sup>[21]</sup>	a = 2,8615 Å c = 13,2143 Å	Oxidation H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
PRALONG <i>et al.</i> <sup>[22], [24]</sup>	a = 2,857 Å c = 13,266 Å	Elektrochemisch
BARDÉ <i>et al.</i> <sup>[25]</sup>	a = 2,85 Å c = 13,15 Å	Oxidation mit Ozon
BUTEL <i>et al.</i> <sup>[26]</sup>	a = 2,854 Å c = 13,55 Å	Saure Hydrolyse mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	a = 2,854 Å c = 13,41 Å	Saure Hydrolyse mit HNO <sub>3</sub>
	a = 2,854 Å c = 13,13 Å	Oxidation mit O <sub>2</sub>
YANG <i>et al.</i> <sup>[29]</sup>	a = 2,829 Å c = 13,13 Å	Hydrothermal
MORISHITA <i>et al.</i> <sup>[31]</sup>	a = 2,881(1) Å c = 13,32(1) Å	Hydrothermal (80 °C)
	a = 2,886(3) Å c = 13,35(2) Å	Hydrothermal (100 °C)
	a = 2,853(4) Å c = 13,73(3) Å	Hydrothermal (120 °C)
JUSTIN RAJ <i>et al.</i> <sup>[41]</sup>	a = 2,8525 Å c = 13,1920 Å	Hydrothermal
SALEK <i>et al.</i> <sup>[43]</sup>	a = 2,86 Å c = 13,24 Å	Oxidation mit O <sub>2</sub> (Nitrat-Präkursor)
	a = 2,86 Å c = 13,26 Å	Oxidation mit O <sub>2</sub> (Sulfat-Präkursor)
ZHUIYKOV <i>et al.</i> <sup>[44]</sup>	a = 2,8625 Å c = 13,2143 Å	Oxidation mit O <sub>2</sub>
LEE <i>et al.</i> <sup>[59]</sup>	a = 2,855 Å c = 13,156 Å	Oxidation mit O <sub>2</sub>
YANG <i>et al.</i> <sup>[71]</sup>	a = 2,855 Å c = 13,156 Å	Sonochemisch



## 8. Anhang

**Tabelle A3:** Gitterparameter, mittlere Partikeldurchmesser, Domänengröße von (110) bzw. (003), Aspektverhältnis  $AR_{110/003}$  und die daraus resultierenden Mittelwerte für nach DELAPLANE *et al.*<sup>[62]</sup> hergestellte Proben CoOOH-O<sub>2</sub>.

Probenname	Gitterparameter / Å	$\langle d_{110,003} \rangle$ / nm	$\langle d_{110} \rangle$ / nm	$\langle d_{003} \rangle$ / nm	$AR_{110/003}$
AK 37 a	a = 2,8555(6) c = 13,20(1)	14,1	23,7	6,3	3,8
AK 59 b	a = 2,8561(3) c = 13,219(4)	11,7	19,5	5,4	3,6
AK 69	a = 2,8533(3) c = 13,166(5)	14,5	26	5,7	4,6
AK 70	a = 2,8523(4) c = 13,182(6)	13,7	23,9	5,7	4,2
NB 1 b	a = 2,8542(5) c = 13,178(8)	15,4	26	6,9	3,8
VH 1 a	a = 2,8557(8) c = 13,18(1)	13	23,5	5,1	4,6
CL 125 a	a = 2,8500(6) c = 13,143(8)	17,4	27,8	8,7	3,2
BK 4 a	a = 2,8539(3) c = 13,168(4)	12,9	23,1	5,1	4,5
BK 7 d	a = 2,8532(9) c = 13,20(2)	11,6	23,3	3,7	6,3
LN 1	a = 2,8541(3) c = 13,194(5)	16,3	26,1	8,1	3,2
LN 2	a = 2,8549(8) c = 13,21(1)	13,2	21,8	6,1	3,6
LN 3	a = 2,8541(3) c = 13,185(5)	17,1	29,5	7,3	4
LN 4	a = 2,8554(4) c = 13,204(6)	12,7	20,7	6,1	3,4
LN 5	a = 2,8553(2) c = 13,204(5)	15,3	26,2	6,7	3,9
CR 1	a = 2,8531(3) c = 13,164(5)	14,7	24	7	3,4
JS 1	a = 2,8539(3) c = 13,171(4)	16,9	28	7,9	3,5
JS 5	a = 2,8546(2) c = 13,171(4)	18,4	32,7	7,4	4,4
HB 1	a = 2,8549(2) c = 13,200(5)	13,2	22	6,1	3,6
JH 3	a = 2,854(1) c = 13,20(1)	12,5	23,9	4,4	5,4
Ø	a = 2,854(1) c = 13,18(2)	14(2)	25(3)	6(1)	4,1(8)



**Abbildung A1:** Vergleich verschiedener bei RT hergestellter Proben  $\text{CoOOH-O}_2$  ( $\langle d_{110,003} \rangle = 13\text{-}17$  nm) nach DELAPLANE *et al.*<sup>[62]</sup> Der Pfeil markiert die typische Schulter.

**Tabelle A4:** Mittels RIETVELD-Anpassung berechnete Strukturdaten und die zugehörigen Gütefaktoren der Probe  $\text{CoOOH-O}_2$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 15$  nm,  $\text{AR}_{110/003} = 4,6$ ).

<i>Verfeinerung der Strukturdaten</i>	
a / Å	2,8533(3)
c / Å	13,166(5)
$\rho_{\text{RPD}} / \text{g cm}^{-3}$	4,9333
<i>Atomkoordinaten, Co-O Abstand und isotrope Auslenkungsparameter</i>	
Co (x, y, z)	0, 0, 0,5
O (x, y, z)	0, 0, 0,0956(4)
$B_{\text{Co}} / \text{Å}^2$	0,4(1)
$B_{\text{O}} / \text{Å}^2$	0,0(1)
dCo-O <sub>octa</sub> / Å	1,894
<i>Gütefaktoren</i>	
$R_{\text{wp}} / \%$	1,708
GOF	3,032
$R_{\text{B}} / \%$	0,268

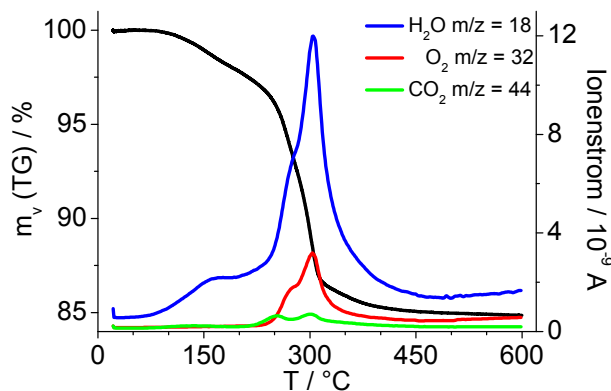
**Tabelle A5:** Vergleich der pyknometrisch bestimmten  $\rho_{\text{pyk}}$  mit den röntgenographisch ermittelten Dichten  $\rho_{\text{RPD}}^*$  von  $\text{CoOOH-O}_2$ .

