

# Synthese, Struktur und Magnetismus von metallischen CoNi-Nanostäbchen und -Nanoplättchen

## Masterarbeit

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Master of Science  
-M. Sc.-

Universität Duisburg-Essen  
Fakultät für Chemie  
Anorganische Chemie

Fakultät für Physik  
Experimentalphysik

Vorgelegt von  
Konstantin Bomm

Essen, Juni 2020

---

Gutachter:

Prof. Dr. Stephan Schulz

Prof. Dr. Michael Farle

Tag der Abgabe: 22.06.2020

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2019 bis Juni 2020 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Stephan Schulz am Institut für anorganische Chemie und im Arbeitskreis von Prof. Dr. Farle am Institut für Experimentalphysik der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

---

# Versicherung an Eides statt

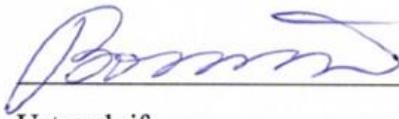
Ich versichere an Eides statt durch meine unterstehende Unterschrift,

- dass ich die vorliegende Arbeit mit Ausnahme der Anleitung durch die Betreuer, selbstständig ohne fremde Hilfe angefertigt habe,
- dass ich alle Stellen, die wörtlich oder annähernd wörtlich aus fremden Quellen entnommen sind, entsprechend als Zitate gekennzeichnet habe,
- dass ich ausschließlich die angegebenen Quellen (Literatur, Internetseiten, sonstige Hilfsmittel) verwendet habe und
- dass ich alle entsprechenden Angaben nach bestem Wissen und Gewissen vorgenommen habe, dass sie der Wahrheit entsprechen und dass ich nichts verschwiegen habe.

Mir ist bekannt, dass eine falsche Versicherung an Eides statt nach §156 und nach §163 Abs. 1 des Strafgesetzbuches mit der Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bestraft wird.

Essen, 22.06.20

Ort, Datum

  
\_\_\_\_\_  
Unterschrift

---

*“...What could we do with layered structures with just the right layers? What would the properties of materials be if we could really arrange the atoms the way we want them? They would be very interesting to investigate theoretically. I can't see exactly what would happen, but I can hardly doubt that when we have some control of the arrangement of things on a small scale we will get an enormously greater range of possible properties that substances can have, and of different things that we can do...”*

There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics, Rearranging the atoms, Richard P. Feynman, December 29<sup>th</sup> 1959, American Physical Society, California Institute of Technology (Caltech).

---

# Abstract

$\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  nanoplates have great potential for use in spintronics because the platelet structure allows magnetic vortex structures that could be used for data storage and for sensor technology. The metallic platelets were synthesized via the shaping  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$  platelets. The step-by-step reduction made it possible to produce metallic platelets while maintaining their shape and regardless of the end product phase. Depending on the system parameters, metallic platelets with side lengths of about 150 nm up to a few micrometers could be realized. The associated thicknesses were on average between 10 and 15 times smaller than the side lengths. Magnetic measurements also showed that the production of metallic platelets could be carried out successfully. For Co-platelets, the saturation magnetization had a value of 92 Am<sup>2</sup>/kg at 300 K and an open hysteresis. The process for reducing the hydroxides while maintaining their shape offers many possibilities for producing different structures that would normally not be possible or difficult to access in the metallic phase, since the formation of the anisotropic structures is limited by the crystal structure.

In addition, the formation of  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  rods depending on their composition was investigated via a polyol reduction. Rods with a strong shape anisotropy are suitable for applications in the field of permanent magnets or for induction of heat, for example in the synthesis of new materials. An uniform formation of rods was observed up to a nickel content of 24 %. This made it possible to produce rods for the compositions Co and  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.26}$ . The average length of the Co rods was 78 nm and their average width 26 nm with an aspect ratio of 3. The  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.26}$  rods had an average length of 234 nm and an average width of 15 nm with an aspect ratio of 11. Saturation magnetization of Co rods was 105 Am<sup>2</sup>/kg and that of  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.26}$  rods was 73 Am<sup>2</sup> / kg at 300 K. The calculated anisotropy constants according to the *Sharrock* model each gave  $0,52 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$  for Co rods and for  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.26}$  rods  $1,4 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$ .

---

# Zusammenfassung

Nanoplättchen aus  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  haben ein großes Anwendungspotential in der Spintronik, da die Plättchenstruktur magnetische Vortexstrukturen erlaubt, die zur Datenspeicherung und für die Sensorik verwendet werden könnten. Die Synthese der metallischen Plättchen erfolgte über die formgebenden  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ -Plättchen. Über die schrittweise Reduktion konnten metallische Plättchen unter Formerhalt und unabhängig von der Phase des Endproduktes hergestellt werden. Je nach Systemparametern konnten Plättchen mit Seitenlängen von etwa 150 nm bis zu einigen Mikrometern realisiert werden. Die dazugehörigen Dicken waren im Schnitt zwischen 10 und 15 mal kleiner als die Seitenlängen. Auch magnetische Messungen zeigten, dass die Erzeugung von metallischen Plättchen erfolgreich durchgeführt werden konnten. Für Co-Plättchen wies die Sättigungsmagnetisierung einen Wert von  $92 \text{ Am}^2/\text{kg}$  bei 300 K und eine offene Hysterese auf. Das Verfahren zur Reduktion der Hydroxide unter Formerhalt bietet viele Möglichkeiten unterschiedliche Strukturen, die in der metallischen Phase normalerweise nicht möglich oder schwer zugänglich wären, zu erzeugen, da die Ausbildung der anisotropen Strukturen durch die Kristallstruktur limitiert ist.

Außerdem wurde über eine Polyol-Reduktion Ausbildung von  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ -Stäbchen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung untersucht. Stäbchen mit einer starken Formanisotropie eignen sich für Anwendungen im Bereich der Permanentmagneten oder zur Induktion von Wärme zum Beispiel bei Synthesen von neuartigen Materialien. Eine uniforme Ausbildung von Stäbchen konnte bis zu einem Nickelanteil von 24 % beobachtet werden. Damit konnten für Co und  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$  Stäbchen erzeugt werden. Die mittlere Länge der Co-Stäbchen betrug 78 nm und ihre mittlere Breite 26 nm mit einem Aspektverhältnis von 3. Die  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen hatten eine mittlere Länge von 234 nm und eine mittlere Breite von 15 nm mit einem Aspektverhältnis von 11. Sättigungsmagnetisierung von Co-Stäbchen lag bei  $105 \text{ Am}^2/\text{kg}$  und von  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen bei  $73 \text{ Am}^2/\text{kg}$  bei 300 K. Die berechneten Anisotropie-Konstanten nach dem Sharrock-Modell ergaben jeweils für Co-Stäbchen  $0,52 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$  und für  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen  $1,4 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$ .

---

# Inhaltsverzeichnis

Versicherung an Eides statt .....	ii
Abstract .....	iv
Zusammenfassung .....	v
Inhaltsverzeichnis .....	vi
Abbildungsverzeichnis .....	viii
Tabellenverzeichnis .....	xi
Abkürzungsverzeichnis .....	xii
Verwendete Formelzeichen .....	xiii
1. Einleitung .....	1
2. Grundlagen .....	5
2.1. Keimbildung und Keimwachstum .....	5
2.2. Ausbildung anisotroper Nanostrukturen .....	10
2.3. Magnetismus der Nanopartikel .....	12
2.4. Cobalt-Nickel-Nanoplättchen .....	17
2.5. Cobalt-Nickel-Nanostäbchen .....	29
3. Messmethoden .....	32
3.1. Transmissionselektronenmikroskopie .....	32
3.2. Foner-Magnetometrie .....	34
3.3. Röntgendiffraktometrie .....	35
3.4. Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	37
3.5. Energiedispersive Röntgenspektroskopie .....	38
4. Durchführung .....	39
4.1. Synthese von $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ -Plättchen .....	39
4.2. Synthese von Nanostäbchen .....	41
4.2.1. Präkursorsynthese .....	41
4.2.2. Polyol-Synthese von $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ -Nanostäbchen .....	41
5. Auswertung .....	42
5.1. Morphologie und Struktur der $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ -Plättchen .....	42
5.1.1. Schrittweise und direkte Reduktion zu metallischen Plättchen .....	43
5.1.2. Struktureller Vergleich von $\text{Co}_3\text{O}_4$ - und Co-Plättchen .....	46
5.1.3. Ergebnisse der Reduktion von $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{OH})_2$ .....	51
5.1.4. Ergebnisse der Reduktion von $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2$ -Plättchen .....	53
5.2. Magnetische Eigenschaften der Plättchen .....	58

---

5.3. Strukturelle, morphologische und magnetische Untersuchung von $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ -Stäbchen.....	63
6. Zusammenfassung & Ausblick .....	79
7. Danksagung.....	81
8. Literaturverzeichnis .....	82
9. Anhang .....	89
9.1. Strukturdaten, Literatur .....	89
9.2. Magnetische Daten, Literatur .....	92
9.3. Ergänzende Ergebnisse .....	94
9.4. Verweise auf andere Arbeiten .....	96
9.5. Chemikalien .....	98

---

# Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> Anzahl der Neupublikationen in den letzten Jahren zum Thema „Anisotrope Nanopartikeln“. <sup>[5]</sup> .....	1
<b>Abbildung 2:</b> Feldverteilung des magnetischen Feldes in einer Nanoscheibe a) im Uhrzeigersinn, b) gegen den Uhrzeigersinn (magnetische Vortexstruktur). <sup>[20]</sup> .....	3
<b>Abbildung 3:</b> Co(OH) <sub>2</sub> -Plättchen mit einer Öffnung im Zentrum des Plättchens. <sup>[24]</sup> .....	4
<b>Abbildung 4:</b> Freie Enthalpie (blaue Linie), Oberflächenenergie (schwarze Linie), Volumenenergie (rote Linie), $r_{krit}$ ist der kritische Radius, ab dem die Nukleation ansetzt, $\Delta G_{krit}$ beschreibt die dazugehörige kritische Enthalpie. <sup>[25]</sup> .....	5
<b>Abbildung 5:</b> Konzentrationsprofil am Partikel in einer Lösung. (In Anlehnung an <sup>[26]</sup> ) .....	6
<b>Abbildung 6:</b> Dynamik des Wachstumes von Kolloiden nach <i>LaMer</i> , Phase I) Keimbildung, Phase II) Nukleation und Phase III) Wachstum. <sup>[27]</sup> .....	6
<b>Abbildung 7:</b> Schematische Darstellung von Koaleszenz und <i>Ostwald-Reifung</i> . <sup>[25]</sup> .....	8
<b>Abbildung 8:</b> Übersicht der Wachstumstheorien von Nanopartikeln.(in Anlehnung an <sup>[26]</sup> ) ...	9
<b>Abbildung 9:</b> Ausbildung möglicher Strukturtypen im Fall von Palladium. (modifiziert nach <sup>[28]</sup> ) .....	10
<b>Abbildung 10:</b> Magnetokristalline Anisotropie am Beispiel von Eisen. (In Anlehnung an <sup>[36]</sup> ) .....	13
<b>Abbildung 11:</b> Koerzitivfeldstärke in Abhängigkeit der Größe der Nanostruktur (links), Zuordnung der Hystereseform den einzelnen Bereichen nach Farbe (rechts). (In Anlehnung an <sup>[39]</sup> ) .....	14
<b>Abbildung 12:</b> <i>Blocking</i> -Temperatur in einer schematischen Darstellung. (modifiziert nach <sup>[43]</sup> ) .....	15
<b>Abbildung 13:</b> <i>Exchange Bias</i> -Effekt, links Hysterese ohne Kopplung, rechts mit Kopplung ( <i>TN</i> ist die <i>Néel</i> -Temperatur der AFM-Schicht). <sup>[49]</sup> .....	16
<b>Abbildung 14:</b> Hexagone, links Ni(OH) <sub>2</sub> und rechts $\beta$ -Co(OH) <sub>2</sub> . <sup>[52]</sup> .....	17
<b>Abbildung 15:</b> $\beta$ -Co(OH) <sub>2</sub> -Hexagons. <sup>[53]</sup> .....	18
<b>Abbildung 16:</b> $\beta$ -Co(OH) <sub>2</sub> -Plättchen <sup>[54]</sup> .....	18
<b>Abbildung 17:</b> Grenzflächenreaktion von Co(OH) <sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Zeit. (Die blaue Dispersion beinhaltet die $\alpha$ -Phase-Plättchen und die pinke Dispersion die $\beta$ -Phase-Plättchen, ganz unten in der Dispersion befindet sich der Präkursor und oben die Natronlauge). <sup>[55]</sup> .....	19
<b>Abbildung 18:</b> a) ,b) $\alpha$ - Co(OH) <sub>2</sub> -Plättchen, c) und d) $\beta$ - Co(OH) <sub>2</sub> -Plättchen. <sup>[56]</sup> .....	20
<b>Abbildung 19:</b> $\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub> -Plättchen. <sup>[57]</sup> .....	20
<b>Abbildung 20:</b> Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Plättchen durch Kalzinierung von $\beta$ -Co(OH) <sub>2</sub> -Plättchen, a) geringe Auflösung, b) hohe Auflösung. <sup>[60]</sup> .....	21
<b>Abbildung 21:</b> CoO-Plättchen, links TEM-Aufnahme, rechts FFT der TEM-Aufnahme. <sup>[59]</sup> .....	22
<b>Abbildung 22:</b> Ähnlichkeiten der [001]-Kristallebene von Co(OH) <sub>2</sub> und der [111]-Kristallebene von CoO. <sup>[59]</sup> .....	22
<b>Abbildung 23:</b> Cobalhydroxidplättchen, die zu CoO-Nanokugeln und anschließend zu <i>fcc</i> -Nanopartikel zerfallen, (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d,e) 6 h, (f) 7 h, (g) 8 h, (h)14 h und (i) 18 h. <sup>[61]</sup> .....	23
<b>Abbildung 24:</b> <i>fcc</i> -Co <sub>0,4</sub> Ni <sub>0,6</sub> -Plättchen auf einer Nickel-Elektrode. <sup>[62]</sup> .....	24
<b>Abbildung 25:</b> ZFC- und FC-Kurven von $\beta$ -Co(OH) <sub>2</sub> -Plättchen, Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur. ( modifiziert nach <sup>[63]</sup> ) .....	25

---

<b>Abbildung 26:</b> ZFC- und FC-Kurven für Nanopartikel und Volumenmaterial aus $\text{Co}_3\text{O}_4$ . (Modifiziert nach <sup>[45]</sup> ) .....	26
<b>Abbildung 27:</b> Nanopartikel und Volumenmaterial aus $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Néel-Temperatur. (Modifiziert nach <sup>[45]</sup> ) .....	26
<b>Abbildung 28:</b> FC-Kurve bei 1 T aufgenommen an CoO. (modifiziert nach <sup>[64]</sup> ) .....	27
<b>Abbildung 29:</b> Néel-Temperatur in Abhängigkeit von der Größe von NiO-Partikel ( Zeichen stehen für experimentelle Daten und Linie für theoretische Berechnung). <sup>[66]</sup> .....	28
<b>Abbildung 30:</b> Nanostäbchen aus Cobalt. <sup>[69]</sup> .....	29
<b>Abbildung 31:</b> Änderung der Ruthenium Menge , a) 0 %, b) 1 %, c) 2,5 %, d) 3,5 %, e) 4,3 % und f) 5 %. <sup>[73]</sup> .....	30
<b>Abbildung 32:</b> Reaktionsgleichung für die Synthese in der Polyol-Methode. <sup>[74]</sup> .....	30
<b>Abbildung 33:</b> Herstellung von CoNi-Strukturen mit einem Verhältnis 50:50 in Abhängigkeit von der Basizität. <sup>[76]</sup> .....	31
<b>Abbildung 34:</b> Beschreibung der Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe und der Verlauf der Elektronenbahn nach der Passage der Probe und der Blende. ....	33
<b>Abbildung 35:</b> Aufbau eines VSM-Magnetometers. (In Anlehnung an <sup>[84]</sup> ) .....	34
<b>Abbildung 36:</b> Bragg'sches Gesetz. <sup>[87]</sup> .....	35
<b>Abbildung 37:</b> Wechselwirkung von Elektronen mit der Probe. <sup>[90]</sup> .....	37
<b>Abbildung 38:</b> Kanteneffekte, Dissipationsvolumen vom flachen Teil der Probe (links), von einer Kante (rechts). <sup>[89]</sup> .....	37
<b>Abbildung 39:</b> Aufbau der Synthese der metallischen Plättchen aus den Hydroxidplättchen. ....	39
<b>Abbildung 40:</b> Zwei Routen der Herstellung von metallischen Plättchen. ....	40
<b>Abbildung 41:</b> Links $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ -Plättchen, rechts $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Plättchen nach der Calcinierung. 43	
<b>Abbildung 42:</b> REM-Bilder der Proben a) $\text{Co}_3\text{O}_4$ , b) CoO, c) Co d) Direkte Reduktion zu Co. ....	44
<b>Abbildung 43:</b> Diffraktogramme der schrittweise und direkt reduzierten Pulverprobe. ....	45
<b>Abbildung 44:</b> Vor der Reduktion $\text{Co}_3\text{O}_4$ (links), Nach der Reduktion Co (rechts). ....	46
<b>Abbildung 45:</b> Schrittweise Reduktion von $\text{Co}_3\text{O}_4$ zu Co. ....	47
<b>Abbildung 46:</b> TEM-Bilder von a) $\text{Co}_3\text{O}_4$ , b) CoO und c) Co. ....	47
<b>Abbildung 47:</b> Hydroxid-Probe, TEM-Aufnahme. ....	48
<b>Abbildung 48:</b> $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Plättchen a) Ganzes Plättchen, b) Teil der Vergrößerung der markierten Stelle in a), c) FFT-Bilder der markierten Stelle in b). ....	49
<b>Abbildung 49:</b> TEM-Aufnahme der stufenweise-reduzierten Probe, a) geringe Auflösung, b) Teil der Vergrößerung der markierten Stelle in a), c) FFT-Bilder der markierten Stelle in b).49	
<b>Abbildung 50:</b> Vergleich der Reflexintensitäten vom Volumenmaterial und reduzierten Plättchen. ....	50
<b>Abbildung 51:</b> REM-Aufnahmen der schrittweise Reduktion von $\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}(\text{OH})_2$ zu $\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$ a) $\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}(\text{OH})_2$ , b) $(\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})_3\text{O}_4$ , c) $\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}$ und d) $\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$ . ....	51
<b>Abbildung 52:</b> Diffraktogramm Synthese der metallischen Phase von $\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$ , die Intensitäten von $\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$ und $\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}$ wurden verdoppelt. ....	52
<b>Abbildung 53:</b> Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Serie, links Hydroxid, rechts metallisch, a) Co, b) $(\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25})$ , c) $(\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50})$ , d) $(\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75})$ und Ni. ....	53
<b>Abbildung 54:</b> XRD-Daten, Serie Hydroxid-Plättchen. ....	54
<b>Abbildung 55:</b> XRD-Daten, Serie metallische Plättchen. ....	55
<b>Abbildung 56:</b> Senkrecht liegende Partikel der Nickelhydroxid-Probe. ....	56
<b>Abbildung 57:</b> Seitenlänge in Abhängigkeit vom Nickelanteil. ....	57

---

<b>Abbildung 58:</b> Hysteresekurven von großen Plättchen a) Referenzprobe $\text{Co}(\text{OH})_2$ , b) $\text{Co}_3\text{O}_4$ , c) $\text{CoO}$ , d) $\text{Co}$ .	58
<b>Abbildung 59:</b> ZFC- und FC-Kurve von 80 % Cobalt und 20 % Nickel Partikel, a) $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{OH})_2$ , b) $(\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ , c) $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ .	59
<b>Abbildung 60:</b> TEM-Bilder, Ein Plättchen (links), Würfel aus $\text{Co}_3\text{O}_4$ auf der Oberfläche des Plättchens (rechts).	60
<b>Abbildung 61:</b> Hysteresekurve von $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ -Partikel.	61
<b>Abbildung 62:</b> Hysteresekurve der Probe $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$ .	61
<b>Abbildung 63:</b> Diffrakrogramme von Stäbchen aus $\text{Co}$ und $\text{Ni}$ , die Intensitäten der Kurven von $\text{Co}$ , $\text{Ni}_{0.24}\text{Co}_{0.76}$ und $\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.55}$ wurden vervierfacht.	64
<b>Abbildung 64:</b> Rasterelektronenmikroskopaufnahmen a) $\text{Co}$ b) $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ c) $\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}$ d) $\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.67}$ e) $\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.80}$ f) reines Nickel.	65
<b>Abbildung 65:</b> Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen und dazugehörige FFT-Abbildungen a) - c) $\text{Co}$ und d) - f) $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ .	67
<b>Abbildung 66:</b> Analyse der TEM-Aufnahmen an $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen, links hochaufgelöste TEM-Aufnahme, rechts FFT-Abbildung dazu.	68
<b>Abbildung 67:</b> $\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}$ -Partikel, markierte Teile von <i>Dumbbells</i> und Stäbchen.	69
<b>Abbildung 68:</b> Rasterelektronenmikroskopaufnahmen $\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}$ -Hohlstrukturen.	69
<b>Abbildung 69:</b> reine Nickelfasern aus kleinen Partikeln.	70
<b>Abbildung 70:</b> Thermographische Messung der reinen Nickelpartikel.	71
<b>Abbildung 71:</b> Hysteresekurven, $\text{Co}$ -Stäbchen (links), $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen (rechts).	72
<b>Abbildung 72:</b> Zusammensetzungsabhängige Änderung der Sättigungsmagnetisierung der hergestellten Proben.	73
<b>Abbildung 73:</b> Transmissionselektronenaufnahmen, Bestimmung der Oxidschichtdicke, links: Dicke der Organik, in der Mitte: Untersuchung der oberflächennahen Bereiche der Stäbchen, FTT-Abbildung von dem Bereich aus dem mittleren Bild.	74
<b>Abbildung 74:</b> Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke für Cobaltstäbchen, reine Cobaltstäbchen (links), $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen (rechts).	76
<b>Abbildung 75:</b> Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke von der Temperatur für $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen.	77
<b>Abbildung 76:</b> <i>Exchange bias</i> der $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen.	78
<b>Abbildung 77:</b> Aufbringen von einer Monolage von Hydroxid-Plättchen auf ein Substrat. <sup>[59]</sup>	79
<b>Abbildung 78:</b> Core-Shell-Pd-Ag-Partikel. <sup>[106]</sup>	80
<b>Abbildung 79:</b> Phasendiagramm $\text{CoNi}$ -Oxide. <sup>[117]</sup>	89
<b>Abbildung 80:</b> Phasendiagramm $\text{Co-Ni}$ . <sup>[108]</sup>	90
<b>Abbildung 81:</b> Berechnetes Phasendiagramm für $\text{CoNi}$ -Legierungen. <sup>[96]</sup>	90
<b>Abbildung 82:</b> Slater-Pauling-Diagramm. <sup>[124]</sup>	92
<b>Abbildung 83:</b> Dickenbestimmung an $\beta$ - $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Plättchen.	94
<b>Abbildung 84:</b> Diffraktogramme, Calcinierung von $\text{Co}(\text{OH})_2$ zu $\text{Co}_3\text{O}_4$ .	95
<b>Abbildung 85:</b> ZFC- und FC-Kurven von $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Plättchen (links) und von $\text{Co}$ -Plättchen (rechts).	95
<b>Abbildung 86:</b> Siliziumdioxid Hohlkugeln unter Verwendung von Dimethylformamid. <sup>[98]</sup>	96
<b>Abbildung 87:</b> Nickelnanopartikelsynthese in Abhängigkeit von dem angelegten magnetischen Feld an die Syntheselösung a) 0 mT, b) 5mT, c) und d) 10 mT. (In Anlehnung an <sup>[99]</sup> )	96
<b>Abbildung 88:</b> <i>Dumbbells</i> aus $\text{Co}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$ aus der Arbeit von <i>Ott et al.</i> <sup>[97]</sup>	97

---

# Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Größe der hergestellten Plättchen, $\beta$ -Co(OH) <sub>2</sub> und Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	43
<b>Tabelle 2:</b> EDX-Daten der Serie der Hydroxidphase.....	53
<b>Tabelle 3:</b> Seitenlängen von Co <sub>x</sub> Ni <sub>(1-x)</sub> (OH) <sub>2</sub> -Plättchen.....	57
<b>Tabelle 4:</b> Einwaage und bestimmtes Cobalt-zu-Nickel-Verhältnis von hergestellten Partikeln mittels Polyol-Methode.....	63
<b>Tabelle 5:</b> Mittlere Kristallitgröße der CoNi-Partikel aus der Stäbchensynthese.....	64
<b>Tabelle 6:</b> Abmessungen der Co und Co <sub>0.76</sub> Ni <sub>0.24</sub> -Stäbchen.....	66
<b>Tabelle 7:</b> Volumen und Anzahl der Kristallite der Stäbchen.....	66
<b>Tabelle 8:</b> $\mu_0 H_c$ der hergestellten Proben in Abhängigkeit von der Temperatur.....	75
<b>Tabelle 9:</b> Cobaltverbindungen Strukturdaten.....	89
<b>Tabelle 10:</b> Nickelverbindungen Strukturdaten (Strukturdaten ohne Quellen sind CIF-Dateien der XRD-Phasen entnommen siehe Tabelle 13).....	89
<b>Tabelle 11:</b> Netzebenenabstände für Cobaltmonoxid und Cobalt-Phasen. <sup>[102]</sup> .....	90
<b>Tabelle 12:</b> Netzebenenabstand <i>hcp</i> -Cobalt. <sup>[118]</sup> .....	91
<b>Tabelle 13:</b> Quellen zu den verwendeten Phasen (COD- <i>Crystallography Open Database</i> ).....	91
<b>Tabelle 14:</b> <i>Curie</i> - und <i>Néel</i> -Temperaturen der Cobalt-Nickel-Verbindungen.....	92
<b>Tabelle 15:</b> Sättigungsmagnetisierungen von Cobalt und Nickel. <sup>[125]</sup> .....	92
<b>Tabelle 16:</b> Anisotropiekonstanten von Cobalt und Nickel. <sup>[125]</sup> .....	93
<b>Tabelle 17:</b> Co <sub>0.80</sub> Ni <sub>0.20</sub> -Verbindungen EDX-Daten.....	94
<b>Tabelle 18:</b> Dicke, Messung, Nickelhydroxidplättchen aus der Serie.....	94
<b>Tabelle 19:</b> Verwendete Chemikalien.....	98
<b>Tabelle 20:</b> Molare Massen von Cobalt- und Nickel-Verbindungen.....	98

---

# Abkürzungsverzeichnis

AFM	Antiferromagnetisch
ASTM	American Society for Testing and Materials
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FC	Field cooling
<i>fcc</i>	Kubisch-flächenzentriert
FFT	Fourier-Transformation
FM	Ferromagnetisch
FWHM	Halbwertsbreite
h	Hour, Stunde
<i>hcp</i>	hexagonal dichteste Kugelpackung
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
ISO	Internationale Organisation für Normung
PE	Primärelektronen
R	Verhältnis der Reaktivität der [100], [111] Kristallfacetten
RE	Rückgestreute Elektronen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SE	Sekundärelektronen
sog.	sogenannte
St.	Stunden
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
VSM	Magnetometer mit vibrierender Probe
XRD	Röntgenbeugung
ZFC	Zero field cooling

---

# Verwendete Formelzeichen

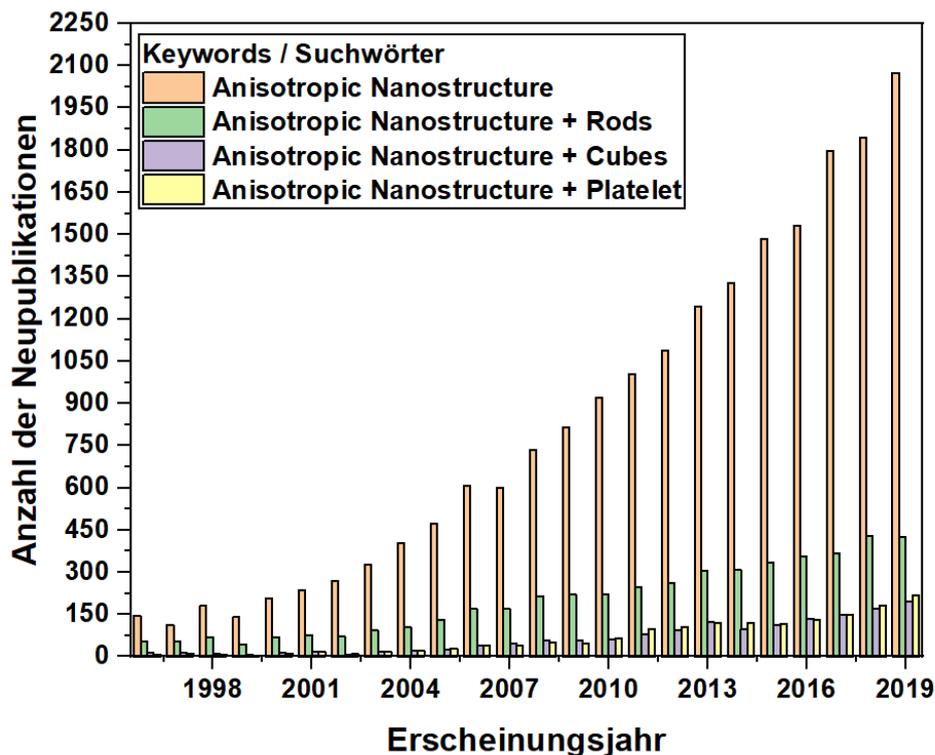
$a$	Gitterkonstante $a$ , kubisch oder hexagonal
$\beta$	thermophoretische Kraft
$d$	Durchmesser des Partikels
$D_C$	Kritischer Durchmesser, Eindomänenpartikel
$\Delta$	Halbwertsbreite (FWHM)
$d_{hkl}$	Gitterebenenabstand
$h,k,l$	Miller-Indizes
$H_C$	Koerzitivfeldstärke
$H_{C_0}$	Koerzitivfeldstärke bei 0 Kelvin
$H_{EB}$	„Exchange bias“-Feldstärke
$i$	Umformungszahl
$K$	Form-Konstante aus der Sherrer-Gleichung
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$K_{dem}$	Formanisotropie
$K_{eff}$	Effektive Anisotropie
$K_i$	Kristallanisotropiekonstante
$K_{mc}$	Magnetokristalline Anisotropie
$K_{mel}$	Magnetoelastische Anisotropie
$K_s$	Oberflächenanisotropie
$M$	Magnetisierung
$M_B$	Sättigungsmagnetisierung vom Volumenmaterial
$\mu$	Erwartungswert
$M_R$	Remanenz
$M_s$	Sättigungsmagnetisierung
$\lambda$	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
$M_{SNP}$	Sättigungsmagnetisierung vom Nanopartikel
$N$	Anzahl der Wiederholungen
$n_x$	Ordnung des Beugungsmaximums
$\sigma$	Standardabweichung
$T$	Temperatur
$T_B$	<i>Blocking</i> -Temperatur

---

$T_C$	Curie-Temperatur
$t_n$	Zeit der thermischen Fluktuation magnetischer Momente
$T_N$	Néel-Temperatur
$t_o$	Kritische Sprungzeit
$T_p$	Néel-Übergangstemperatur
$V$	Volumen

# 1. Einleitung

Die Suche nach neuen Materialien mit definierten Eigenschaften, die mit wenig Aufwand und geringen Kosten hergestellt werden können, ist eine von vielen Aufgaben der heutigen Forschung. Anwendungsspezifisch werden im Bereich der Nanotechnologie Nanostrukturen entwickelt, die im Vergleich zum Volumenmaterial veränderte Eigenschaften aufweisen.<sup>[1,2]</sup> Per Definition nach ISO- und ASTM-Normen besitzen Nanostrukturen mindestens in einer Dimension eine Größe von 1 bis 100 nm.<sup>[2]</sup> Innerhalb der genannten Größe der Nanomaterialien können chemische und physikalische Eigenschaften der Nanostrukturen skaliert werden. Die Ursachen für die Veränderung sind im Wesentlichen großes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis und Größenquantisierungseffekte der Nanostrukturen.<sup>[3]</sup> Die Anwendungen der Nanostrukturen sind vielfältig und erstrecken sich von der Computerindustrie bis hin zur Lebensmittelindustrie.<sup>[4]</sup>



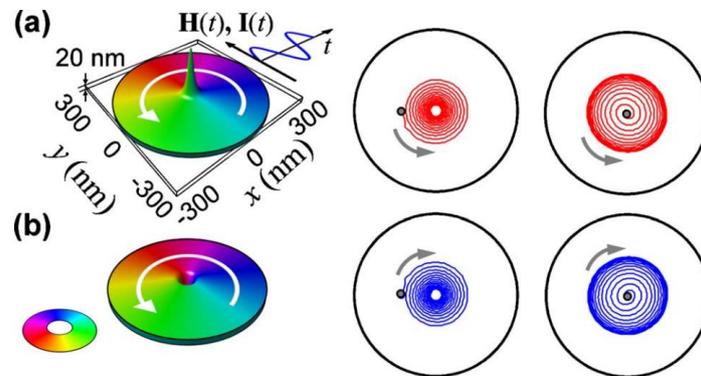
**Abbildung 1:** Anzahl der Neupublikationen in den letzten Jahren zum Thema „Anisotrope Nanopartikeln“.<sup>[5]</sup>

Einen Teilbereich der Nanostrukturen bilden anisotrope Nanopartikel. Zu anisotropen Strukturen gehören 1-D, 2-D und 3-D Materialien wie zum Beispiel Nanodrähte, Nanoplättchen oder Nanowürfel. Anisotrope Nanostrukturen können sich durch ein richtungsabhängiges Verhalten

ihrer Eigenschaften auszeichnen und einige Eigenschaften wie die Oberflächenplasmonenresonanzfrequenz können Werte annehmen, die mit einer Größenskalierung eines isotropen Partikels nicht erreicht werden können.<sup>[6]</sup> Aus diesem Grund bildet die Kontrolle der Form ein weiteres Werkzeug aus, um die Eigenschaften der Nanopartikel zu steuern. Das Interesse an anisotropen Partikeln ist in den letzten Jahren kontinuierlich gestiegen, was sich anhand der jährlichen publizierten wissenschaftlichen Veröffentlichungen von 1996 bis 2019 zeigen lässt (Abbildung 1). Das Interesse ist mit dem großem Anwendungspotential der anisotropen Nanopartikel verbunden. Unter anderem sind anisotrope Nanostrukturen für die Optoelektronik von großem Nutzen.<sup>[7]</sup> Dort werden zum Beispiel anisotrope Nanokomposite für die Herstellung vom Anodenmaterial einer Farbstoffsolarzelle verwendet, um durch Lichtstreuung an den Nanostrukturen die Effizienz der Solarzelle zu verbessern.<sup>[8]</sup> Katalytische Eigenschaften von Nanostrukturen hängen auch von der Form der Nanostrukturen ab. Beispielsweise zeigten die Arbeiten von *Ni* und *Wang*<sup>[9]</sup> eine Korrelation der Anzahl der Eckatome zu ihrer katalytischen Aktivität, die auch durch die Form beeinflusst werden kann. Im Bereich der Biomedizin könnten anisotrope Nanostrukturen für magnetische Separation, Hyperthermie und Magnetresonanztomographie verwendet werden. Diese Verfahren stellen hohe Anforderungen an die Partikel. Darunter sind monodisperse Partikelgrößenverteilungen ( $\sigma < 5\%$ ) bzw. nahezu einheitliche Eigenschaften der Partikel für Anwendungen wichtig.<sup>[10,11]</sup>

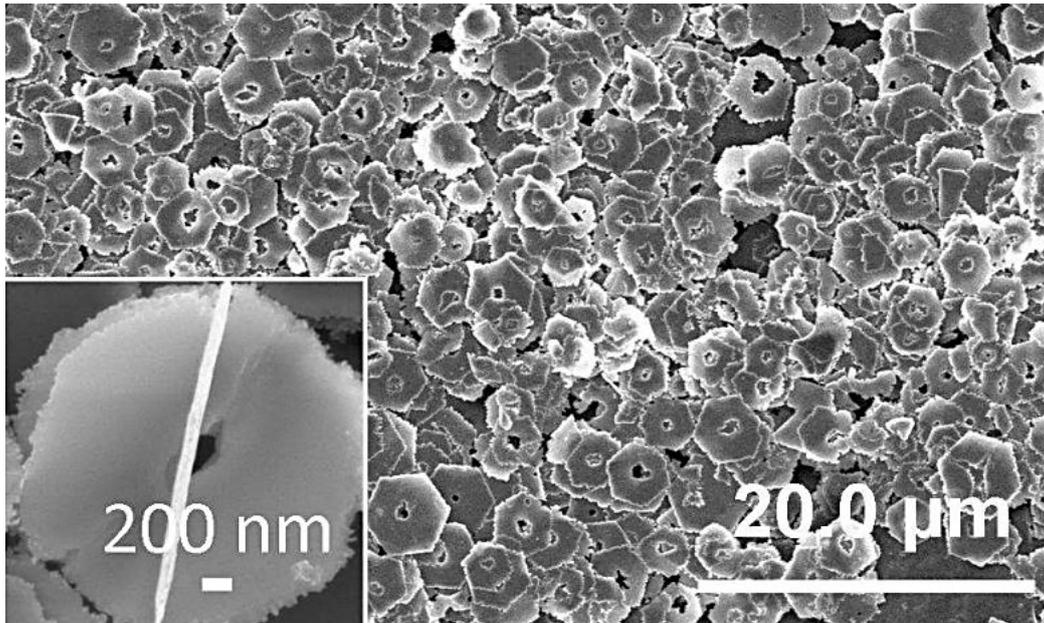
Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese, der strukturellen und magnetischen Charakterisierung von Nanoplättchen und Nanostäbchen aus ferromagnetischen Legierungen aus Cobalt, Nickel und deren Oxiden. Nanostäbchen, deren leichte Magnetisierungsachse parallel zur Längsachse liegt, versprechen eine erhöhte Koerzitivfeldstärke und eine hohe Remanenz. Diese Eigenschaften rühren von der Kopplung der Kristallanisotropie und der Formanisotropie her. Sie könnten möglicherweise Anwendung in der Sensorik, Permanentmagneten oder in Mikrowellenvorrichtungen finden.<sup>[12,13]</sup> Außerdem weisen Nanostäbchen aus ferromagnetischen Materialien eine höhere feldinduzierte Wärme im Vergleich zu anderen Formen von Nanostrukturen auf.<sup>[14]</sup>  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanostäbchen wurden zum Beispiel dazu verwendet, um durch induktives Heizen  $\text{TiO}_2$ -Gel zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{TiO}_2$ -Strukturen zu verarbeiten.<sup>[15]</sup> Nanoplättchen aus der CoNi-Legierung könnten in den Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren als Anodenmaterial Verwendung finden. Seltenerdlegierungen vom Typ  $\text{AB}_5$  werden vorwiegend in handelsüblichen Batterien verwendet, da sie ein geeignetes Plateau-Potential und schnelle Aktivierung ermöglichen.<sup>[16,17]</sup> Ihre Nachteile sind aber Schwierigkeiten bei der Synthese, relativ hoher Preis und geringe theoretische Entladekapazität. Das Co-Metall zeigt eine hervorragende Wasserstoffspeicherleistung, eine schnelle Aktivierungsrate und eine hohe Reversibilität, zusätzlich ist

Co kostengünstig und kann im Vergleich zu typischen Wasserstoffspeicherlegierungen leicht hergestellt werden.<sup>[18,17]</sup> Außerdem können CoNi-Plättchen als effiziente Träger für Katalysatoren wie Platin benutzt werden, in dem die Plättchen mit Platin beschichtet werden, um die aktive Oberfläche des Katalysators zu vergrößern.<sup>[19]</sup>



**Abbildung 2:** Feldverteilung des magnetischen Feldes in einer Nanoscheibe a) im Uhrzeigersinn, b) gegen den Uhrzeigersinn (magnetische Vortexstruktur).<sup>[20]</sup>

Ferromagnetische Plättchen haben sehr viele Anwendungsmöglichkeiten. In der Elektronik könnten sie als Sensoren oder Datenspeicher verwendet werden. Durch eine magnetische Vortexstruktur, die durch die Form und die Größe des Nanoplättchens erzeugt wird, wird das magnetische Feld innerhalb des Plättchens entweder im Uhrzeigersinn oder gegen den Uhrzeigersinn geführt, wenn kein externes magnetisches Feld angelegt ist. Durch elektrische Wechselströme kann der Richtungssinn umgeschaltet werden.<sup>[21]</sup> Somit können die Richtungszustände als logische 1 und 0 definiert werden. Eine schematische Illustration von einer Vortexstruktur ist in Abbildung 2 dargestellt.<sup>[20]</sup> In der Literatur wurde bereits ein Konzept für ternäre elektronische Logikbausteine aus zwei Plättchen vorgestellt, die unterschiedliche Größen besitzen und asymmetrisch über eine nicht magnetische Schicht miteinander gekoppelt werden.<sup>[22]</sup> Allgemein führt ein magnetisches Streufeld in Umgebung von elektrisch-leitenden Materialien zur Induktion und somit zu elektrischen Verlusten, die zum Beispiel bei Transformatoren durch Erhöhung des Widerstandes des Eisenkerns durch Zumischen von Silizium verhindert werden.<sup>[23]</sup> Für magnetische Anwendungen sind Plättchen mit einem Loch im Zentrum erwünscht, da dadurch ein senkrecht Streufeld des Plättchens vermieden werden kann.  $\text{Co(OH)}_2$ -Plättchen mit einem Loch in ihrem Zentrum wurden bereits hergestellt (Abbildung 3).<sup>[24]</sup> Diese Strukturen könnten im metallischen Zustand die notwendige Form und Eigenschaften aufweisen, die eine magnetische Vortexstruktur ohne Streufeld ermöglichen könnten.



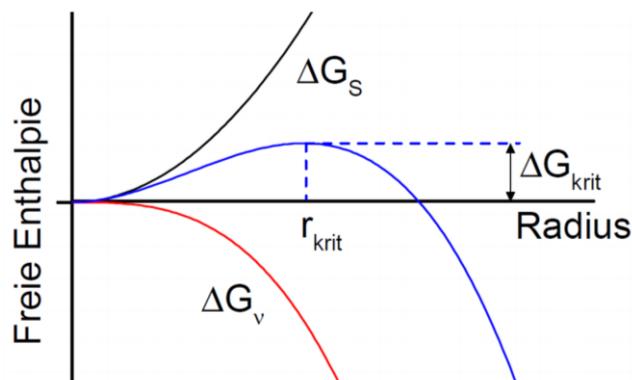
**Abbildung 3:**  $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Plättchen mit einer Öffnung im Zentrum des Plättchens.<sup>[24]</sup>

In dieser Arbeit wird untersucht, in wie weit die Reduktion der  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ -Plättchen unter formerhalt zum metallischen Zustand sowie die Ausbildung der  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ -Nanostäbchen in Abhängigkeit von dem steigenden Anteil an Nickel möglich ist. Außerdem werden strukturelle Eigenschaften und magnetische Eigenschaften dieser Nanostrukturen analysiert. Die Theorien zur Ausbildung von Nanopartikeln und anisotropen Nanostrukturen, die für das Verständnis der Synthese wichtig sind, werden in den Kapiteln 2.1. und 2.2. vorgestellt. Anschließend werden im Kapitel 2.3. magnetische Eigenschaften von Nanostrukturen erklärt. Daraufhin folgen relevante Befunde für die strukturellen und magnetischen Analysen zu  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ -Plättchen, ihrer Reduktion und zu  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ -Nanostäbchen aus wissenschaftlichen Publikationen. Die verwendeten Messmethoden zur Analyse der Nanopartikel werden im Kapitel 3. vorgestellt. Genaue Beschreibung der Synthesen erfolgt im Kapitel 4. und schließt direkt an die Kapitel 5. bis 6. an, in denen die Ergebnisse der strukturellen und magnetischen Analyse ausdiskutiert werden. Abschließend werden in dem Abschnitt „Zusammenfassung & Ausblick“ Möglichkeiten vorgestellt, die sich durch die Synthese von Plättchen eröffnen.

## 2. Grundlagen

### 2.1. Keimbildung und Keimwachstum

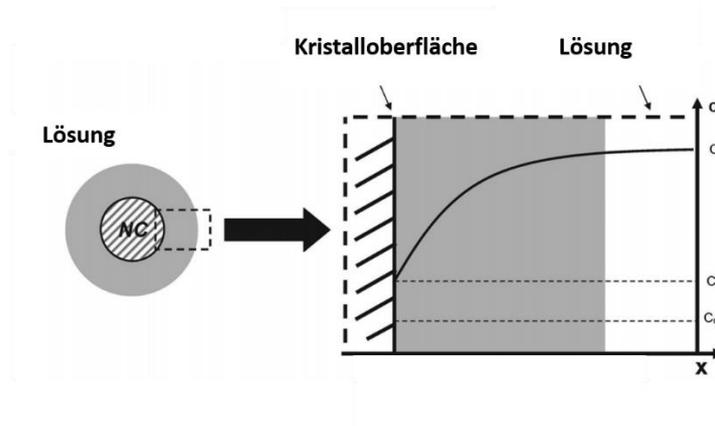
Allgemein werden für die Herstellung von Nanopartikeln in der Flüssigphase Präkursoren benötigt. Sie werden in dem flüssigen Medium reduziert und liefern somit Monomere zur Ausbildung von Nanostrukturen. Die Monomere treffen aufeinander und bilden Cluster aus. Die Ausbildung der sogenannten Keime wird von dem klassischen Nukleationsmodell beschrieben. Dem Nukleationsmodell nach müssen die Cluster mindestens unter Annahme eines kugelförmigen Partikels einen kritischen Radius  $r_{krit}$  erreicht haben, um nicht zu zerfallen. Erst dann bilden sie Keime, die größer werden können. Die Enthalpie, die zur Überwindung des kritischen Radius benötigt wird, bildet ein Zusammenspiel aus der Oberflächenenergie  $\Delta G_s$  und Volumenergie  $\Delta G_v$  der Cluster und wird freie kritische Enthalpie  $\Delta G_{krit}$  genannt.



**Abbildung 4:** Freie Enthalpie (blaue Linie), Oberflächenenergie (schwarze Linie), Volumenergie (rote Linie),  $r_{krit}$  ist der kritische Radius, ab dem die Nukleation ansetzt,  $\Delta G_{krit}$  beschreibt die dazugehörige kritische Enthalpie.<sup>[25]</sup>

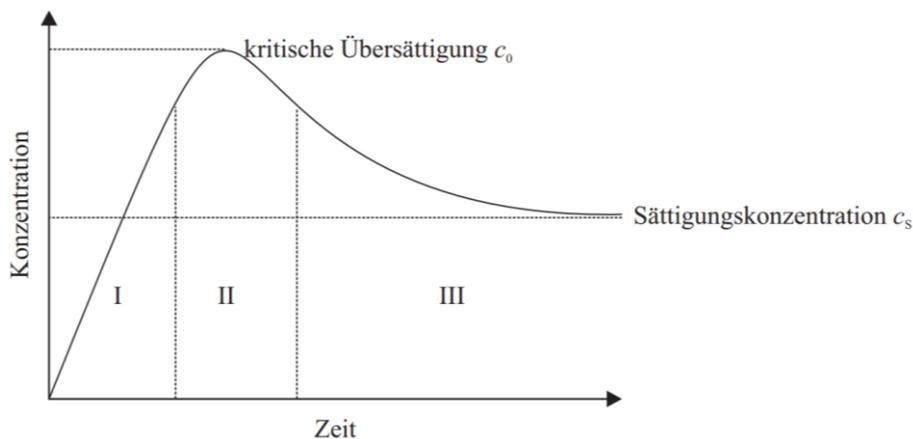
In Abbildung 4 ist der Verlauf der Enthalpien in Abhängigkeit von der Größe der Cluster schematisch dargestellt. Bei einer heterogenen Nukleation können größere Fremdpartikel in der Lösung vorliegen, die die freie kritische Enthalpie absenken können. Da die Cluster an den Seiten dieser Fremdpartikel haften und somit ihre Oberflächenenergie verkleinert wird, wirken sich Fremdpartikel katalytisch auf den Keimbildungsprozess aus.<sup>[26]</sup> Nach der Keimbildung kommt es zum Wachstum der Keime in der Lösung. Dabei spielen zwei Prozesse eine wichtige Rolle. Der Keim wird von einem Konzentrationsgradienten zwischen der Lösung und dem Inneren des Keimes beeinflusst und bildet eine Diffusionsschicht aus. Die Diffusionsschicht sowie der Konzentrationsverlauf der Schicht in einer Lösung sind in Abbildung 5 illustriert. In dieser

Schicht ist die Konzentration der Monomere geringer als in der Lösung, wodurch eine treibende Kraft in Richtung des Inneren des Partikels entsteht.



**Abbildung 5:** Konzentrationsprofil am Partikel in einer Lösung. (In Anlehnung an <sup>[26]</sup>)

Dieser Wachstumsprozess hängt davon ab, wie gut Monomere zur Oberfläche des Partikels diffundieren können. Ein weiterer Prozess ist die Oberflächenreaktion an der Partikeloberfläche, die auch von dem Konzentrationsunterschied sowie Reaktionsrate der Monomere an der Oberfläche abhängt. Je nach System können beide Prozesse oder einer von beiden Prozessen bedeutend sein.<sup>[26]</sup>



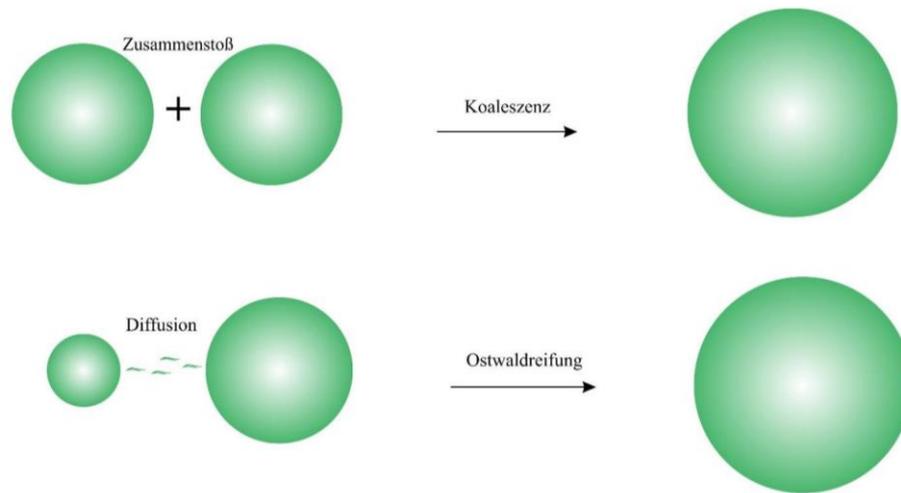
**Abbildung 6:** Dynamik des Wachstumes von Kolloiden nach *LaMer*, Phase I) Keimbildung, Phase II) Nukleation und Phase III) Wachstum.<sup>[27]</sup>

Die Dynamik der Keimbildung und des Keimwachstumes in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration wird durch die *LaMer*-Theorie beschrieben. Die Darstellung lässt sich wie in Abbildung 6 in drei Teile unterteilen. In dem Teil I steigt die Anzahl der Monomere zum Beispiel durch die Zersetzung des Präkursors steil an, bis die minimale kritische Konzentration

erreicht wird. Die minimale kritische Konzentration wird an dem Grenzübergang zwischen dem Bereich I und dem Bereich II definiert. Ab dieser Konzentration ist das System übersättigt. Im Teil II wird eine kritische Übersättigung bei der Konzentration  $c_0$  erreicht, ab der die zuvor beschriebene Nukleation ansetzt. Aufgrund der einsetzenden Nukleation sinkt die Konzentration der Monomere ab. Wenn die minimale kritische Konzentration unterschritten wird, findet keine Keimbildung mehr statt. Anschließend sinkt im Teil III die Konzentration der Monomere nicht mehr aufgrund der Keimbildung sondern aufgrund des Keimwachstumes auf die Grenzkonzentration der Löslichkeit ab.<sup>[26]</sup> Für möglichst monodisperse Verteilung der Partikel ist ein diffusionskontrolliertes Wachstum der Partikel und eine hohe Nukleationsrate erforderlich. Dies wird erreicht, wenn die Keimbildung schlagartig abläuft und die Absenkung zwischen der kritischen Übersättigung und der minimalen kritischen Konzentration kurzgehalten wird. Dann wechselt das System mit einer Übersättigung in den Bereich III, wo das Wachstum diffusionskontrolliert ablaufen sollte. Dies führt zu der sogenannten „Fokussierung“, die eine Verengung der Partikelgrößenverteilung beschreibt. Eine theoretische und experimentelle Beschreibung der Synthese monodisperser Partikel anhand von CdSe-Nanopartikeln wurde mittels *Hot injection method* in der Arbeit von Park et al.<sup>[11]</sup> vorgestellt.

Das Wachstum polydisperser Keime kann durch die *Ostwald*-Reifung oder durch die *Digestive*-Reifung beschrieben werden. Die Löslichkeit der Keime hängt von ihrer Größe ab. Bei der *Ostwald*-Reifung ist die Löslichkeit der kleinen Keime größer als die Löslichkeit der großen Keime. Dadurch wachsen die großen Keime auf Kosten der Kleinen weiter. Das hängt damit zusammen, dass die kleinen Partikel eine größere Oberflächenenergie haben, die abgesättigt werden muss. Bei der *Digestive*-Reifung ist genau das Gegenteil der Wachstumsgrund.

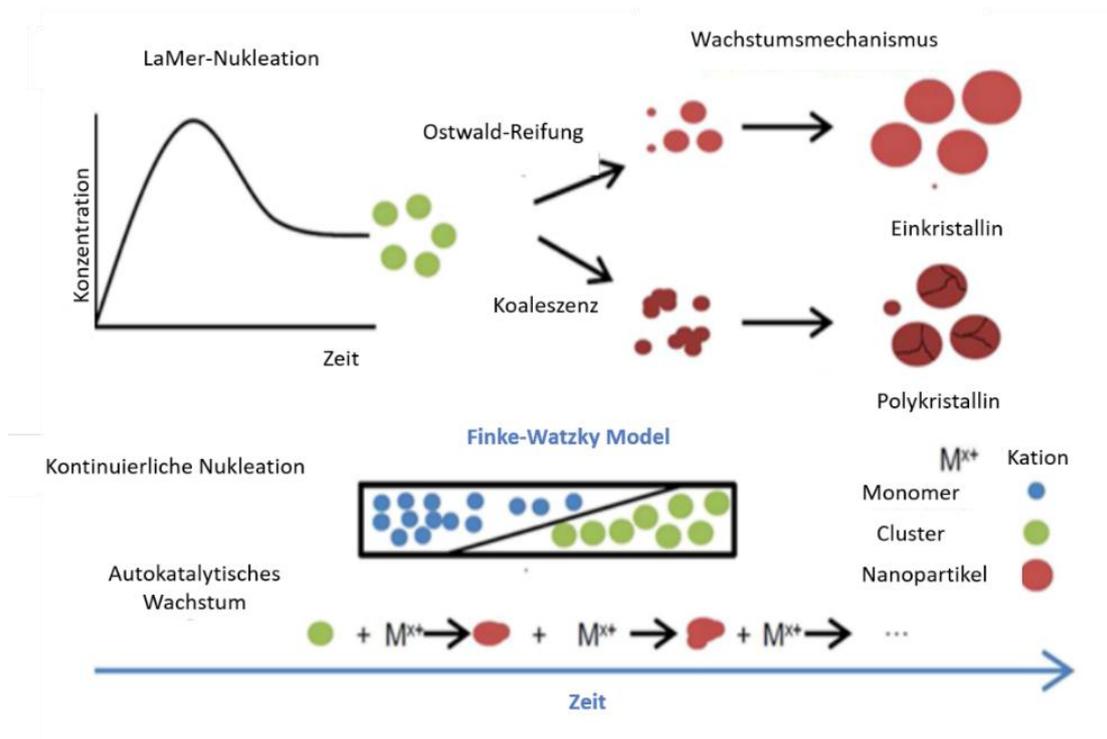
Wenn die Partikel etwa eine gleiche Größe aufweisen, ist das Wachstum durch Koaleszenz oder durch den orientierten Ansatz möglich. Bei Koaleszenz und dem orientierten Ansatz wird zwischen einem polykristallinen und einkristallinen Wachstumsprozess unterschieden. Bei Koaleszenz wachsen Zwillingstrukturen, in dem sich größere Partikel verschmelzen, wogegen bei dem orientierten Ansatz einkristallines Wachstum stattfindet, weil sich die Partikel bevorzugt an eine bestimmte Kristallausrichtung des anderen Partikels anbinden. Koaleszenz und die *Ostwald*-Reifung sind schematisch in Abbildung 7 dargestellt.



**Abbildung 7:** Schematische Darstellung von Koaleszenz und *Ostwald*-Reifung.<sup>[25]</sup>

Parallel zu den genannten Prozessen existiert eine weitere Theorie der Nukleation und des Partikelwachstums. Der *Finke-Watzky*-zwei-Schritt-Mechanismus beinhaltet zwei gleichzeitig ablaufende Prozesse einer kontinuierlich ablaufenden Nukleation und einer autokatalytischen Oberflächenreaktion, die nicht diffusionskontrolliert abläuft. Die autokatalytische Oberflächenreaktion impliziert ein Wachstum mit Beteiligung von Kationen, die sich an die Oberfläche des Keimes anbinden. Diese Theorie ist noch nicht explizit bewiesen, sie ist aber eine ganz gute Annahme für viele Systeme.

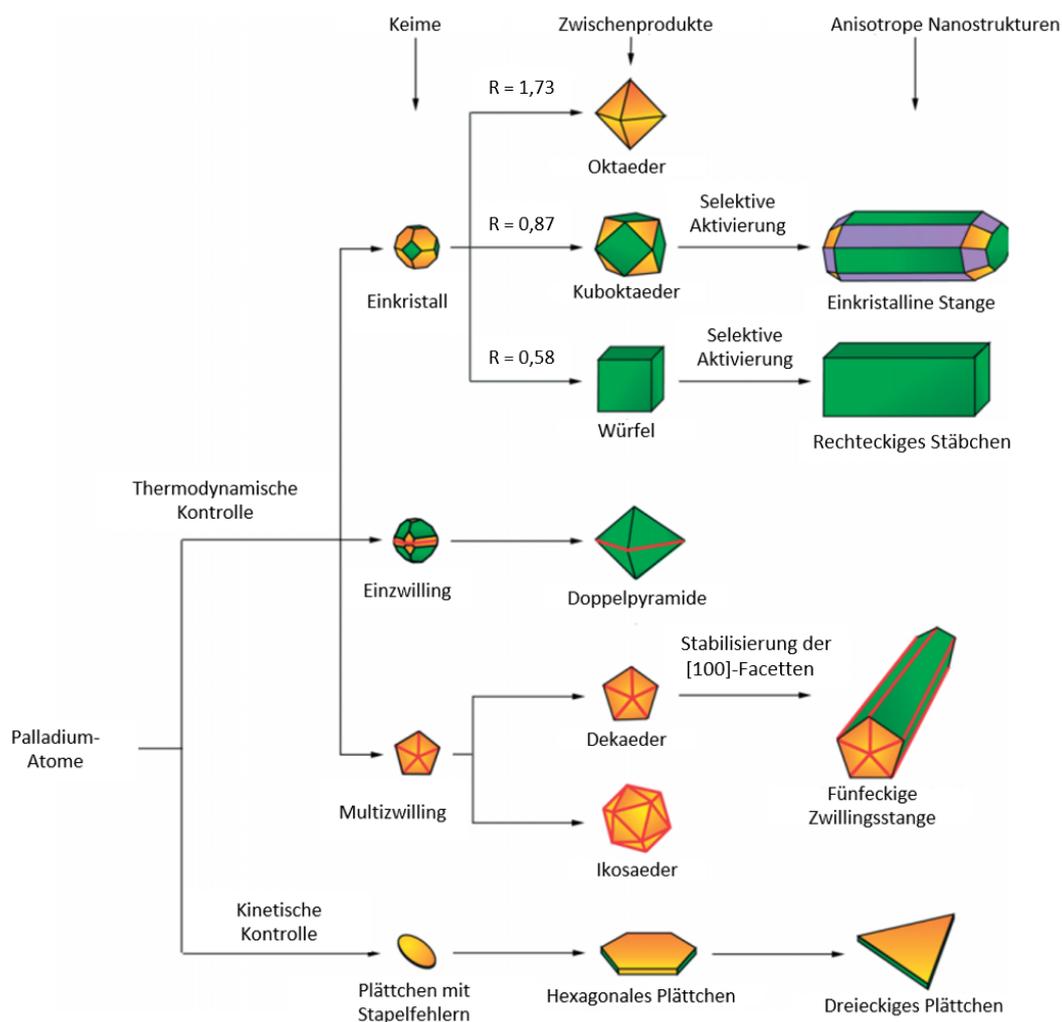
Intrapartikuläres Wachstum beschreibt einen Diffusionsprozess innerhalb des Partikels. Wenn die Oberflächenenergie des Partikels gleich der Energie der Lösung ist, dann gibt es keine Reaktion an der Oberfläche mehr. Die einzige Instabilität sind die Facettenenergien innerhalb des Partikels, die durch die intrapartikuläre Diffusion und Auflösen der energetisch ungünstigen Facetten ausgeglichen wird. Anhand von Gold- und Silbernanopartikel wurden die einzelnen Prozesse und ihre Bedeutung für die Ausbildung in der Literatur erläutert. Eine grobe Übersicht der Mechanismen ist in Abbildung 8 dargestellt. An der Entwicklung von Messmethoden, die in situ eine Wachstumsreaktion ausreichend aufgelöst darstellen können, wird zurzeit noch gearbeitet.<sup>[26]</sup>



**Abbildung 8:** Übersicht der Wachstumstheorien von Nanopartikeln.(in Anlehnung an <sup>[26]</sup>)

## 2.2. Ausbildung anisotroper Nanostrukturen

Anisotropes Wachstum von Palladium-Strukturen in einem flüssigen Medium wurde in der Arbeit von *Xiong et al.*<sup>[28]</sup> untersucht. In Abbildung 9 sind die möglichen Strukturen von Palladium-Nanopartikeln dargestellt. Die Kristallinität der gebildeten Palladium-Keime ist für die Formgebung der Nanostrukturen wichtig. Sie kann durch die Reduktionsrate des Präkursors beeinflusst werden. Bei einer hohen Reduktionsrate neigen die Keime zur Ausbildung einkristalliner Strukturen. Sofern die Reduktionsrate klein ist und die Reaktion langsam verläuft, bilden sich Keime mit Zwillingstrukturen aus (Siehe Abbildung 9, Thermodynamische Kontrolle). Die Reduktionsrate kann durch die Zugabe von Reduktionsmitteln reguliert werden.<sup>[29]</sup>



**Abbildung 9:** Ausbildung möglicher Strukturtypen im Fall von Palladium. (modifiziert nach [28])

Die Ausbildung der Zwillingstrukturen kann auf die energetische Differenz der Oberflächenenergie der Palladium-Kristallebenen der Clusterkristallstruktur zurückgeführt werden. Im

Falle von Pd mit einer *fcc*-Struktur ist die [111]-Ebene energetisch günstiger als die [100]-Facette. Bei einer langsam verlaufenden Reaktion sind beide Richtungen für das Wachstum des Keimes möglich, wodurch Zwillinge zustande kommen können.<sup>[28]</sup> Die Ausbildung von bestimmten Formen ist auch durch die Größe des Partikels limitiert. Je nach Anzahl der Atome im Keim ist eine Form thermodynamisch ungünstig und wächst zum Beispiel in eine andere Struktur um. Die Ausbildung von einkristallinen Stangen, rechteckigen Stäbchen sowie von Oktaedern aus einem einkristallinen Palladium-Keim bedarf einer zusätzlichen Manipulation der Energie der Kristallebenenreaktivität. Diese kann durch den Zusatz von sog. *Capping Agents* oder Fremdpartikeln erfolgen. Je nach dem an welche Kristallebenen sich die *Capping Agents* anbinden, verringern sie die Oberflächenenergie. Die Wahl des *Capping Agents* ist entscheidend für das Wachstumsverhältnis zwischen [111]- und [100]-Ebenen, welches in Abbildung 9 mit dem Wert R für Ratio dargestellt ist. Ein *Capping Agent*, der sich stärker an den [100]-Kristallebenen anbindet, führt dazu, dass im Fall von Palladium mit einer *fcc*-Kristallstruktur sich Würfel ausbilden. Diese können anschließend zu einem rechteckigen Stäbchen wachsen. Für gezielte Herstellung von Zwillingskeimen aus Palladium muss die Reaktion durch die Limitierung der Edukte verlangsamt werden und der Einfluss von Ätzprozessen durch zum Beispiel Sauerstoff in dem flüssigen Medium vermieden werden. Dadurch können hohe Ausbeuten an Zwillingsstrukturen erreicht werden.<sup>[28]</sup> Für die Ausbildung von Pd-Plättchen muss die Reduktionsrate drastisch verlangsamt werden und es sollen langkettige Reduktionsmittel verwendet werden. Die Oberflächenenergie wird dann durch Stapelfehler ausgeglichen und das Wachstum von Plättchen wird thermodynamisch begünstigt. Die letzte Methode wird auch kinetisch-kontrollierte Methode genannt.<sup>[28]</sup> Diese Modelle bieten eine gute Grundlage für das Verständnis von den Bildungsmechanismen von Nanostrukturen und ermöglichen eine grobe Vorstellung von den Syntheseparametern und von der Wahl der Edukte, die für eine bestimmte Nanostruktur ausgewählt werden könnten. Es wird darauf hingewiesen, dass für unterschiedliche Systeme und unterschiedliche Parameter die Ergebnisse sich stark unterscheiden können und somit eine genaue Vorhersage der Ausbildung von anisotropen Nanostrukturen für zum Beispiel andere Materialsysteme sehr schwierig ist. An Gold, Palladium, Silber und Platin wurde die Ausbildung anisotroper Nanostrukturen in der Literatur genau untersucht.<sup>[28,30]</sup>

## 2.3. Magnetismus der Nanopartikel

Wenn die Größe von Nanopartikeln einen kritischen Durchmesser unterschreitet, auf den noch in diesem Kapitel eingegangen wird, spricht man von eindomänigen Strukturen. Extrinsische Größen aus der Hysterese dieser Strukturen können durch die Manipulation der magnetischen Anisotropie gezielt verändert werden. Für die Beschreibung des Einflusses der magnetischen Anisotropie auf die magnetischen Eigenschaften dieser Strukturen kann das *Stoner-Wohlfarth-Modell* verwendet werden. Damit lassen sich Hystereseschleifen von ferromagnetischen, homogenen und isotropen Systemen berechnen, in welchen die Partikel miteinander nicht wechselwirken. Eindomänige Partikel sind so klein, dass die Austausch-Energie alle Spins des Partikels parallel halten kann. In diesem Fall ist die Austauschenergie unabhängig von der Stelle des Partikels. Es muss voraussetzbar sein, dass das Partikel groß genug ist, dass zeitabhängige thermische Effekte vernachlässigbar sind. Dann sind nur noch Anisotropieenergie und die *Zeemann-Energie* zu berücksichtigen. Die Gleichung für die Gesamtenergie  $E$  des magnetischen Systems lautet dann dem *Stoner-Wohlfarth-Modell* nach wie folgt:

$$E = K_u V \sin^2(\varphi - \theta) - \mu_0 M_s V H \cos(\varphi) \quad (2.3.1)$$

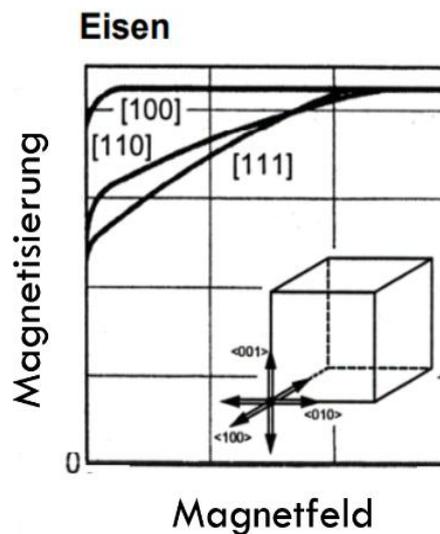
$V$  steht für das Volumen des Partikels,  $\mu_0$  ist die Magnetische Feldkonstante,  $M_s$  ist die Sättigungsmagnetisierung,  $H$  ist das angelegte magnetische Feld,  $K_u$  ist die magnetische Anisotropie des Partikels und  $\theta$  ist der Winkel zwischen der leichten Achse und dem angelegten magnetischen Feld. Der linke Term beschreibt die Anisotropieenergie und der rechte Term die *Zeemann-Energie* in Abhängigkeit von dem Winkel  $\varphi$ , der die Richtung des angelegten magnetischen Feldes darstellt.<sup>[31]</sup>

Bei Experimenten wird für Nanopartikel häufig eine effektive Anisotropie  $K_{eff}$  bestimmt, da die Partikel in der Regel zum Beispiel nicht gleichgroß sind. Die effektive Anisotropiekonstante setzt sich aus magnetokristalliner Anisotropie  $K_{mc}$ , der Formanisotropie  $K_{dem}$ , magnetoelastischer Anisotropie  $K_{mel}$  und Oberflächenanisotropie  $K_s$  zusammen. Folgende Beziehung wird angegeben:<sup>[32]</sup>

$$K_{eff} = K_{mc} + K_{dem} + K_{mel} + K_s \quad (2.3.2)$$

Die magnetokristalline Anisotropie  $K_{mc}$  beschreibt die Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit in verschiedenen kristallographischen Richtungen. Die Spin-Bahn-Kopplung, die über die Spins der Bahnmomente verursacht wird, ist für diese Abhängigkeit verantwortlich. Auf diese Weise wird der Überlapp der Orbitalwellenfunktionen der benachbarten Atome verändert.<sup>[33]</sup> Diese Wechselwirkung wird sehr stark von der Symmetrie und Anordnung der benachbarten Atome

beeinflusst.<sup>[34]</sup> Die Anisotropieenergien sind klein im Vergleich zu der Gesamtenergie des Volumenkristalls, trotzdem beeinflussen sie die Magnetisierungsrichtung. Es wird zwischen einer schweren und einer leichten Magnetisierungsachse unterschieden. Die Verlustenergie, die bei der Ummagnetisierung eines Ferromagneten entsteht, ist die Fläche, die von der Hysteresekurve mit den Koordinatenachsen eingeschlossen wird. Bei der leichten Magnetisierungsachse ist die Verlustenergie für die Ummagnetisierung des Materials geringer.<sup>[35]</sup> In Abbildung 10 ist der Verlauf einer möglichen kristallrichtungsabhängigen Magnetisierung für einen kubischen Kristall dargestellt.



**Abbildung 10:** Magnetokristalline Anisotropie am Beispiel von Eisen. (In Anlehnung an <sup>[36]</sup>)

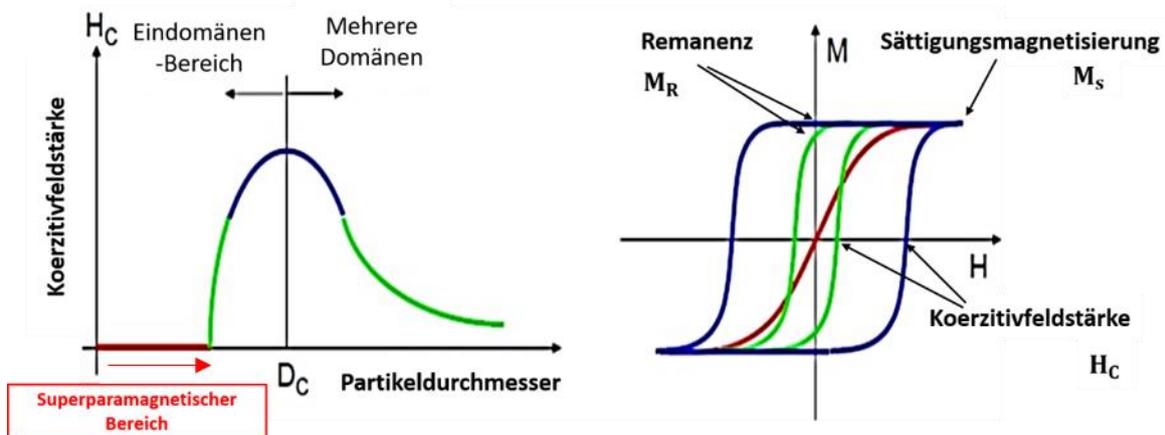
Die leichte Richtung ist im Fall von Eisen die [100]-Richtung und die schwere ist die [111]-Richtung. Die mathematische Beschreibung der Kristallanisotropie erfolgt mit Kristallanisotropiekonstanten  $K_i$ . Sie verknüpfen die Kristallanisotropieenergiedichte  $K_{mc}$  mit der Geometrie des Kristallgitters. Die Konstante  $K_1$  ist für nahezu alle Stoffe bekannt, während über andere Konstanten weniger Informationen vorliegen. Trotzdem ist die Information über das Vorzeichen der  $K_1$ -Konstante ausreichend, um sagen zu können, welche Kristallrichtung die Leichte ist.<sup>[37]</sup> Die  $K_1$ - und  $K_2$ -Konstanten für Cobalt und Nickel sind im Anhang in Tabelle 16 aufgeführt.

Bei stark-anisotropen Nanostrukturen wie zum Beispiel Nanostäbchen ist die Formanisotropie  $K_{dem}$  größer als die magnetokristalline Anisotropie  $K_{mc}$ . Der Grund für die Formanisotropie ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der magnetischen Momente. Sie ist die Summe von allen Dipolen des Partikels. Die Wechselwirkung erzeugt ein entgegengesetztes magnetisches Feld, welches dazu führen kann, dass die leichte Richtung der Magnetisierung sehr stark durch die

Form bestimmt wird.<sup>[32]</sup> Im Falle von Stäbchen wie in der Arbeit von *Cordente et al.*<sup>[38]</sup> berichtet wird, kann die effektive Anisotropiekonstante um eine Größenordnung größer als die magnetokristalline Anisotropiekonstante des Volumenmaterials sein. Am Beispiel von Nickelnanostäbchen wurde gezeigt, dass die effektive Anisotropie von Ni-Stäbchen mit einer Länge von 14 nm und einer Breite von 4 nm  $14 \cdot 10^4 \frac{J}{m^3}$  und des Volumenmaterials  $7 \cdot 10^4 \frac{J}{m^3}$  bei 2 K betragen.<sup>[38]</sup>

Magnetoelastische Anisotropie  $K_{mel}$  beruht wie die magnetokristalline Anisotropie auf der Spin-Bahn-Kopplung. Sie ist die Folge der Verzerrung des Kristallgitters und wird in der Literatur selten berücksichtigt, da man genaue Angaben zu der Fehlanpassung an der Grenzfläche zweier Kristalle benötigt. Bereits bei einer kleinen Gitterfehlanpassung kann die magnetoelastische Anisotropie die magnetokristalline Anisotropie übersteigen.<sup>[32]</sup>

Die Oberflächenanisotropie ist auch eine Folge der Spin-Bahn-Kopplung. Durch den Symmetriebruch an der Oberfläche verändern sich die magnetischen Eigenschaften. Da Nanopartikel ein großes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis haben, ist dieser Energiebetrag für Nanomaterialien wichtig. Er kann den sogenannten Superparamagnetismus der Nanostrukturen, auf den noch eingegangen wird, beeinflussen.<sup>[32]</sup>



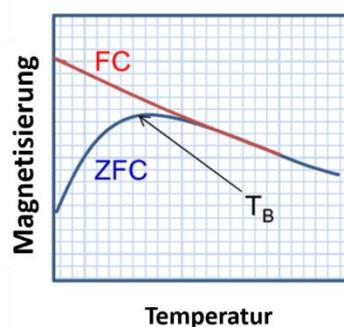
**Abbildung 11:** Koerzitivfeldstärke in Abhängigkeit der Größe der Nanostruktur (links), Zuordnung der Hystereseform den einzelnen Bereichen nach Farbe (rechts). (In Anlehnung an <sup>[39]</sup>)

Die magnetischen Eigenschaften sind von der Größe der magnetischen Materialien abhängig. Wenn das Partikel sehr klein ist, wird der thermische Einfluss auf das Partikel so groß, dass beim Abschalten des Feldes keine Magnetisierung des Materials mehr vorliegt, dieser Zustand wird superparamagnetische Zustand genannt. In dem superparamagnetischen Bereich weist die Hysteresekurve keine Remanenz oder Koerzitivfeldstärke auf. Im Fall von einem uniaxialen

System existieren zwei Ausrichtungen des Systems, die eine leichte Magnetisierungsrichtung ausbilden. Bei superparamagnetischen Nanostrukturen ist die Energiebarriere zwischen den beiden Ausrichtungen im Vergleich zu der thermischen Energie zu klein, wodurch die magnetischen Momente zwischen den beiden Richtungen fluktuieren. Die kritische Fluktuation oder die kritische Sprungrate ist von der zeitlichen Auflösung des Messgerätes abhängig und beträgt beispielsweise bei der ferromagnetischen Resonanz etwa  $10^{-10}$  s und im Fall der Foner-Magnetometrie 1 s.<sup>[32]</sup> Bis zum kritischen Durchmesser  $D_c$  des Partikels ist nur eine Domäne vorhanden, bei dem kritischen Durchmesser weist die Koerzitivfeldstärke ein Maximum. Der kritische Durchmesser der Partikel hängt vom Materialsystem und von der Struktur ab.<sup>[40,41]</sup> Für  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel zum Beispiel nimmt  $D_c$  einen Wert von 128 nm an und für  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel liegt  $D_c$  bei 166 nm.<sup>[41]</sup> Ab dem kritischen Durchmesser ist die Ausbildung von Domänen bevorzugt, um die Gesamtenergie des Systems zu minimieren. Je größer das Partikel wird, desto größer wird die Streuenergie, die durch weitere Ausbildung von Domänen ausgeglichen wird.<sup>[42]</sup>

Der Superparamagnetismus ist temperaturabhängig. Er tritt unterhalb der Curie-Temperatur und oberhalb einer sogenannten *Blocking*-Temperatur auf. Für die Ermittlung der *Blocking*-Temperatur werden zwei Kurven aufgenommen. Eine Kurve heißt *Zero-Field-Cooling*-Kurve (ZFC). Sie stellt die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung nach dem Einfrieren ohne Anlegen eines Feldes dar. Bei der zweiten Kurve handelt es sich um eine *Field-Cooling*-Kurve (FC). Sie beschreibt eine feldinduzierte temperaturabhängige Messung der Magnetisierung.

Die *Blocking*-Temperatur äußert sich in der ZFC-Kurve in Form eines Maximums, bei welchem sich die FC- und ZFC-Kurven trennen. Ein Beispiel ist in der Abbildung 12 dargestellt.