Proben-name	Gitterparameter / Å	$\rho_{\text{pyk}} / \text{g cm}^{-3}$	$\rho_{\text{RPD}}^* / \text{g cm}^{-3}$
NB 1 b	a = 2,8542(5) c = 13,178(8)	4,01(6)	4,93
BK 7 d	a = 2,8532(9) c = 13,20(2)	4,40(4)	4,92
LN 1	a = 2,8541(3) c = 13,194(5)	4,42(4)	4,92
LN 4	a = 2,8554(4) c = 13,204(6)	4,52(6)	4,91

## 8. Anhang

CR 1	a = 2,8531(3) c = 13,164(5)	4,58(4)	4,93
JS 5	a = 2,8546(2) c = 13,171(4)	4,22(4)	4,93
HB 1	a = 2,8549(2) c = 13,200(5)	4,48(4)	4,92
Ø		4,4(2)	

\* röntgenographisch bestimmte Dichte auf zwei Nachkommastellen gerundet.



**Abbildung A2:** TGA-Kurve (schwarz) von CoOOH-O<sub>2</sub> (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 13 \text{ nm}$ ,  $AR_{110,003} = 3,6$ ; a = 2,8549(2) Å, c = 13,200(5) Å) mit nachgeschaltetem Massenspektrometer (H<sub>2</sub>O: blau, O<sub>2</sub>: rot, CO<sub>2</sub>: grün) (N<sub>2</sub>, RT-600 °C, 10 K/min).

**Tabelle A6:** Vergleich der Zersetzungstemperatur  $T_z$ , der Exzessmasse  $m_{\text{Ex}}$  und des Massenverlusts  $m_v$  bei der thermischen Zersetzung von CoOOH-O<sub>2</sub> (RT) (O<sub>2</sub>, RT-600 °C, 10 K/min bzw. BK 7 d: Argon, RT-500 °C, 5 K/min).

	BK 7 d	HB 1	JS 5
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	12	13	18
$T_z / ^\circ\text{C}$	282	306	310
$m_{\text{Ex}} (\text{RT}-200 \text{ }^\circ\text{C}) / \%$	3,2	2,7	2,2
$m_v (\text{TG}) (200-400 \text{ }^\circ\text{C}) / \%$	11,1	12,5	12,1

**Tabelle A7:** Vergleich des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$ , des berechneten Co<sup>2+</sup>-Gehalts, der CURIE-WEISS-Temperatur  $\Theta_{\text{CW}}$  und des temperaturunabhängigen Anteils  $\chi_{\text{tip}}$  und von verschiedenen Proben CoOOH-O<sub>2</sub> (RT). Die Messwerte wurden aus der CURIE-WEISS-Anpassung der zfc-Messung bei 5000 Oe ab 5 K erhalten.

	JS 1	NB 1 b	VH 1 a	VH 1 a (2. Messung)
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	17	15	13	13
$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}}$	0,484(2)	0,456(2)	0,404(2)	0,424(2)
n (Co <sup>2+</sup> ) / %	1,6	1,4	1,1	1,2
$\Theta_{\text{CW}} / \text{K}$	-5,4(4)	1,2(3)	-5,1(3)	-5,9(4)
$\chi_{\text{tip}} / 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	1,772(7)	1,659(7)	1,5626(5)	1,314(6)

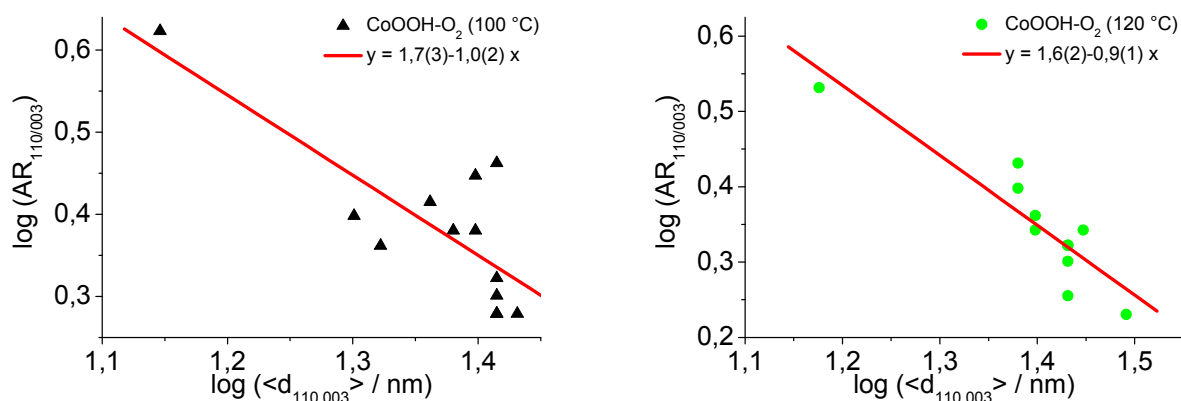
## 8. Anhang

**Tabelle A8:** Vergleich der spezifischen Oberfläche  $S_{\text{BET}}$ , des totalen Porenvolumens  $V_p$  und der Porosität  $\Phi$  von  $\text{CoOOH-O}_2$  (RT).