**Abbildung 12:** *Blocking*-Temperatur in einer schematischen Darstellung. (modifiziert nach <sup>[43]</sup>)

Es ist wichtig zu beachten, dass sich zum Beispiel die materialspezifische *Néel*-Übergangstemperatur in einem vergleichbaren Maximum bei der ZFC-Messung äußert.<sup>[44]</sup> Die eigentliche

*Néel*-Temperatur ist definiert durch das Maximum in der  $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$ -gegen- $T$ -Kurve.<sup>[45]</sup> Die *Blocking*-Temperatur  $T_B$  kann mit dem *Sharrock*-Modell ermittelt werden. Die *Sharrock*-Beziehung entstammt der Magnetisierungsdynamik von Nanostrukturen und ist folglich nur für Strukturen mit einer magnetischen Domäne gültig. Folgende Gleichung wird angegeben:<sup>[46]</sup>

$$H_c(T) = H_{c_0} \left( 1 - \left( \frac{T}{T_B} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \quad (2.3.3)$$

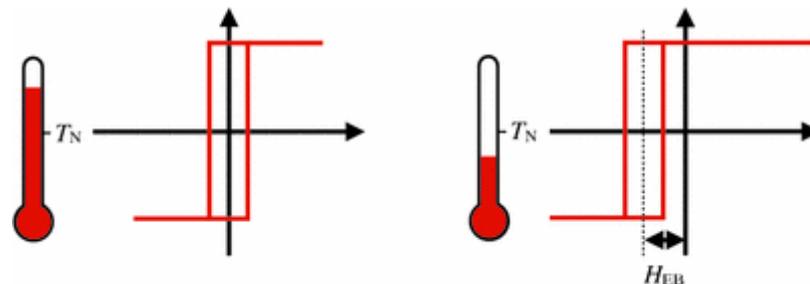
$H_c$  ist die Koerzitivfeldstärke und  $H_{c_0}$  ist die Koerzitivfeldstärke bei 0 Kelvin.  $T$  ist die eingestellte Temperatur. Über die Beziehung (2.3.4) kann die effektive Anisotropie ermittelt werden.<sup>[47]</sup>

$$\beta k_B T \approx K_{eff} V \quad (2.3.4)$$

$V$  steht für das Volumen der Partikel,  $k_B$  für die Boltzmann-Konstante und  $\beta$  setzt sich zusammen aus dem natürlichen Logarithmus von dem Quotienten aus der Zeit  $t_n$ , die thermische Fluktuation der Nanopartikel beschreibt, und der kritischen Sprungzeit  $t_0$ .<sup>[48]</sup>

$$\beta = \ln \left( \frac{t_n}{t_0} \right) \quad (2.3.5)$$

Bei Schichtstrukturen und Core-Shell-Nanostrukturen kann zusätzlich der *Exchange Bias*-Effekt auftreten. Bei diesem Effekt handelt es sich um eine Austauschkopplung zwischen einem ferromagnetischen (FM) und antiferromagnetischen (AFM) Material.

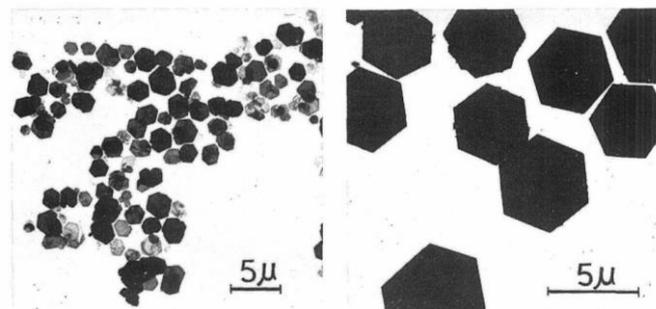


**Abbildung 13:** *Exchange Bias*-Effekt, links Hysteresis ohne Kopplung, rechts mit Kopplung ( $T_N$  ist die *Néel*-Temperatur der AFM-Schicht).<sup>[49]</sup>

Diese Kopplung führt zu einer unsymmetrischen Verschiebung der Koerzitivfeldstärke um eine Feldstärke  $H_{EB}$  (siehe Abbildung 13).<sup>[50]</sup>

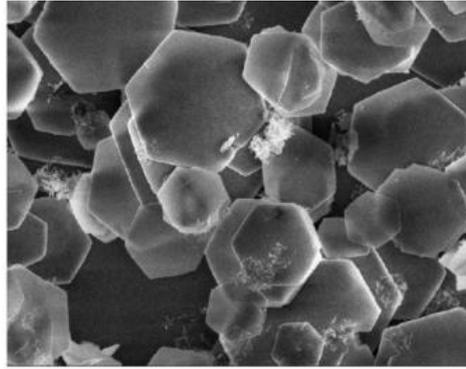
## 2.4. Cobalt-Nickel-Nanoplättchen

Die CoNi-Nanoplättchen werden in dieser Arbeit über die Hydroxidphase von  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  und  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  hergestellt. Da diese Phase auch die formgebende Phase für die weiteren Produkte ist, sollte ihre Synthese genauer untersucht werden. Deswegen werden einige Synthesen im Folgenden vorgestellt.  $\text{Co(OH)}_2$  wird durch Zugabe von einer Base zu einer Cobaltsalzlösung hergestellt.<sup>[51]</sup> In der Arbeit von *Miyamoto*<sup>[52]</sup> von 1966 wurden hexagonale Plättchen aus  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  und  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  hergestellt. Für die Synthese wurden  $\text{CoCl}_2$  oder  $\text{NiCl}_2$  in Wasser gelöst und mit einer NaOH-Lösung bei Raumtemperatur vermischt. Bei der Synthese von der  $\beta\text{-Co(OH)}_2$ -Phase wurde unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet, um die Oxidation von Co(II) zu Co(III) zu verhindern. Die Lösung wurde anschließend auf 250 °C erhitzt. Bei der Synthese von  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  wurde nach dem Mischprozess die Lösung ohne Inertgasatmosphäre einer Temperatur von 250°C ausgesetzt. Die Partikel beider Produkte hatten eine Seitenlänge von einigen Mikrometern und waren den Ergebnissen der Röntgenbeugung nach kristall.<sup>[52]</sup> Die Abbildung 14 zeigt die Größe und Form der hergestellten hexagonalen Plättchen aus den Ergebnissen der Elektronenmikrographie.



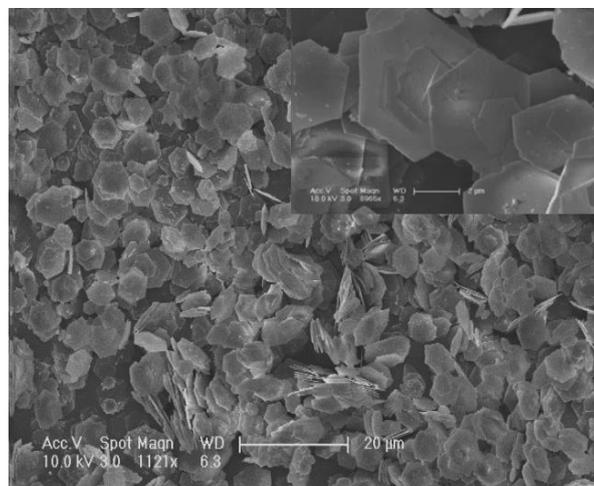
**Abbildung 14:** Hexagone, links  $\text{Ni(OH)}_2$  und rechts  $\beta\text{-Co(OH)}_2$ .<sup>[52]</sup>

In der Arbeit von *Hunt et al.*<sup>[53]</sup> wurden  $\text{CoCl}_2$  und Hexamethyltetramin in Wasser und Ethanol gelöst. Diese Lösung wurde anschließend eine Stunde auf 90 °C geheizt. Danach wurde das Produkt filtriert und mit Wasser und mit Ethanol gewaschen. Die hexagonalen Plättchen hatten eine mittlere Größe von einigen Mikrometern. Die Abbildung 15 zeigt REM-Bilder der beschriebenen Hexagone.<sup>[53]</sup>



**Abbildung 15:**  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>-Hexagons. <sup>[53]</sup>

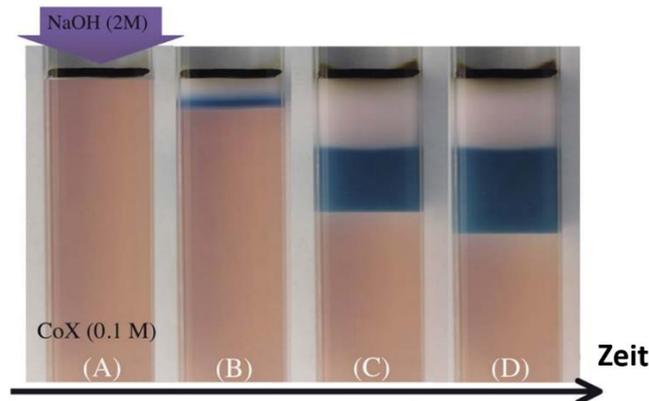
Eine formselektive Synthese wird von der Arbeit von *Hu et al.*<sup>[54]</sup> vorgestellt. In der Ergänzung zu der Veröffentlichung wird eine Synthese von Plättchen aus Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> über ein Zwischenprodukt der formgebenden  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>-Phase beschrieben. Für die Synthese der  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>-Phase wurde eine Lösung von Oleylamin in EtOH zu einer wässrigen Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung getropft. Danach wurde die Suspension solvothermal behandelt. Die Kontrolle der Größe der Partikel konnte über die Dauer des Heizens in dem Ofen reguliert werden. Die Hexagone sind in der Abbildung 16 dargestellt. Ihre Dicke beträgt etwa 50 bis 100 nm und die Kantenlänge etwa 3  $\mu$ m.<sup>[54]</sup>



**Abbildung 16:**  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>-Plättchen <sup>[54]</sup>

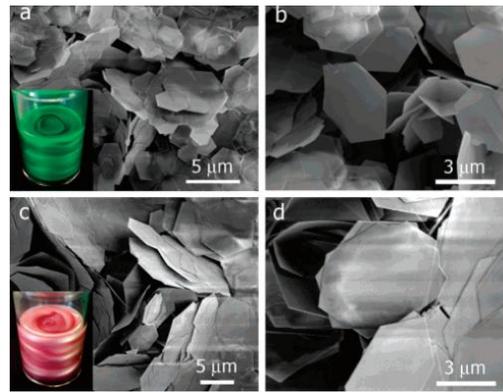
Die Ausbildung von  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>-Nanoplättchen wurde im Detail in der Arbeit von *Rahbani et al.*<sup>[55]</sup> untersucht. Dafür wurden CoCl<sub>2</sub>, CoBr<sub>2</sub> und CoSO<sub>4</sub> als Präkursor und NaOH als Base verwendet. Es wurde festgestellt, dass die Reaktion polymorph abläuft. Es bilden sich zuerst  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub>-Keime, die sich durch *Ostwald*-Reifung in die  $\beta$ -Phase umorganisieren. Diese Tatsache wurde durch Fluoreszenzspektroskopie festgestellt, in dem die Keime mit dem Marker Rho-

damit 6G versehen worden sind, und somit die Dynamik der Transformation der Phasen beobachtet werden konnte. Anschließend konnten *Rahbani et al.*<sup>[55]</sup> die Aktivierungsenergien für den Phasenübergang berechnen. Die Grenzflächenreaktion ist in Abbildung 17 dargestellt. Der Phasenübergang zwischen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen wird als komplex gesehen, da er von der Temperatur, der Schichtstapelung, der Hydroxidionenkonzentration, der anfänglichen Cobaltsalzkonzentration und der interkalierten Anionennatur abhängt.<sup>[55]</sup>



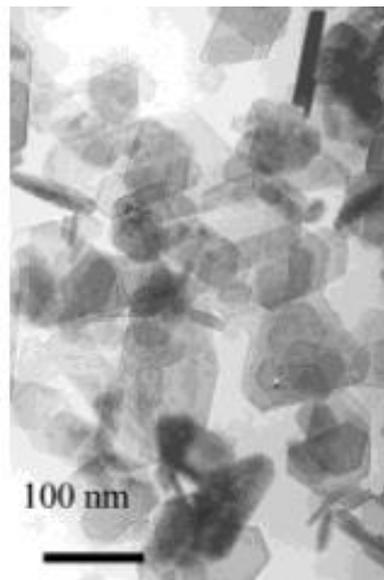
**Abbildung 17:** Grenzflächenreaktion von  $\text{Co(OH)}_2$  in Abhängigkeit von der Zeit. (Die blaue Dispersion beinhaltet die  $\alpha$ -Phase-Plättchen und die pinke Dispersion die  $\beta$ -Phase-Plättchen, ganz unten in der Dispersion befindet sich der Präkursor und oben die Natronlauge).<sup>[55]</sup>

In der Publikation von *Liu et al.*<sup>[56]</sup> wurde eine selektive Synthese von  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Co(OH)}_2$ -Hexagonen vorgestellt. Der Unterschied in der  $\alpha$ - $\text{Co(OH)}_2$ -Synthese zu der  $\beta$ - $\text{Co(OH)}_2$ -Synthese lag bei ihrer Synthese in der Zugabe von NaCl und einer höheren Konzentration des Cobaltpräkursors. In der Abbildung 18 sind die Partikel dargestellt.



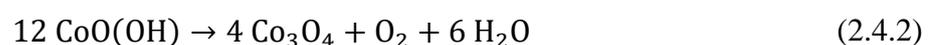
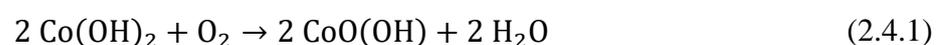
**Abbildung 18:** a) ,b)  $\alpha$ -  $\text{Co(OH)}_2$ -Plättchen, c) und d)  $\beta$ -  $\text{Co(OH)}_2$ -Plättchen.<sup>[56]</sup>

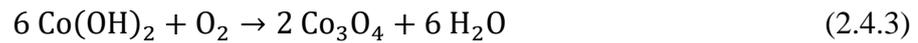
In der Arbeit von *Liang et al.*<sup>[57]</sup> wurden für die Synthese von  $\beta$ - $\text{Ni(OH)}_2$ -Plättchen  $\text{Ni(CH}_3\text{COO)}_2$  in Wasser gelöst und Ammoniaklösung wurde unter Rühren der Präkursor-Lösung zugetropft. Die Lösung wurde abschließend in einem Autoklav bei  $200^\circ\text{C}$  geheizt. Die hergestellten Nanoplättchen aus  $\beta$ - $\text{Ni(OH)}_2$  sind in Abbildung 19 dargestellt.



**Abbildung 19:**  $\beta$ - $\text{Ni(OH)}_2$ -Plättchen.<sup>[57]</sup>

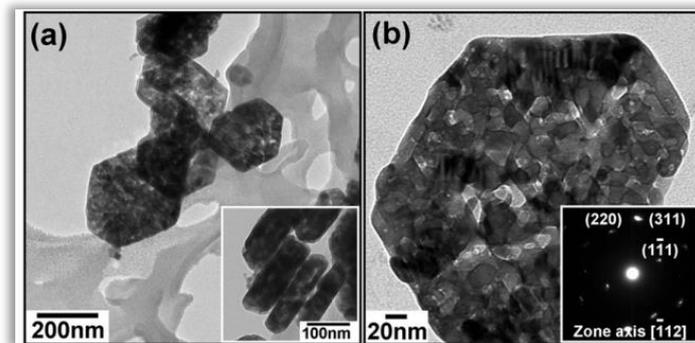
Im Folgenden wird auf die Synthese der  $\text{CoO}$ -Plättchen aus  $\text{Co(OH)}_2$ -Plättchen eingegangen. Vorerst wird die thermische Zersetzung von  $\text{Co(OH)}_2$ -Plättchen zu Cobalt-Oxiden beschrieben. In der Arbeit von *Yang et al.*<sup>[58]</sup> wurde das Thema der thermischen Zersetzung von  $\text{Co(OH)}_2$  zu  $\text{CoO(OH)}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und zu  $\text{CoO}$  aufgegriffen. Die aufgestellten Reaktionsgleichungen lauten dafür:





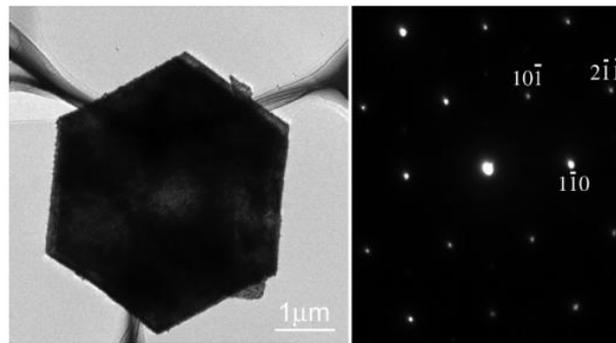
Aus den thermografischen Messung aus der Arbeit von *Yang et al.*<sup>[58]</sup> wurde thermische Zersetzung von  $\text{Co(OH)}_2$  und  $\text{CoO(OH)}$  von Plättchen im Vergleich zu einander untersucht. Die Zersetzung von  $\text{Co(OH)}_2$  nach Gleichung (2.4.3) wurde unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bei 130 °C beobachtet. Wogegen die Dekomposition von  $\text{CoO(OH)}$  erst bei 252 °C erfolgt ist (Gleichung (2.4.2)). Die nächste Zersetzung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  zu  $\text{CoO}$  nach Gleichung (2.4.4) wurde bei 790 °C bzw. bei 800 °C beobachtet.

Die Reduktion der  $\beta\text{-Co(OH)}_2$ -Plättchen und die Analyse der Struktur von Cobaltoxid-Plättchen wurde zum Beispiel in der Arbeit von *Ma et al.*<sup>[59]</sup> für  $\text{CoO}$  und von *Su et al.*<sup>[60]</sup> für  $\text{Co}_3\text{O}_4$  analysiert. Es ergaben sich kristalline und poröse Oxid-Nanoplättchen. In der Arbeit von *Sue et al.*<sup>[60]</sup> wurden die  $\beta$ -Cobalhydroxid-Plättchen in einem Ofen an der Luft bei 400°C getempert. Die  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Plättchen sind in der Abbildung 20 zu sehen.



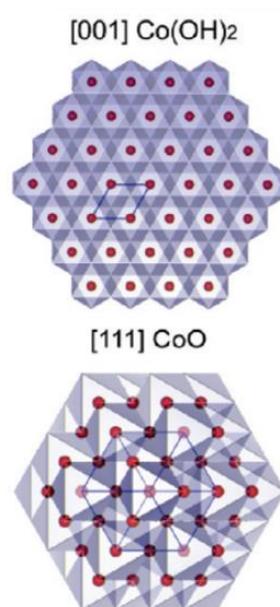
**Abbildung 20:**  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Plättchen durch Kalzinierung von  $\beta\text{-Co(OH)}_2$ -Plättchen, a) geringe Auflösung, b) hohe Auflösung.<sup>[60]</sup>

Die Kristallinität wird mit der Ähnlichkeit der atomaren Anordnung der  $[001]\text{-}\beta\text{-Co(OH)}_2$ -Kristallebene mit der  $[111]$ -Kristallebene von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  erklärt. Der Unterschied beträgt laut Berechnungen von *Su et al.*<sup>[60]</sup> nur 2 %. Dadurch soll der Prozess der Monokristallisierung bevorzugt sein. Die Porosität ist das Produkt der thermischen Zersetzung von  $\beta$ -Cobalhydroxid. Die Ausbildung von  $\text{CoO}$ -Plättchen wurden in der Arbeit von *Ma et al.*<sup>[59]</sup> untersucht.  $\beta\text{-Co(OH)}_2$ -Plättchen wurden unter Vakuum bei 600°C geheizt. Die erzeugten Plättchen sind in der Abbildung 21 abgebildet.



**Abbildung 21:** CoO-Plättchen, links TEM-Aufnahme, rechts FFT der TEM-Aufnahme.<sup>[59]</sup>

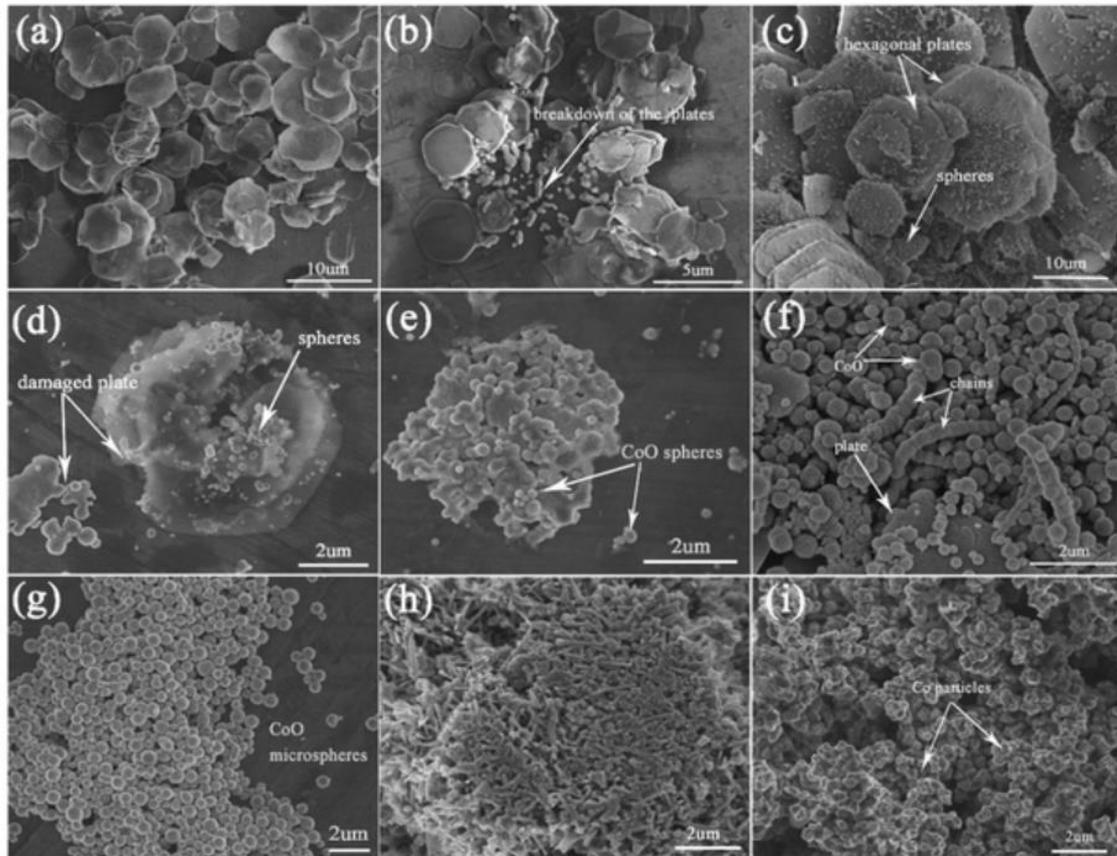
Auch hier wird die Kristallinität der CoO-Plättchen auf die Ähnlichkeit der Anordnung und der Koordination der Metallatome in den Kristallstrukturen von  $\text{Co}(\text{OH})_2$  und  $\text{CoO}$  zurückgeführt. Die Abbildung 22 stellt schematisch die Ähnlichkeit der beiden Strukturtypen dar.



**Abbildung 22:** Ähnlichkeiten der [001]-Kristallebene von  $\text{Co}(\text{OH})_2$  und der [111]-Kristallebene von  $\text{CoO}$ .<sup>[59]</sup>

In einer anderen Arbeit von *Ma, Liu et al.*<sup>[61]</sup> wurden  $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Plättchen in einer hydrothermischen Reaktion zu formlosen *fcc*-Cobalt-Partikel verarbeitet. In ihrer Reaktion wurde Cobaltacetat in Wasser und Ethylenglycol in einem Autoklav auf  $200^\circ\text{C}$  geheizt. Die Dauer des Heizens hatte einen starken Einfluss auf das Endergebnis. Bei einer Dauer von acht Stunden sind Nanokugeln aus  $\text{CoO}$  synthetisiert worden, die durch *Ostwald*-Reifung auf Kosten der Hydro-

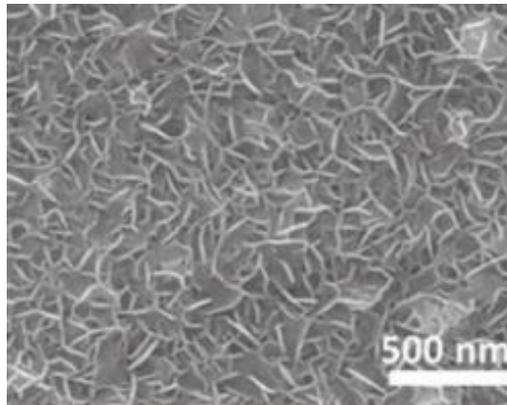
xidphase entstanden sein sollen. Es wird darauf hingewiesen, dass es unklar ist, wie die metallische Phase aus dem Zwischenprodukt der kugelförmigen Partikel aus CoO gebildet wurde. Die Morphologie der Partikel ist in Abhängigkeit von der Synthesedauer in der Abbildung 23 zu sehen.



**Abbildung 23:** Cobaltdioxidplättchen, die zu CoO-Nanokugeln und anschließend zu *fcc*-Nanopartikel zerfallen, (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d,e) 6 h, (f) 7 h, (g) 8 h, (h)14 h und (i) 18 h.<sup>[61]</sup>

In der Arbeit von *Feng et al.*<sup>[62]</sup> wurden durch eine hydrothermale Reduktion unter Formerhalt *fcc*-Cobalt-Nickel-Plättchen hergestellt. Ausgehend davon wurden  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ -Plättchen in einer typischen Reaktion auf einer Nickel-Elektrode hergestellt. Dafür wurden Cobalt- und Nickel-Salze in einer wässrigen Lösung gelöst und mit Hexamethyltetramin versetzt und erhitzt. Danach wurde die Elektrode mit den Partikeln in einer basischen Ethylenglycol-Lösung zur metallischen Phase reduziert. Die Zusammensetzung wurde zwischen Cobalt und Nickel variiert. Es konnte festgestellt werden, dass für die Co-Konzentrationen von über 50 % keine Erhaltung der Plättchenform möglich war. Für die Zusammensetzungen zwischen  $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$

und Ni sind metallische Plättchen entstanden. Demnach sind Plättchen in dem Bereich entstanden, in dem keine *hcp*-Phase von Cobalt hergestellt werden kann (siehe Abbildung 81, Anhang, Phasendiagramm). Die hergestellten Plättchen sind in Abbildung 24 dargestellt.

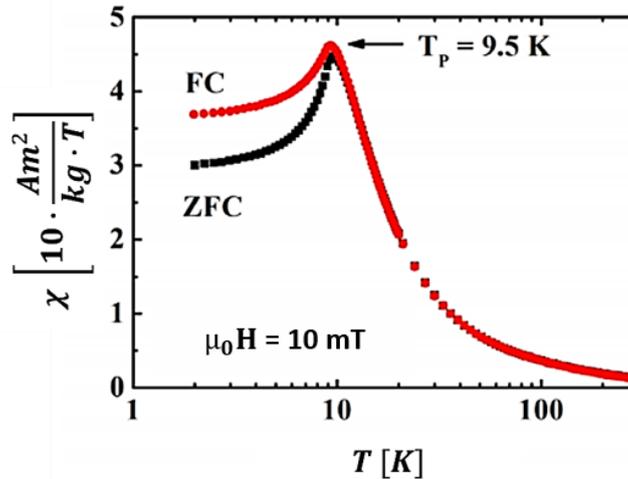


**Abbildung 24:** *fcc*-Co<sub>0,4</sub>Ni<sub>0,6</sub>-Plättchen auf einer Nickel-Elektrode.<sup>[62]</sup>

Die Dicke der Plättchen war kleiner als 3,5 nm und die Seitenlänge kann aus den Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen aus der Arbeit von *Feng et al.*<sup>[62]</sup> auf 200 bis 300 nm abgeschätzt werden. Genauso wie bei Cobaltoxiden ist womöglich die Ähnlichkeit der kubischen Struktur von [111]-Cobalt-Nickel und der hexagonalen Struktur von Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> der Ausrichtung [001] der Grund für die Monokristallisierung. Die Strukturdaten der Cobalt-Nickel-Verbindungen sind in Tabelle 9 und in

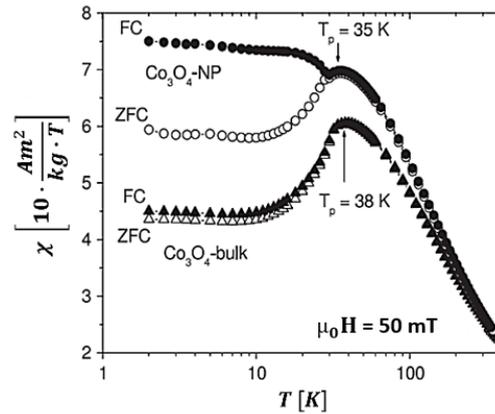
Tabelle 10 im Anhang zum Vergleich gelistet. Im Folgenden werden die magnetischen Eigenschaften der genannten Verbindungen beschrieben.

Die magnetischen Eigenschaften von  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> und  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> sind besonders interessant, da durch die graphenähnliche Struktur der Stoff metamagnetisch ist. Der Metamagnetismus kommt dadurch zustande, dass die magnetischen Momente in der Ebene miteinander ferromagnetisch koppeln und die einzelnen Ebenen untereinander antiferromagnetisch. Die Änderung des magnetischen Verhaltens kann durch ein magnetisches Feld hervorgerufen werden. Im Normalfall sind  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> und  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> antiferromagnetisch.<sup>[53]</sup>



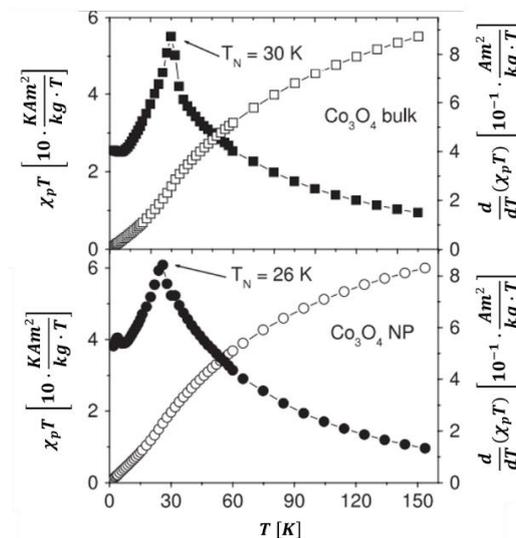
**Abbildung 25:** ZFC- und FC-Kurven von  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>-Plättchen, Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur. ( modifiziert nach <sup>[63]</sup>)

Die *Néel*-Temperatur des  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> des Volumenmaterials liegt bei etwa 11,6 K und bei kleiner werdenden Kristallitgröße kann sie auf unter 9 K absinken.<sup>[63]</sup> Durch die Auftragung sowohl der Suszeptibilität als auch der Magnetisierung gegen die Temperatur kann eine *Néel*-Übergangstemperatur ermittelt werden, die nur wenige Prozent höher als die eigentliche *Néel*-Temperatur liegt.<sup>[45]</sup> Die *Néel*-Übergangstemperatur ist in der Abbildung 25 mit dem Index *p* versehen. Die ZFC und FC-Kurven sind bei Nanoplättchen aus  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> trennen sich nach dem Maximum bei tiefen Temperaturen, diese Beobachtung wird auf Größeneffekte zurückgeführt, da die gemessenen Plättchen eine Dicke von etwa 30 nm und Seitenlängen von 100 bis 200 nm aufwiesen.<sup>[63]</sup>



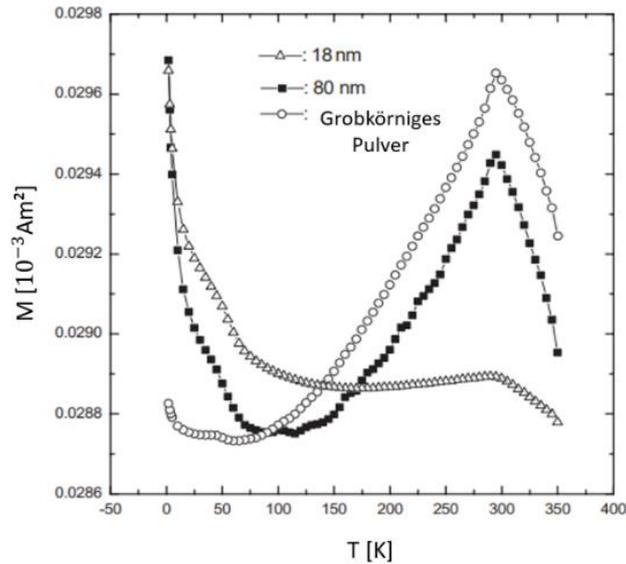
**Abbildung 26:** ZFC- und FC-Kurven für Nanopartikel und Volumenmaterial aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . (Modifiziert nach <sup>[45]</sup>)

Es wurden keine Publikation zu FC- und ZFC-Messungen an  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Plättchen gefunden. Doch eine Arbeit über den Vergleich zwischen dem Volumenmaterial aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und Nanopartikel wurde von *Dutta et al.*<sup>[45]</sup> durchgeführt. Die gemessenen ZFC- und FC-Kurven sind in der Abbildung 26 dargestellt. Zu erkennen ist, dass die ZFC- und FC-Kurven sich bei dem Volumenmaterial fast kaum unterscheiden und bei Nanostrukturen sich die Kurven vor dem Maximum trennen. Die Néel-Temperaturen der analysierten Strukturen sind in der Abbildung 27 in der Auftragung von  $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$  gegen  $T$  gezeigt.



**Abbildung 27:** Nanopartikel und Volumenmaterial aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Néel-Temperatur. (Modifiziert nach <sup>[45]</sup>)

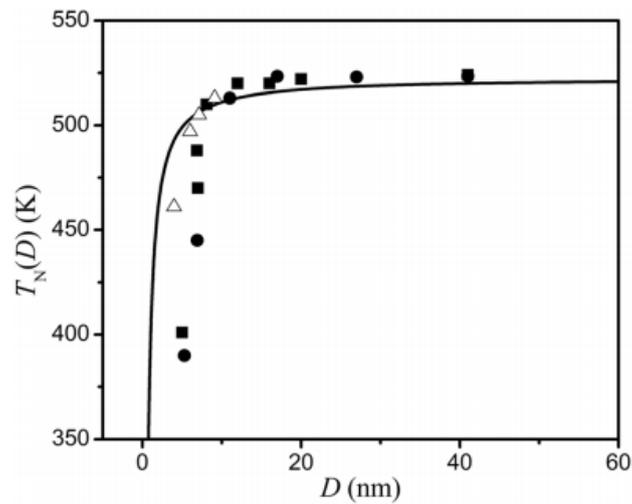
Die Néel-Temperatur liegt hierbei für Nanopartikel aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mit einer Kristallitgröße von etwa 17 nm bei 26 K und die Néel-Temperatur von 1-2  $\mu\text{m}$  großen Strukturen etwa bei 30 K.<sup>[45]</sup>



**Abbildung 28:** FC-Kurve bei 1 T aufgenommen an CoO. (modifiziert nach <sup>[64]</sup>)

CoO hat eine höhere *Néel*-Temperatur von 298 K. Die Messung einer FC-Kurve bei 1 T an CoO-Partikel ist in der Abbildung 28 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Peak bei 298 K, der die *Néel*-Übergangstemperatur darstellt, sich in Abhängigkeit von der Größe der Partikel zwischen Volumenmaterial und Strukturen mit der Größe von 18 nm nicht verschiebt.<sup>[64]</sup>

NiO hat eine *Néel*-Temperatur von 523 K. Bei Nanostrukturen der Größe von 20 bis 60 nm lag die *Néel*-Temperatur bei 480 K. Bei Strukturen der Größe von 16 nm lag sie bei 30 K. In amorphen NiO kann die *Néel*-Temperatur sogar von 523 K bis auf 3,5 K absinken.<sup>[65]</sup> Wie bereits erwähnt, hängt die *Néel*-Temperatur von der Kristallitgröße ab. In der Arbeit von *Pan et al.*<sup>[66]</sup> wurde die *Néel*-Temperatur von NiO in Abhängigkeit von der Größe der Partikel analysiert. Die Größenabhängigkeit ist in der Abbildung 29 abgebildet. Sie zeigt, dass die Temperatur für NiO etwa ab unter 18 nm merklich abnimmt.<sup>[66]</sup> In vergleichlicher Weise steigt die *Blocking*-Temperatur bei NiO ab etwa 5 nm bis 26 nm von 50 K auf etwa 200 K an.<sup>[67]</sup> Ein Vergleichbares Verhalten ist für alle Nanostrukturen zu erwarten.

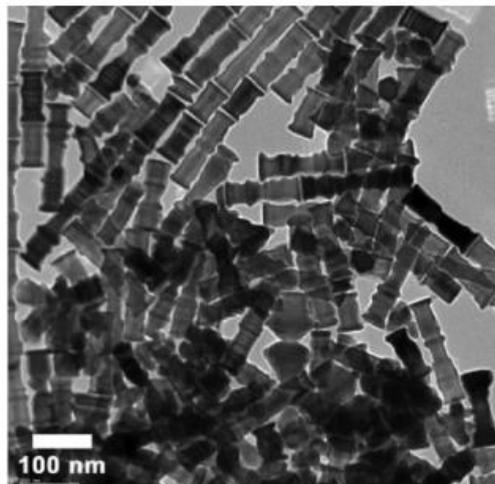


**Abbildung 29:** Néel-Temperatur in Abhängigkeit von der Größe von NiO-Partikel ( Zeichen stehen für experimentelle Daten und Linie für theoretische Berechnung).<sup>[66]</sup>

Nickel und Cobal sind ferromagnetische Metalle. Die Daten für die Sättigungsmagnetisierung sind in der Tabelle 15 dargestellt (Siehe Anhang). Die Koerzitivfeldstärke ist im Vergleich zur Sättigungsmagnetisierung keine intrinsische Größe, deswegen wird sie nicht für Materialsysteme nicht angegeben.<sup>[68]</sup> Der Überblick der charakteristischen Temperaturen und des magnetischen Verhaltens der einzelnen Cobalt- und Nickel-Verbindungen ist in Tabelle 14 dargestellt (siehe Anhang).

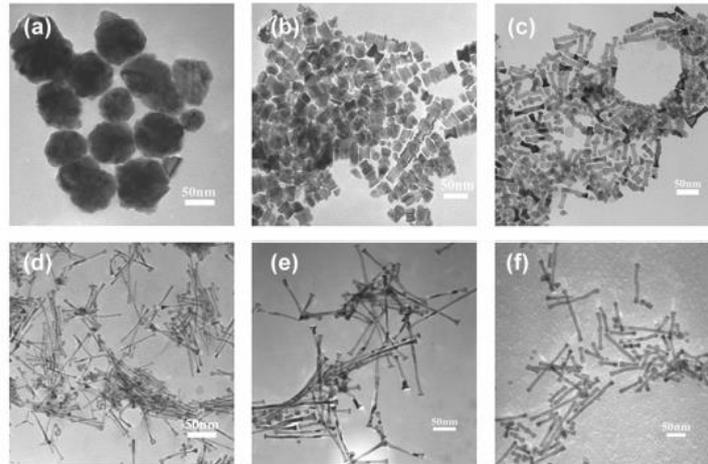
## 2.5. Cobalt-Nickel-Nanostäbchen

Die Cobalt-Nanostäbchen wurden bereits mittels Polyol-Methode von *Soumare et al.*<sup>[69]</sup> systematisch in Abhängigkeit von der Kettenlänge von verschiedenen Cobaltcarboxylaten, dem pH-Wert der Lösung und der Heizrate synthetisiert. Es wurde festgestellt, dass nur ein richtiges Zusammenspiel der Parameter die gewünschten Nanostäbchen ergeben. Es sind auch Würfel und Assemblate zum Beispiel möglich gewesen.<sup>[69]</sup> Die Polyol-Methode beschreibt eine robuste größen-, form-, zusammensetzungs- und kristallinitäts-selektive Synthese von Nanokristalliten.<sup>[70]</sup> Allgemein wird ein Metallpräkursor in einem Polyol gelöst und geheizt.<sup>[71]</sup> Die Reduktion geschieht unter Beteiligung von *Capping Agents*, die das Partikel stabilisieren und unter Umständen die Form beeinflussen sollen, da die *Capping Agents* sich unterschiedlich stark an unterschiedliche Kristallfacetten binden können und somit das Wachstum von bestimmten Ausrichtungen des Kristalls der Partikel begünstigen können. Als typischer Vertreter wird Polyvinylpyrrolidon (PVP) genannt<sup>[70]</sup>. Die in der Arbeit von *Soumare et al.*<sup>[47]</sup> hergestellten Nanostäbchen sind in der Abbildung 30 dargestellt.