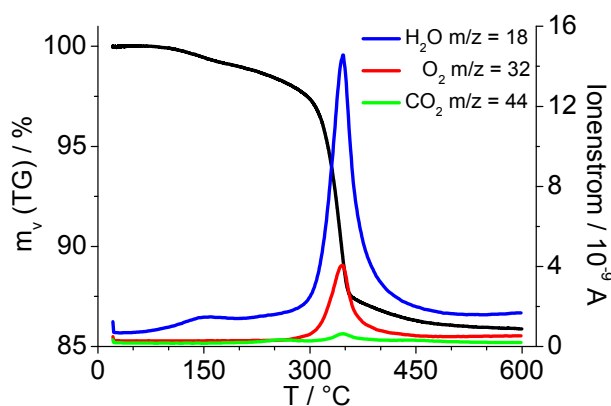
	JS 5	CR 1	BK 7 d
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	18	15	12
$\text{AR}_{110/003}$	4,4	3,4	6,3
$\rho_{\text{pyk}} / \text{g cm}^{-3}$	4,22(4)	4,58(4)	4,40(4)
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	100(1)	94(1)	101(1)
$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,29	0,24	0,30
$\Phi / \%$	55,4	52,4	56,7

**Tabelle A9:** Mittels RIETVELD-Anpassung berechnete Strukturdaten und die zugehörigen Gütefaktoren der Probe  $\text{CoOOH-O}_2$  (100 °C, 90 h,  $\langle d_{110,003} \rangle = 26 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 2,9$ ).

<i>Verfeinerung der Strukturdaten</i>	
$a / \text{Å}$	2,8527(3)
$c / \text{Å}$	13,137(3)
$\rho_{\text{RPD}} / \text{g cm}^{-3}$	4,9463
<i>Atomkoordinaten, Co-O Abstand und isotrope Auslenkungsparameter</i>	
Co (x, y, z)	0, 0, 0,5
O (x, y, z)	0, 0, 0,0992(4)
$B_{\text{Co}} / \text{Å}^2$	0,9(1)
$B_{\text{O}} / \text{Å}^2$	0,3(1)
$d_{\text{Co-O}_{\text{octa}}} / \text{Å}$	1,870
<i>Gütefaktoren</i>	
$R_{\text{wp}} / \%$	3,128
GOF	8,467
$R_{\text{B}} / \%$	1,246



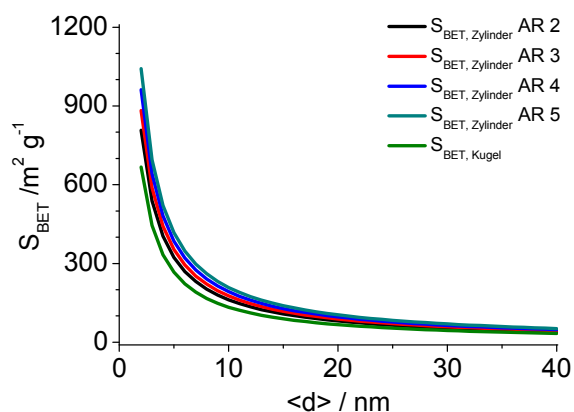
**Abbildung A3:** Doppelt logarithmische Auftragung des Aspektverhältnis  $\text{AR}_{110/003}$  gegen das Partikelvolumen von  $\text{CoOOH-O}_2$  aus der bei 100 °C (links) bzw. 120 °C (rechts) ermittelten Wachstumskurve.



**Abbildung A4:** TGA-Kurve (schwarz) von CoOOH-O<sub>2</sub> (100 °C, 90 h,  $\langle d_{110,003} \rangle = 26 \text{ nm}$ ,  $AR_{110/003} = 2,9$ ;  $a = 2,8527(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,137(3) \text{ \AA}$ ) mit nachgeschaltetem Massenspektrometer (H<sub>2</sub>O: blau, O<sub>2</sub>: rot, CO<sub>2</sub>: grün) (N<sub>2</sub>, RT-600 °C, 10 K/min).

**Tabelle A10:** Vergleich der spezifischen Oberfläche  $S_{\text{BET}}$ , des totalen Porenvolumens  $V_p$  und der Porosität  $\Phi$  von hydrothermal nachbehandeltem CoOOH-O<sub>2</sub> (LN 2 b: 1 h, 100 °C, CR 1 e: 0,5 h, 120 °C, AK 12: 90 h, 100 °C, JS 1 A 24: 24 h, 120 °C, CR 1 f: 100 h, 120 °C).

	LN 2 b	CR 1 e	AK 12	JS 1 A 24	CR 1 f
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	21	24	26	28	31
$AR_{110/003}$	2,1	2,2	2,9	2	1,5
$\rho_{\text{pyk}} / \text{g cm}^{-3}$	4,79(3)	4,67(2)	4,81(7)	4,88(3)	4,86(2)
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	59,9(5)	49,7(4)	57,4(6)	42,2(5)	36,7(3)
$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,16	0,12	0,11	0,09	0,08
$\Phi / \%$	43,7	35,5	34,4	30,5	29,1



**Abbildung A5:** Vergleich der theoretischen Oberfläche von zylinderförmigen Partikeln (Aspektverhältnis 2 (schwarz), 3 (rot), 4 (blau), 5 (cyan)) und der von sphärischen Partikeln (grün) bei gleichem Volumen.

**Tabelle A11:** Prozentuale Zunahme der theoretischen BET-Oberfläche von zylinderförmigen Partikeln mit variierendem Aspektverhältnis gegenüber sphärischen Partikeln.

Aspektverhältnis <sub>Zylinder</sub>	2	3	4	5
Zunahme von $S_{\text{BET, Zylinder}}$ im Vergleich zu $S_{\text{BET, Kugel}} / \%$	17,5	24,4	30,7	36,0

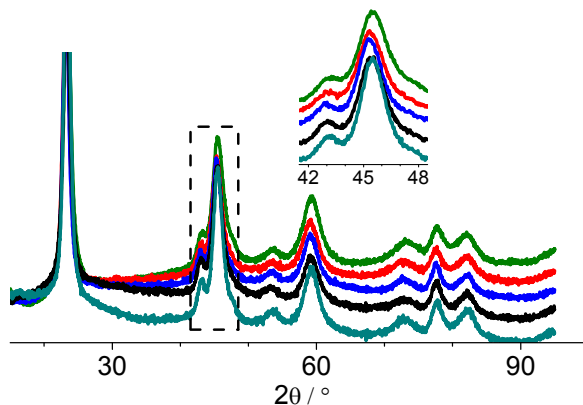
## 8. Anhang

**Tabelle A12:** Gitterparameter, mittlere Partikeldurchmesser, Domänengröße von (110) bzw. (003), Aspektverhältnis  $AR_{110/003}$  und die daraus resultierenden Mittelwerte für nach HÜTTIG *et al.*<sup>[116]</sup> hergestellte Proben CoOOH-Br<sub>2</sub>.