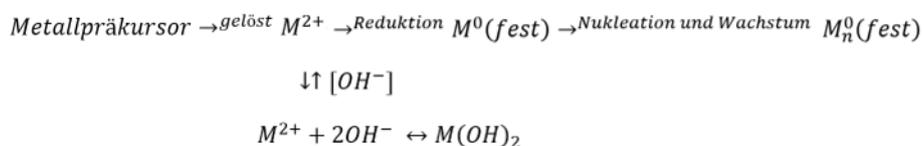
**Abbildung 30:** Nanostäbchen aus Cobalt.<sup>[69]</sup>

Für die Synthese der abgebildeten Stäbchen wurden Cobalt(II)laurat, Ruthenium(III)chlorid, Natriumhydroxid in 1,2-Butanediol gelöst und erhitzt. Dabei soll Ruthenium(III)chlorid eine besondere Rolle bei der Formgebung der Partikel spielen.<sup>[69]</sup> Die Anzahl der Rutheniumkeime soll der ausschlaggebende Grund für die Form der Partikel sein.<sup>[72,73]</sup> In der Arbeit von *Gandha et al.*<sup>[73]</sup> wurde über molares Verhältnis von Ru/(Co+Ni) gezeigt, dass sich bei Zugabe von Ruthenium(III)chlorid die Morphologie von runden Partikeln zu immer dünneren Stäbchen ändert (Siehe Abbildung 31).



**Abbildung 31:** Änderung der Ruthenium Menge , a) 0 %, b) 1 %, c) 2,5 %, d) 3,5 %, e) 4,3 % und f) 5 %.<sup>[73]</sup>

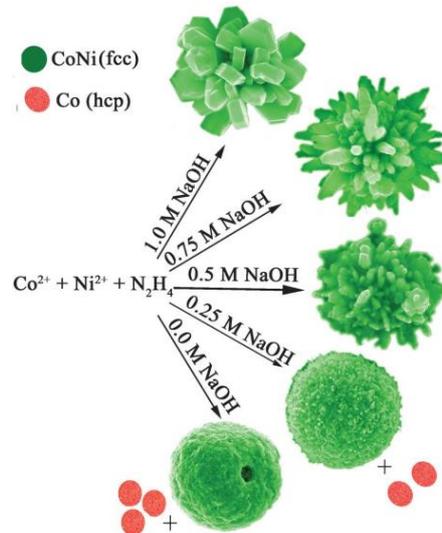
In der Doktorarbeit von *Liébana Viñas*<sup>[74]</sup> wird berichtet, dass Ruthenium im Vergleich zum Platin aufgrund von isostruktureller Natur zur  $\alpha$ -Cobalt-Phase, aus der die Stäbchen bestehen, ein besserer Katalysator für das Stäbchenwachstum ist. Dabei beruft sich der Autor auf die Arbeit von *Viau et al.*<sup>[75]</sup>, in der *hcp*-Nanopartikel aus Ruthenium in der gleichen Polyolsynthese hergestellt worden sind und die Temperatur im Vergleich zu der Cobaltstäbchensynthese 20 °C tiefer lag. Die hergestellten Partikel hatten eine Größe von 1-4 nm.<sup>[74,75]</sup> Aus diesem Grund macht *Liébana Viñas* fest, dass sich zuerst Rutheniumkeime ausbilden, auf denen das Wachstum von Cobalt oder Cobalt-Nickel-Stäbchen stattfindet.<sup>[75,12,74]</sup> Dies würde der heterogenen Nukleation entsprechen, die zuvor beschrieben worden ist, und würde vermutlich der Grund für die Ausbildung der genannten Form sein. Die Reaktionsgleichung für die Reaktion ist schematisch in der Abbildung 32 gezeigt.<sup>[74]</sup>



**Abbildung 32:** Reaktionsgleichung für die Synthese in der Polyol-Methode.<sup>[74]</sup>

Die Konzentration der Metallionen kann durch die Konzentration der Natronlauge reguliert werden, *Soumare et al.*<sup>[69]</sup> zeigten bereits, dass die Basizität der Lösung einen starken Einfluss auf die Form hat. Mit der Polyol-Methode hergestellte CoNi-Partikel wurden bereits von *Soumare et al.*<sup>[69]</sup>, *Gandha et al.*<sup>[73]</sup> und *Rafique et al.*<sup>[76]</sup> magnetisch untersucht. Für Cobaltnanostäbchen wurde in der Arbeit von *Soumare et al.*<sup>[69]</sup> bei Partikeln mit einem Durchmesser von

20 nm und der Länge 200 nm eine Sättigungsmagnetisierung von 113 Am<sup>2</sup>/kg und eine magnetische Induktion der Koerzitivfeldstärke  $\mu_0 H_C$  von Partikeln in einer PMMA-Matrix von 450 mT bei 300 K erreicht. In der Arbeit von *Gandha et al.*<sup>[73]</sup> wurden für eine Legierung aus 80% Cobalt und 20% Nickel eine Sättigung von etwa 75 Am<sup>2</sup>/kg und  $\mu_0 H_C$  von etwa 290 mT für Stäbchen mit einem Durchmesser von 5-6 nm und einer Länge von 50-200 nm bei 300 K erreicht.



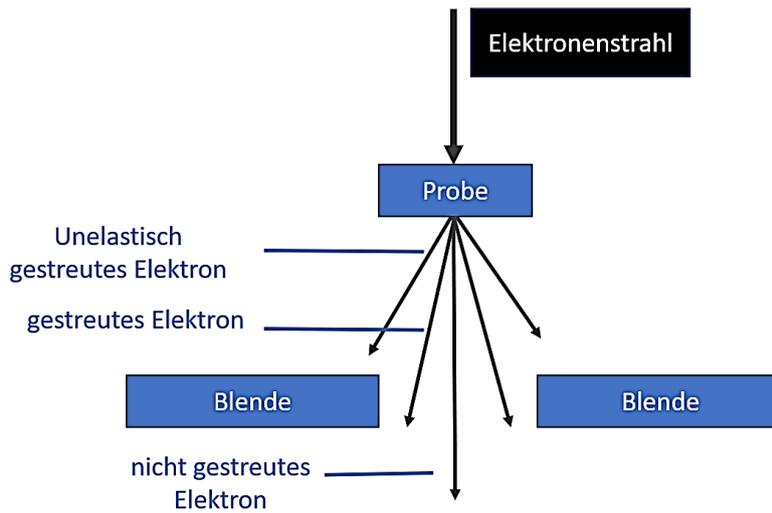
**Abbildung 33:** Herstellung von CoNi-Strukturen mit einem Verhältnis 50:50 in Abhängigkeit von der Basizität.<sup>[76]</sup>

In der Arbeit von *Rafique et al.*<sup>[76]</sup> wurde festgestellt, dass für die Zusammensetzung  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$  sich Hohlstrukturen und Sternstrukturen in Abhängigkeit von der Basizität der Lösung ergeben. Eine schematische Darstellung der Abhängigkeit der Morphologie von der Basizität der Syntheselösung ist in Abbildung 33 abgebildet. Die magnetischen Eigenschaften solcher Strukturen lagen bei einer Sättigungsmagnetisierung zwischen 97 und 102 Am<sup>2</sup>/kg und  $\mu_0 H_C$  zwischen 10,6 mT und 21 mT bei Raumtemperatur.<sup>[76]</sup>

## 3. Messmethoden

### 3.1. Transmissionselektronenmikroskopie

In einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) werden Elektronen durch eine Probe durchgestrahlt. Mit Hilfe von gestreuten und gebeugten Elektronen werden Aufnahmen erzeugt. Die Elektronen werden in einer Elektronenquelle generiert, durch eine Hochspannung beschleunigt und in einer Elektronenoptik fokussiert. Die Probe muss so beschaffen sein, dass die Elektronen sie durchdringen können und anschließend den Abbildungsschirm erreichen. Innerhalb der Probe wechselwirken die Elektronen im Wesentlichen mit den Elektornenhüllen der Proben, dadurch kommt es zu Streu- und Beugungsprozessen, wobei die Streuprozesse überwiegen. Die Streuung hängt von der Ordnungszahl der Atome und der Dicke der Probenkörper ab. Die Dicke sollte unter 100 nm liegen, ansonsten werden die Elektronen die Probe schlecht oder gar nicht durchdringen.<sup>[77]</sup> An schwereren Atomen werden die Elektronen unter einem größeren Ablenkungswinkel gestreut, solche Elektronen werden selektiv mit einer Blende davon abgehalten, den Abbildungsschirm zu erreichen. Diese Bereiche erscheinen dunkler auf der Aufnahme. Aber auch je dicker die Probe an einer bestimmten Stelle ist, desto dunkler wird sie in der Aufnahme erscheinen, da die Streuung in diesen Bereichen höher ist. Der Kontrast kann zusätzlich durch die Größe der Öffnung der Blende und die Beschleunigungsspannung beeinflusst werden.<sup>[78]</sup> Die Beschleunigungsspannung können meist zwischen 20 kV und 300 kV variiert werden.<sup>[79]</sup> Wenn stark gestreute Elektronen selektiv durch eine Blende abgedeckt werden, dann entspricht es dem Hellfeldkontrastmodus. Im Fall eines Dunkelfeldkontrastmodus werden die stark gestreuten Elektronen abgebildet<sup>[80]</sup>. Als Beugungskontrast wird die kollektive Streuung der Elektronenwellen an wohlgeordneten Bausteinen kristalliner Materialien genannt. Diese Streuung ermöglicht die Abbildung von Kristallorientierungen und Defekten. Durch Verstellen der Brennweite der Objektivlinse lassen sich Elektronenbeugungsbilder erzeugen, die über die *Bragg'sche* Bedingung Informationen über die Gitterkonstante und über die Verteilung der Beugungsreflexe oder Auskunft über die Orientierung des Kristalls geben können.<sup>[81]</sup>

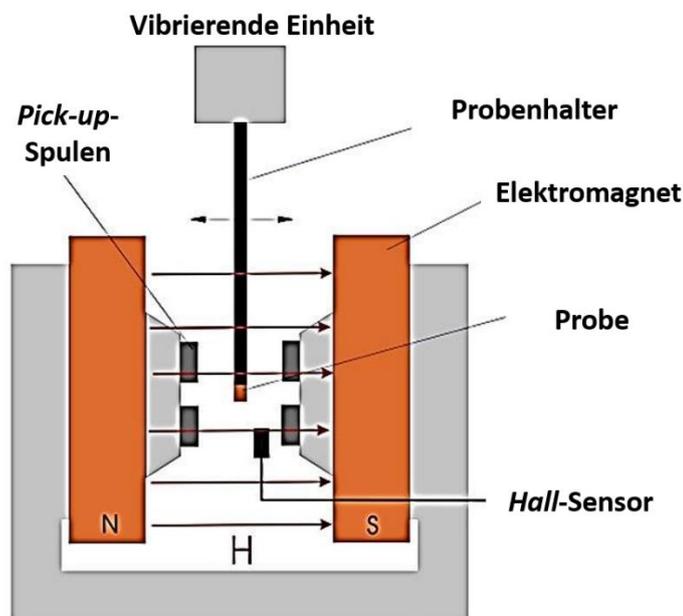


**Abbildung 34:** Beschreibung der Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe und der Verlauf der Elektronenbahn nach der Passage der Probe und der Blende.

Eine weitere Methode ist der STEM-Modus (Scanning TEM), dabei wird der Elektronenstrahl durch die Probe geführt und gerastert. Die gestreuten Elektronen werden durch einen Sensor unter der Probe detektiert.<sup>[82]</sup> Allgemein ermöglicht TEM eine atomare Auflösung bis unter 0,5 nm.<sup>[83]</sup>

## 3.2. Foner-Magnetometrie

Bei einem Foner-Magnetometer (*Vibrating Sample Magnetometry-VSM*) wird eine Probe in eine periodische Schwingung versetzt. Diese periodische Schwingung einer magnetischen Probe induziert in einem homogenen Magnetfeld, welches von Elektromagneten erzeugt wird, eine Spannung in den Empfängerspulen, die auch Pick-up-Spulen genannt werden. Über den *Hall*-Sensor kann die Stärke des Magnetfeldes kontrolliert werden. Der Aufbau ist in der Abbildung 35 skizziert. Diese Spannung wird über einen Lock-in-Verstärker an eine Kontrolleinheit weitergegeben. Der Verstärker muss auf die Schwingungsfrequenz über ein Referenzsignal abgestimmt sein, um das Rauschen-zum-Signal-Verhältnis zu verbessern.



**Abbildung 35:** Aufbau eines VSM-Magnetometers. (In Anlehnung an <sup>[84]</sup>)

VSM-Magnetometer wird dazu genutzt, um die Magnetisierung der Probe in Abhängigkeit von einem angelegten homogenen magnetischen Feld zu ermitteln. Es sind auch temperaturabhängige Messungen möglich, wenn die Anlage mit einem Kryostaten versehen ist.<sup>[85]</sup> In dieser Arbeit wird das Gerät PPMS Dynacool von Quantum Design verwendet. Es ermöglicht Messungen im Temperaturbereich zwischen 2 und 1000 K, außerdem können magnetische Felder bis  $\pm 9$  T eingestellt werden. Die Auflösung des magnetischen Feldes beträgt 0.016 mT im 9T-Betrieb. Laut Hersteller bleibt das Rauschen im Bereich von  $10^{-10}$  Am<sup>2</sup> und limitiert damit die Auflösung des Gerätes.<sup>[86]</sup> Die Probenmasse sollte erfahrungsgemäß mindestens etwa 1 mg betragen.

### 3.3. Röntgendiffraktometrie

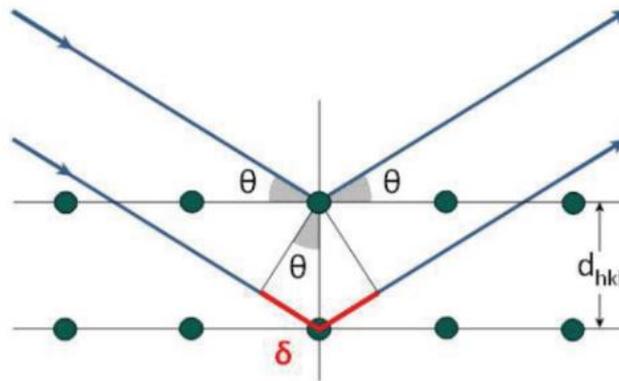
Röntgendiffraktometrie (*X-Ray Diffraction* - XRD) ist ein zerstörungsfreies Verfahren zur Analyse von Kristallstrukturen, zur Phasenidentifikation und zur Ermittlung der Kristallinität eines Festkörpers. Die Beugung von monochromatischer Röntgenstrahlung an der Struktur vom Festkörper wird durch die Bragg-Gleichung beschrieben:

$$\delta = n_x \cdot \lambda = 2 \cdot d_n \cdot \sin(\theta), \quad n_x = 1, 2, 3 \dots \quad (3.3.1)$$

$\delta$  ist der Gangunterschied,  $\lambda$  die Wellenlänge der emittierten monochromatischen Röntgenstrahlung,  $d_n$  der Netzebenenabstand,  $n_x$  eine natürliche Zahl und  $\theta$  der Einfallswinkel der Röntgenstrahlen.

Die Gleichung setzt voraus, dass nur dann konstruktive Interferenz der gebeugten Strahlen auftreten kann, wenn der Gangunterschied  $\delta = 2 \cdot d_n \cdot \sin(\theta)$  einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge  $n_x \cdot \lambda$  entspricht (Abbildung 36).

Die Messung eines Diffraktogramms geschieht über die Detektion der Intensität der reflektierten monochromatischen Röntgenstrahlung. Die Ergebnisse werden in einem Diffraktogramm in Abhängigkeit vom doppelten Einfallswinkel  $2\theta$  aufgezeichnet <sup>[87]</sup>.



**Abbildung 36:** Bragg'sches Gesetz. <sup>[87]</sup>

Der Netzebenenabstand kann aus der Gitterkonstanten und den Miller-Indizes (h,k,l) bestimmt werden. Zur Verdeutlichung ist der Zusammenhang des Netzebenenabstandes in Abhängigkeit von der Gitterkonstante und der Miller-Indizes für den Fall einer kubischen Struktur in der Gleichung 21 dargestellt.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.3.2)$$

Wobei  $d_{hkl}$  für den Netzebenenabstand steht und  $a$  die Gitterkonstante ist. Wenn die Miller-Indizes und die Gitterkonstante bekannt sind, können die Intensitätsmaxima der Struktur zugeordnet werden und somit kann die Phase des Festkörpers ermittelt werden. Außerdem lassen sich durch den Zusammenhang, der von *Paul Scherrer* aufgestellt worden ist, die Kristallitgröße in Abhängigkeit von der Breite der Interferenzmaxima beschreiben. Hinzukommend kann über die Verschiebung der Interferenzmaxima auf die einheitliche Gitterverspannung und über die Breite der Maxima auf die nicht einheitliche Gitterverspannung geschlossen werden <sup>[87]</sup>.

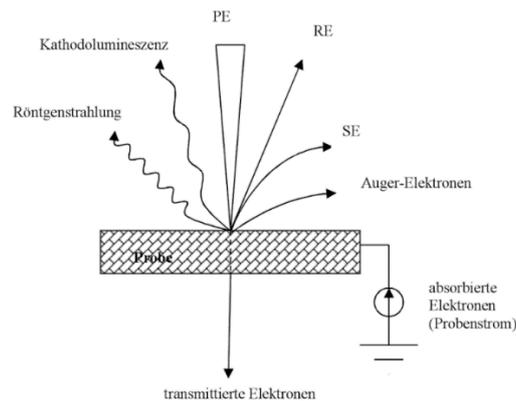
Aus den Diffraktogrammen kann mit der *Scherrer*-Gleichung die mittlere Kristallitgröße ermittelt werden. Die *Scherrer*-Gleichung lautet wie folgt:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta \cdot \cos(\theta)} \quad (3.3.3)$$

Dabei stehen  $K$  für die *Scherrer*-Formkonstanten, die für eine kugelförmige Form der Kristallite den Wert 0,89 hat,  $\lambda$  für die Wellenlänge der emittierten Röntgenstrahlung,  $\Delta$  steht für die Halbwertsbreite eines Intensitätsmaximums aus dem Diffraktogramm in Bogenmaß und  $\theta$  steht für die Hälfte des Positionswinkels  $2\theta$  von dem ausgewählten Maximum auch in Bogenmaß. <sup>[88]</sup>

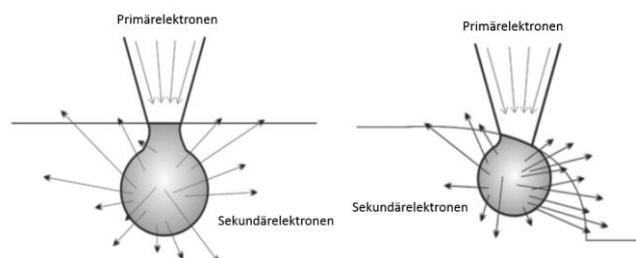
### 3.4. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Ein Rasterelektronenmikroskop ermöglicht es, die Beschaffenheit von Oberflächen abzubilden. Dazu wird ein Elektronenstrahl, der über ein Spulenlinsensystem fokussiert und gebündelt wird, unter Vakuum auf eine Probe gelenkt. Der Elektronenstrahl erzeugt in der Probe Primärelektronen (PE), Sekundärelektronen (SE), Auger-Elektronen, rückgestreute Elektronen (RE), Röntgenstrahlung und Photonen, wie in der Abbildung 15 dargestellt ist. [89]



**Abbildung 37:** Wechselwirkung von Elektronen mit der Probe. [90]

Für die Untersuchungen der Topografie werden SE verwendet. Diese Elektronen treten im Vergleich zu rückgestreuten Elektronen aufgrund von unelastischen Streuungen aus den Oberflächenbereichen des Materials aus. Deswegen haben die SE eine kleinere kinetische Energie im Vergleich zu den rückgestreuten Elektronen. Über einen speziellen Detektor können diese Elektronen erfasst werden. SE ermöglichen eine bessere Auflösung als rückgestreute Elektronen, weil mehr Elektronen dem Bildsignal beitragen. Über das Modell des Dissipationsvolumens (Wechselwirkungsvolumen der Elektronen) lassen sich die Helligkeitsunterschiede erklären. An den Kanten ist die Austrittsoberfläche der Elektronen wegen des entstandenen Wechselwirkungsvolumens, aus dem die Sekundärelektronen austreten, größer, wie in der Abbildung 38 dargestellt ist. Dadurch erscheinen Kanten und spitze Strukturen heller. [89]



**Abbildung 38:** Kanten-Effekte, Dissipationsvolumen vom flachen Teil der Probe (links), von einer Kante (rechts). [89]

### 3.5. Energiedispersive Röntgenspektroskopie

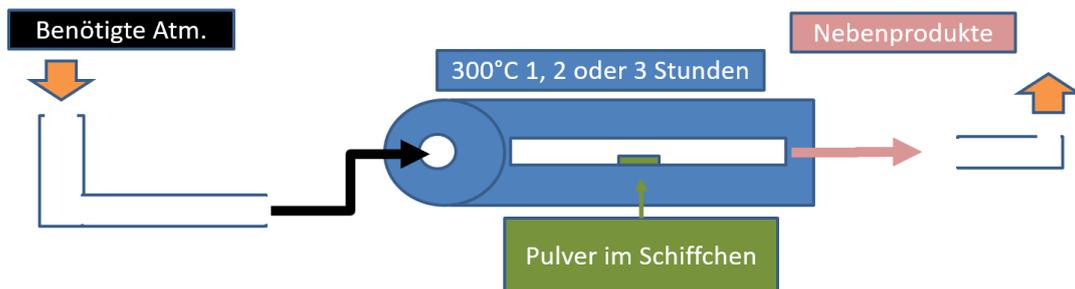
Energiedispersive Röntgenspektroskopie (*Energy Dispersive X-ray spectroscopy* - EDX) ist ein Verfahren zur Analyse der elementaren Zusammensetzung. Durch den Beschuss einer Probe mit Elektronen werden die energetisch-tiefliegenden Elektronen der Atome herausgeschlagen, wodurch eine Elektronenlücke entsteht. Diese Lücke wird von einem anderen Elektron aus der äußeren Schale besetzt. Bei dem Übergang von dem höheren auf das tiefere Energieniveau emittiert das Elektron eine charakteristische Strahlung oder über einen 3-Elektronen-Prozess Auger-Elektronen. Die charakteristische Energie dieser Strahlung ist die Differenz der beiden Energieniveaus. Die charakteristische Strahlung wird durch einen Detektor erfasst, die Elementen zugeordnet werden kann, weil die effektive Kernladung den energetischen Beitrag der Niveaus verändert und somit die Differenz der Energieniveaus bei allen Elementen unterschiedlich ausfällt.<sup>[91]</sup>

## 4. Durchführung

### 4.1. Synthese von $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ -Plättchen

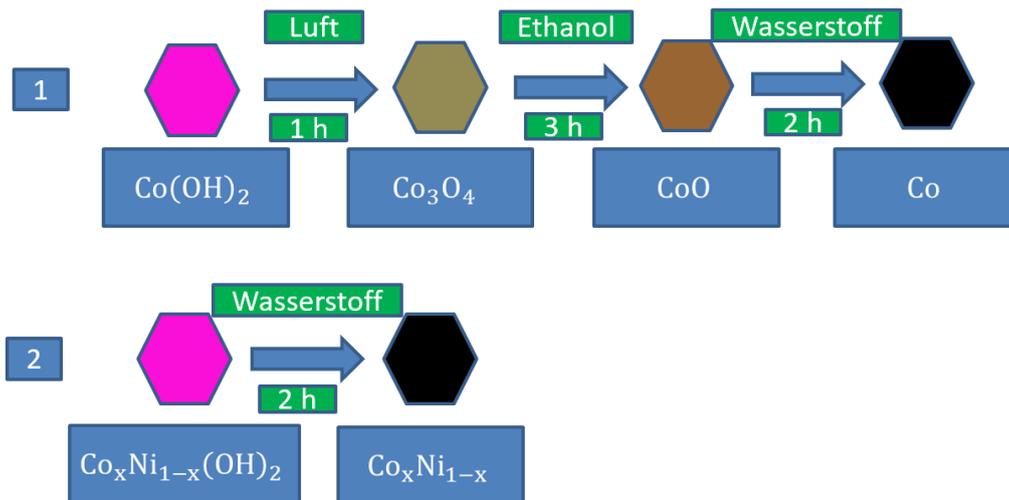
$\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ -Nanoplättchen wurden anhand von der Publikation von *Hu et al.*<sup>[92]</sup> hergestellt. Dafür wurden unter systematischer Änderung der Zusammensetzung 292 mg (1 mmol) von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  als Präkursor verwendet, die in 20 mL Wasser in einem 50 mL Edelstahlautoklav mit einem Teflon-Einsatz gelöst worden wurden. Danach wurde eine zweite Lösung aus 2 mL Oleylamin und 10 mL Ethanol eingesetzt.<sup>[54]</sup> Die Lösung aus dem Oleylamin und Ethanol wurde über einen Zeitraum von 30 min unter Rühren der Nitratlösung mit einem Tropftrichter zugetropft. Anschließend wurde der Autoklav in einem elektrischen Ofen für 20 h auf 180 °C geheizt. Die Aufheizrate betrug ca. 5,2 °C / min. Die überstehende Flüssigkeit wurde abdekantiert. Danach wurde der verbliebene Feststoff zweimal mit Ethanol und einmal mit Aceton gewaschen und jeweils zentrifugiert (3000 rpm, 10 min). Anschließend wurde der Feststoff getrocknet und gemörsert. Für die weitere Verarbeitung des Pulvers wurde ein Röhrenofen verwendet.

Der Syntheseaufbau der Oxidation und der Reduktion des Pulvers ist in der Abbildung 39 illustriert. Je nach Syntheseschritt konnte über ein Quarzrohr, welches in dem Ofen lag und in welchem das Schiffchen mit dem Pulver platziert war, die notwendige Atmosphäre eingeführt werden. Der Ofen wurde bei jeder Synthese auf 300 °C eingestellt. Je nach Synthese hat sich die Dauer sowie die Aufheizrate unterschieden. Im Folgenden wird auf die einzelnen Schritte genauer eingegangen werden.



**Abbildung 39:** Aufbau der Synthese der metallischen Plättchen aus den Hydroxidplättchen.

Ab hier soll zwischen zwei Wegen der Herstellung der metallischen Plättchen unterschieden werden, die auch in der Abbildung 40 schematisch abgebildet sind.



**Abbildung 40:** Zwei Routen der Herstellung von metallischen Plättchen.

1. Bei der ersten Route wurde das entstandene  $\text{Co}(\text{OH})_2$  in einem Röhrenofen unter der Luftatmosphäre eine Stunde lang aufgeheizt und eine Stunde lang bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$  gehalten. Nach diesem Schritt sollte das Pulver zu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  calciniert sein. Im nächsten Syntheseschritt wurde das  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Pulver unter einer Atmosphäre aus Argon und Ethanol in dem Ofen für 3 Stunden bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$  reduziert. Im Vergleich zu dem vorherigen Schritt wurde die Temperatur nicht innerhalb einer Stunde sondern innerhalb weniger Minuten erreicht. Zu erwarten ist, dass  $\text{Co}_3\text{O}_4$  zu  $\text{CoO}$  reduziert wird. Nach dieser Reduktion wurde das Pulver ein zweites Mal unter einer Formiergasatmosphäre aus 95% Argon und 5% Wasserstoff bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$  für 2 h reduziert, hier hatte die Heizrate ebenfalls den Höchstwert. Der letzte Schritt sollte aus  $\text{CoO}$  metallisches Cobalt erzeugen.
2. Die zweite Route bildet den letzten Teil der ersten Route aus. Das Hydroxidpulver wird der Formiergasatmosphäre aus 95% Argon und 5% Wasserstoff bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$  2h lang ausgesetzt. Das Hydroxid-Pulver sollte dadurch direkt in den metallischen Zustand umgewandelt werden. Für den zweiten Teil der Synthese wurde der Ansatz der Synthese von  $\text{Co}(\text{OH})_2$  vervierfacht.

## 4.2. Synthese von Nanostäbchen

### 4.2.1. Präkursorsynthese

Die Synthese wurde in abgewandelter Form nach der Arbeit von *Soumare et al.*<sup>[69]</sup> durchgeführt. Die Präkursoren Co- und Nickellaurat wurden nasschemisch hergestellt. Dafür wurden 1,5 g (37,5 mmol) Natriumhydroxid in Wasser unter Rühren bei 70 °C gelöst. Anschließend wurden 7,5 g (37,5 mmol) Laurinsäure der Lösung beigemischt. In dem nächsten Schritt wurde eine Lösung aus 4,75 g (20 mmol)  $CoCl_2$  oder  $NiCl_2$  in 50 mL Wasser dazugegeben. Die Lösung wurde zum Abkühlen in den Abzug abgestellt. Am Ende wurde die Suspension filtriert, mit Wasser gewaschen und der Feststoff wurde getrocknet.

### 4.2.2. Polyol-Synthese von $Co_xNi_{(1-x)}$ -Nanostäbchen

Für die Synthese von Nanostäbchen aus Cobalt und Nickel wurden 60 mg (1,5 mmol) Natriumhydroxid in 20 g (222 mmol) 1,2-Butandiol unter Ultraschall gelöst. Nachfolgend wurden 10 mg (5  $\mu$ mol)  $RuCl_3$  zur Lösung gegeben und ebenfalls unter Ultraschall gelöst. In einem Schlenkrohr wurden 790 mg von der ausgewählten Präkursormischung aus Cobalt- und Nickellaurat gegeben und mit der angesetzten Lösung versetzt. Die Synthese fand unter Argonatmosphäre statt. Die Mischung wurde 30 min lang bei 60 °C gerührt und 30 min lang auf 190 °C erhitzt. Danach wurde die Lösung auf RT abgekühlt. Im letzten Schritt wurde der Feststoff dekantiert und zweimal mit Ethanol und einmal mit Aceton gewaschen, zentrifugiert und danach getrocknet.

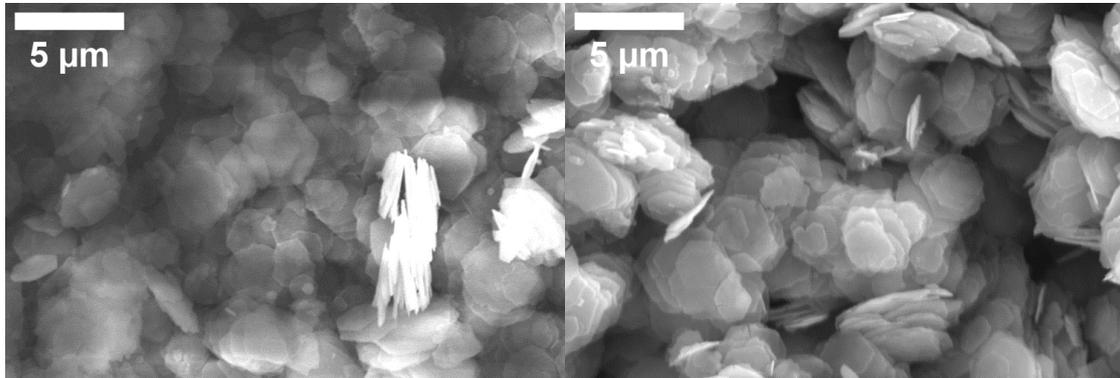
## 5. Auswertung

### 5.1. Morphologie und Struktur der $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ -Plättchen

In diesem Kapitel werden Plättchen, die innerhalb dieser Arbeit hergestellt worden sind, analysiert. In dem Kapitel 5.1.1. wird die Reduktion der  $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Plättchen zu metallischen Plättchen strukturell und morphologisch untersucht. Dabei wird zwischen der direkten Reduktion und der Schritt-für-Schritt-Reduktion unterschieden. Zuerst werden Ergebnisse der Calciniierung von  $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Plättchen zu  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Plättchen vorgestellt. Die direkte und schrittweise Reduktion zu metallischen Plättchen erfolgte mit anderen  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Partikeln aus dergleichen Kalzinierung, aber aus einer anderen  $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Plättchen-Synthese. Im nächsten Kapitel 5.1.2. wird der Fokus auf die strukturelle Veränderung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nach der Reduktion zu metallischen Plättchen gelegt. Danach im Abschnitt 5.1.3. wird das Ergebnis der Reduktion von einer  $\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}(\text{OH})_2$ -Probe strukturell und morphologisch untersucht. Abschließend erfolgt strukturelle und morphologische Analyse einer ganzen  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ -Serie, die direkt zur metallischen Phase reduziert worden ist.

### 5.1.1. Schrittweise und direkte Reduktion zu metallischen Plättchen

Bei den ersten Proben handelte es sich um  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>-Plättchen, die calciniert wurden. In der Abbildung 41 sind REM-Bilder der hergestellten  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>- und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Plättchen abgebildet.



**Abbildung 41:** Links  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>-Plättchen, rechts Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Plättchen nach der Calcinierung.

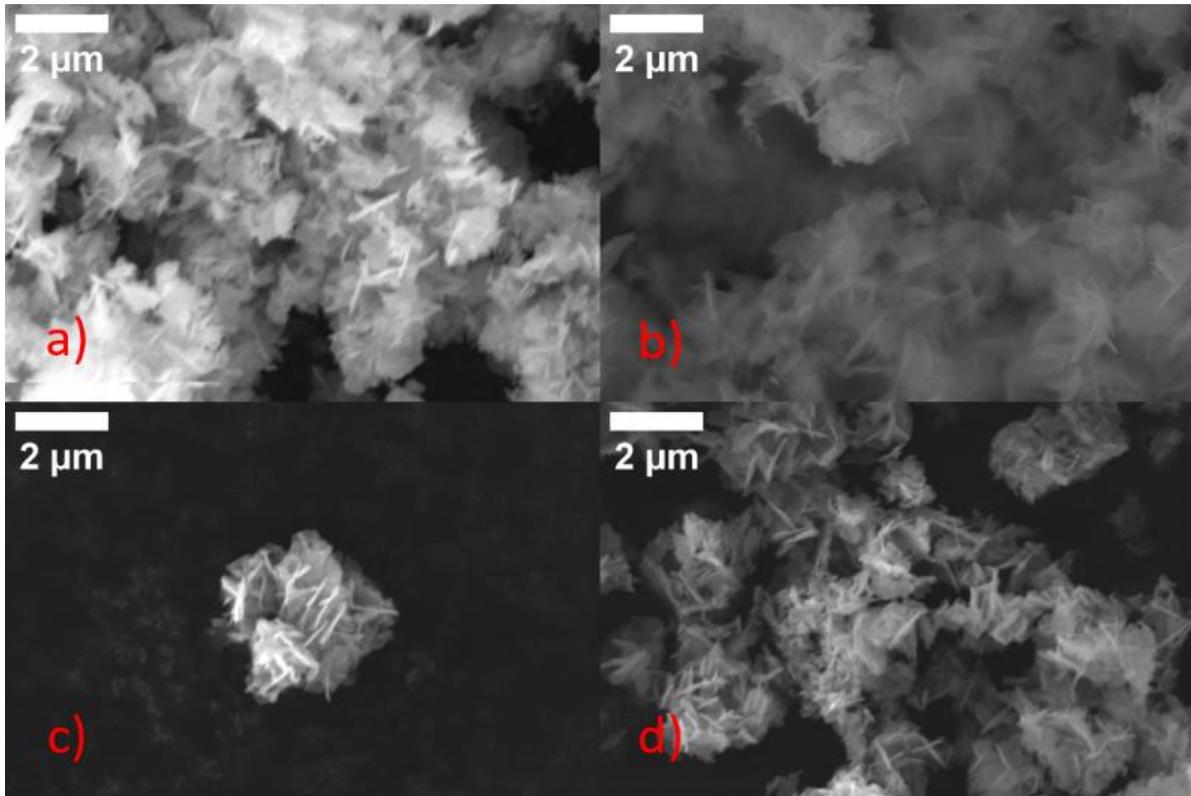
Von 20 Plättchen wurden die Seitenlängen und von zehn Plättchen die Dicken vermessen. Die Dicken wurden über die querliegenden Plättchen in den Rasterlektronenmikroskopieaufnahmen ermittelt. Die Bestimmung der Dicke erfolgte mit den REM-Bildern, die in Abbildung 83 (Anhang) dargestellt sind. Die Seitenlängen, die Dicken und die statistischen Standardabweichungen sind in der Tabelle 1 gelistet.

**Tabelle 1:** Größe der hergestellten Plättchen,  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Probe	Seitenlänge	Standardabweichung	Dicke	Standardabweichung
$\beta$ -Co(OH) <sub>2</sub>	1,2 µm	0,3 µm	119 nm	25 nm
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,3 µm	0,4 µm	114 nm	30 nm

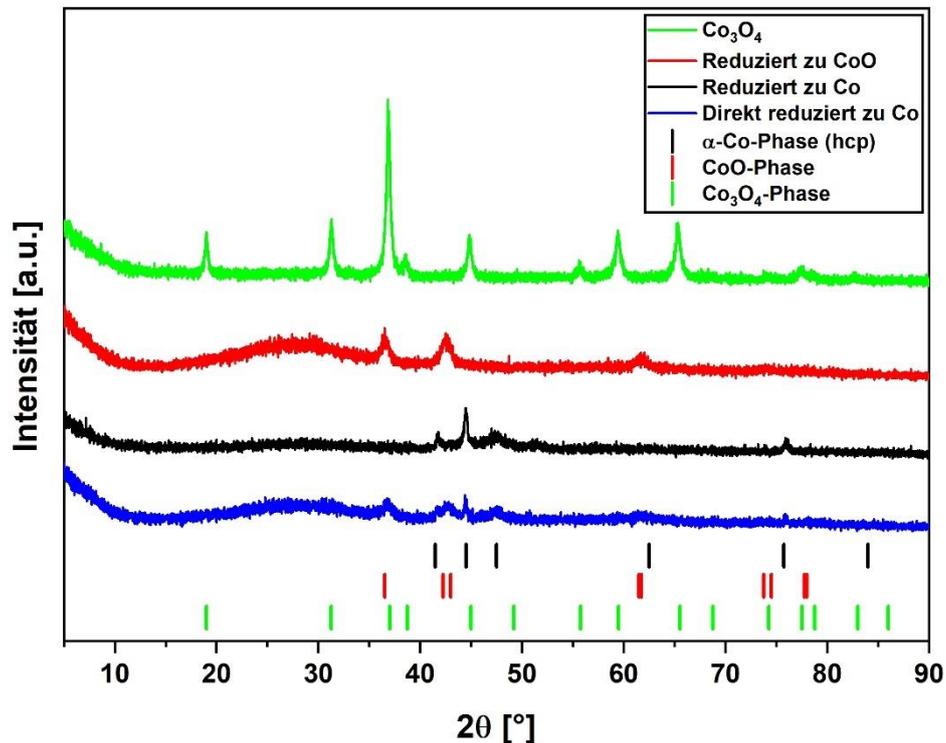
Die Größe der calcinierten Plättchen hat im Vergleich zu  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>-Plättchen keine merkliche Veränderung gezeigt, die Seitenlängen und Dicken sind in etwa gleichgeblieben. Die erhaltene Masse der  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>-Plättchen aus dem kleinen Ansatz betrug im Durchschnitt 63 mg. Die XRD-Daten einer Referenzprobe, die nach dem gleichen Prinzip hergestellt worden ist, sind in Abbildung 84 dem Anhang beigelegt. Es wurden Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Partikel aus einer anderen Synthese genommen, um diese schrittweise und direkt zum metallischen Cobalt zu reduzieren, dabei ist zu beachten, dass die Größe und Dicke dieser Proben sich von Größen in Tabelle 1 unterschieden hat. In Abbildung 42a sind die Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Partikel abgebildet. Nach allen Syntheseschritten zeigte die Morphologie der Partikel keine merklichen Veränderungen. Dies kann an

den Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der hergestellten Plättchen in Abbildung 42a bis d beobachtet werden.



**Abbildung 42:** REM-Bilder der Proben a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , b)  $\text{CoO}$ , c)  $\text{Co}$  d) Direkte Reduktion zu  $\text{Co}$ .