Probenname	Gitterparameter / Å	$\langle d_{110,003} \rangle$ / nm	$\langle d_{110} \rangle$ / nm	$\langle d_{003} \rangle$ / nm	$AR_{110/003}$
BK 8 b	a = 2,8573(9) c = 13,32(1)	6,9	7,4	7,5	1
VH 2	a = 2,8554(6) c = 13,301(6)	6,4	6,7	7,4	0,9
DG 2 b	a = 2,8574(7) c = 13,355(8)	7,9	8,5	8,7	1
DG 3 a	a = 2,8531(5) c = 13,309(6)	8,7	9,5	9,2	1
AK 60 c	a = 2,8558(9) c = 13,35(1)	7,8	8,2	8,9	0,9
AK 71	a = 2,8584(9) c = 13,36(1)	7,7	8,5	8,1	1
AK 72	a = 2,8555(6) c = 13,318(7)	8,6	9,9	8,2	1,2
LN 6	a = 2,8623(7) c = 13,405(8)	6,8	7,5	7,1	1,1
LN 7	a = 2,862(2) c = 13,42(2)	6,8	7,8	6,5	1,2
CS 1	a = 2,8593(7) c = 13,389(8)	8,2	8,6	9,5	0,9
CS 2	a = 2,8553(6) c = 13,350(7)	8	9,6	8,9	0,9
CS 3	a = 2,862(1) c = 13,41(1)	8	9,1	7,9	1,2
CS 4	a = 2,862(3) c = 13,30(4)	7,8	8,5	8,4	1
RS 1	a = 2,8578(5) c = 13,356(6)	8,7	9,2	9,8	0,9
RS 2	a = 2,8553(9) c = 13,32(1)	7,8	8,4	8,6	1
CR 2	a = 2,8528(6) c = 13,282(7)	8,6	9,9	8,2	1,2
CR 3	a = 2,857(1) c = 13,33(1)	8,3	9,1	8,8	1
CR 4	a = 2,8535(9) c = 13,33(1)	7,7	8,1	8,8	0,9
FC 1	a = 2,8571(6) c = 13,329(7)	7,8	8,5	8,3	1
FC 2	a = 2,8557(6) c = 13,327(7)	7,6	8,5	7,8	1,1
JS 2	a = 2,8563(5) c = 13,333(6)	9	9,8	9,7	1
JH 1	a = 2,8570(4) c = 13,323(5)	8,8	10,2	8,4	1,2

## 8. Anhang

HB 2	a = 2,8552(7) c = 13,316(8)	8,2	9,2	8,2	1,1
∅	a = 2,857(2) c = 13,35(4)	7,9(7)	8,7(9)	8,4(8)	1,0(1)



**Abbildung A6:** Vergleich verschiedener bei RT hergestellter Proben  $\text{CoOOH-Br}_2$  ( $\langle d_{110,003} \rangle = 7\text{-}9$  nm).

**Tabelle A13:** Mittels RIETVELD-Anpassung berechnete Strukturdaten und die zugehörigen Gütefaktoren der Probe  $\text{CoOOH-Br}_2$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 9$  nm,  $\text{AR}_{110/003} = 1,2$ ).

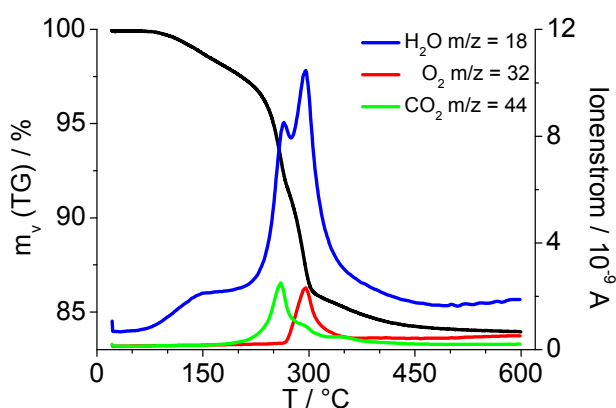
<i>Verfeinerung der Strukturdaten</i>	
a / Å	2,8555(6)
c / Å	13,318(7)
$\rho_{\text{RPD}} / \text{g cm}^{-3}$	4,8692
<i>Atomkoordinaten, Co-O Abstand und isotrope Auslenkungsparameter</i>	
Co (x, y, z)	0, 0, 0,5
O (x, y, z)	0, 0, 0,0970(4)
$B_{\text{Co}} / \text{Å}^2$	0,06(1)
$B_{\text{O}} / \text{Å}^2$	0,0(1)
dCo-O <sub>octa</sub> / Å	1,892
<i>Gütefaktoren</i>	
$R_{\text{wp}} / \%$	1,370
GOF	1,983
$R_{\text{B}} / \%$	0,545

## 8. Anhang

**Tabelle A14:** Vergleich der pyknometrisch bestimmten  $\rho_{\text{pyk}}$  mit den röntgenographisch ermittelten Dichten  $\rho_{\text{RPD}}^*$  von  $\text{CoOOH-Br}_2$ .

Proben-name	Gitterparameter / Å	$\rho_{\text{pyk}} / \text{g cm}^{-3}$	$\rho_{\text{RPD}}^* / \text{g cm}^{-3}$
BK 8 b	a = 2,8573(9) c = 13,32(1)	4,43(3)	4,86
VH 2	a = 2,8554(6) c = 13,301(6)	4,7(1)	4,88
DG 3 a	a = 2,8531(5) c = 13,309(6)	4,34(3)	4,88
LN 6	a = 2,8623(7) c = 13,405(8)	4,38(6)	4,81
CS 1	a = 2,8593(7) c = 13,389(8)	4,36(5)	4,83
CS 2	a = 2,8553(6) c = 13,350(7)	4,4(1)	4,86
RS 1	a = 2,8578(5) c = 13,356(6)	4,66(4)	4,85
CR 3	a = 2,857(1) c = 13,33(1)	4,39(2)	4,86
FC 2	a = 2,8557(6) c = 13,327(7)	4,22(3)	4,87
JS 2	a = 2,8563(5) c = 13,333(6)	4,19(5)	4,86
JH 1	a = 2,8570(4) c = 13,323(5)	4,29(4)	4,86
HB 2	a = 2,8552(7) c = 13,316(8)	4,25(4)	4,87
Ø		4,4(2)	

\* röntgenographisch bestimmte Dichte auf zwei Nachkommastellen gerundet.