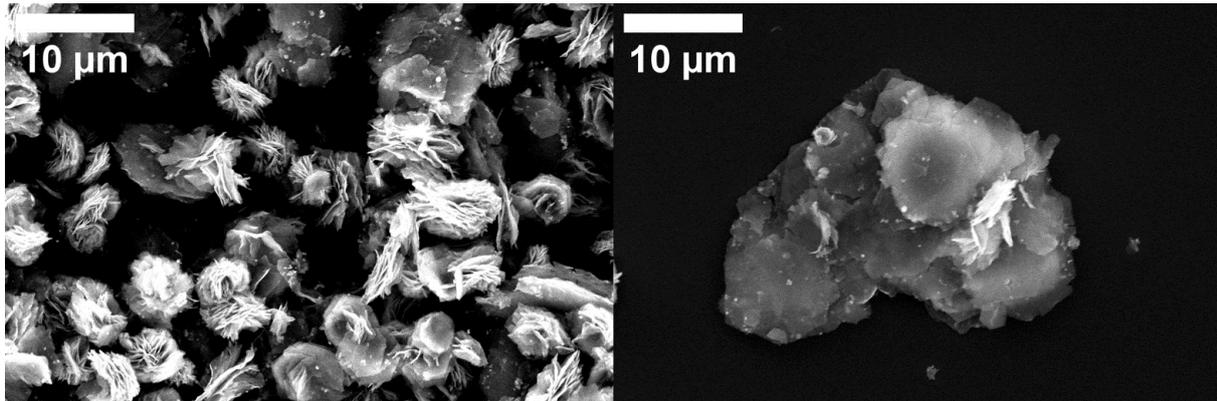
Die Identifikation der strukturellen Phasen erfolgte über XRD an Pulverproben. Die Diffraktogramme der Proben sind in Abbildung 43 dargestellt. Aus den folgenden Diffraktogrammen kann durch den Vergleich der Maxima der Intensität der gemessenen Werte mit den charakteristischen Reflexmaximumpositionen der vorgegebenen Phasen die Identifikation der Phase erfolgen. Die Phasen sind in Form von einzelnen Balken, die den charakteristischen Reflexpositionen entsprechen, dargestellt. Sie können im unteren Bereich des Diagramms gefunden werden. Die zu erwartenden Phasen sind farblich den Diffraktogrammen zugeordnet. Die Verweise zu den Quellen der Phasen können der Tabelle 13 (Anhang) entnommen werden. Durch die Fluoreszenz von Cobalt wird die Intensität in der Röntgenbeugung stark verringert. Es liegt an der K-Absorptionswellenlänge von Cobalt, die zu nah unter der Wellenlänge der emittierten Kupfer-Röntgenstrahlung liegt. Das führt dazu, dass Cobalt die Röntgenstrahlung absorbiert und deswegen das Rauschen-zu-Signal-Verhältnis größer wird.<sup>[93]</sup>



**Abbildung 43:** Diffraktogramme der schrittweise und direkt reduzierten Pulverprobe.

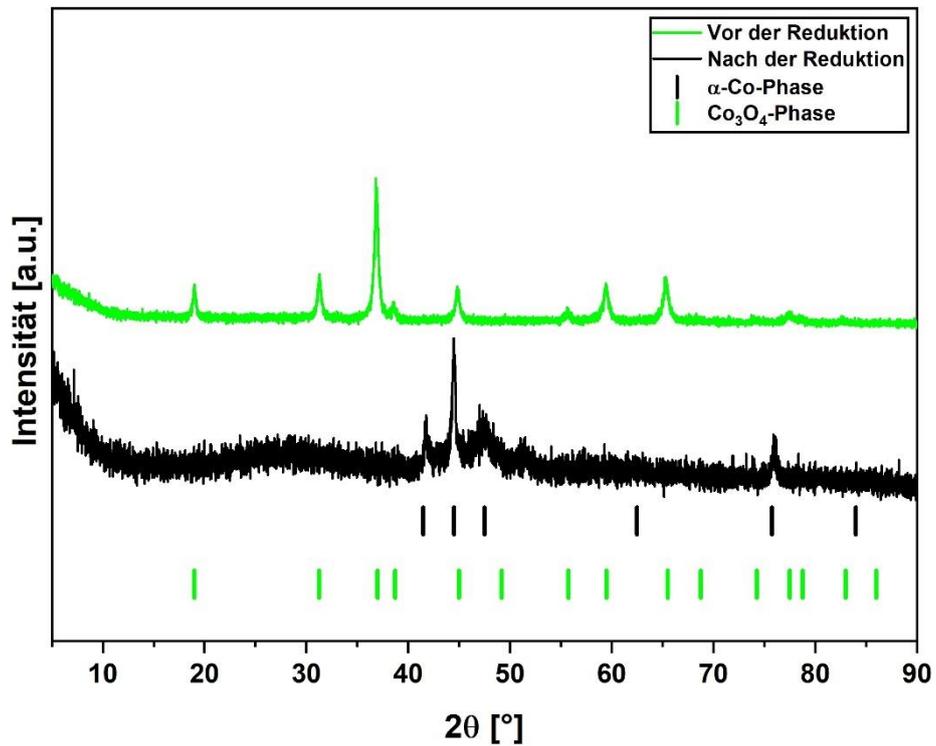
Das Diffraktogramm in Abbildung 43 stellt dar, dass die Partikel vor der Reduktion nur die  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase aufwiesen (grünes Diffraktogramm). Die Daten zeigen, dass bei der Reduktion von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  zu  $\text{CoO}$  nur die  $\text{CoO}$ -Phase vorliegt (rotes Diffraktogramm) und nach weiterer Reduktion von  $\text{CoO}$  zu  $\text{Co}$  keine oxidische Phase von Cobalt in Erscheinung tritt und nur die *hcp*-Cobalt-Phase detektiert wird (schwarzes Diffraktogramm). Bei der direkten Umwandlung von dem  $\text{Co}_3\text{O}_4$  zur metallischen Phase sind zwei Phasen zu erkennen. Es konnte  $\text{CoO}$ -Phase und die *hcp*- $\text{Co}$  identifiziert werden. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Dauer der Reduktion von 2 h nicht ausgereicht hat, um die  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Plättchen vollständig in die metallische Phase zu überführen.

### 5.1.2. Struktureller Vergleich von $\text{Co}_3\text{O}_4$ - und Co-Plättchen

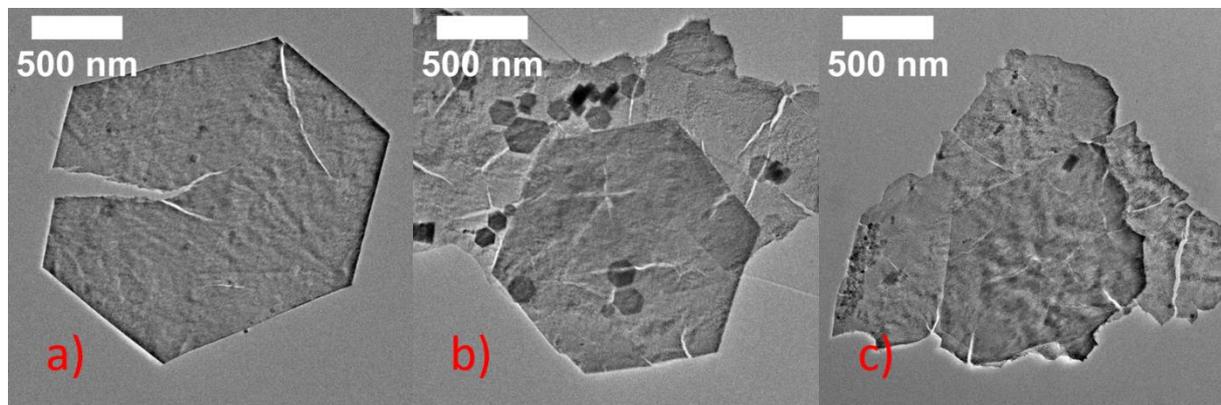


**Abbildung 44:** Vor der Reduktion  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (links), Nach der Reduktion Co (rechts).

Um das Ergebnis der schrittweisen Reduktion zu verifizieren, wurden weitere Plättchen aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$  aus einer anderen Synthese reduziert. Diese Plättchen hatten im Vergleich zu den letzten Plättchen eine hexagonale Form, die deutlicher in Erscheinung tritt. Die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen sind in Abbildung 44 zu sehen. Die Schrittweisereduktion zur metallischen Phase hat keine Veränderung der Morphologie bewirkt, es sind auf beiden Abbildungen der Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen Plättchen zu sehen. In der Abbildung 45 sind Diffraktogramme dieser Proben abgebildet. Die Intensität der Diffraktogramme der metallischen Proben wurden verachtfacht und der oxidischen Phase vervierfacht, um die Peaks sichtbarer zu machen. Die Ergebnisse der XRD-Daten der ersten Proben aus Abbildung 42 stimmen mit den Proben aus Abbildung 44 überein. Die Reduktion konnte dem Diffraktogramm aus Abbildung 45 nach reproduzierbar und erfolgreich durchgeführt werden, da nur die metallische im metallischen Endprodukt vorliegt. Von den hergestellten Proben wurden TEM-Aufnahmen gemacht, die in der Abbildung 46 dargestellt sind.



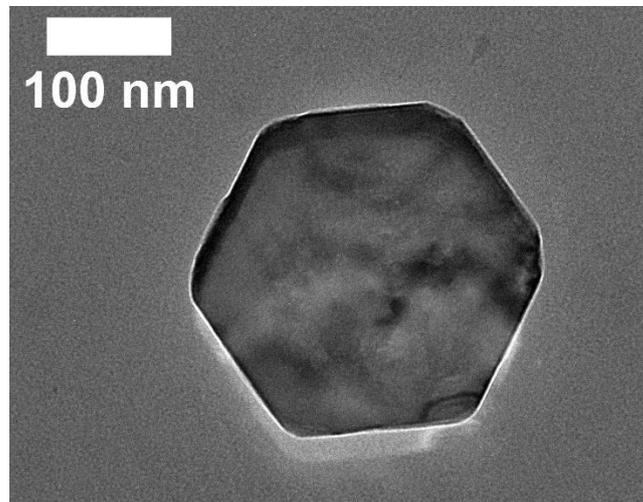
**Abbildung 45:** Schrittweise Reduktion von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  zu  $\text{Co}$ .



**Abbildung 46:** TEM-Bilder von a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , b)  $\text{CoO}$  und c)  $\text{Co}$ .

Die TEM-Bilder aus der Abbildung 46 zeigen, dass sich die Form der Plättchen durch die Reduktion nicht verändert hat. Die Größe dieser Partikel kann nur anhand dieser Bilder abgeschätzt werden, da durch die blütenartige Struktur der aneinanderhängenden Partikel die Bestimmung der Seitenlänge und der Dicke aus den REM-Abbildungen schwierig war. Somit liegt die Länge der Seiten abgeschätzt bei etwa 500 bis 1500 nm und die Dicke bei etwa unter

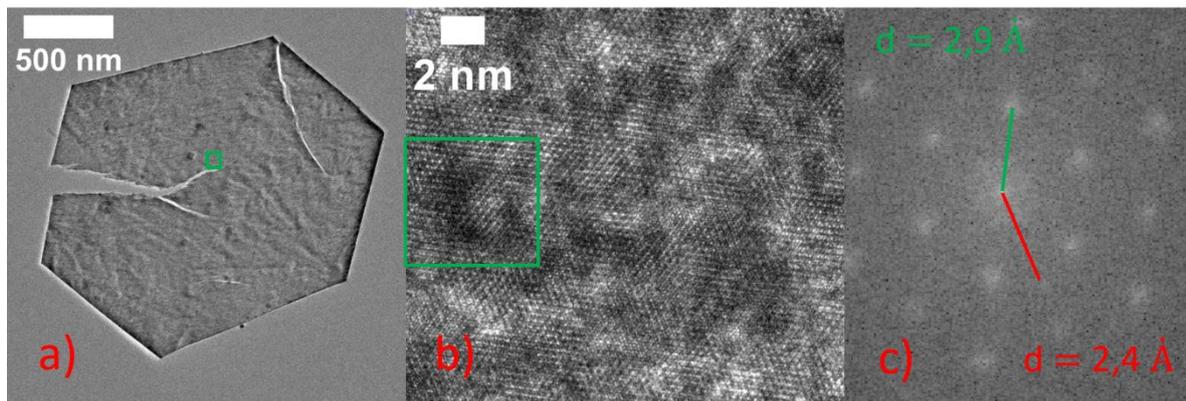
200 nm. Es kann erkannt werden, dass die Plättchen Risse aufweisen oder aufgerissen vorliegen. Zum Vergleich weisen die Plättchen der Hydroxidphase keine Risse auf (siehe Abbildung 47).



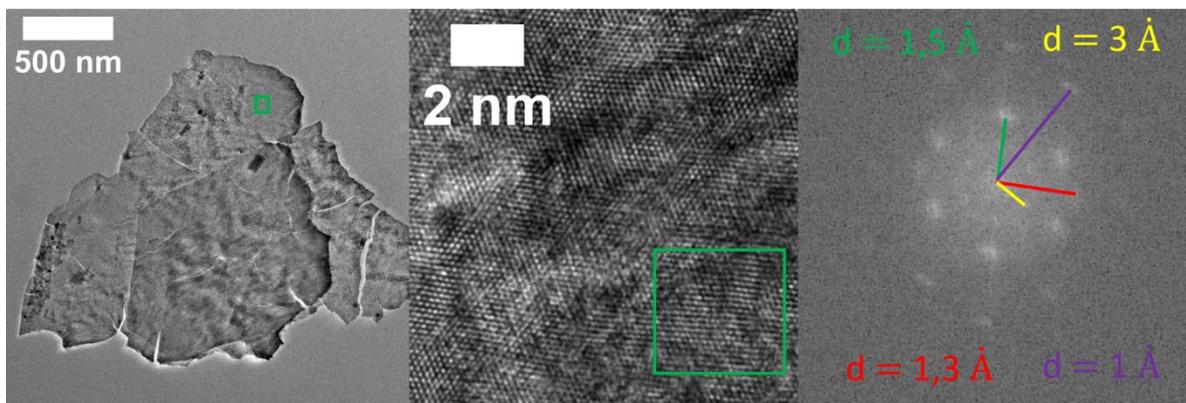
**Abbildung 47:** Hydroxid-Probe, TEM-Aufnahme.

Die Risse könnten einerseits auch durch falsche Präparation der TEM-Proben entstanden sein. Womöglich wirkt sich die Ultraschallbehandlung auf die Morphologie der großen Partikel aus. Es könnte aber auch an der Größe der Partikel liegen, da die  $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Partikel nicht aus derselben Syntheserie stammen und kleiner sind.

Im Folgenden werden  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Plättchen, mit denen die Reduktion angefangen worden ist, und das metallische Endprodukt anhand von TEM-Bildern strukturell analysiert. Plättchen aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$  wurden strukturell in der Arbeit von *Muráth et al.*<sup>[94]</sup> beschrieben. Es wurde berichtet, dass der Netzebenenabstand der [220]-Ebene mit 2,8 Å und der [222]-Ebene mit 2,3 Å an der Oberfläche der flachen Ebene der Plättchen erfasst werden kann. In Abbildung 48 sind die TEM-Aufnahmen einer hergestellten  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Probe dargestellt. Aus der FFT-Darstellung in der Abbildung 48c wurden die Abstände der Netzebenen entnommen. Diese stimmen mit den Daten aus der Veröffentlichung von *Muráth et al.*<sup>[94]</sup> überein. Aus dem Netzebenenabstand kann mithilfe der Gleichung (3.3.2) die Gitterkonstante ermittelt werden, indem die Miller-Indizes und der Netzebenenabstand, der dazu gehört, in die Gleichung (3.3.2) eingesetzt werden. Die Gitterkonstante würde dann bei etwa 8 Å liegen, dies entspricht der Gitterkonstante der  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase. Somit müsste die Senkrechte zu der ebenen Fläche des Hexagons parallel zu der [111]-Richtung, wie in der Arbeit von *Muráth et al.*<sup>[94]</sup> berichtet wird, liegen.



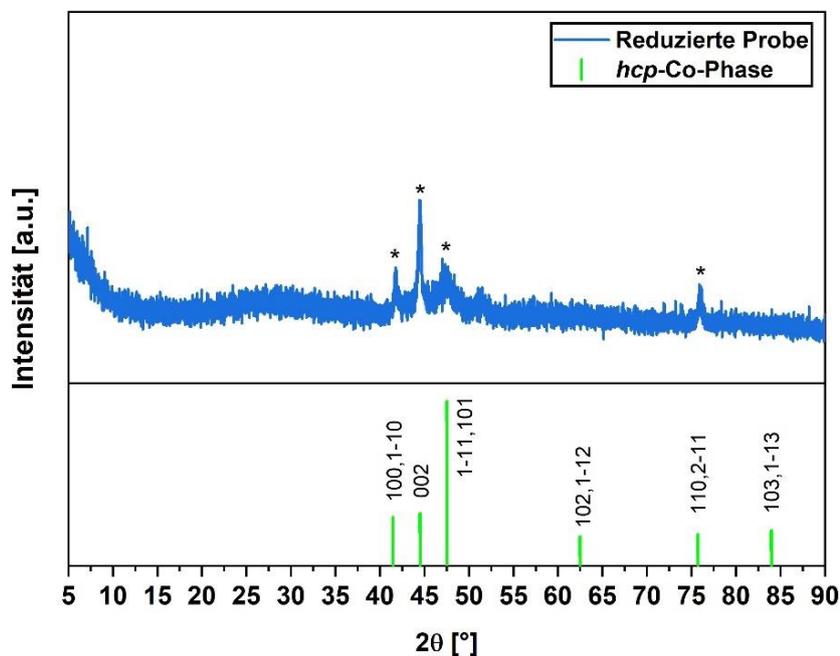
**Abbildung 48:**  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Plättchen a) Ganzes Plättchen, b) Teil der Vergrößerung der markierten Stelle in a), c) FFT-Bilder der markierten Stelle in b).



**Abbildung 49:** TEM-Aufnahme der stufenweise-reduzierten Probe, a) geringe Auflösung, b) Teil der Vergrößerung der markierten Stelle in a), c) FFT-Bilder der markierten Stelle in b).

In Abbildung 49 ist das metallische Endprodukt nach der schrittweisen Reduktion abgebildet. Es konnten sehr große Flächen von kristallinen Bereichen gefunden werden, die einen Netzebenenabstand von  $1,5 \text{ \AA}$  aufweisen. Einerseits könnte der vorliegende Abstand der  $[2\bar{2}0]$ -Ebene der  $\text{CoO}$ -Phase oder dem Netzebenenabstand der  $[102]$ -Ebene vom  $hcp\text{-Co}$  entsprechen (siehe Tabelle 11 und Tabelle 12 mit Netzebenenabständen im Anhang). Zusätzlich konnten Netzebenenabstände von  $1 \text{ \AA}$ ,  $1,3 \text{ \AA}$  und  $3 \text{ \AA}$  entdeckt werden. Der Netzebenenabstand von  $3 \text{ \AA}$  ist zu groß für die  $hcp\text{-Co}$ -Phase, daher müsste der Abstand von einer oxidischen Phase stammen (Tabelle 11 und Tabelle 12, Anhang). Der Abstand von  $1,3 \text{ \AA}$  könnte dem  $[311]$ -Netzebenenabstand der  $\text{CoO}$ -Phase oder dem  $[110]$ -Netzebenenabstand der  $hcp\text{-Co}$ -Phase zugeordnet werden. Durch die Betrachtung der Kristallinität anhand der XRD-Daten, die in Abbildung 50 dargestellt sind, konnten Hinweise auf Texturierung entdeckt werden. Wenn anisotrope Nanomaterialien sich in bestimmte Ausrichtung anordnen, kommt es zur Orientierungseffekten, die sich

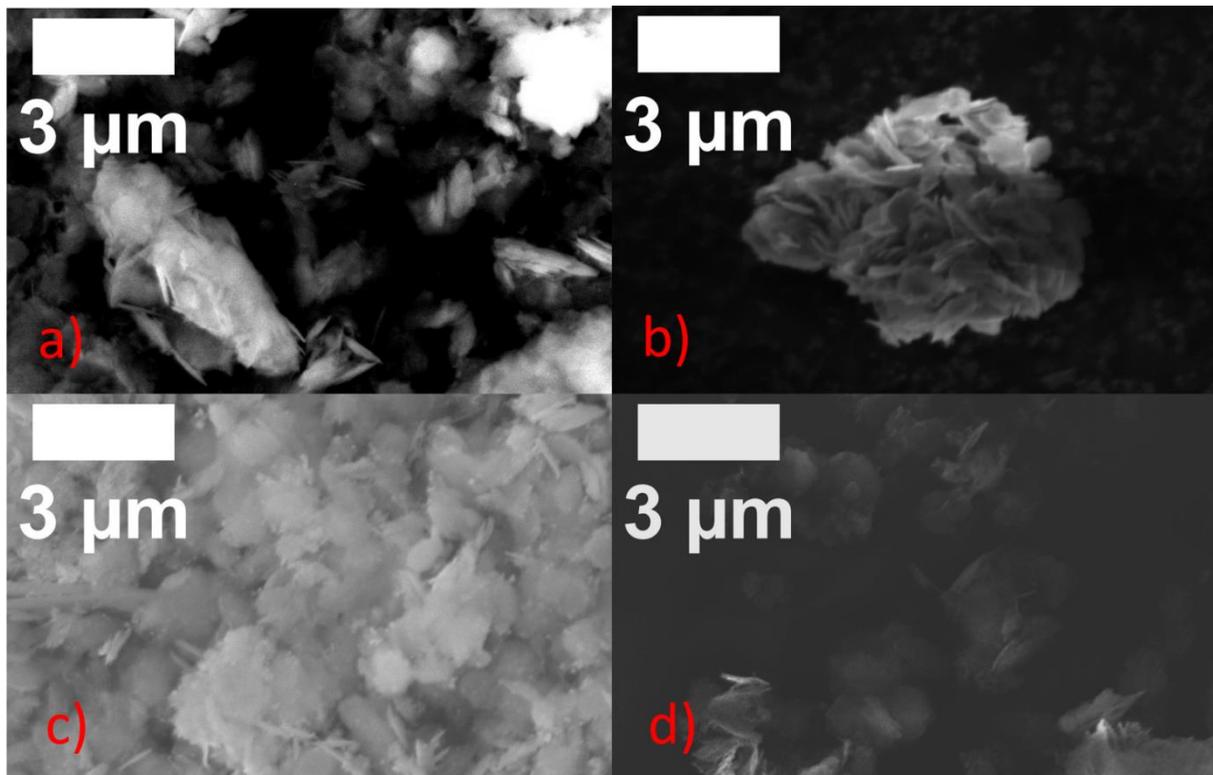
in der Abnahme oder Zunahme der Intensität der Reflexe äußern. Die Ausrichtungen, die sich senkrecht zum XRD-Substrat anordnen, treten stärker als die Kristallausrichtungen, die sich parallel zum Substrat anordnen, in Erscheinung.<sup>[95]</sup> Die Intensität der Reflexe der hergestellten metallischen Probe ist im Vergleich zum Volumenmaterial verschieden. Dem Diffraktogramm aus Abbildung 50 nach ist die Intensität der Reflexe von den [002]- und [110]-Netzebenen im Vergleich zu den Reflexen der Volumenmaterialreferenz hoch. Das bedeutet, dass diese Ausrichtungen senkrecht zum XRD-Substrat orientiert waren. Zum anderen heißt es, dass die [102] und [103]-Richtungen entweder durch die Orientierung nicht hinreichend erfasst werden können oder weil sie eine nanoskalige Kristallitausdehnung aufweisen, da die Verbreiterung der Reflexe in der *Sherrer*-Gleichung mit der Abnahme der Kristallitgröße einhergeht. Weil sich die Plättchen vermutlich aus geometrischen Gründen bevorzugt mit der Plättchenebene parallel zum Substrat anordnen, werden die [002]- und [110]-Richtungen in die Richtung der Dicke des Plättchens verlaufen. Wenn die XRD-Ergebnisse mit den Ergebnissen aus der Analyse der TEM-Bilder der reduzierten Probe verglichen werden, ist der Netzebenenabstand von 1,5 Å womöglich auf den [102]-Netzebenenabstand der *hcp*-Co-Phase und 1 Å auf den [103]-Netzebenenabstand zurückzuführen. Wogegen die restlichen Netzebenenabstände, die aus der TEM-Analyse entstammen, vermutlich eines oxidischen Ursprungs sind.



**Abbildung 50:** Vergleich der Reflexintensitäten vom Volumenmaterial und reduzierten Plättchen.

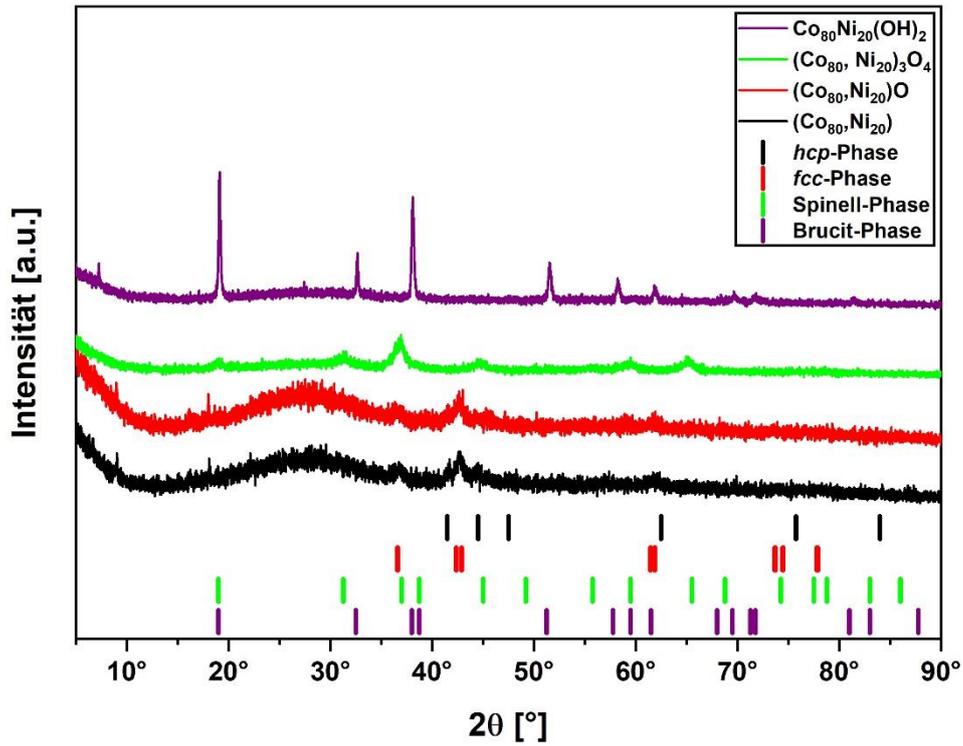
### 5.1.3. Ergebnisse der Reduktion von $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{OH})_2$

Es wurde eine Probe mit einer Zusammensetzung  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{OH})_2$  hergestellt. Es wurde überprüft, ob die Reduktion auch bei Zugabe von Nickel immer noch unter Formerhalt funktioniert. Die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Strukturen sind in der Abbildung 51 dargestellt. Aus den REM-Aufnahmen wird ersichtlich, dass die Form unverändert geblieben ist.



**Abbildung 51:** REM-Aufnahmen der schrittweise Reduktion von  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{OH})_2$  zu  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$   
a)  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{OH})_2$ , b)  $(\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ , c)  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}$  und d)  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ .

Die Diffraktogramme der hergestellten Proben sind in der Abbildung 52 dargestellt und die EDX-Daten sind dem Anhang beigelegt (Tabelle 17). Aus den Diffraktogrammen der  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{OH})_2$ - und  $(\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ -Partikel ist zu sehen, dass die  $\beta\text{-Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$  und  $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_3\text{O}_4$ -Phasen (Spinell) erfolgreich hergestellt werden konnten. Bei den anderen beiden Proben ist die Identifikation der Phasen schwierig und die Unterschiede kaum zu erkennen, obwohl die Intensität der Peaks bereits verdoppelt worden ist. Der Grund dafür ist vermutlich die Fluoreszenz von Cobalt.



**Abbildung 52:** Diffraktogramm Synthese der metallischen Phase von  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ , die Intensitäten von  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  und  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}$  wurden verdoppelt.

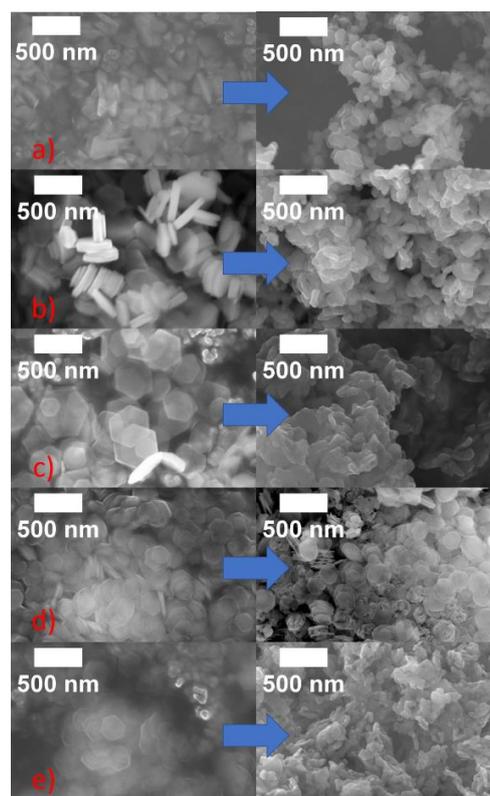
### 5.1.4. Ergebnisse der Reduktion von $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2$ -Plättchen

Bei der zweiten Route wurde eine ganze Serie mit der Zusammensetzung von 100 % Cobalt bis 100 % Nickel durchgeführt.

**Tabelle 2:** EDX-Daten der Serie der Hydroxidphase.

Probe	Einwaage [mol %]		EDX-Analyse [norm. At.%]			
	Co	Ni	Co	Standardabweichung	Ni	Standardabweichung
1	100	0	100	2,32	0	0,00
2	75	25	75,10	1,77	24,90	0,62
3	50	50	48,45	1,20	51,55	1,13
4	25	75	25,45	1,96	74,55	0,70
5	0	100	0	0	100	2,27

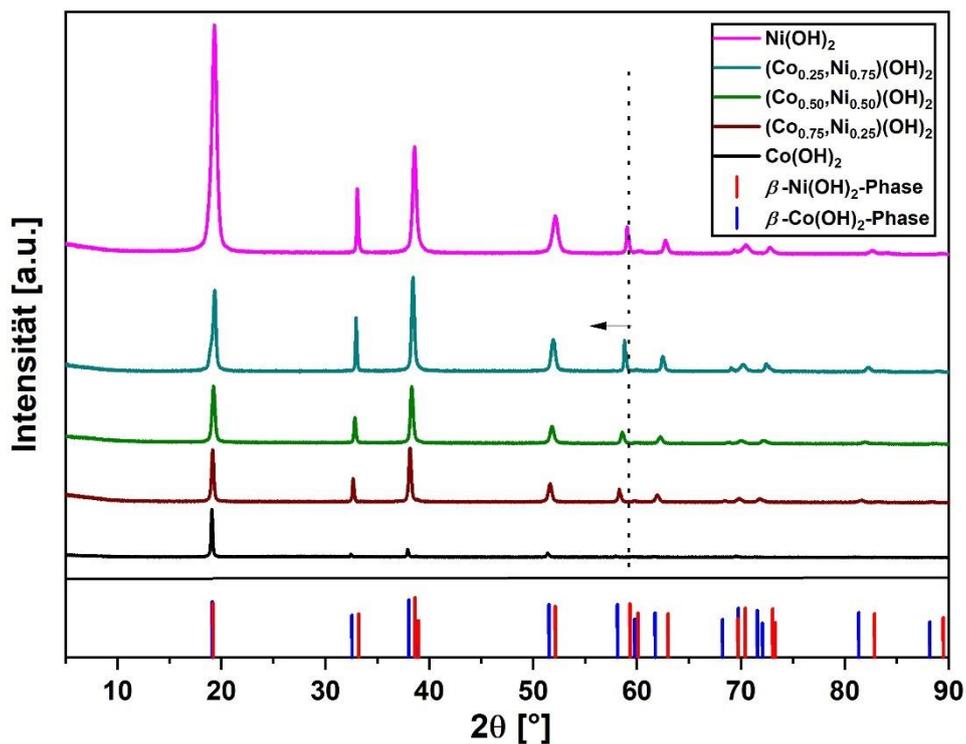
Die Zusammensetzung wurde mittels EDX-Analyse ermittelt und ist in Tabelle 2 für die hergestellten Proben gelistet. Die Zusammensetzung entspricht der eingestellten molaren Zusammensetzung. Die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen sind in Abbildung 53 zu sehen.



**Abbildung 53:** Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Serie, links Hydroxid, rechts metallisch, a) Co, b)  $(\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})$ , c)  $(\text{Co}_{0.50}\text{Ni}_{0.50})$ , d)  $(\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75})$  und Ni.

Es ist zu erkennen, dass die metallischen Partikel bei meisten Proben verschmolzen sind (Abbildung 53, rechte Seite). Beim Rausnehmen der Partikel aus dem Rohrreaktor, welches sich

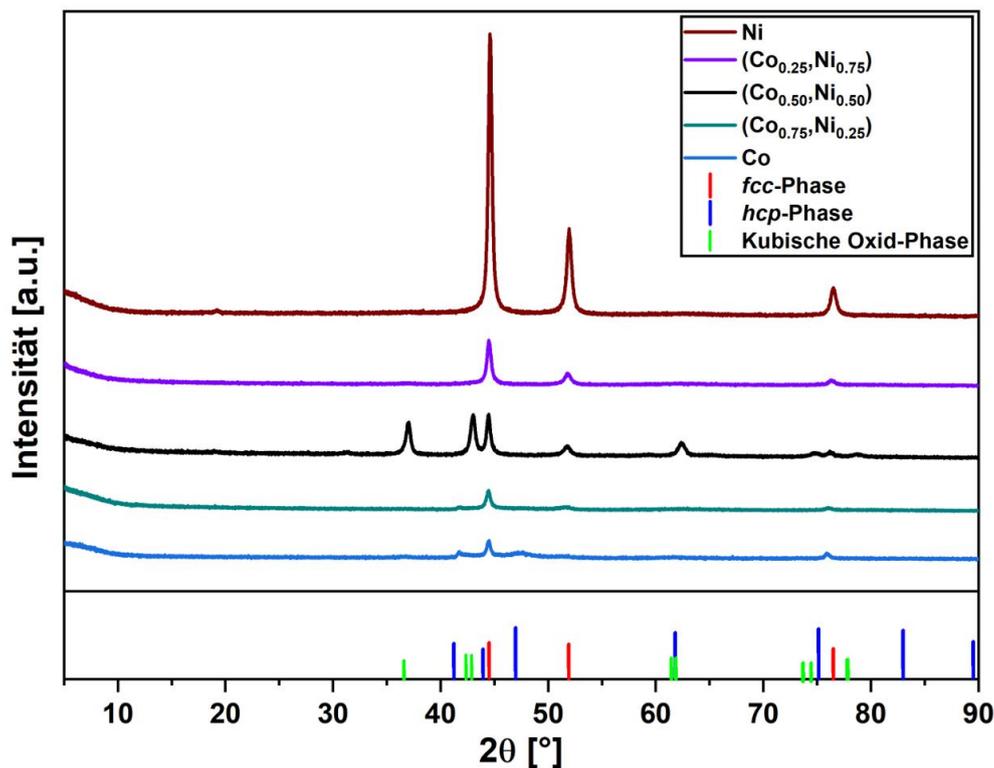
im Ofen befand und unter Argon-Atmosphäre stand, hat das Pulver gegläht. Es ist ein Anzeichen dafür, dass die Partikel wahrscheinlich an der Luft oxidiert sind und deswegen mildere Oxidation der Partikeloberfläche zur Erhaltung der Form vielleicht notwendig ist. Es ist nicht auszuschließen, dass sich die neue Reaktion von der Hydroxidphase zu der metallischen Phase auf die Morphologie auswirken könnte. Die XRD-Aufnahmen der Hydroxid-Pulver sind in der Abbildung 54 abgebildet. Sie zeigen einen Übergang von der  $\beta$ - $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Phase zu der  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Phase mit steigendem Anteil an Nickel.  $\beta$ - $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Phase und  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Phase sind fast gleich, der Unterschied liegt an der Größe der Metallatome. Mit steigendem Anteil von Nickel wird das Gitter verkleinert, weil Nickelatome kleiner als Cobalt-Atome sind. Dadurch verschiebt sich das Intensitätsmaximum bei höheren Anteilen an Nickel zu größeren Winkeln. Über die eingezeichnete Linie in dem Graph ist die Verschiebung der Peaks von einer Phase zu der anderen Phase verdeutlicht.



**Abbildung 54:** XRD-Daten, Serie Hydroxid-Plättchen.

Die XRD-Daten der metallischen Partikel sind in der Abbildung 55 zu sehen. Bei den nickelreichen Partikeln mit 75% Cobalt und 100% Nickel, die noch eine plättchenartige Struktur hatten, ist nur die *fcc*-Phase zu beobachten. Womöglich funktioniert die Synthese unabhängig von der Phase des Endproduktes und ermöglicht Herstellung metallischer Plättchen der *hcp*-

und *fcc*-Phase. Bei der Zusammensetzung 50% Cobalt und 50 % Nickel sind zwei Phasen zu erkennen. Die erste Phase ist die *fcc*-Phase von Nickel oder Cobalt, da die beiden *fcc*-Phasen sich geringfügig voneinander unterscheiden. Die zweite Phase ist die kubische Oxid-Phase der beiden Metalle. Bei den cobaltreichen Partikeln ist die *hcp*-Phase zu verzeichnen, aber da die Fluoreszenz von Cobalt vorliegt, besitzen die Reflexe eine geringe Intensität. Bei der Zusammensetzung von 75% Cobalt und 25 % Nickel ist bei  $52^\circ$  womöglich ein Reflex der *fcc*-Phase noch zu sehen. Wie zuvor passt das Phasendiagramm aus Abbildung 81 zu ermittelten Daten.

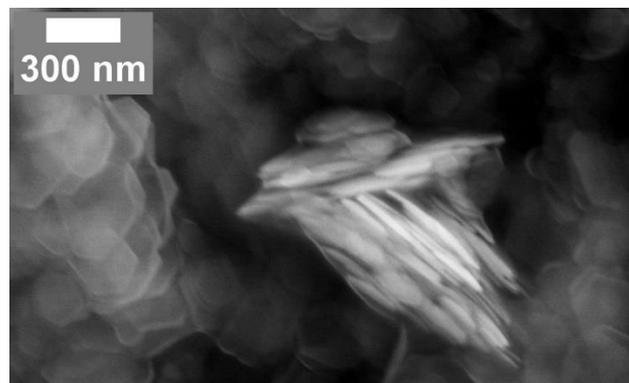


**Abbildung 55:** XRD-Daten, Serie metallische Plättchen.

Da die Hydroxid-Strukturen aus der Serie eine hexagonale Plättchenform aufweisen, wurde mittlere Seitenlänge und Dicke anhand von diesen Strukturen ermittelt. Die Dicke kann einerseits über die Kristallitgröße ermittelt werden, die aus den XRD-Daten über die *Sherrer*-Gleichung gewonnen werden kann oder über die Messung der Dicke der querliegenden Partikeln auf den Rasterelektronenmikroskopaufnahmen erfasst werden kann. Im Kapitel 2.4. wurde bereits berichtet, dass die [001]-Richtung der Richtung der Dicke des Plättchens entspricht, außerdem ist aus den Diffraktogrammen aus der Abbildung 54 zu entnehmen, dass die Reflexe eine Texturierung zeigen. Der Reflex bei etwa  $19^\circ$  entspricht der [001]-Richtung und ist im Vergleich zu anderen Reflexen sehr hoch. Deswegen kann angenommen werden, dass die Plättchen sich

bevorzugt mit der Fläche, die die größte Oberfläche aufweist, auf das Substrat legen. Deswegen kann über die Bestimmung der Kristallitgröße des [001]-Peaks die Dicke annähernd bestimmt werden. Für die Bestimmung der Kristallitgröße wurde  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Probe genommen, da cobaltreiche Proben die Röntgenstrahlung absorbieren. Diese Probe ist in der Abbildung 53e auf der linken Seite zu sehen. Durch die Anwendung der *Sherrer*-Gleichung (Gleichung (3.3.3)) für  $2\theta$  von  $19,3^\circ$  und eine Halbwertsbreite (FWHM) von  $0,65^\circ$ , kommt eine Dicke von etwa 12 nm raus. Für die Anpassung und Ermittlung von der FWHM des [001]-Reflexes wurde eine Gauß-Kurve genommen. Da die Form der Partikel nicht in dem K-Faktor bei der *Sherrer*-Gleichung berücksichtigt wird und eine Kugel mit dem K-Faktor von 0,89 angenommen worden ist, ist es möglich, dass der Wert von dem tatsächlichen Wert abweicht.