**Abbildung A7:** TGA-Kurve (schwarz) von  $\text{CoOOH-Br}_2$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 7 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 1$ ; a = 2,8573(9) Å, c = 13,32(1) Å) mit nachgeschaltetem Massenspektrometer ( $\text{H}_2\text{O}$ : blau,  $\text{O}_2$ : rot,  $\text{CO}_2$ : grün) ( $\text{N}_2$ , RT-600 °C, 10 K/min).



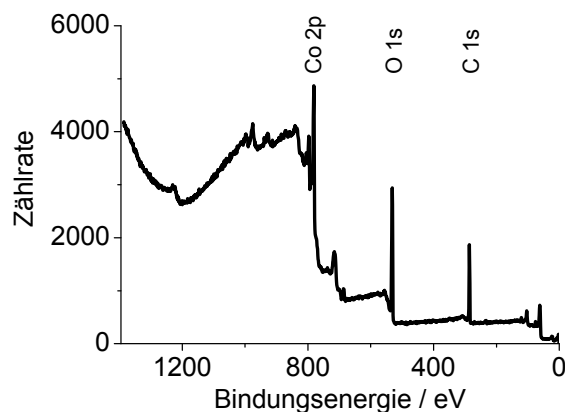
## 8. Anhang

**Tabelle A15:** Vergleich der Zersetzungstemperatur  $T_z$ , der Exzessmasse  $m_{\text{Ex}}$  und des Massenverlusts  $m_v$  bei der thermischen Zersetzung von  $\text{CoOOH-Br}_2$  (RT) ( $\text{O}_2$ , RT-600 °C; 10 K/min).

	VH 2	BK 8 b	HB 2	AK 60 c	JS 2
$\langle d_{110,003} \rangle$ / nm	6	7	8	8	9
$T_z$ / °C	293	299	297	302	303
$m_{\text{Ex}}$ (RT-200 °C) / %	2,9	2,4	2,6	4,3	2,1
$m_v$ (TG) (200-400 °C) / %	12,6	12,6	12,8	13,1	12,8

**Tabelle A16:** Vergleich des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$ , des berechneten  $\text{Co}^{2+}$ -Gehalts, der CURIE-WEISS-Temperatur  $\Theta_{\text{CW}}$  und des temperaturunabhängigen Anteils  $\chi_{\text{tip}}$  von verschiedenen Proben  $\text{CoOOH-Br}_2$  (RT). Die Messwerte wurden aus der CURIE-WEISS-Anpassung der zfc-Messung bei 5000 Oe ab 5 K erhalten.

	BK 8 b	VH 2	DG 3 a	AK 60 c
$\langle d_{110,003} \rangle$ / nm	7	6	9	8
$\mu_{\text{eff}}$ / $\mu_B$	1,105(4)	1,121(3)	0,940(4)	0,962(3)
$n$ ( $\text{Co}^{2+}$ ) / %	8,1	8,4	5,9	6,2
$\Theta_{\text{CW}}$ / K	-9,8(6)	-9,0(3)	-8,3(5)	-9,2(4)
$\chi_{\text{tip}}$ / $10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	1,48(3)	1,69(2)	2,73(3)	1,58(2)



**Abbildung A8:** XPS-Übersichtsspektrum von  $\text{CoOOH-Br}_2$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 7$  nm,  $\text{AR}_{110/003} = 1$ ;  $a = 2,8573(9)$  Å,  $c = 13,32(1)$  Å) aufgenommen mit monochromatischer Al  $K\alpha$ -Strahlung (1486 eV) im Bereich von 1387-1 eV mit einer Schrittweite von 1 eV.

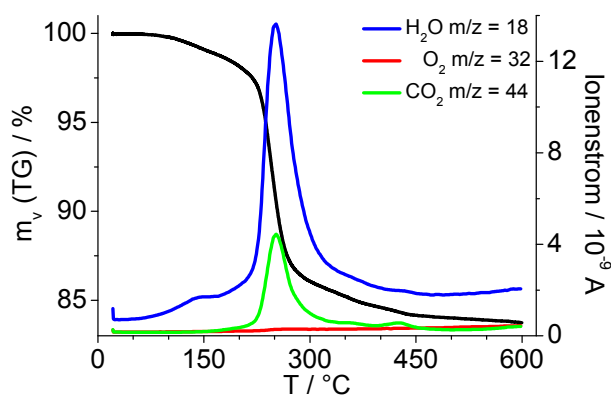
## 8. Anhang

**Tabelle A17:** Vergleich der spezifischen Oberfläche  $S_{\text{BET}}$ , des totalen Porenvolumens  $V_p$  und der Porosität  $\Phi$  von  $\text{CoOOH-Br}_2$  (RT).

	VH 2	CR 3	RS 1	DG 3 a
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	6	8	9	9
$\text{AR}_{110/003}$	0,9	1	0,9	1
$\rho_{\text{pyk}} / \text{g cm}^{-3}$	4,7(1)	4,39(2)	4,66(4)	4,34(3)
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	76,7(5)	77,9(8)	90(2)	89,1(9)
$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,19	0,19	0,21	0,23
$\Phi / \%$	47,2	45,3	49,8	49,7

**Tabelle A18:** Mittels RIETVELD-Anpassung berechnete Strukturdaten und die zugehörigen Gütefaktoren der Probe  $\text{CoOOH-Br}_2$  (120 °C, 13 h,  $\langle d_{110,003} \rangle = 24 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 0,8$ ).

<i>Verfeinerung der Strukturdaten</i>	
$a / \text{Å}$	2,8527(1)
$c / \text{Å}$	13,148(2)
$\rho_{\text{RPD}} / \text{g cm}^{-3}$	4,9421
<i>Atomkoordinaten, Co-O Abstand und isotrope Auslenkungsparameter</i>	
Co (x, y, z)	0, 0, 0,5
O (x, y, z)	0, 0, 0,0934(2)
$B_{\text{Co}} / \text{Å}^2$	0,27(7)
$B_{\text{O}} / \text{Å}^2$	0,00(9)
$d_{\text{Co-O}_{\text{octa}}} / \text{Å}$	1,908
<i>Gütefaktoren</i>	
$R_{\text{wp}} / \%$	2,119
GOF	3,478
$R_{\text{B}} / \%$	0,461



**Abbildung A9:** TGA-Kurve (schwarz) von  $\text{CoOOH-Br}_2$  (120 °C, 0,5 h,  $\langle d_{110,003} \rangle = 14 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 1,0$ ;  $a = 2,8532(5) \text{ Å}$ ,  $c = 13,206(6) \text{ Å}$ ) mit nachgeschaltetem Massenspektrometer ( $\text{H}_2\text{O}$ : blau,  $\text{O}_2$ : rot,  $\text{CO}_2$ : grün) ( $\text{N}_2$ , RT-600 °C, 10 K/min).

## 8. Anhang

**Tabelle A 19:** Vergleich des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$ , des berechneten  $\text{Co}^{2+}$ -Gehalts, der CURIE-WEISS-Temperatur  $\Theta_{\text{CW}}$  und des temperaturunabhängigen Anteils  $\chi_{\text{tip}}$  von verschiedenen hydrothermal nachbehandelten Proben  $\text{CoOOH-Br}_2$  (**DG 3 d**: 0,25 h, 120 °C, **DG 2 f**: 4 h, 120 °C).

	DG 3 d	DG 2 f
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	12	20
$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}}$	0,784(3)	0,515(2)
$n(\text{Co}^{2+}) / \%$	4,1	1,8
$\Theta_{\text{CW}} / \text{K}$	-7,6(4)	-6,9(4)
$\chi_{\text{tip}} / 10^{-4} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	1,65(2)	2,032(8)

**Tabelle A20:** Vergleich der spezifischen Oberfläche  $S_{\text{BET}}$ , des totalen Porenvolumens  $V_p$  und der Porosität  $\Phi$  von hydrothermal nachbehandeltem  $\text{CoOOH-Br}_2$  (**FC 2 e**: 5 min, 120 °C, **RS 1 b**: 2 h, 100 °C, **RS 1 d**: 6 h, 100 °C, **RS 1 c**: 24 h, 100 °C, **CR 3 e**: 13 h, 120 °C).

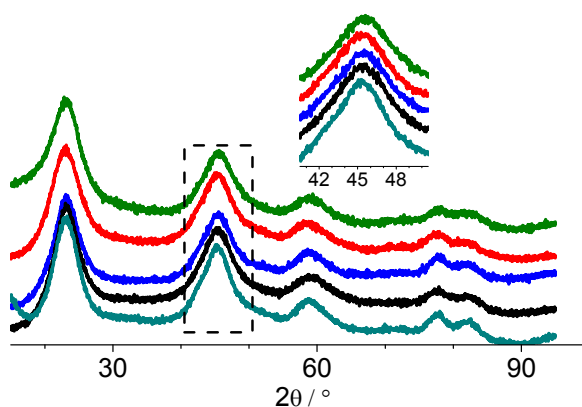
	FC 2 e	RS 1 b	RS 1 d	RS 1 c	CR 3 e
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	10	15	17	20	24
$\text{AR}_{110/003}$	1,1	1,2	0,9	0,9	0,8
$\rho_{\text{pyk}} / \text{g cm}^{-3}$	4,53(3)	4,64(4)	4,68(4)	4,79(6)	4,85(5)
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	64,2(5)	42,3(2)	38,0(5)	35,5(3)	30,4(3)
$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,16	0,09	0,08	0,06	0,06
$\Phi / \%$	41,7	30,5	27,2	22,6	22,6

**Tabelle A21:** Gitterparameter, mittlere Partikeldurchmesser, Domänengröße von (110) bzw. (003), Aspektverhältnis  $\text{AR}_{110/003}$  und die daraus resultierenden Mittelwerte der Proben  $\text{CoOOH-BrO}_3$ .

Proben-name	Gitterparameter / Å	$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	$\langle d_{110} \rangle / \text{nm}$	$\langle d_{003} \rangle / \text{nm}$	$\text{AR}_{110/003}$
AK 46 a	a = 2,838(2) c = 13,58(3)	4,9	7,1	3,0	2,4
AK 49 a	a = 2,826(4) c = 13,60(4)	2,8	3,6	2,1	1,7
AK 50 a	a = 2,839(2) c = 13,65(3)	3,3	3,9	2,9	1,3
AK 73	a = 2,835(9) c = 13,5(1)	3,4	4,5	2,4	1,9
AK 74	a = 2,841(2) c = 13,62(3)	3,1	3,9	2,4	1,6
AM 1 a	a = 2,850(2) c = 13,43(1)	3,4	4,3	2,6	1,7
AM 2 a	a = 2,851(1) c = 13,47(1)	4,0	5,7	2,6	2,2
JB 1 a	a = 2,855(2) c = 13,50(2)	3,5	4,7	2,4	2
JB 2 a	a = 2,878(1) c = 13,83(2)	3,5	4,6	2,5	1,8
NT 3 a	a = 2,849(1) c = 13,47(2)	4,0	5,5	2,6	2,1

## 8. Anhang

AP 1 a	a = 2,871(1) c = 13,69(2)	4,3	6,3	2,6	2,4
AP 2 a	a = 2,871(1) c = 13,88(2)	3,2	3,8	2,8	1,4
AP 3 a	a = 2,839(2) c = 13,39(2)	3,4	4,4	2,5	1,8
CL 136	a = 2,870(1) c = 13,68(2)	4,2	6,1	2,5	2,4
CL 138_2 a	a = 2,848(2) c = 13,58(2)	3,8	5,0	2,7	1,9
DG 1 b	a = 2,866(3) c = 13,81(4)	3,3	4,2	2,7	1,6
LN 8	a = 2,856(3) c = 13,57(3)	5	6,9	3,3	2,1
JH 2	a = 2,858(1) c = 13,62(2)	4,3	6,5	2,4	2,7
JH 3	a = 2,840(2) c = 13,62(2)	3,9	5,5	2,5	2,2
JS 3	a = 2,840(2) c = 13,61(2)	3,4	4,5	2,5	1,8
JS 4	a = 2,870(2) c = 13,77(2)	4,3	6,5	2,4	2,7
HB 3	a = 2,864(1) c = 13,71(2)	3,5	4,7	2,5	1,9
∅	a = 2,85(1) c = 13,6(1)	3,8(6)	5(1)	2,6(2)	2,0(4)



**Abbildung A10:** Vergleich verschiedener bei RT hergestellter verschiedener Proben  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  ( $\langle d_{110,003} \rangle = 3\text{-}4\text{ nm}$ ).