Durch die Messung der dünnsten Plättchen auf Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen kommt man auf eine durchschnittliche Dicke von etwa 9 bis 15 nm (Messdaten, Tabelle 18). Seitenlängen von 20 Plättchen von jeder Hydroxid-Probe außer von der reinen Cobalhydroxid-Probe wurden vermessen. Die gemessenen Seitenlängen sind in Tabelle 3 gelistet. Die reinen Cobalhydroxid-Partikel weisen keine typische Plättchenstruktur auf, deswegen konnte keine vergleichbare Messung durchgeführt werden. Für die reinen Nickelhydroxidplättchen wurde das Aspektverhältnis zwischen der Seitenlänge und der Dicke bestimmt. Es liegt bei etwa 15 (Seitenlänge/Dicke).



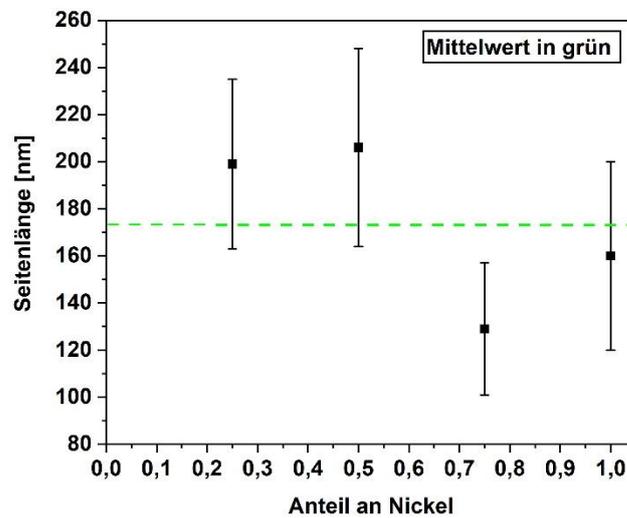
**Abbildung 56:** Senkrecht liegende Partikel der Nickelhydroxid-Probe.

Für die anderen Partikel wird näherungsweise dasselbe Seiten-zu-Dicken-Verhältnis angenommen.

**Tabelle 3:** Seitenlängen von  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2$ -Plättchen.

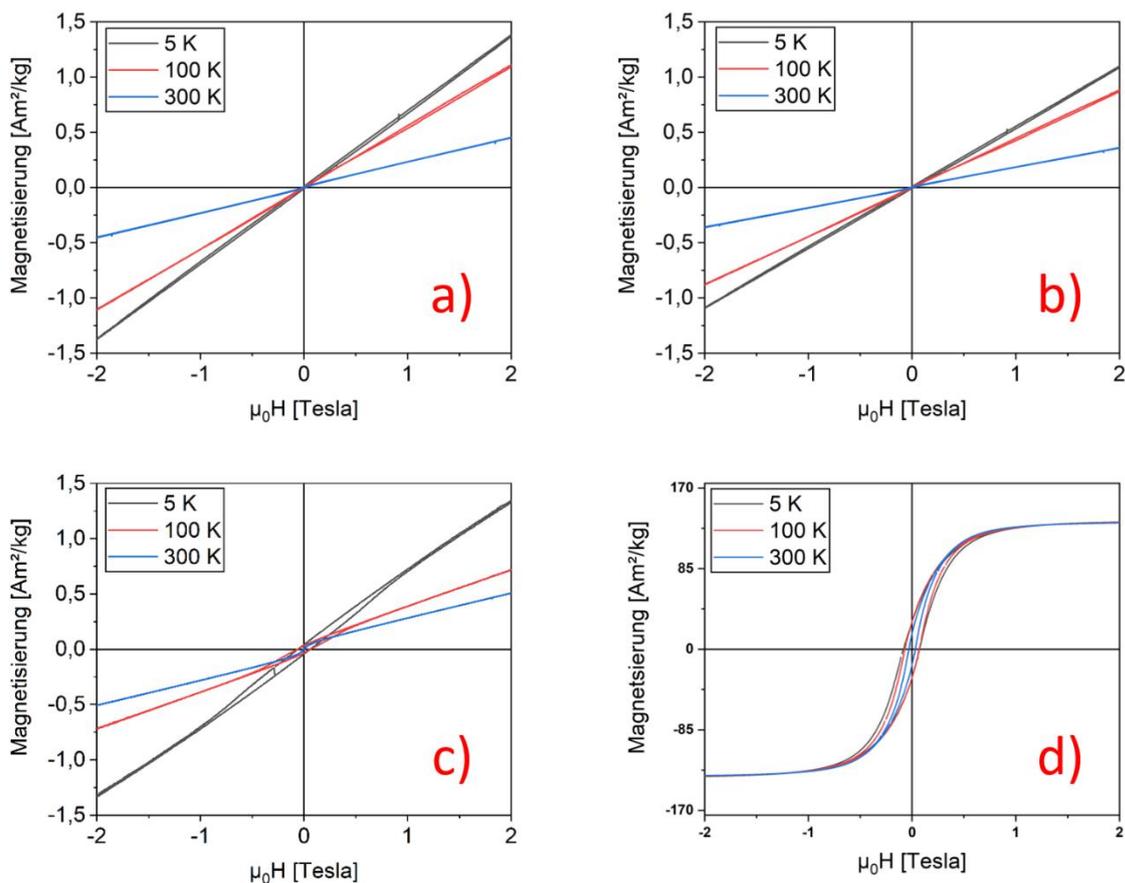
Probe	Anzahl der Messungen	Seitenlänge [nm]	Standardabweichung [nm]
$\text{Co}(\text{OH})_2$	-	-	-
$\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}(\text{OH})_2$	20	199	36
$\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}(\text{OH})_2$	20	206	42
$\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}(\text{OH})_2$	20	129	28
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	20	160	40

Die Abhängigkeit der Seitenlängen von der Zusammensetzung ist in der Abbildung 57 illustriert. Im Rahmen der Verteilung sind keine großen Unterschiede der Seitenlängen in Abhängigkeit von dem Nickelanteil zu verzeichnen.

**Abbildung 57:** Seitenlänge in Abhängigkeit vom Nickelanteil.

## 5.2. Magnetische Eigenschaften der Plättchen

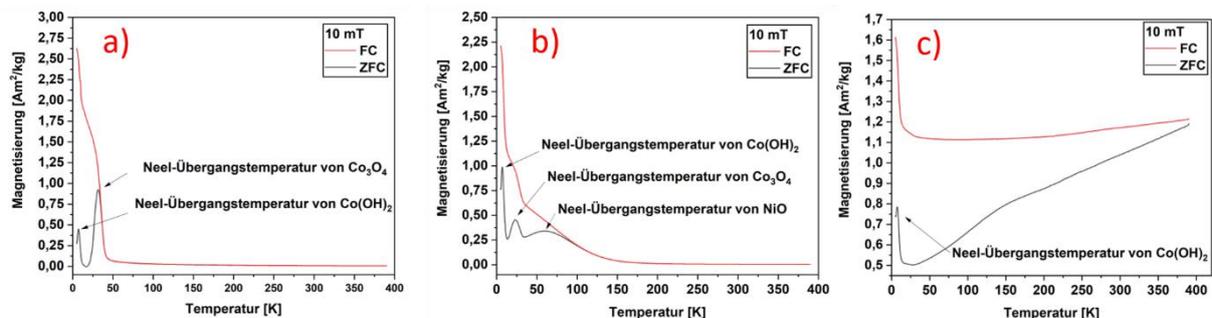
Die magnetischen Eigenschaften der hergestellten Plättchen haben sich bei der Schrittweisereduktion nach jedem Reduktionsschritt verändert. Zuerst wurden große Co-Plättchen ohne Nickel mit einem VSM magnetisch untersucht. Die ZFC- und FC-Kurven der großen Partikel können in Abbildung 85 im Anhang gefunden werden. Da die Messungen nicht so gut geworden sind, werden Hysteresekurven dieser Proben vorgestellt, die sich nach jedem Reduktionsschritt verändert haben.



**Abbildung 58:** Hysteresekurven von großen Plättchen a) Referenzprobe Co(OH)<sub>2</sub>, b) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, c) CoO, d) Co.

Bei den Graphen a) bis c) in der Abbildung 58 besitzen die Achsen dieselbe Auflösung, wodurch die Steigungen der Geraden miteinander verglichen werden können. Es ist zu erkennen, dass die Steigung von a) nach b) von den Kurven absinkt. Für Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in Abbildung 58b beträgt die Steigung und damit die magnetische Suszeptibilität für 5 K etwa  $2\pi \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ . In Abbildung 26 können die Werte der ZFC-Kurve beispielsweise durch Umrechnung der Einheiten verglichen werden. Für die Nanopartikel aus Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ergeben sich durch die Umrechnung

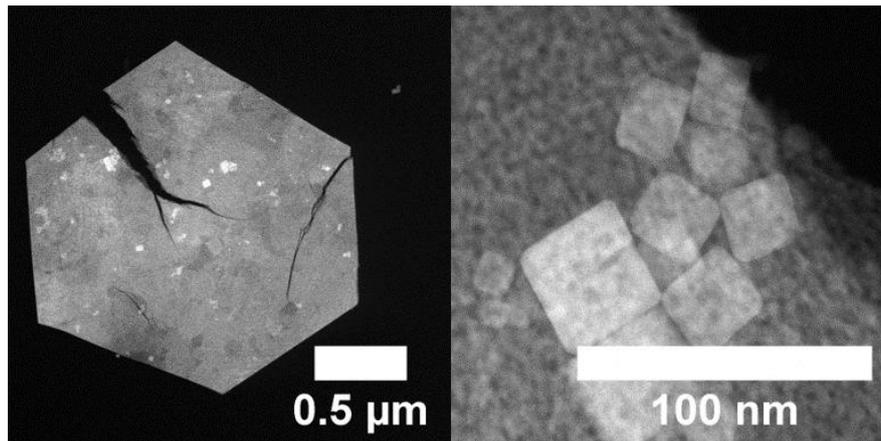
etwa  $2,4\pi \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ . Dieser Wert ist fast identisch zu dem Wert aus dieser Arbeit. Beim Cobaltmonoxid in dem Graphen c) ist bei tiefen Temperaturen eine Hysterese zu erkennen. Bei dem metallischen Zustand sind die Partikel ferromagnetisch und besitzen bei 300 K immer noch eine Hysterese. Die Sättigungsmagnetisierung liegt bei etwa  $92 \text{ Am}^2/\text{kg}$  bei 300 K. Der Sättigungsmagnetisierungswert entspricht beim Cobalt etwa  $158 \text{ Am}^2/\text{kg}$  bei 300 K. Vermutlich wird durch die Präsenz von Cobaltoxidlagen an der Oberfläche der Partikel die Magnetisierung verringert. Insgesamt ist eine starke Änderung der magnetischen Eigenschaften von der metallischen Probe im Vergleich zu anderen Proben zu beobachten. Die Partikel aus 80 % Cobalt und 20 % Nickel, die schrittweise zum metallischen Zustand geführt worden sind, waren im Vergleich zu anderen Partikeln sehr klein. In dem nächsten Bild sind die ZFC- und FC-Kurven dieser Proben abgebildet.



**Abbildung 59:** ZFC- und FC-Kurve von 80 % Cobalt und 20 % Nickel Partikel, a)  $\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}(\text{OH})_2$ , b)  $(\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})_3\text{O}_4$ , c)  $\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$ .

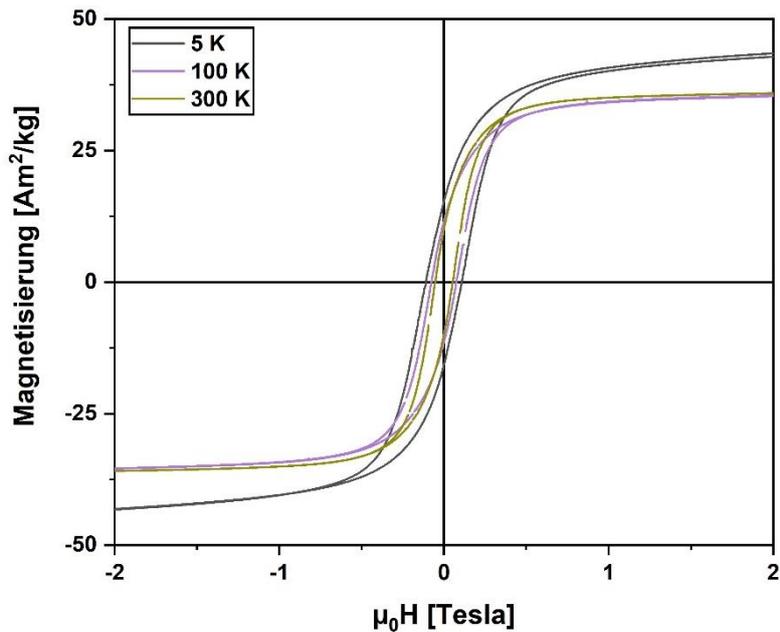
Es ist eine Veränderung der magnetischen Eigenschaften festzustellen. In der Abbildung 59 ist dem Verlauf der ZFC-Kurve 2 Néel-Übergangstemperaturen zu entnehmen. Bei tiefen Temperaturen etwa 11 K müsste die Hydroxid-Übergangstemperatur liegen (Siehe Magnetische Daten, Literatur

**Tabelle 14**). Die Neel-Übergangstemperatur, die von dem  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bei etwa 30 K liegt, kommt in der Hydroxidphase vermutlich durch Nebenprodukte, die bei der Synthese entstehen, zustande. Es sind Würfel aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$  erzeugt worden. Die Würfel sind in der Abbildung 60 dargestellt.



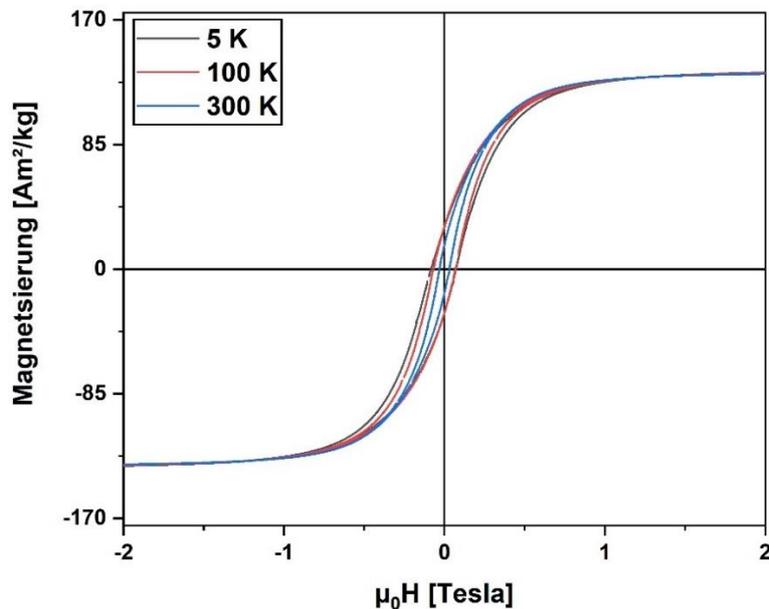
**Abbildung 60:** TEM-Bilder, Ein Plättchen (links), Würfel aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$  auf der Oberfläche des Plättchens (rechts).

Bei der Probe mit  $(\text{Co}_{0.80}\text{Ni}_{0.20})_3\text{O}_4$  liegt die *Néel*-Übergangstemperatur von NiO vermutlich bei einem Wert von 56 K. Dadurch, dass die Spinellstruktur begrenzt Nickelatome aufnehmen kann, bilden sich vermutlich kleinere kristalline Bereiche von Nickeloxid, die in den magnetischen Messungen in Erscheinung treten (siehe Abbildung 79, Anhang). Aufgrund der Größe dieser Bereiche könnte womöglich die *Néel*-Übergangstemperatur auf 56 K absinken. Bei der metallischen Probe (Abbildung 59 c) ist zu erkennen, dass die *Néel*-Übergangstemperatur von dem Hydroxid womöglich noch vorliegt. Außerdem ist zu erkennen, dass der Verlauf der ZFC-Kurve durch mehrere Veränderungen der Steigungen geprägt ist. Dies könnte ein Zeichen für mehrere *Blocking*-Temperaturen sein, die sich in einer Summe zu der gezeigten ZFC-Kurve zusammenschließen. Die Hysteresekurve des metallischen Zustandes von  $\text{Co}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}$  ist in der Abbildung 61 dargestellt. Die Sättigungsmagnetisierung von diesen Partikeln liegt bei 300 K bei etwa  $36 \text{ Am}^2/\text{kg}$ .



**Abbildung 61:** Hysteresekurve von Co<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>-Partikel.

Bei der zweiten Herstellungsrouten wurden magnetische Eigenschaften nur von der metallischen Probe der Zusammensetzung Co<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.75</sub> vermessen, da nur bei dieser Probe aus der Serie noch Plättchen vorlagen.



**Abbildung 62:** Hysteresekurve der Probe Co<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.75</sub>.

In der Abbildung 62 ist zu sehen, dass das Verhalten des Stoffes eine Hysterese aufweist, die darauf hindeuten, dass das Material ferromagnetisch ist. Im Vergleich zu reinen Cobalt Proben

sind nickelreiche Proben weichmagnetischer, da die Koerzitivfeldstärke sehr klein ist. Anormal ist aber die der Wert für die Sättigungsmagnetisierung, der eigentlich bei reinen Nickelproben bei 300 K bei 54 Am<sup>2</sup>/kg liegen sollte aber bei der Co<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.75</sub>-Probe bei 133 Am<sup>2</sup>/kg bei 300 K liegt. Nach dem Slater-Pauling-Diagramm (Abbildung 82 ) würde man zwischen der Sättigungsmagnetisierung von Cobalt und Nickel einen linearen Verlauf der Sättigungsmagnetisierung erwarten. Das führt dazu, dass bei einer Co<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.75</sub>-Probe etwa 80-90 Am<sup>2</sup>/kg zu erwarten wären.

Daher sollte diese Messung erneut durchgeführt werden, da womöglich die Masse der Probe falsch ermittelt worden ist.

Insgesamt ist es möglich die Plättchen in den metallischen Zustand zu überführen, da aber dieses Verfahren noch neu ist, sollten die Herstellung von metallischen Nanoplättchen optimiert werden und magnetische Messungen wiederholt werden.

### 5.3. Strukturelle, morphologische und magnetische Untersuchung von $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ -Stäbchen

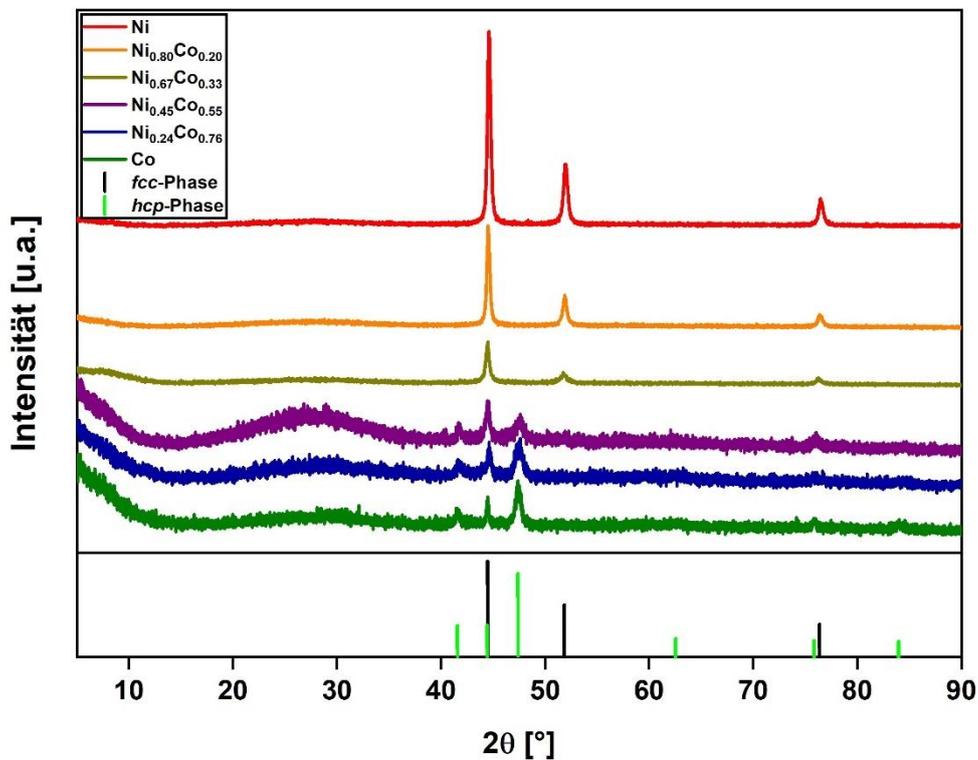
Die hergestellten CoNi-Stäbchen wurden in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung untersucht. Dabei wurde der Gehalt an Nickel in der Synthese systematisch erhöht. Das eingestellte molare Verhältnis zwischen Cobalt und Nickel und die gemessenen Massenverhältnisse, die mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie gemessen worden sind, können der Tabelle 4 entnommen werden.

**Tabelle 4:** Einwaage und bestimmtes Cobalt-zu-Nickel-Verhältnis von hergestellten Partikeln mittels Polyol-Methode.

Probe	Einwaage [mol %]		EDX-Analyse [norm. At.%]			
	Co	Ni	Co	Standardabweichung	Ni	Standardabweichung
1	100	0	100	2,55	0	0,00
2	80	20	75,52	1,85	24,48	0,64
3	60	40	54,99	1,45	45,01	1,20
4	40	60	32,98	0,90	67,02	1,76
5	20	80	19,65	0,61	80,35	2,23
6	0	100	0	0,00	100	2,48

Es ist zu erkennen, dass das Verhältnis sich um bis zu 7 % bei Proben 2 bis 4 unterscheidet. Die gemessenen Verhältnisse passen näherungsweise zu den eingestellten Proportionen. Für die Bezeichnung der Proben wurden die gemessenen Verhältnisse übernommen. Die Struktur der hergestellten Partikel wurden mittels Röntgenbeugung untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der Abbildung 63 in dazugehörige Diffraktogramme abgebildet. Abhängig von der Zusammensetzung kann durch den Vergleich der Maxima der Intensität der gemessenen Werte mit den Intensitätsmaxima der vorgegebenen Phasen die Identifikation der Phase erfolgen. Es ist zu festzustellen, dass zwischen der reinen Nickel-Probe und der Probe mit einem Verhältnis Nickel zu Cobalt von 67:33 die *fcc*-Phase dominiert. Ab der Probe  $\text{Ni}_{0,67}\text{Co}_{0,33}$  ist nur noch die *hcp*-Phase zu beobachten. Der zusammensetzungsabhängige Phasenverlauf stimmt nur teilweise mit dem berechneten Phasendiagramm von Liu *et al.* <sup>[96]</sup> überein (Siehe Abbildung 81, Anhang), da man durch die bereits genannten Fluoreszenz-Effekte von Cobalt

keine genaue Aussage über das Zweiphasengebiet machen kann, welches der Abbildung 81 nach in dem Bereich zwischen 50% Cobalt und 80 % Cobalt liegen sollte.



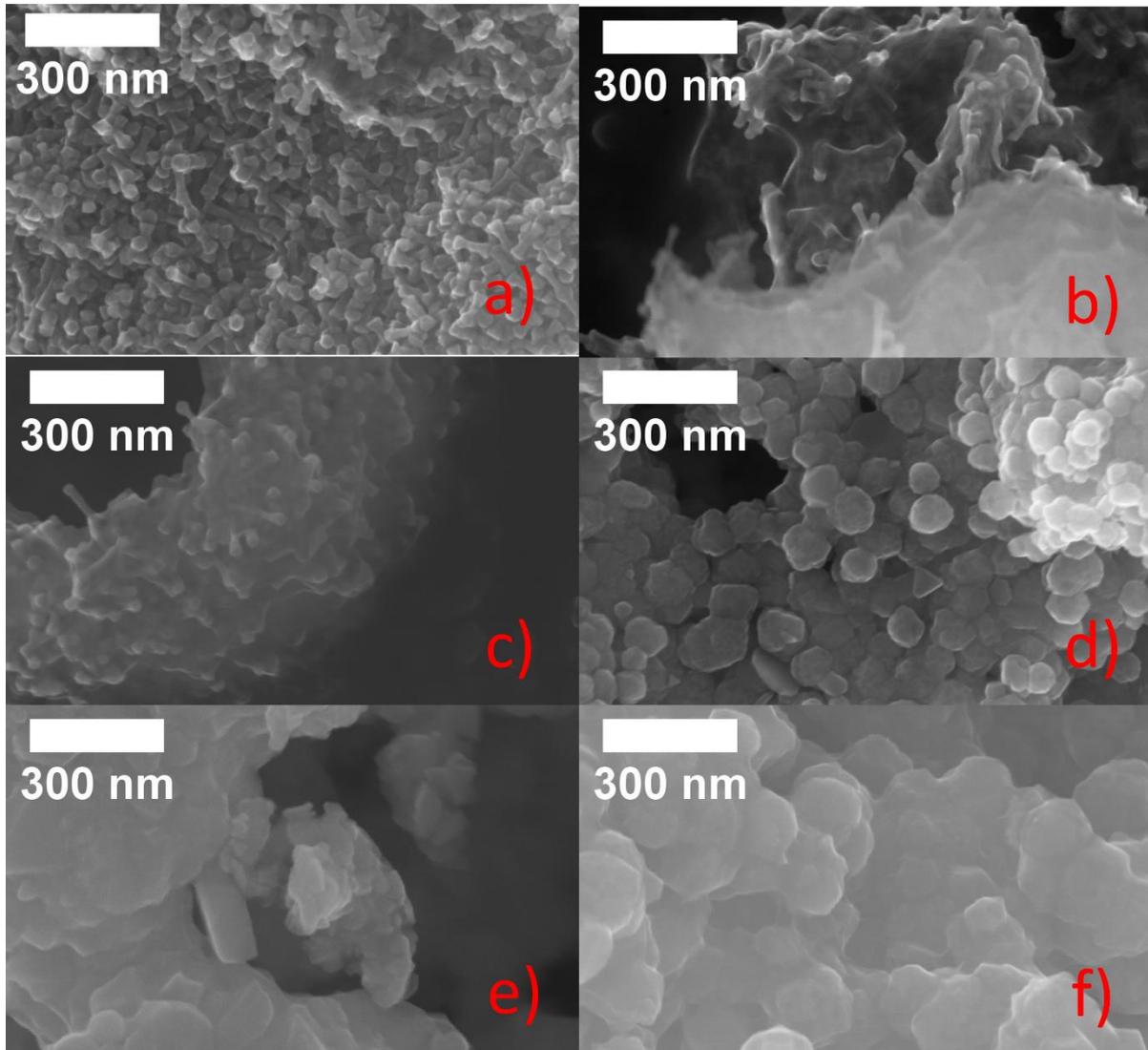
**Abbildung 63:** Diffraktogramme von Stäbchen aus Co und Ni, die Intensitäten der Kurven von Co,  $\text{Ni}_{0.24}\text{Co}_{0.76}$  und  $\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.55}$  wurden vervierfacht.

Aus den Diffraktogrammen können mit der *Scherrer*-Gleichung (Gleichung (3.3.3)) mittlere Kristallitgrößen ermittelt werden. Dafür wurde aus den Ergebnissen der Kristallitgrößen aller Reflexe ein Mittelwert gebildet. Die Ergebnisse der Berechnung sind in der Tabelle 5 aufgelistet. Die Messunsicherheit wurde mit der Standardabweichung von FWHM berechnet. Dafür wurde diese in die *Scherrer*-Gleichung eingesetzt.

**Tabelle 5:** Mittlere Kristallitgröße der CoNi-Partikel aus der Stäbchensynthese.

	Kristallitgröße [nm]	Messunsicherheit [nm]
Co	19	2
$\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$	12	3
$\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}$	15	2
$\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.67}$	13	2
$\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.80}$	18	3
Ni	18	4

Von allen hergestellten Proben wurden Rasterelektronenmikroskopaufnahmen gemacht, die in der Abbildung 64 ihren Zusammensetzungen zugeordnet sind.



**Abbildung 64:** Rasterelektronenmikroskopaufnahmen a) Co b)  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$  c)  $\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}$  d)  $\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.67}$  e)  $\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.80}$  f) reines Nickel.

In Abbildung 64a sind hantelförmige Cobalt-Nanostäbchen zu sehen. In Abbildung 64b sind die  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen mit einem Stoff ummanteln. Vermutlich handelt es sich dabei um den Kohlestoffkleber, der für den Halt der Proben an dem Probenhalter für das REM verantwortlich war. Von beiden Stäbchenproben aus Abbildung 64a und b wurden Längen, die Breiten der Endstücke und die Breiten in der Mitte der Hantel vermessen. Für  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen wurden TEM-Bilder zur Bestimmung der Abmessung verwendet. Da eine Hantelstruktur schwer zu beschreiben ist, wurde eine Zylinderform angenommen und dafür wurde aus den

Breiten der Enden der Hantel und den Breiten der Mitte der Hantel ein Mittelwert gebildet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 geordnet.

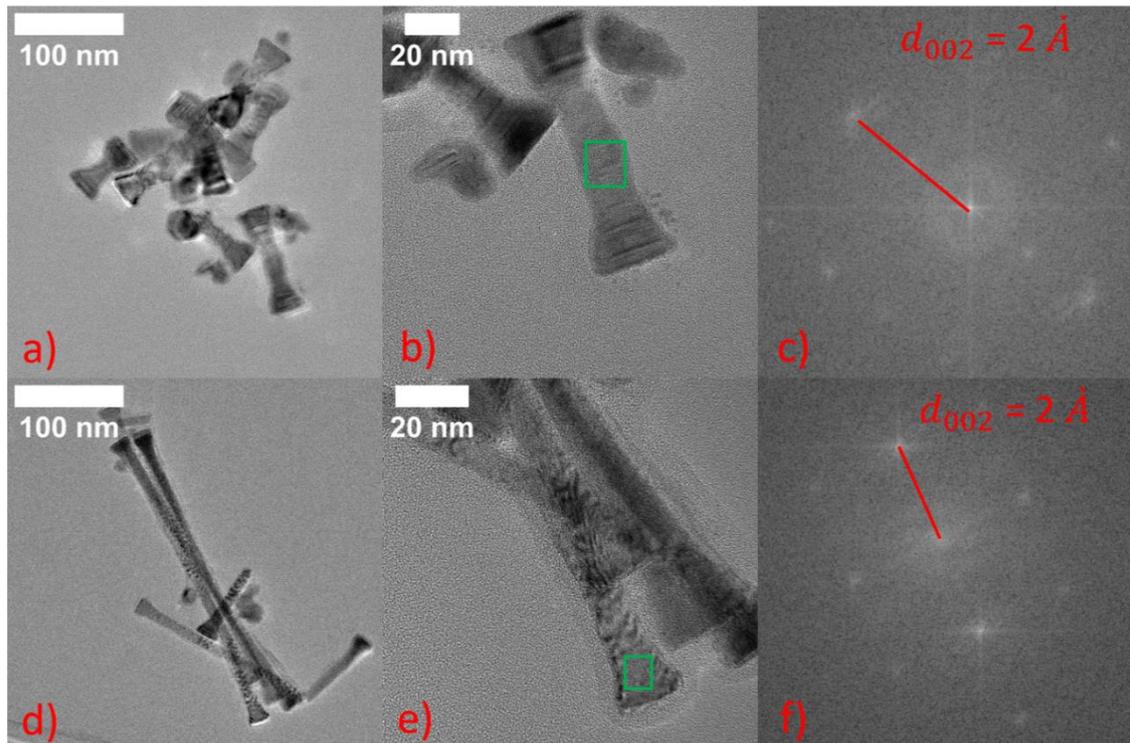
**Tabelle 6:** Abmessungen der Co und Co<sub>0.76</sub>Ni<sub>0.24</sub>-Stäbchen.

Probe	Anzahl der gemessenen Partikel	Min. Breite [nm]	Standardabweichung [nm]	Max. Breite [nm]	Standardabweichung [nm]
Co	75	19	3	32	4
Co <sub>0.76</sub> Ni <sub>0.24</sub>	10	10	2	19	2
Probe		Länge [nm]	Standardabweichung [nm]	Mittlere Breite	Standardabweichung [nm]
Co	75	78	11	26	4
Co <sub>0.76</sub> Ni <sub>0.24</sub>	10	234	50	15	2

Aus der Länge und der mittleren Breite wurde ein Aspektverhältnis der Stäbchen bestimmt. Mit der durchschnittlichen Breite und Länge konnte auch das durchschnittliche Zylinder-Volumen der Stäbchen berechnet werden. Da die Größe der Kristallite bekannt ist und unter Annahme von runden Kristalliten das Volumen der Kristallite berechnet werden kann, ist es möglich durch den Vergleich der beiden Volumina die durchschnittliche Anzahl der Kristallite in einem Stäbchen zu bestimmen. Die Anzahl der Kristallite ergibt sich aus dem Verhältnis der beiden Volumina. Diese Zahl kann auch durch die Partikelgrößenverteilung stark geprägt sein. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 gelistet.

**Tabelle 7:** Volumen und Anzahl der Kristallite der Stäbchen.

Probe	Zylindervolumen [m <sup>3</sup> ]	Standardabweichung [m <sup>3</sup> ]	Kristallitvolumen [m <sup>3</sup> ]	Standardabweichung [m <sup>3</sup> ]	Anzahl der Kristallite	Längenbreitenverhältnis
Co	$4 \cdot 10^{-23}$	$1 \cdot 10^{-23}$	$3,6 \cdot 10^{-24}$	$0,5 \cdot 10^{-24}$	11	3
Co <sub>0.76</sub> Ni <sub>0.24</sub>	$4 \cdot 10^{-23}$	$1 \cdot 10^{-23}$	$4 \cdot 10^{-23}$	$0,1 \cdot 10^{-23}$	3	16



**Abbildung 65:** Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen und dazugehörige FFT-Abbildungen a) - c) Co und d) - f)  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ .

Aus der Analyse der FFT-Abbildungen der TEM-Aufnahmen lässt sich der Gitterebenenabstand und die Wachstumsrichtung bestimmen, in dem von der Position der Reflexe der Abstand zu der Mitte der FFT-Abbildung analysiert wird. Der Wert der Länge entspricht dann dem inversen Gitterebenenabstand. In der Arbeit von *Liébana-Viñas et al.*<sup>[12]</sup> wurde die c-Richtung der  $\alpha$ -Cobalt-Stäbchen-Kristallstruktur als Wachstumsrichtung identifiziert. Dies kann durch die Messung des Abstandes in der FFT-Abbildung und Berechnung der Gitterkonstante überprüft werden. Die Gleichung für die Abhängigkeit der Gitterkonstante von dem Gitterebenenabstand für ein hexagonales System lautet:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.3.1)$$

Dafür müssen die Miller-Indizes der hexagonalen Koordinaten in die kubischen umgerechnet werden. Die Umrechnung gelingt über den Ansatz  $[hki]$  mit  $i = -(h + k)$ . In Abbildung 65 sind die TEM-Bilder und die FFT-Abbildungen dargestellt. Aus den FFT-Abbildungen kann der Gitterebenenabstand ermittelt werden. Für beide Zusammensetzungen der Stäbchen beträgt der [002]-Gitterebenenabstand etwa 2 Å. Für die c-Richtung der hexagonalen Phase sind die

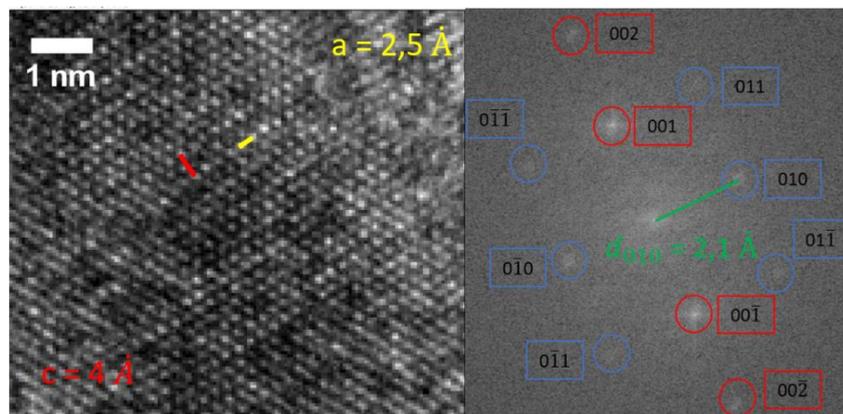
Miller-Indizes in der 3-dimensionalen Betrachtung  $h = 0$ ,  $k = 0$  und  $l = 2$ . Daraus ergibt sich die Gleichung für die c-Richtung zu:

$$d_{hkl}^2 = \frac{c^2}{l^2} \quad (5.3.2)$$

Die berechneten Werte stimmen grob mit dem Literaturwert überein. Für reine Cobalt-Stäbchen und für  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen wurde ein Abstand von etwa 4 Å für die Gitterkonstante  $c$  ermittelt, die auch in den hochaufgelösten TEM-Aufnahmen an Atomen am Beispiel von  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen gemessen werden kann (siehe Abbildung 66). Die Gitterkonstante  $a$  konnte aus den senkrecht-liegenden Reflexen in der FFT-Abbildung berechnet werden. Der Abstand der [010]-Ebenen betrug etwa 2,10 - 2,2 Å (siehe Abbildung 66, rechts). Für diese Ebene kann die Gleichung (5.3.1) zu der folgenden Gleichung reduziert werden:

$$d_{hkl}^2 = \frac{3}{4}a^2 \quad (5.3.3)$$

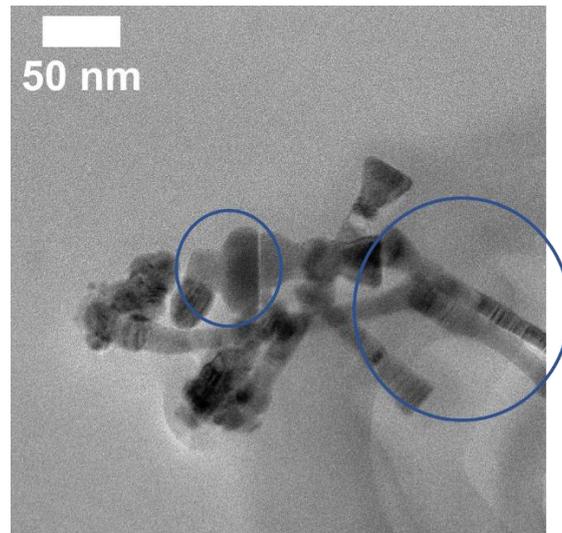
Wenn der Wert für  $d_{hkl}$  in die Gleichung (5.2.4) eingesetzt wird und die Gitterkonstante bestimmt wird, erhält man 2,5 Å, dieser Wert entspricht der Gitterkonstante  $a$  der *hcp*-Phase. Hiermit stimmen die berechneten Daten mit den Daten aus der Arbeit von *Liébana-Viñas et al.*<sup>[12]</sup> überein. Die Zuordnung der Beugungsreflexe zu den einzelnen Ebenen ist in der Abbildung 66 zu sehen.



**Abbildung 66:** Analyse der TEM-Aufnahmen an  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen, links hochaufgelöste TEM-Aufnahme, rechts FFT-Abbildung dazu.