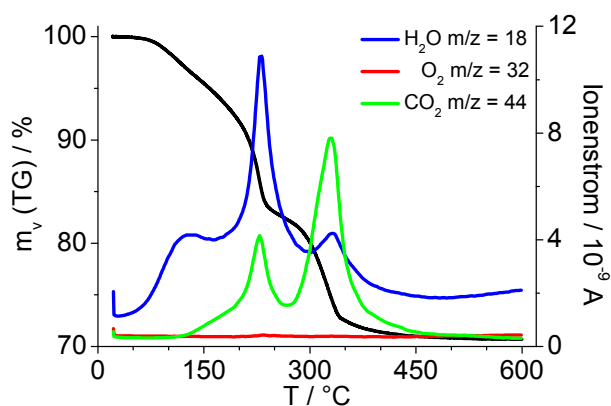
## 8. Anhang

**Tabelle A22:** Mittels RIETVELD-Anpassung berechnete Strukturdaten und die zugehörigen Gütefaktoren der Probe  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 3 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 1,6$ ).

<i>Verfeinerung der Strukturdaten</i>	
a / Å	2,841(2)
c / Å	13,62(3)
$\rho_{\text{RPD}} / \text{g cm}^{-3}$	4,8107
<i>Atomkoordinaten, Co-O Abstand und isotrope Auslenkungsparameter</i>	
Co (x, y, z)	0, 0, 0,5
O (x, y, z)	0, 0, 0,0990(8)
$B_{\text{Co}} / \text{Å}^2$	2,4(3)
$B_{\text{O}} / \text{Å}^2$	0,0(3)
dCo-O <sub>octa</sub> / Å	1,881
<i>Gütefaktoren</i>	
$R_{\text{wp}} / \%$	0,900
GOF	0,902
$R_{\text{B}} / \%$	0,042

**Tabelle A23:** Vergleich der pyknometrisch bestimmten  $\rho_{\text{pyk}}$  mit den röntgenographisch ermittelten Dichten  $\rho_{\text{RPD}}^*$  von  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$ .

Proben -name	Gitter- parameter / Å	$\rho_{\text{pyk}} / \text{g cm}^{-3}$	$\rho_{\text{RPD}}^* / \text{g cm}^{-3}$
JB 1 a	a = 2,855(2) c = 13,50(2)	3,96(3)	4,84
JB 2 a	a = 2,878(1) c = 13,83(2)	3,82(1)	4,62
AP 1 a	a = 2,871(1) c = 13,69(2)	3,86(1)	4,68
LN 8	a = 2,856(3) c = 13,57(3)	3,42(5)	4,78
JH 2	a = 2,858(1) c = 13,62(2)	3,52(2)	4,75
JS 3	a = 2,840(2) c = 13,61(2)	3,16(2)	4,82
HB 3	a = 2,864(1) c = 13,71(2)	3,284(7)	4,70
Ø		3,6(3)	



**Abbildung A11:** TGA-Kurve (schwarz) von  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  (RT,  $\langle d_{110,003} \rangle = 4 \text{ nm}$ ,  $\text{AR}_{110/003} = 1,9$ ;  $a = 2,864(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,71(2) \text{ \AA}$ ) mit nachgeschaltetem Massenspektrometer ( $\text{H}_2\text{O}$ : blau,  $\text{O}_2$ : rot,  $\text{CO}_2$ : grün) ( $\text{N}_2$ , RT-600 °C, 10 K/min).

**Tabelle A24:** Vergleich der Zersetzungstemperatur  $T_z$ , der Exzessmasse  $m_{\text{Ex}}$  und des Massenverlusts  $m_v$  bei der thermischen Zersetzung von  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  (RT) ( $\text{O}_2$ , RT-600 °C, 10 K/min).

	JS 3	CL 138_2 a	AM 2 a	HB 3
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	3	4	4	4
$T_z / ^\circ\text{C}$	231	231	255	256
$m_{\text{Ex}} \text{ (RT-200 } ^\circ\text{C)} / \%$	10,7	8,8	9,1	10,8
$m_v \text{ (TG) (200-400 } ^\circ\text{C)} / \%$	13,1	13,9	14,9	14,2

**Tabelle A25:** Vergleich des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$ , des berechneten  $\text{Co}^{2+}$ -Gehalts, der Curie-Weiss-Temperatur  $\Theta_{\text{CW}}$  und des temperaturunabhängigen Anteils  $\chi_{\text{tip}}$  von verschiedenen Proben  $\text{CoOOH-BrO}_3^-$  (RT). Die Messwerte wurden aus der Curie-Weiss-Anpassung der zfc-Messung bei 5000 Oe ab 5 K erhalten.

	AM 1 a	AP 1 a	CL 138_2 a
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	3	4	4
$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}}$	1,126(4)	1,201(3)	0,912(3)
$n \text{ (Co}^{2+}) / \%$	8,5	9,6	5,6
$\Theta_{\text{CW}} / \text{K}$	-11,0(2)	-8,7(3)	-9,3(5)
$\chi_{\text{tip}} / 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	1,57(3)	1,67(2)	1,41(2)

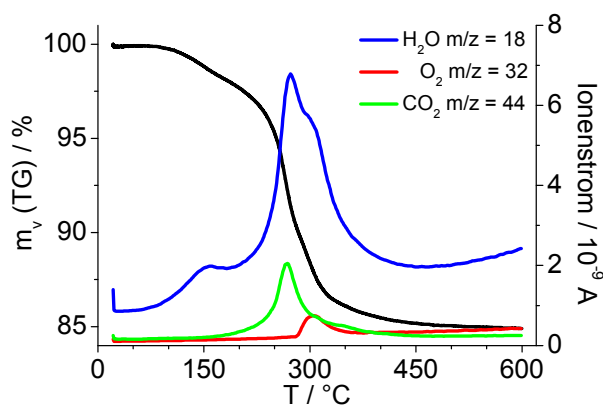
## 8. Anhang

**Tabelle A26:** Vergleich der spezifischen Oberfläche  $S_{\text{BET}}$ , des totalen Porenvolumens  $V_p$ , des Mikroporenvolumens  $V_{\text{Mp}}$  und der Porosität  $\Phi$  von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  (RT).