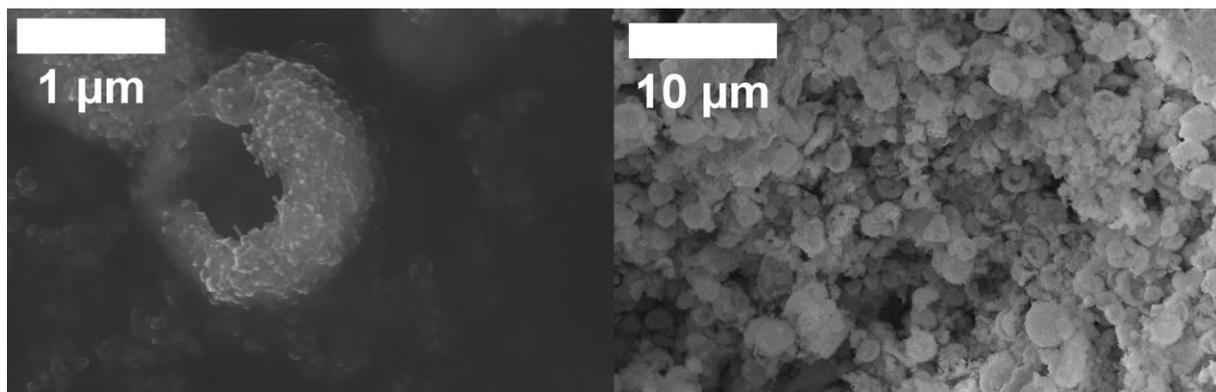
Insgesamt wurden zwei morphologische Besonderheiten bei der Probe  $\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}$  und bei reinen Nickel-Probe festgestellt. Bei der Probe  $\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}$  sind insgesamt zwei Partikelarten zu verzeichnen. In der Abbildung 67 sind die beiden Partikelarten abgebildet. Es sind Teile der

Stäbchen und Teile der sogenannten *Dumbbells* zu erkennen. Diese Partikel sind meist zerbrochen gewesen. Die langen Partikel sind bereits aus der Synthese von  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen bekannt. In der Arbeit von *Ott et al.*<sup>[97]</sup> wurden *Dumbbells* für eine Zusammensetzung von 50:50 beobachtet, sie sind in Abbildung 88 im Anhang dargestellt. Vermutlich sind durch unterschiedliche Syntheseparameter oder durch andere Zusammensetzung eine einheitliche Form der Partikel nicht möglich gewesen.



**Abbildung 67:**  $\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}$ -Partikel, markierte Teile von *Dumbbells* und Stäbchen.

Bei der  $\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}$ -Probe bilden sich aus den genannten Partikelstrukturen Hohlstrukturen aus. Die Hohlstrukturen sind in der Abbildung 68 dargestellt.

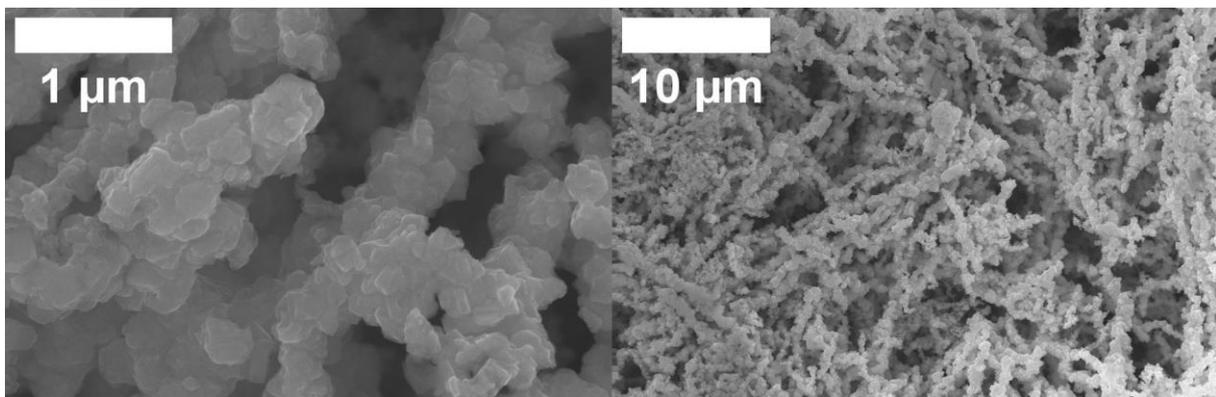


**Abbildung 68:** Rasterelektronenmikroskopaufnahmen  $\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}$ -Hohlstrukturen.

Die Ausbildung solcher Strukturen ist literaturbekannt und kann zwei Gründe haben. Einerseits können Gasbläschen und Mizellen der organischen Bestandteile in der Syntheselösung eine formgebende Wirkung haben, andererseits kann durch den Kirkendall-Effekt, der durch den Unterschied von Diffusionskonstanten der Legierungskomponenten entsteht, sich das Volumen

eines Materials bei Ausbildung der Legierung verkleinern und des anderen Materials vergrößern, was auch zu Hohlstrukturen wie Hohlkugeln führen kann.<sup>[98]</sup> In der Arbeit von *Srivastava*<sup>[98]</sup> wurde eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer mizellengetriebener Hohlstrukturausbildung aus Siliziumdioxid vorgestellt (siehe Abbildung 86, Anhang).<sup>[98]</sup> Sie sehen vergleichbar zu den Strukturen aus dieser Arbeit aus. Außerdem ist es beachten, dass bei einer Verschmelzung der Komponente und der Beteiligung vom Kirkendall-Effekt sich keine Stäbchen ausbilden würden. Dementsprechend ist es sehr wahrscheinlich, dass die Strukturen unter Beteiligung von Mizellen oder Gasbläschen entstanden sind. Vermutlich sind die Nanostrukturen, *Dumbells* und Stäbchen, durch die Ausbildung solcher Hohlkugeln zerbrochen.

Bei der reinen Nickel-Probe wurde die Ausbildung von langkettigen Fasern aus Partikeln auf den Rasterelektronenmikroskopaufnahmen beobachtet. Die Aufnahmen sind in der Abbildung 69 dargestellt.

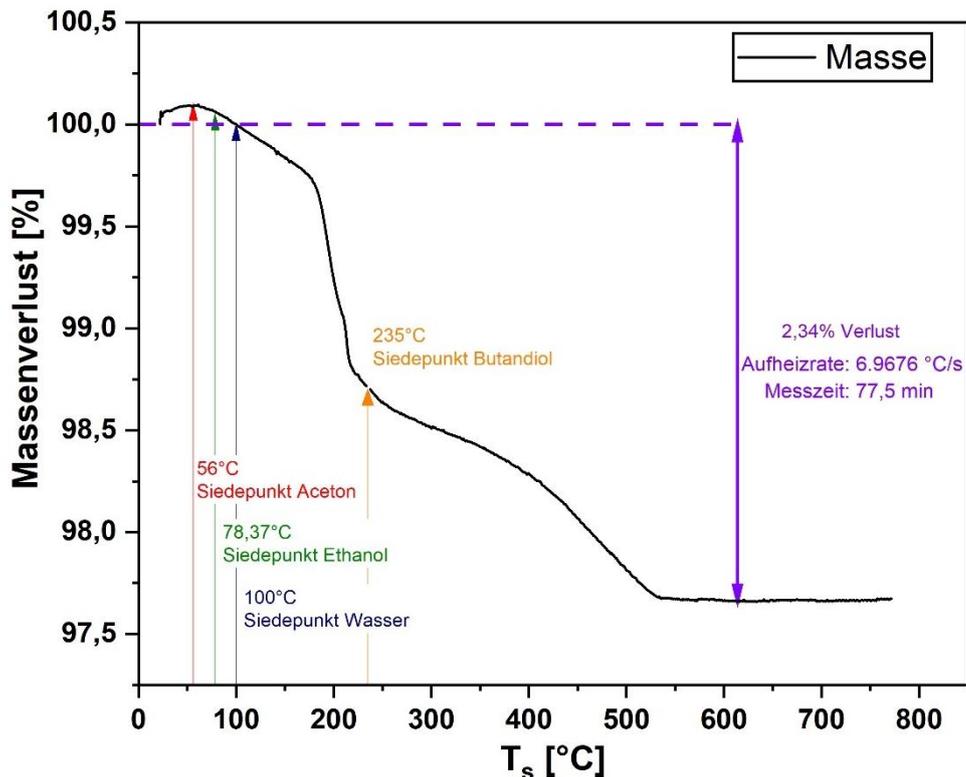


**Abbildung 69:** reine Nickelfasern aus kleinen Partikeln.

Dieser Effekt wurde in der Arbeit von *Martin et al.*<sup>[99]</sup> erklärt. Diese Fasern entstehen, wenn an die Lösung ein magnetisches Feld angelegt wird, und sich die magnetischen Partikel deswegen zu Fasern anordnen. In der Abbildung 87 (Anhang) sind Ergebnisse der Synthese in Abhängigkeit von dem angelegten magnetischen Feld aus der Arbeit von *Martin et al.*<sup>[82]</sup> dargestellt. Womöglich wird dieser Effekt begünstigt, wenn das Material keine hohe Koerzitivfeldstärke besitzt. In dieser Arbeit könnte sich das Magnetfeld des Magnetrührstabes auf die Morphologie der ferromagnetischen Komponente ausgewirkt haben.

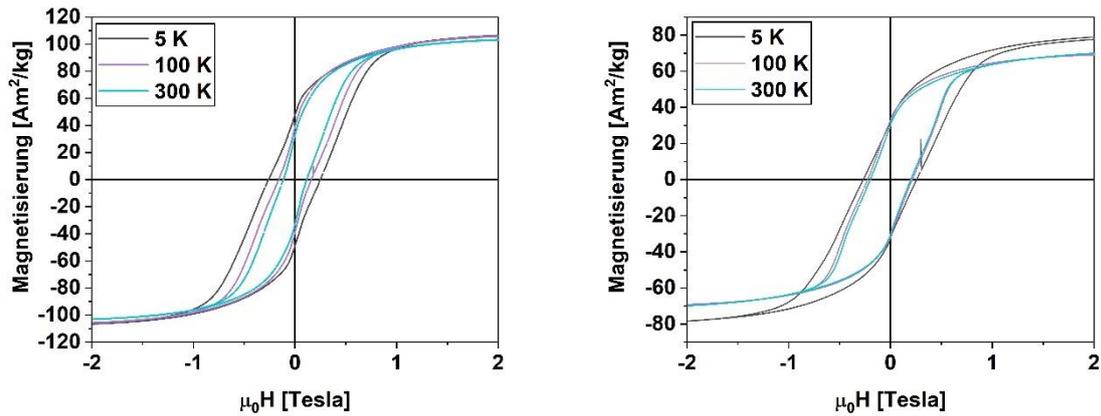
Repräsentativ für die Syntheserie wurde von der reinen Nickelprobe eine thermogravimetrische Messung durchgeführt. Bei einer thermogravimetrischen Messung wird die Temperatur unter Inertgasatmosphäre erhöht und der Massenverlust aufgezeichnet<sup>[100]</sup>. Das Ergebnis der Messung ist in der Abbildung 70 dargestellt. Die anfängliche Masse hat sich um 2,34 % verringert.

Aus dem Vergleich der Siedetemperatur solcher Lösemittel wie Aceton und Ethanol mit den gemessenen Daten wird ersichtlich, dass die erste negative Steigung der Kurve nach dem Siedepunkt von Aceton beginnt. Das kann damit zusammenhängen, dass der letzte Reinigungsschritt der Partikel mit Aceton erfolgt ist. Bei der Temperatur von etwa 160 °C befindet sich eine weitere Änderung der Steigung, die qualitativ den Reaktionsbestandteilen nicht zugeordnet werden konnte. Im Bereich der Siedetemperatur von Butandiol bei 235°C findet die nächste Änderung der Steigung statt, die das Verdampfen von Butandiol andeutet.



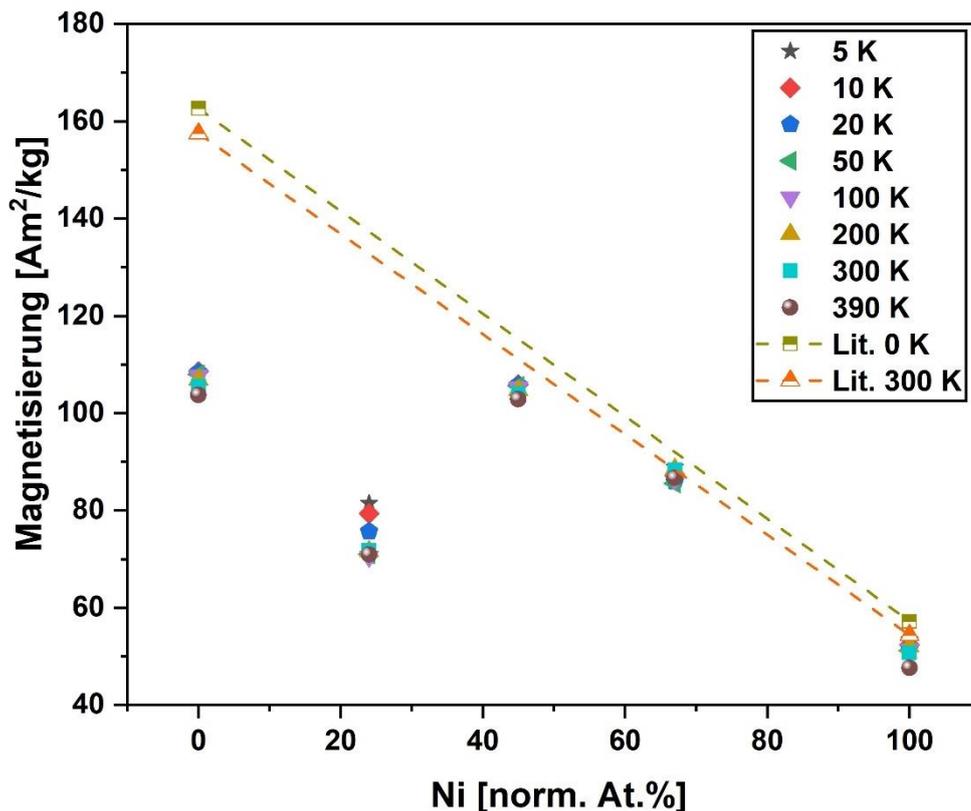
**Abbildung 70:** Thermographische Messung der reinen Nickelpartikel.

Die magnetischen Eigenschaften der hergestellten Proben wurden mit einem Foner-Magnetometer vermessen. Es wurden von allen Proben Hysteresekurven für 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300 und 390 Kelvin aufgenommen. Die Hysteresekurven von reinen Co-Stäbchen und von  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen sind in der Abbildung 71 dargestellt.



**Abbildung 71:** Hysteresekurven, Co-Stäbchen (links), Co<sub>0.76</sub>Ni<sub>0.24</sub>-Stäbchen (rechts).

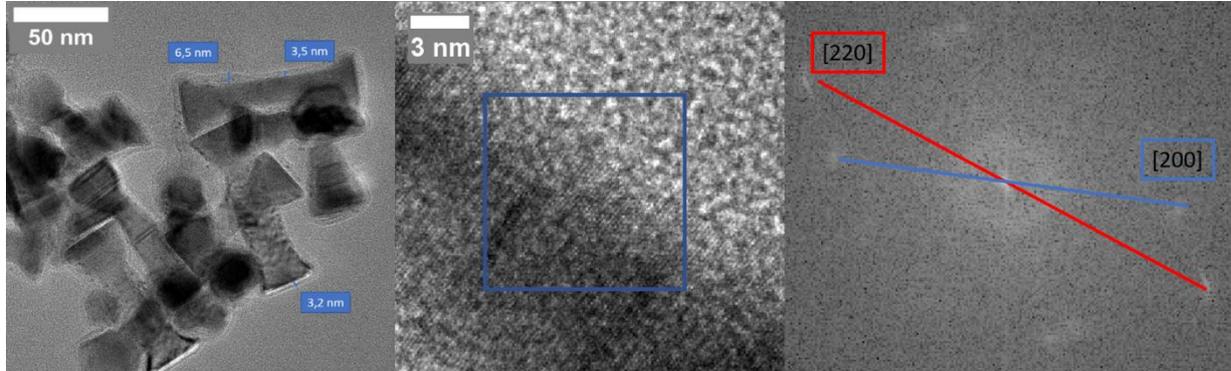
Wie aus der Abbildung 71 zu erkennen ist, ist kein Superparamagnetismus bei diesen Stäbchen zu beobachten. Das heißt, dass sie vermutlich nicht klein genug sind, um den Zustand einzunehmen. Die Sättigungsmagnetisierungen von Cobalt und Nickel sind in der Tabelle 15 gelistet. In der Abbildung 72 wurden die Sättigungsmagnetisierungswerte für alle Zusammensetzungen der Partikel und Temperaturen aufgetragen. Die Werte für 0 Kelvin und 300 Kelvin der Sättigungsmagnetisierung von Volumenmaterial Cobalt und Nickel wurden in den Graphen eingefügt und der Verlauf der zusammensetzungsabhängigen Magnetisierung wurde als linear angenommen.



**Abbildung 72:** Zusammensetzungsabhängige Änderung der Sättigungsmagnetisierung der hergestellten Proben.

Bei reinen Co- und  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen weichen die Werte der Sättigungsmagnetisierung von der Volumenmaterialmagnetisierung ab. Die Sättigungsmagnetisierung bei Raumtemperatur hat einen Wert von  $158 \text{ Am}^2/\text{kg}$  und die reinen Co-Stäbchen zeigen eine Sättigungsmagnetisierung von  $105 \text{ Am}^2/\text{kg}$  und  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen weisen eine Sättigungsmagnetisierung von  $73 \text{ Am}^2/\text{kg}$  bei Raumtemperatur auf. Das liegt womöglich an der Oxidschicht, die sich an der Oberfläche der Partikel ausgebildet hat.<sup>[101]</sup> CoO ist antiferromagnetisch und trägt nicht zur Sättigungsmagnetisierung bei und da die Sättigungsmagnetisierung auf die Masse des ganzen Partikels bezogen wird, sinkt die Magnetisierung mit größer werdender Oxidschichtdicke ab. Die Dicke der Oxidschicht kann mit den Aufnahmen der Transmissionselektronenmikroskopie ermittelt werden. Außer der Oxidschicht wirkt sich womöglich die Restorganik auf das magnetische Verhalten der Nanostrukturen aus. In der Literatur wird oft über eine *dead layer* (eine tote Lage) gesprochen, die durch Oberflächenstruktur magnetischer Nanopartikel erzeugt wird, diese Schicht verkleinert die Magnetisierung des Materials. Da eine magnetisch tote Lage keinen Beitrag zur Magnetisierung wie annäherungsweise die Oxidschicht leistet, wird eine Gleich-

chung aus der Arbeit von *Jalili et al.*<sup>[88]</sup> verwendet. Diese Gleichung ermöglicht die Bestimmung der Dicke der Oberflächenschicht. Die Ergebnisse der Berechnung können mit der Messung der Oxidschicht aus den TEM-Aufnahmen verglichen werden.



**Abbildung 73:** Transmissionselektronenaufnahmen, Bestimmung der Oxidschichtdicke, links: Dicke der Organik, in der Mitte: Untersuchung der oberflächennahen Bereiche der Stäbchen, FFT-Abbildung von dem Bereich aus dem mittleren Bild.

Zum Berechnen des Einflusses der hypothetischen toten Schicht auf die Sättigungsmagnetisierung  $M_{SNP}$  wird eine Formel in Abhängigkeit von der Dicke  $t$  der Oxidschicht, von der Sättigungsmagnetisierung des Volumenmaterials  $M_b$  und von dem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses einer Kugel ( $\frac{6}{d}$ ) mit dem Durchmesser  $d$ . angegeben<sup>[88]</sup>. Sie lautet:

$$M_{SNP} = M_b \left(1 - \frac{6t}{d}\right) \quad (5.3.4)$$

In dieser Arbeit wurde ein zylindrischer Körper angenommen, daher wurde die Gleichung mit dem Oberflächen-zum-Volumen-Verhältnis von einem Zylinder  $\frac{O_{zyl}}{V_{zyl}}$  modifiziert.

$$\frac{O_{zyl}}{V_{zyl}} = \frac{2\pi r(r+l)}{\pi r^2} = \frac{2}{l_{zyl}} + \frac{2}{r_{zyl}} \quad (5.3.5)$$

$l_{zyl}$  steht für die Länge des Zylinders und  $r_{zyl}$  steht für den Radius des Zylinders. Durch Einsetzen ergibt sich die neue Gleichung zur Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung der Stäbchen.

$$M_{SNP} = M_b \left(1 - \left(\frac{2}{l_{zyl}} + \frac{2}{r_{zyl}}\right)t\right) \quad (5.3.6)$$

Für die berechnete Länge von 78 nm, Breite von 26 nm und etwa 107 Am<sup>2</sup>/kg ergibt sich für reine Cobaltstäbchen eine magnetische tote Schicht von etwa 3,5 nm, die Dicke für Co<sub>0,76</sub>Ni<sub>0,24</sub>-Strukturen ergibt sich etwa zu 3,4 nm. Es ist zu beachten, dass die Partikel mit Acetonresten und Butandiolresten versehen sind, wodurch das Ergebnis der Hysterese-Messung keine direkte Angabe zu der Oxidschichtdicke geben könnte. In der Dissertation von *Wiedwald* <sup>[102]</sup> wurde festgestellt, dass die Dicke der Oxidschicht bei runden Nanopartikeln aus Cobalt etwa 2,5 nm beträgt. In dieser Arbeit liegt sie je nach dem welcher Teil von dem Stäbchen betrachtet wird, etwa zwischen 2 und 3,5 nm (siehe, siehe Abbildung 73, Mitte). Die genaue Untersuchung ist in Abbildung 73 dargestellt. In dem linken Bild der Abbildung wurden organische Reste entdeckt, die entweder von den Partikeln oder von dem Lösungsmittel, welches zur Präparation der Stäbchen für die TEM-Aufnahmen verwendet worden ist, stammen. Die Dicke der Restorganik beträgt etwa 6,5 nm an der Seite des Partikels (siehe Abbildung 73, links). In dem mittleren Bild ist der Bereich dargestellt, der eine Untersuchung der oberflächennahen Schicht der Stäbchen erlaubt, und somit der Oxidschicht. In dem rechten Bild ist die FFT-Abbildung des Bereiches gezeigt, und wie man erkennen kann, sind 2 neue Beugungsmuster zu sehen, die die Netzebenen von der CoO-Phase darstellten. Der Netzebenenabstand der roten Linie betrug 1,5 Å und der blauen Linie 2 Å. In der Tabelle 11 (Anhang) sind die Netzebenenabstände der CoO-Phase und in der Tabelle 12 (Anhang) die der *hcp*-Cobalt-Phase aufgelistet. Wahrscheinlich ist es, dass die Netzebenen [200] und [220] von CoO auf der FFT-Abbildung in Abbildung 73 rechts in Erscheinung treten.

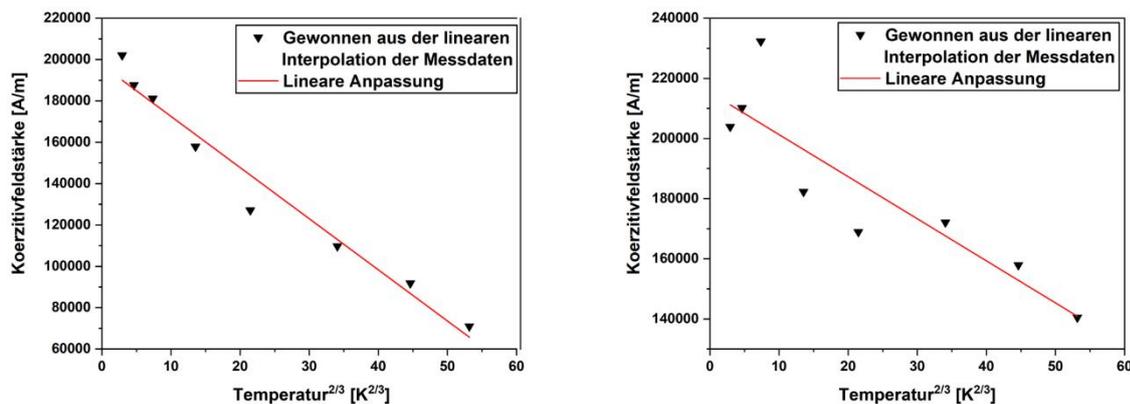
Die magnetische Induktion der Koerzitivfeldstärken der hergestellten Proben sind in der Tabelle 8 aufgelistet.

**Tabelle 8:**  $\mu_0 H_c$  der hergestellten Proben in Abhängigkeit von der Temperatur.

Temperatur [K]	Co [mT]	Co <sub>0,76</sub> Ni <sub>0,24</sub> [mT]	Co <sub>0,55</sub> Ni <sub>0,45</sub> [mT]	Co <sub>0,33</sub> Ni <sub>0,67</sub> [mT]	Co <sub>0,20</sub> Ni <sub>0,80</sub> [mT]	Ni [mT]
5	249	256	44	19	8	24
10	233	264	39	18	8	23
20	224	291	38	17	8	23
50	199	229	36	15	7	21
100	159	212	38	13	6	19
200	138	216	38	13	5	15
300	115	198	32	12	4	12
390	86	176	28	11	2	8

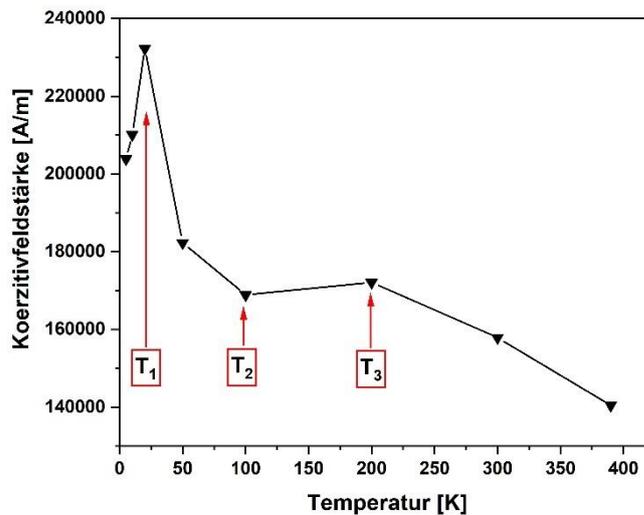
Aus Tabelle 8 kann entnommen werden, dass die magnetische Induktion der  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen mit dem größten Verhältnis zwischen der Länge und Breite den höchsten Wert von 198 mT bei 300 K erreicht. Um die Ergebnisse qualitativ auf die Anisotropie zu prüfen, kann aus der temperaturabhängigen Auftragung der Koerzitivfeldstärke die effektive Anisotropiekonstante für das hergestellte Pulver ermittelt werden. In der Arbeit von *Batlle et al.*<sup>[103]</sup> wurde bereits gezeigte *Sharrock*-Beziehung (2.2.3) für die Bestimmung der Anisotropiekonstanten verwendet:

Da  $t_0$  einer Nanosekunde und  $t_m$  einer Sekunde für das verwendete VSM entspricht, ergibt sich mit der Gleichung (2.3.5) für das  $\beta$  ein Wert von 21. Die Lineare Anpassung der ermittelten und umgerechneten Werte der Koerzitivfeldstärke aus Tabelle 8 mit der Gleichung (2.3.3) ist in Abbildung 74 abgebildet.



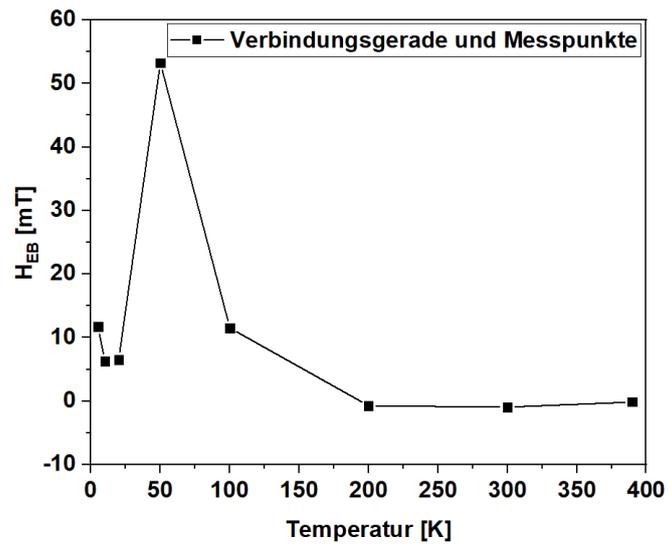
**Abbildung 74:** Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke für Cobaltstäbchen, reine Cobaltstäbchen (links),  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen (rechts).

Durch die Interpolation und Berechnung der Anisotropiekonstante ergeben sich für reine Stäbchen  $0,52 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$  und für  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen  $1,4 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$ , wenn für die Berechnung Volumina aus Tabelle 7 genutzt werden. Es ist zu erkennen, dass die  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen eine höhere Anisotropie haben, die bereits durch das Aspektverhältnis der Länge und der Dicke der Stäbchen zu erwarten wäre. Für die Cobalt-Stäbchen liegt die extrapolierte und durchschnittliche *Blocking*-Temperatur bei 712 K und bei  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen bei 1921 K.



**Abbildung 75:** Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke von der Temperatur für  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen.

In der Abbildung 75 ist der Verlauf der Koerzitivfeldstärke  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen linear in Abhängigkeit von der Temperatur abgebildet. In der Arbeit von *Liébana-Vinas et al.*<sup>[12]</sup> wurde berichtet, dass durch die antiferromagnetische CoO-Schicht die Koerzitivfeldstärke beeinflusst werden kann. Die Fehlausrichtung der Grenzflächenmomente zwischen dem AFM- und FM-Material hat einen starken Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Partikel. Im Bereich von  $T_2$  verschwindet der *exchange bias*-Effekt und die Temperaturgrenze wird erreicht, bei der festgesetzte Spins der Grenzflächenmomente und Momente der antiferromagnetischen Schicht rotierbar werden, bezogen auf eine unidirektionale Anisotropie. Bei höheren Temperaturen wird der Einfluss von festgesetzten Spins der Grenzfläche geringer und sie richten sich nach dem ferromagnetischen Kern weiter aus. Dieser Effekt liegt bis zu dem Temperaturbereich von  $T_3$  vor. Die Abnahme der Koerzitivfeldstärke bei höheren Temperaturen beruht auf Abnahme aller Anisotropiebeiträge sowohl im Kern als auch in der Oxidschicht. Im Vergleich zu ihrer Arbeit tritt bei vorliegenden Proben ein weiteres Maximum im Bereich von 20 K auf. Dieses Maximum könnte womöglich durch organische Reste entstanden sein. Bei der Beschreibung wird von Bereichen gesprochen, da die Messpunkte viel zu weit auseinander lagen, um sagen zu können, wo genau ein Maximum oder ein Minimum zu finden ist. In der Abbildung 76 ist der *Exchange bias* in Abhängigkeit von der Temperatur für  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen aufgetragen, es ist zu erkennen, dass der *Exchange bias* ein Maximum im Bereich von 50 K aufweisen muss. Dieses Verhalten stimmt mit den Messdaten aus der Arbeit von *Liébana-Vinas et al.*<sup>[12]</sup> nicht überein. Weitere Recherchen müssten durchgeführt werden, um dieses Verhalten zu ergründen.



**Abbildung 76:** *Exchange bias* der  $\text{Co}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}$ -Stäbchen.

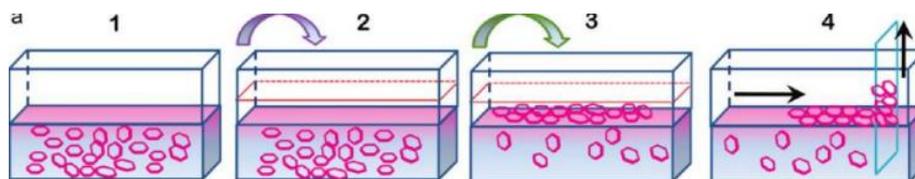
## 6. Zusammenfassung & Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde an der Synthese von Plättchen und Stäbchen aus Cobalt-Nickel-Legierungen geforscht. Es wurde innerhalb dieser Arbeit eine Methode zur Reduktion von Hydroxiden und Oxiden zum Metall unter Formerhalt untersucht. Sowohl strukturelle Analyseverfahren als auch magnetische Messverfahren zeigen, dass die Erzeugung von metallischen Plättchen erfolgreich gewesen ist.

Wenn die Parameter für die Reduktion der Nanostrukturen richtig gewählt sind, bietet diese Methode einzigartige Möglichkeit Partikel unter Formerhalt von oxidischen Partikeln und Hydroxidpartikeln in die metallische Phase zu überführen. Damit eröffnen sich viele neue Synthesemöglichkeiten. Es wird ermöglicht, zum Beispiel zahlreiche binäre Hydroxidsysteme zu untersuchen.

Diese Synthese könnte Erzeugung von Vortex-Strukturen aus der Hydroxid-Phase verwirklichen, die bereits in der Einleitung im Kapitel 1 beschrieben worden sind.

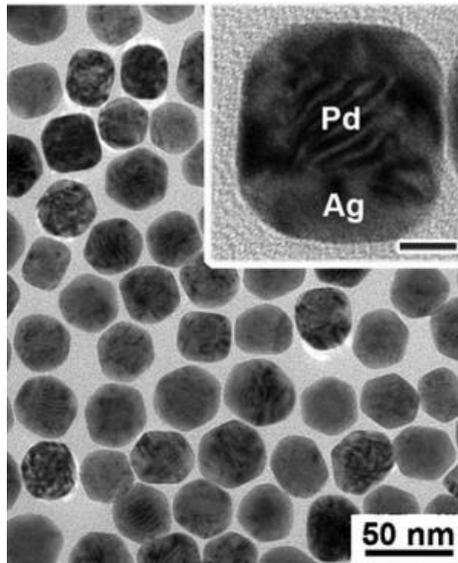
Man könnte auch einzelne CoNi-Plättchen auf einem Substrat anbringen und sie zur metallischen Phase verarbeiten, um dann an einem einzelnen Plättchen die magnetischen Eigenschaften zu vermessen. Dies würde erlauben, den Einfluss der Form auf den Magnetismus genauer zu untersuchen. Wie in der Arbeit von *Ma et al.*<sup>[59]</sup> wurde versucht über einen selbstassemblierten Film aus Plättchen eine homogene Schicht von Plättchen auf ein Substrat aufzubringen (Siehe Abbildung 77). Die Erzeugung des Filmes hat nicht funktioniert, weil die Partikel im Wasser nicht dispergiert werden konnten. Da Oleylamin in Wasser nicht löslich ist und womöglich nach der Synthese auf der Oberfläche der Hydroxid-Partikel verbleibt, ist eine andere Synthese mit einem anderen Stabilisator notwendig.<sup>[104]</sup> Es wäre am Einfachsten, die Synthese der Hydroxid-Plättchen aus der Arbeit von *Ma et al.*<sup>[59]</sup> zu übernehmen und mit der Reduktion zum metallischen zu ergänzen.



**Abbildung 77:** Aufbringen von einer Monolage von Hydroxid-Plättchen auf ein Substrat.<sup>[59]</sup>

Nach der Perfektionierung der Synthese wurde vorgeschlagen, die CoNi-Plättchen zusätzlich mit Aluminium zu ummanteln, um AlNiCo-Legierungen herzustellen. AlNiCo-Legierungen

sind für hohe Koerzitivfeldstärken bekannt und wurden für die Herstellung von Permanentmagneten verwendet.<sup>[105]</sup> Die Herstellung könnte auf unterschiedliche Art und Weise verlaufen. Ein möglicher Weg ist über die kinetische Kontrolle der heterogenen Nukleation. Anhand von Silber und Palladium wurde gezeigt, dass durch die heterogen Nukleation Core-Shell-Partikel auf einem bereits vorliegenden Pd-Partikel generiert werden können.<sup>[106]</sup>



**Abbildung 78:** Core-Shell-Pd-Ag-Partikel.<sup>[106]</sup>

Eine vergleichbare Arbeit zeigte, dass es auch möglich ist, Core-Shell-Partikel aus CdSe und ZnO zu synthetisieren.<sup>[107]</sup>

## 7. Danksagung

Diese Arbeit ist eine Zusammenarbeit zwischen der Gruppe für anorganische Chemie von Herrn Prof. Dr. Schulz und der Gruppe für experimentelle Physik von Herrn Prof. Dr. Farle. Ich danke Ihnen für ein spannendes Thema und für die Hilfe bei der Durchführung der manchmal herausfordernden, aber gleichzeitig interessanten und faszinierenden Arbeit.

Ich danke auch meinen Betreuern, Herrn Dr. Bendt und Herrn Priv. Doz. Dr. Wiedwald, für die fachliche und mentale Unterstützung.

Im Weiteren danke ich Dr. Andreas Kuczkowski, Dr. Marina Spasova, Dr. Detlef Spoddig, M. Sc. Sascha Saddeler, M. Sc. Christian Stienen und B. Sc. Tristan Schlagregen für die Unterstützung im Labor sowie bei der Erstellung dieser Arbeit.

Ich danke beiden Gruppen für die Hilfe, die ich innerhalb dieses halben Jahres erhalten habe, und hoffe, dass Sie alle diese Zeit so genossen haben, wie ich es getan habe.

Konstantin Bomm

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] M. Schenk, *Digital Engineering. Herausforderung für die Arbeits- und Betriebsorganisation*, GITO-Verl., Berlin, **2009**.
- [2] S Anu Mary Ealia, M P Saravanakumar, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2017**, 263, 32019.
- [3] L. K. K. Winnacker, *Chemische Technik: Prozesse und Produkte. Band 2: Neue Technologien*, **2004**.
- [4] a) H. Paschen, C. Coenen, T. Fleischer, R. Grünwald, D. Oertel, C. Revermann, *Nanotechnologie. Forschung, Entwicklung, Anwendung*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**; b) S. P. Deshmukh, S. M. Patil, S. B. Mullani, S. D. Delekar, *Mat. Sci. C-Mater.* **2019**, 97, 954.
- [5] sciencedirect, "<https://www.sciencedirect.com/search/>. 23.03.20 20:00".
- [6] a) P. R. Sajanlal, T. S. Sreeprasad, A. K. Samal, T. Pradeep, *Nano Rev.* **2011**, 2, 5883; b) H. Yu, Y. Peng, Y. Yang, Z.-Y. Li, *npj Comput. Mater.* **2019**, 5, 1.
- [7] Z. M. Wang, A. Neogi, *Nanoscale Photonics and Optoelectronics. Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology, Band 9. Science and Technology*, 1. Aufl., Springer, **2011**.
- [8] A. Pandikumar, K. Jothivenkatachalam, K. B. Bhojanaa, *Interfacial engineering in functional materials for dye-sensitized solar cells*, Wiley, Hoboken, NJ, USA, **2020**.
- [9] a) W. Niu, L. Zhang, G. Xu, *ACS Nano* **2010**, 4, 1987; b) B. Ni, X. Wang, *Adv. Sci.* **2015**, 2, 1500085.
- [10] Thorsten Gelbrich, *Multifunktionale Magnetische Kern-Schale-Nanopartikel für Biomedizinische Anwendungen. Diss.*, Heinrich-Heine-Universität, **2009**.
- [11] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4714.
- [12] S. Liébana-Viñas, U. Wiedwald, A. Elsukova, J. Perl, B. Zingsem, A. S. Semisalova, V. Salgueiriño, M. Spasova, M. Farle, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 4015.
- [13] a) S. Bance, J. Fischbacher, T. Schrefl, I. Zins, G. Rieger, C. Cassagnol, *J. Magn. Magn. Mater.* **2014**, 363, 121; b) P. D. McGary, L. Tan, J. Zou, B. J. H. Stadler, P. R. Downey, A. B. Flatau, *J. Appl. Phys.* **2006**, 99, 08B310; c) B. Ye, F. Li, D. Cimpoesu, J. B. Wiley, J.-S. Jung, A. Stancu, L. Spinu, *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, 316, e56-e58.
- [14] J. Mohapatra, M. Xing, J. P. Liu, *Materials* **2019**, 12, 3208.
- [15] C. Gómez-Polo, S. Larumbe, L. F. Barquín, L. R. Fernández, *J. Nanopart. Res.* **2016**, 18, 1.