	JB 1 a	JB 2 a	AP 1 a
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	4	4	4
$AR_{110/003}$	2	1,8	2,4
$\rho_{\text{pyk}} / \text{g cm}^{-3}$	3,96(3)	3,82(1)	3,86(1)
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	203(2)	213(2)	190(2)
$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,14	0,14	0,11
$V_{\text{Mp}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,015	0,0092	0,0013
Mikroporenvolumenanteil / %	10,7	6,6	1,2
$\Phi / \%$	35,4	35,0	29,8

**Tabelle A27:** Mittels RIETVELD-Anpassung berechnete Strukturdaten und die zugehörigen Gütefaktoren der Probe  $\text{CoOOH-BrO}_3$  (100 °C, 4 h,  $\langle d_{110,003} \rangle = 14 \text{ nm}$ ,  $AR_{110/003} = 2,5$ ).

<i>Verfeinerung der Strukturdaten</i>	
a / Å	2,8485(7)
c / Å	13,03(1)
$\rho_{\text{RPD}} / \text{g cm}^{-3}$	4,9999
<i>Atomkoordinaten, Co-O Abstand und isotrope Auslenkungsparameter</i>	
Co (x, y, z)	0, 0, 0,5
O (x, y, z)	0, 0, 0,1403(6)
$B_{\text{Co}} / \text{Å}^2$	7,7(5)
$B_{\text{O}} / \text{Å}^2$	1,0(2)
dCo-O <sub>octa</sub> / Å	1,680
<i>Gütefaktoren</i>	
$R_{\text{wp}} / \%$	3,399
GOF	11,425
$R_{\text{B}} / \%$	0,664



**Abbildung A12:** TGA-Kurve (schwarz) von  $\text{CoOOH-BrO}_3$  (100 °C, 24 h,  $\langle d_{110,003} \rangle = 17$  nm,  $\text{AR}_{110/003} = 3,0$ ;  $a = 2,8459(4)$  Å,  $c = 12,986(9)$  Å) mit nachgeschaltetem Massenspektrometer ( $\text{H}_2\text{O}$ : blau,  $\text{O}_2$ : rot,  $\text{CO}_2$ : grün) ( $\text{N}_2$ , RT-600 °C, 10 K/min).

**Tabelle A 28:** Vergleich des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$ , des berechneten  $\text{Co}^{2+}$ -Gehalts, der CURIE-WEISS-Temperatur  $\Theta_{\text{CW}}$  und des temperaturunabhängigen Anteils  $\chi_{\text{tip}}$  von verschiedenen hydrothermal nachbehandelten Proben  $\text{CoOOH-BrO}_3$  (**AP 1 d**: 6 h, 100 °C, **AM 1 d**: 18 h, 90 °C, **AP 2c**: 24 h, 120 °C).

	AP 1 d	AM 1 d	AP 2 c
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	9	12	17
$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}}$	1,0561(9)	0,658(2)	0,609(2)
$n(\text{Co}^{2+}) / \%$	7,4	2,9	2,5
$\Theta_{\text{CW}} / \text{K}$	-2,9(2)	-7,8(4)	-5,7(3)
$\chi_{\text{tip}} / 10^{-4} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	2,036(7)	1,506(1)	2,069(9)

**Tabelle A29:** Vergleich der spezifischen Oberfläche  $S_{\text{BET}}$ , des totalen Porenvolumens  $V_{\text{p}}$  und der Porosität  $\Phi$  von hydrothermal nachbehandeltem  $\text{CoOOH-BrO}_3$  (**CL 136 d**: 2 h, 80 °C, **LN 8 c**: 1 h, 100 °C, **LN 8 b**: 2 h, 100 °C, **LN 8 a**: 4 h, 100 °C, **DG 1 g**: 6 h, 120 °C).

	CL 136 d	LN 8 c	LN 8 b	LN 8 a	DG 1 g
$\langle d_{110,003} \rangle / \text{nm}$	7	10	12	15	21
$\text{AR}_{110/003}$	1,7	1,8	2,1	2,6	1,7
$\rho_{\text{pyk}} / \text{g cm}^{-3}$	4,66(4)	4,61(6)	4,60(6)	4,59(2)	4,79(5)
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	158,0(6)	136(1)	111(1)	90,0(9)	73,3(8)
$V_{\text{p}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
$\Phi / \%$	50,6	50,3	50,7	50,4	51



## 9. Danksagung

Ich möchte mich bei allen bedanken ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Bernd Harbrecht bedanken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, mich die letzten Jahre mit diesem interessanten Themengebiet beschäftigen zu können.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. Florian Kraus für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert und Herrn Prof. Dr. Wolf-Christian Pilgrim danke ich herzlich für die Bereitschaft in der Prüfungskommission mitzuwirken.

Herrn Prof. Dr. Robert Dinnebier und Dr. Sebastian Bette danke ich für die Umsetzung der Synchrotronmessungen und den hilfreichen Austausch über die Bedeutung der Resultate.

Dr. Martin Schmid und Benedikt Klein Msc. danke ich für die Durchführung der XPS- bzw. NEXAFS-Messungen sowie ihre Hilfe bei der Interpretation der Ergebnisse.

Jochen Mogk Msc., Dr. Alexandra Schmidt, Michael Müller Msc., Dr. Veronica Sucha und Malte Sachs Msc. für die tolle Arbeitsatmosphäre, ihre hilfreichen Anmerkungen und die Unterstützung beim Korrekturlesen.

Clemens Pietzonka danke ich für die Durchführung der magnetischen Messungen und die kompetente Diskussion der Ergebnisse.

Ich danke den von mir betreuten Vertiefungsstudenten sowie meinem Bachelorstudent Carsten Bieker für ihre Mithilfe die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Außerdem danke ich den Mitarbeitern der Service-Abteilungen für den meist reibungslosen Messbetrieb.

Darüber hinaus danke ich meinen Eltern Peter und Marion sowie meinen Geschwistern Nicolai, Fabian, Natascha und Jonas. Vielen Dank, dass ihr immer an mich geglaubt habt und für die moralische und finanzielle Unterstützung, ohne die mein Studium nicht möglich gewesen wäre.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Freundin Nicki bedanken. Vielen Dank für die wunderschöne gemeinsame Zeit, dafür, dass du mich während der Promotionszeit durch alle Höhen und Tiefen begleitet hast und immer für mich da warst.