- [16] a) B. Guiose, F. Cuevas, B. Décamps, E. Leroy, A. Percheron-Guégan, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 2781; b) F. X. Wang, X. P. Gao, Z. W. Lu, S. H. Ye, J. Q. Qu, F. Wu, H. T. Yuan, D. Y. Song, *J. Alloy. Compd.* **2004**, *370*, 326.
- [17] H. Ye, B. Xia, W. Wu, K. Du, H. Zhang, *J. Power Sources* **2002**, *111*, 145.
- [18] A. Durairajan, B. S. Haran, B. N. Popov, R. E. White, *J. Power Sources* **1999**, *83*, 114.
- [19] a) D. H. Lee, M. Kang, S.-M. Paek, H. Jung, *Electrochim. Acta* **2016**, *217*, 132; b) M. Wen, S. Zhou, Q. Wu, J. Zhang, Q. Wu, C. Wang, Y. Sun, *J. Power Sources* **2013**, *232*, 86.
- [20] S.-K. Kim, K.-S. Lee, Y.-S. Yu, Y.-S. Choi, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 22509.
- [21] K. Yamada, S. Kasai, Y. Nakatani, K. Kobayashi, H. Kohno, A. Thiaville, T. Ono, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 269-3.
- [22] M. E. Stebliy, A. V. Ognev, A. S. Samardak, A. G. Kolesnikov, L. A. Chebotkevich, X. Han, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 112405.
- [23] B. Azzerboni, *Magnetic nanostructures in modern technology. Spintronics, magnetic MEMS and recording ; [proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Magnetic Nanostructures for Micro-Electromechanical Systems and Spintronic Applications, Caltana, Italy, 2 - 15 July 2006]*, Springer, Dordrecht, **2008**.
- [24] C. Tingting, Y. Zhao, Y. Qian, Y. Shao, M. Fan, J. Feng, W. Wu, G. Tong, *Mater. Chem. Phys.* **2017**, *193*, 371.
- [25] A. Hensel, *Mechanische Analyse freistehender Metalloxid-Nanopartikelkompositmembranen. Diss.*, Hamburg, **2019**.
- [26] N. T. K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7610.
- [27] B. Schütze, *NMR-spektroskopische Untersuchungen von ultrakleinen Gold-Nanoclustern und Gold-Thiol-Gemischen. Diss.*, Universität Duisburg-Essen, **2016**.
- [28] Y. Xiong, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3385.
- [29] M. Iwamoto, K. Kuroda, J. Kanzow, S. Hayashi, F. Faupel, *Adv. Powder. Technol.* **2005**, *16*, 137.
- [30] a) B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 454; b) Y. Sun, Y. Xia, *Science* **2002**, *298*, 2176; c) Ahmadi, Wang, Green, Henglein, El-Sayed, *Science* **1996**, *272*, 1924.
- [31] a) A. Aharoni, *Introduction to the theory of ferromagnetism*, 2. Aufl., Oxford Univ. Press, Oxford, **2007**; b) M. Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**; c) J. Yuan, *Numerical Simulation of Hysteresis Effects*

- in Ferromagnetic Material with the Finite Integration Technique*, 1. Aufl., Cuvillier Verlag, Göttingen, **2005**.
- [32] M. Mozaffari-Afshar, *Magnetische Eigenschaften von Ni- und Fe-Clustern auf Isolatoroberflächen - eine FMR-Studie* -. Diss., Freie Universität Berlin, **2002**.
- [33] S. Blügel, *Lehrbuch der Experimentalphysik 6. Festkörper*, 2. Aufl., De Gruyter, **2005**.
- [34] S. Krupička, *Physik der Ferrite und der verwandten magnetischen Oxide*, Vieweg, Teubner Verlag, Wiesbaden, **1973**.
- [35] H. Ibach, H. Lüth, *Festkörperphysik. Einführung in die Grundlagen; mit 18 Tafeln und 104 Übungen*, 7. Aufl., Springer, Berlin, **2009**.
- [36] S. Kasap, *Principles of electronic materials and devices*, 3. Aufl., McGraw-Hill, Boston, **2006**.
- [37] D. Vollath, *Nanowerkstoffe für Einsteiger*, Wiley, Hoboken, **2014**.
- [38] N. Cordente, M. Respaud, F. Senocq, M.-J. Casanove, C. Amiens, B. Chaudret, *Nano Lett.* **2001**, 1, 565.
- [39] M. K. Baig, H. Soleimani, N. Yahya, *4th international conference on fundamental and applied sciences* **2016**, 1787, 50015.
- [40] E. T. Degens, D. A. Ross, *Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea. A Geochemical and Geophysical Account*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., **1969**.
- [41] A. N. Sommer, *Entwicklung von superparamagnetischen Eisenoxid-Nanopartikeln als Radiokatalysatoren in der Strahlentherapie*. Diss., **2014**.
- [42] a) S. Disch, *The spin structure of magnetic nanoparticles and in magnetic nanostructures*. Zugl.: Aachen, RWTH, Diss., 2010, **2010**; b) K. E. Volk, *Nickel und Nickellegierungen. Eigenschaften und Verhalten*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1970**.
- [43] A. G. Kolhatkar, A. C. Jamison, D. Litvinov, R. C. Willson, T. R. Lee, *Int. J. Mol. Sci.* **2013**, 14, 15977.
- [44] A. Kumar, R. P. Tandon, V. P. S. Awana, *Eur. Phys. J. B* **2012**, 85, 1.
- [45] P. Dutta, M. S. Seehra, S. Thota, J. Kumar, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 20, 15218.
- [46] D. J. Sellmyer, D. Shindo, *Handbook of Advanced Magnetic Materials*, Springer, Dordrecht, **2008**.
- [47] M. V. Efremova, Y. A. Nalench, E. Myrovali, A. S. Garanina, I. S. Grebennikov, P. K. Gifer, M. A. Abakumov, M. Spasova, M. Angelakeris, A. G. Savchenko et al., *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, 9, 2684.

- [48] X. Batlle, M. García del Muro, J. Tejada, H. Pfeiffer, P. Gönert, E. Sinn, *J. Appl. Phys.* **1998**, *74*, 3333.
- [49] C. Schubert in *Springer Theses, Recognizing Outstanding Ph.D. Research* (Hrsg.: C. Schubert), Springer, Cham, **2014**, S. 25–29.
- [50] K. Barmak, K. Coffey, *Metallic films for electronic, optical and magnetic applications. Structure, processing and properties*, Woodhead Publ, Oxford, **2014**.
- [51] R. M. A. Lieth, *Preparation and crystal growth of materials with layered structures. Ed. By R. M. A. Lieth*, Reidel, Dordrecht usw., **1977**.
- [52] H. Miyamoto, *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University* **1966**, *44*, 420-429UR.
- [53] D. Hunt, G. Garbarino, J. A. Rodríguez-Velamazán, V. Ferrari, M. Jobbagy, D. A. Scherlis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 30407.
- [54] L. Hu, Q. Peng, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16136.
- [55] J. Rahbani, N. M. Khashab, D. Patra, M. Al-Ghoul, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16361.
- [56] Z. Liu, R. Ma, M. Osada, K. Takada, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13869.
- [57] Z.-H. Liang, Y.-J. Zhu, X.-L. Hu, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3488.
- [58] J. Yang, H. Liu, W. N. Martens, R. L. Frost, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 111.
- [59] R. Ma, M. Osada, L. Hu, T. Sasaki, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6341.
- [60] D. Su, X. Xie, P. Munroe, S. Dou, G. Wang, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6519.
- [61] K. Ma, F. Liu, Y. F. Yuan, X. Q. Liu, J. Wang, J. Xie, J. P. Cheng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *20*, 595.
- [62] G. Feng, Y. Kuang, P. Li, N. Han, M. Sun, G. Zhang, X. Sun, *Adv. Sci* **2017**, *4*, 1600179.
- [63] Z. Wang, M. S. Seehra, *J. Phys. Condens. Matter.* **2017**, *29*, 225803.
- [64] L. Zhang, D. Xue, C. Gao, *J. Magn. Magn. Mater* **2003**, *267*, 111.
- [65] J. B. Yi, J. Ding, Y. P. Feng, G. W. Peng, G. M. Chow, Y. Kawazoe, B. H. Liu, J. H. Yin, S. Thongmee, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 224402.
- [66] B. Pan, X. Meng, Y. Xia, H. Lu, H. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 5735.
- [67] H. Shim, P. Dutta, M. S. Seehra, J. Bonevich, *Solid State Commun.* **2008**, *145*, 192.
- [68] E. Hornbogen, H. Warlimont, *Metallkunde. Aufbau und Eigenschaften von Metallen und Legierungen*, 4. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., **2001**.
- [69] Y. Soumare, C. Garcia, T. Maurer, G. Chaboussant, F. Ott, F. Fiévet, J. - Y. Piquemal, G. Viau, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1971.
- [70] K. Eid, H. Wang, L. Wang in *Micro & nano technologies series* (Hrsg.: K. Ariga, M. Aono), William Andrew, Oxford, **2017**, S. 135–171.

- [71] F. Bensebaa in *Interface Science and Technology : Nanoparticle Technologies* (Hrsg.: F. Bensebaa), Elsevier, **2013**, S. 85–146.
- [72] C. G. Lee, *Met. Mater. Int.* **2008**, *14*, 117.
- [73] K. Gandha, N. Poudyal, Q. Zhang, J. P. Liu, *IEEE Trans. Magn.* **2013**, *49*, 3273.
- [74] S. Liébana Vinas, *Anisotropic cobalt-based nanostructures: synthesis and characterization. Diss.*, Universität Duisburg-Essen, **2016**.
- [75] G. Viau, R. Brayner, L. Poul, N. Chakroune, E. Lacaze, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 486.
- [76] M. Y. Rafique, L. Pan, W. S. Khan, M. Z. Iqbal, H. Qiu, M. H. Farooq, M. Ellahi, Z. Guo, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 5314.
- [77] W. Kulisch, *Nanotechnologie für Einsteiger. Herstellung und Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanostrukturen*, Wiley, Newark, **2016**.
- [78] D. G. Robinson, U. Ehlers, R. Herken, B. Herrmann, F. Mayer, F.-W. Schürmann, *Präparationsmethodik in der Elektronenmikroskopie. Eine Einführung für Biologen und Mediziner*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., **1985**.
- [79] S. Köhl, B. Ilsinger, S. Lenz, M. Thaler, *Grundlagen der Licht- und Elektronenmikroskopie*, Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, **2018**.
- [80] T. Hoppe, *Die tribologischen Eigenschaften von vergoldeten elektrischen Kontakten*. Zugl.: Karlsruhe, KIT, Diss., 2013, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, **2014**.
- [81] H.-P. Lang, *Strukturuntersuchungen an epitaktisch abgedichteten SiC-Schichten*. Zugl.: München, Techn. Univ., Diss., 1998, Utz Wiss, München, **1998**.
- [82] A. D. Ebert, C. Svendsen, *Encyclopedia of stem cell research*, SAGE, London, **2008**.
- [83] J. Bauch, R. Rosenkranz (Hrsg.) *Physikalische Werkstoffdiagnostik. Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*, Springer Vieweg, Berlin, **2017**.
- [84] M. Rafique, *Study of the Magnetoelectric Properties of Multiferroic Thin Films and Composites for Device Applications. Diss.*, **2015**.
- [85] D. Shi, *High-temperature superconducting materials science and engineering. New concepts and technology*, 1. Aufl., Pergamon Press, New York, **1995**.
- [86] Quantum Device, *Manual. PPMS Dynacool*.
- [87] L. Pudewill, *Thermoelektrischer Transport und Struktureigenschaften von dünnen Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Schichten bei der Prozessvariation in der Atomlagenabscheidung*, 1. Aufl., Diplomica Verlag, Hamburg, **2017**.
- [88] H. Jalili, B. Aslibeiki, A. Ghotbi Varzaneh, V. A. Chernenko, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2019**, *10*, 1348.

- [89] G. Bendt, *Hauptgruppen- und Übergangsmetallchalkogenide aus Lösung und Gasphase, Diss.*, Essen, **2017**.
- [90] N. van Well, *Innovative und interdisziplinäre Kristallzüchtung, Diss.*, **2014**.
- [91] F. Eggert, *Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse. Mit dem EDX im Rasterelektronenmikroskop ; ein Handbuch für die Praxis*, Books on Demand, Norderstedt, **2005**.
- [92] L. Hu, Q. Peng, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16136.
- [93] B. B. He, *Two-dimensional x-ray diffraction*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, **2018**.
- [94] S. Muráth, N. B. Alsharif, S. Sáringer, B. Katana, Z. Somosi, I. Szilagyi, *Crystals* **2020**, *10*, 148.
- [95] C. F. Holder, R. E. Schaak, *ACS Nano* **2019**, *13*, 7359.
- [96] P. Liu, D. Chen, Q. Wang, P. Xu, M. Long, H. Duan, *J. Phys. Chem. Solids* **2020**, *137*, 109194.
- [97] F. Ott, T. Maurer, G. Chaboussant, Y. Soumare, J.-Y. Piquemal, G. Viau, *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 13915.
- [98] A. K. Srivastava, *Oxide nanostructures. Growth, microstructures, and properties*, Pan Stanford Pub, Singapore, **2014**.
- [99] B. Martin, E. Dantras, A. Lonjon, L. Laffont, C. Lacabanne, *Phys. Status Solidi A* **2019**, *216*, 1900158.
- [100] P. Gabbott, *Principles and applications of thermal analysis*, Blackwell Publishing, Oxford, Ames, Iowa, Victoria, **2008**.
- [101] S. Zhang, D. Zhao, *Advances in Magnetic Materials. Processing, Properties, and Performance*, CRC Press, Boca Raton, **2017**.
- [102] U. Wiedwald, *Interface Magnetism in Co/CoO core-shell nanoparticles and their transformation to pure metallic nanoparticles. Diss.*, **2004**.
- [103] X. Batlle, M. García del Muro, J. Tejada, H. Pfeiffer, P. Gönert, E. Sinn, *J. Appl. Phys.* **1993**, *74*, 3333.
- [104] H. U. Seifert, S. Borelli, H. Düngemann, B. Seifert, *Dermatologischer Noxen-Katalog: Krankheiten der Haut und Schleimhaut durch Kontakte in Beruf und Umwelt*, Springer Berlin Heidelberg, **2019**.
- [105] E. P. Furlani, *Permanent magnet and electromechanical devices. Materials, analysis, and applications*, Acad. Press, San Diego, Calif., **2001**.
- [106] J. Zeng, C. Zhu, J. Tao, M. Jin, H. Zhang, Z.-Y. Li, Y. Zhu, Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2354.
- [107] B. P. Rakgalakane, M. J. Moloto, *J. Nanomater.* **2011**, *2011*, 1.

- [108] K. P. Gupta, *J. Phase Equilib. Diffus.* **2009**, *30*, 646.
- [109] K. Schubert, *Acta Crystallogr. B Struct. Sci.* **1974**, *30*, 193.
- [110] M. A. Gertsen, V. I. Nikolaichik, V. V. Volkov, A. S. Avilov, S. P. Gubin, *Crystallogr. Rep.* **2017**, *62*, 960.
- [111] D'Ans, J. D'Ans, Lax, E. Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band III: Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale*, Springer, Berlin, **1998**.
- [112] P. V. Kamath, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 2956.
- [113] J. Li, W. Zhao, F. Huang, A. Manivannan, N. Wu, *Nanoscale* **2011**, *3*, 5103.
- [114] R. W. Cairns, E. Ott, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 527.
- [115] J. M. Tarascon, G. Vaughan, Y. Chabre, L. Seguin, M. Anne, P. Strobel, G. Amatucci, *J. Solid State Chem.* **1999**, *147*, 410.
- [116] S. Kuboon, Y. H. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 2015.
- [117] L. Han, Q. Meng, D. Wang, Y. Zhu, J. Wang, X. Du, E. A. Stach, H. L. Xin, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13335.
- [118] L. Meziane, C. Salzemann, C. Aubert, H. Gérard, C. Petit, M. Petit, *Nanoscale* **2016**, *8*, 18640.
- [119] A. Gupta, S. D. Tiwari, *Physica B Condens. Matter* **2017**, *525*, 21.
- [120] C. N. R. Rao, B. Raveau, *Transition metal oxides. Structure, properties, and synthesis of ceramic oxides*, 2. Aufl., Wiley-VCH, New York, NY, **1998**.
- [121] J. D. Rall, M. S. Seehra, *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24*, 76002.
- [122] J. D. Rall, M. S. Seehra, N. Shah, G. P. Huffman, *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 09B511.
- [123] M. Tadic, D. Nikolic, M. Panjan, G. R. Blake, *J. Alloys Compd.* **2015**, *647*, 1061.
- [124] J. Winterlik, S. Chadov, A. Gupta, V. Alijani, T. Gasi, K. Filsinger, B. Balke, G. H. Fecher, C. A. Jenkins, F. Casper et al., *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6283.
- [125] C. Tannous, J. Gieraltowski in *Springer Handbooks* (Hrsg.: S. Kasap, P. Capper), Springer International Publishing, Cham, **2017**, S. 1.

## 9. Anhang

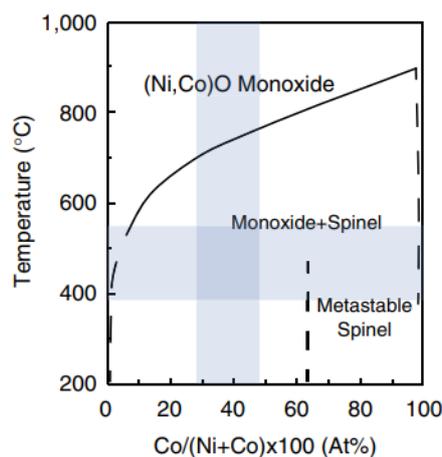
### 9.1. Strukturdaten, Literatur

**Tabelle 9:** Cobaltverbindungen Strukturdaten.

Material	Strukturtyp	Gitterkonstanten	Bemerkung
$\alpha$ – Co	$P63/mmc$ <sup>[108]</sup>	a=250,7 pm b=406,9 pm <sup>[109]</sup>	
$\beta$ – Co	$Fm\bar{3}m$ <sup>[108]</sup>	a=354,4 pm <sup>[109]</sup>	
$\epsilon$ – Co	$P4_132$ <sup>[110]</sup>	a=609,7 pm <sup>[110]</sup>	Nur bei Nanostrukturen beobachtet <sup>[110]</sup>
$\alpha$ – Co(OH) <sub>2</sub>	$P\bar{3}m1$ <sup>[56]</sup>	a=314,04 pm c=2400 pm <sup>[56]</sup>	
$\beta$ – Co(OH) <sub>2</sub>	$P\bar{3}m1$ <sup>[56]</sup>	a= 318,2 pm, c=465,8 pm <sup>[56]</sup>	
CoO	$Fm\bar{3}m$ <sup>[111]</sup>	a=424,9 pm <sup>[111]</sup>	
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	Reine Form ist unbekannt
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$Fd\bar{3}m$ <sup>[111]</sup>	a=809 pm <sup>[111]</sup>	

**Tabelle 10:** Nickelverbindungen Strukturdaten (Strukturtypen ohne Quellen sind CIF-Dateien der XRD-Phasen entnommen siehe Tabelle 13).

Material	Strukturtyp	Gitterkonstanten	Bemerkung
$\alpha$ – Ni	$Fm\bar{3}m$	a=352,4 pm	
$\alpha$ – Ni(OH) <sub>2</sub>	$P\bar{3}m1$	a=315 pm c=2270 pm <sup>[112]</sup>	
$\beta$ – Ni(OH) <sub>2</sub>	$P\bar{3}m1$	a=312,7 pm c=460 pm <sup>[113]</sup>	
NiO	$Fm\bar{3}m$	a=416,85 pm <sup>[114]</sup>	
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C2/m	a=487,54 pm b=281,41 pm c=558,2 pm $\beta = 125,83^\circ$ <sup>[115]</sup>	Reine Form ist unbekannt (Berechnungen)
Ni <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	A= 820,54 pm <sup>[116]</sup>	Vorhersage der Gitterkonstante <sup>[116]</sup>



**Abbildung 79:** Phasendiagramm CoNi-Oxide. <sup>[117]</sup>

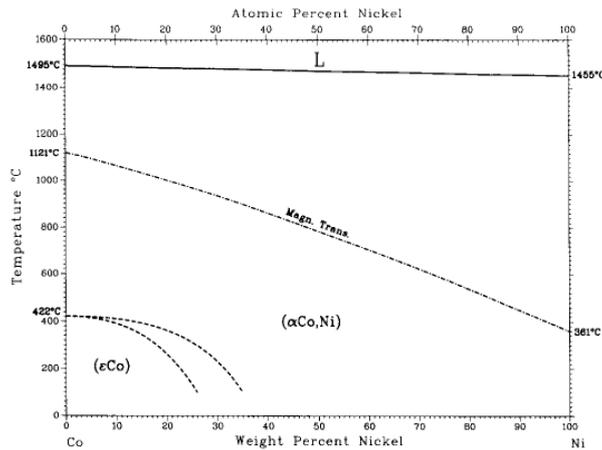


Abbildung 80: Phasendiagramm Co-Ni.<sup>[108]</sup>

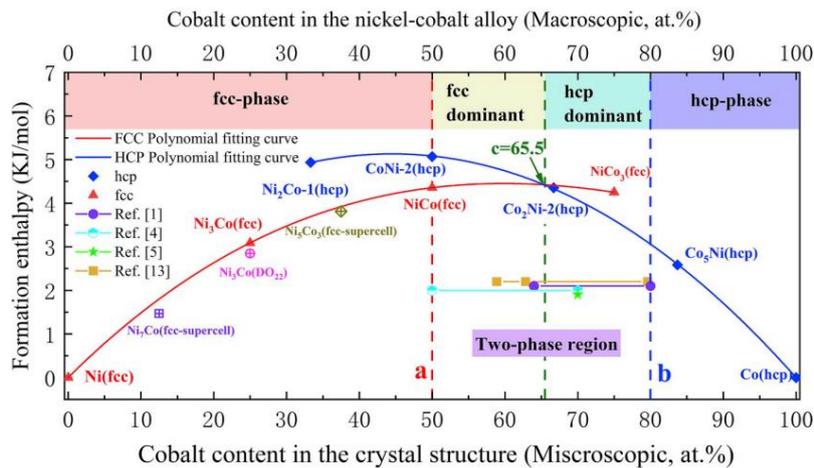


Abbildung 81: Berechnetes Phasendiagramm für CoNi-Legierungen.<sup>[96]</sup>

Tabelle 11: Netzebenenabstände für Cobaltmonoxid und Cobalt-Phasen.<sup>[102]</sup>

fcc Co (a = 0.3544 nm)			fcc CoO (a = 0.4261 nm)			ε-Co (a = 0.6097 nm)		
hkl	d <sub>hkl</sub>	rel. Intensity	hkl	d <sub>hkl</sub>	rel. Intensity	hkl	d <sub>hkl</sub>	rel. Intensity
111	0.2046	100	111	0.2455	100	221	0.2032	100
200	0.1772	40	200	0.2126	40	310	0.1928	58
220	0.1253	38	220	0.1503	38	311	0.1838	25
311	0.1069	50	311	0.1282	50	510	0.1196	21
222	0.1023	15	222	0.1227	15	520	0.1132	19

**Tabelle 12:** Netzebenenabstand *hcp*-Cobalt.<sup>[118]</sup>

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>dhkl(fcc) theoretical</b>	<b>dhkl(hcp) theoretical</b>
1	0	0		2.171
0	0	2		2.025
1	0	1		1.916
1	0	2		1.485
1	1	0		1.254
1	0	3		1.150
2	0	0		1.086
1	1	2		1.067

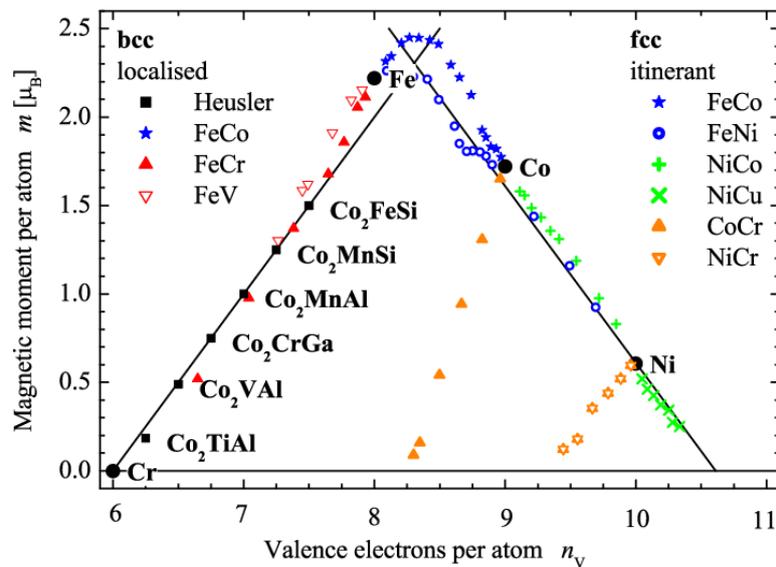
**Tabelle 13:** Quellen zu den verwendeten Phasen (COD-*Crystallography Open Database*).

Phase	Quelle (COD Code)
$\beta$ -Co(OH) <sub>2</sub>	9009101
$\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub>	9009112
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9005887
CoO	1541642
NiO	9008693
<i>hcp</i> -Co	9008492
<i>fcc</i> -Ni	9008476

## 9.2. Magnetische Daten, Literatur

**Tabelle 14:** Curie- und Néel-Temperaturen der Cobalt-Nickel-Verbindungen.

Material	Magnetismusart	Charakteristische Temperatur (meist Volumenmaterial)
Alpha-Cobalhydroxid	FM <sup>[119]</sup>	Curie-Temperatur = 9 K <sup>[119]</sup> (Kristallitgröße 15nm)
Beta-Cobalhydroxid	AFM (Metamagnetisch) <sup>[63]</sup>	Neel-Temperatur = 11,6 K <sup>[63]</sup>
CoO	AFM <sup>[120]</sup>	Neel-Temperatur = 298 K <sup>[120]</sup>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	AFM <sup>[45]</sup>	Neel-Temperatur = 30 K <sup>[45]</sup>
Alpha-Co	FM <sup>[108]</sup>	Curie-Temperatur = 1394,15 K <sup>[108]</sup>
Beta-Co	FM <sup>[108]</sup>	Curie-Temperatur = 1394,15 K <sup>[108]</sup>
Epsilon Cobalt	-	-
Alpha-Nickelhydroxid	FM <sup>[121]</sup>	Curie-Temperatur = 16 K <sup>[121]</sup>
Beta-Nickelhydroxid	AFM (Metamagnetisch) <sup>[122]</sup>	Neel-Temperatur = 25,75 K <sup>[122]</sup>
NiO	AFM <sup>[123]</sup>	Neel-Temperatur = 523 K <sup>[123]</sup>
Ni	FM <sup>[108]</sup>	Curie-Temperatur = 634 K <sup>[108]</sup>



**Abbildung 82:** Slater-Pauling-Diagramm. <sup>[124]</sup>

**Tabelle 15:** Sättigungsmagnetisierungen von Cobalt und Nickel. <sup>[125]</sup>

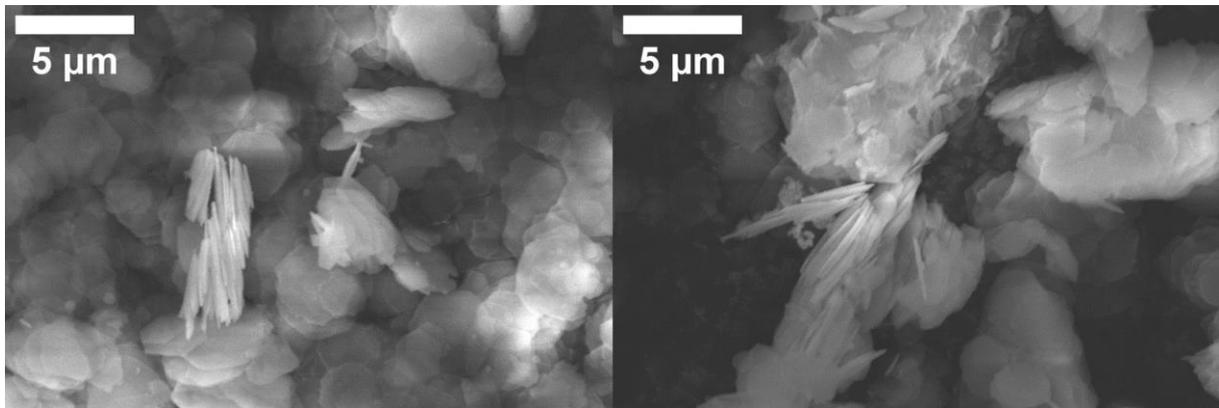
Substanz	Sättigungsmagnetisierung bei 300 K	Sättigungsmagnetisierung bei 0 K
Co	157,48 Am <sup>2</sup> /kg	162,66 Am <sup>2</sup> /kg
Ni	54,43 Am <sup>2</sup> /kg	57,24 Am <sup>2</sup> /kg

**Tabelle 16:** Anisotropiekonstanten von Cobalt und Nickel.<sup>[125]</sup>

Charakteristika	$\frac{\mu_0 M_s^2}{2} \left[ \frac{10^5 \text{J}}{\text{m}^3} \right]$	$K_u \left[ \frac{10^3 \text{J}}{\text{m}^3} \right]$	$l_{\text{ex}} \parallel \text{ [nm]}$	$l_{\text{ex}} \perp \text{ [nm]}$
Co	12	410	5	2,3
Ni	1,5	4,5	47	2,9

Temperatur	T = 4,2K		T = 300 K	
Anisotropiekonstanten	$K_1 \left[ \frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right]$	$K_2 \left[ \frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right]$	$K_1 \left[ \frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right]$	$K_2 \left[ \frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right]$
Co	$7 * 10^5$	$1,8 * 10^5$	$4,1 * 10^5$	$1,5 * 10^5$
Ni	$-12 * 10^4$	$3 * 10^4$	$-4,5 * 10^3$	$-2,3 * 10^3$

### 9.3. Ergänzende Ergebnisse



**Abbildung 83:** Dickenbestimmung an  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>-Plättchen.

**Tabelle 17:** Co<sub>0,80</sub>Ni<sub>0,20</sub>-Verbindungen EDX-Daten.

Probe	Eingewogen [mol %]		EDX-Analyse [norm. At. %]			
	Co	Ni	Co	Sigma	Ni	Sigma
Hydroxid	80	20	80,3%	1,8%	19,7%	0,5%
(II,III)-Oxid	80	20	80,1%	1,8%	19,9%	0,5%
Monoxid	80	20	78,3%	1,8%	21,7%	0,5%
Metallisch	80	20	77,4%	2,2%	22,6%	0,7%

**Tabelle 18:** Dicke, Messung, Nickelhydroxidplättchen aus der Serie.

Plättchen	Dicke [nm]
1	10
2	12
3	10
4	15
5	10
6	11

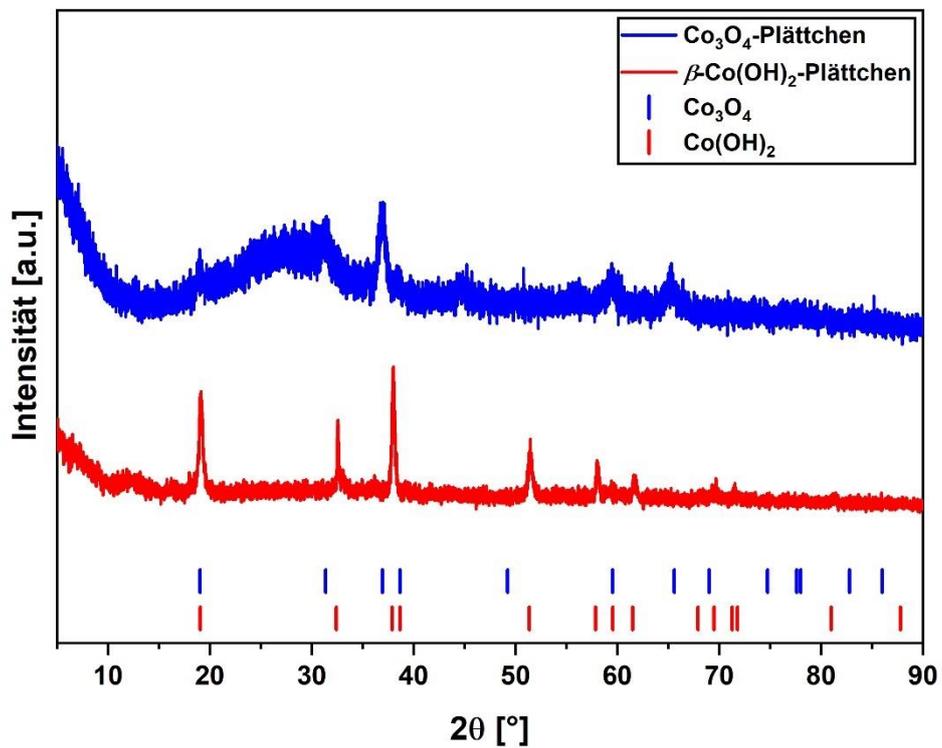


Abbildung 84: Diffraktogramme, Calcinierung von  $\text{Co(OH)}_2$  zu  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

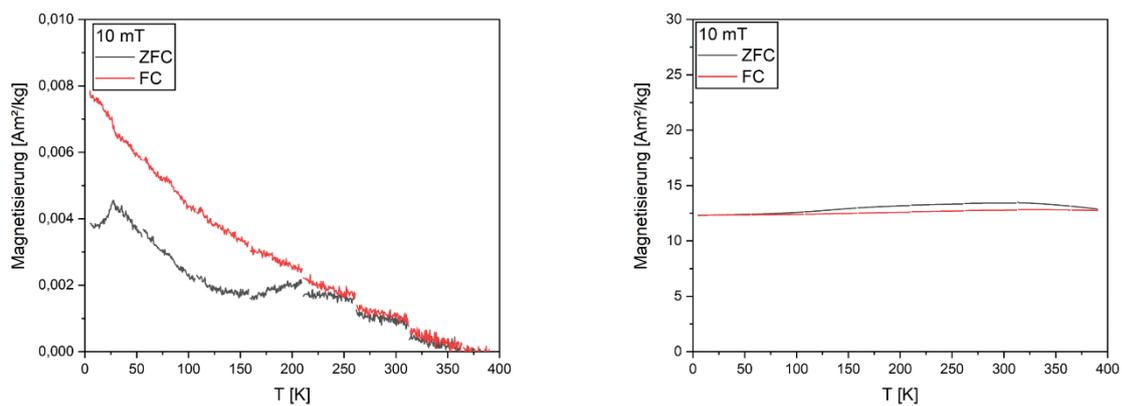
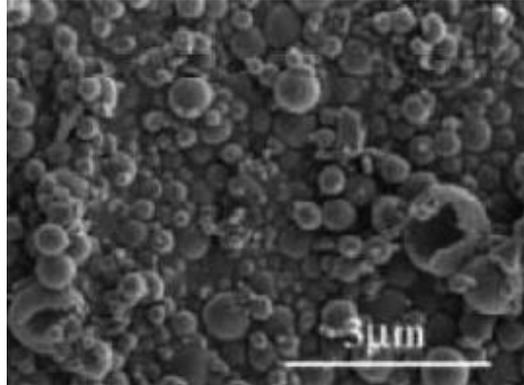
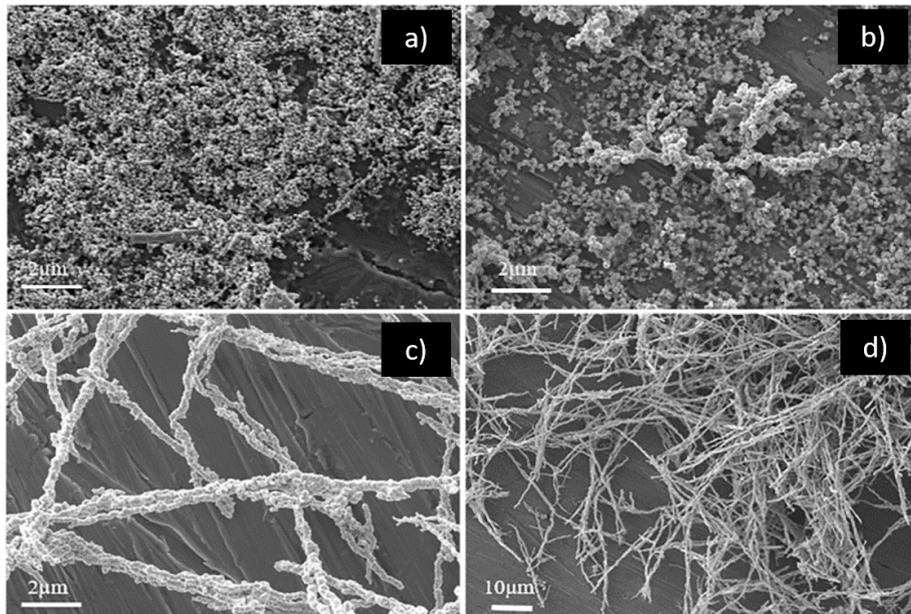


Abbildung 85: ZFC- und FC-Kurven von  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Plättchen (links) und von Co-Plättchen (rechts)

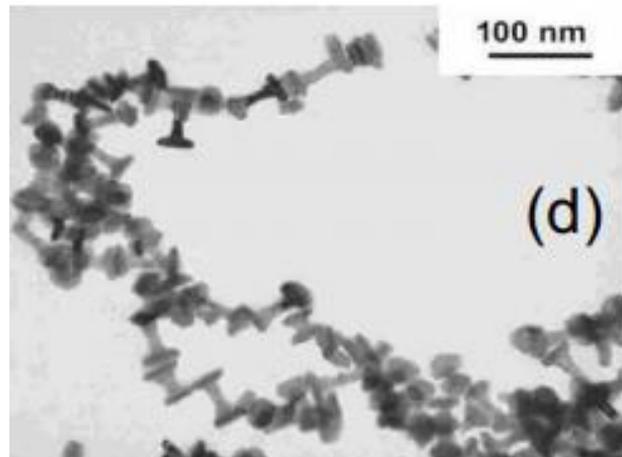
## 9.4. Verweise auf andere Arbeiten



**Abbildung 86:** Siliziumdioxid Hohlkugeln unter Verwendung von Dimethylformamid.<sup>[98]</sup>



**Abbildung 87:** Nickelnanopartikelsynthese in Abhängigkeit von dem angelegten magnetischen Feld an die Syntheselösung a) 0 mT, b) 5mT, c) und d) 10 mT. (In Anlehnung an <sup>[99]</sup>)



**Abbildung 88:** *Dumbells* aus  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$  aus der Arbeit von *Ott et al.*<sup>[97]</sup>

## 9.5. Chemikalien

**Tabelle 19:** Verwendete Chemikalien.

Chemikalien	Lieferant/ Hersteller	Reinheit	CAS-Nr.
1,2-Butandiol	Sigma-Aldrich	>98%	584-03-2
Cobalt(II)nitrat Hexahydrat	abcr GmbH	≥98%	10026-22-9
Cobalt(II)chlorid Hexahydrat	Fluka AG	98%	7791-13-1
Ruthenium(III)chlorid	abcr GmbH	99,90%	14898-67-0
Nickel(II)nitrat Hexahydrat	Fluka AG	>98,5%	13478-00-7
Nickel(II)chlorid	Fluka AG	>98%	7791-20-0
Oleylamin	SAFC P.O.	>98%	112-90-3
Natriumhydroxid	AnalaR NOR-MAPUR	99,20%	1310-73-2
Salpetersäure (65%)	Fisher Scientific		112-90-3
Salzsäure (37%)	AnalaR NOR-MAPUR		7647-01-0
Laurinsäure	Merck KGaA	99,00%	143-07-7
Ethanol	Fisher Scientific	95 %	64-17-5
Aceton	Fisher Scientific	95%	67-64-1

**Tabelle 20:** Molare Massen von Cobalt- und Nickel-Verbindungen.

Stoff	Molare Masse [g/mol]
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,04
$\text{Co}(\text{OH})_2$	92,95
CoO	74,93
$\text{Co}_3\text{O}_4$	240,8
Co	58,93
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,83
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	92,71
NiO	74,69
Ni	58,69